



1. Određivanje odnosa q/m mikročestica

Primena električnog i magnetnog polja predstavlja osnovni način za podešavanje kretanja naelektrisanih čestica i za izučavanje njihovih osobina (priroda čestice, vrsta interakcije u kojoj ona učestvuje).

J. J. Tomson (Sir Josef John Tomson, 1856-1940) je otkrio **elektron 1897. god.** On je, na osnovu kretanja **elektrona** u električnom i magnetnom polju, prvi odredio odnos **e/m** . Iz ovog odnosa, znajući **naelektrisanje elektrona**, (koje je odredio **Robert Millikan** (Robert Andrews Milikan) **1911. god**) mogla se odrediti njegova masa.

1.1. Naelektrisana čestica (elektron) u električnom polju

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

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

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

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

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

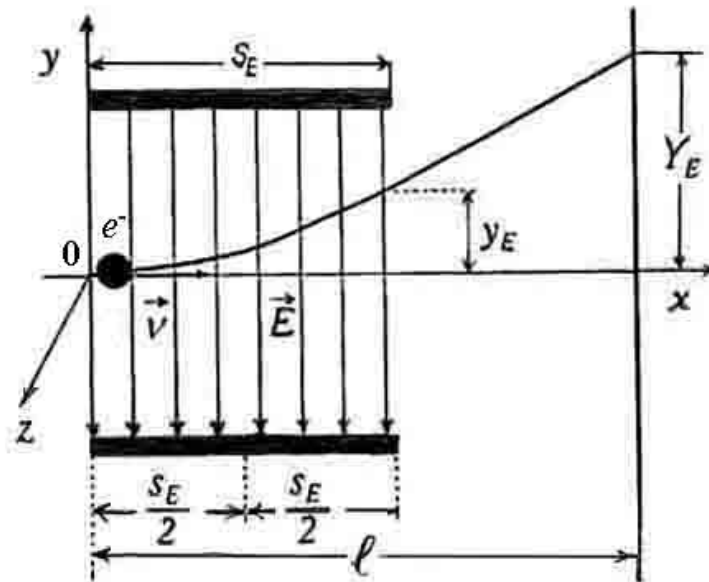
Neka na putu dužine s_E deluje električno polje \vec{E} koje je konstantno (ne zavisi od vremena) i homogeno (ne zavisi od koordinata) i neka je usmereno duž negativnog pravca y ose, tj.

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

$$q = -e$$

Neka se elektron kreće brzinom \mathbf{v}_x u pravcu x ose, Slika 1.1.

Beležimo položaje elektrona na fluorescentnom zaklonu koji se nalazi na rastojanju l od izabranog koordinatnog početka. U električnom polju elektron se kreće po paraboli, a kada napusti ovo polje on nastavlja po pravolinijskoj putanji.



Slika 1.1. Kretanje elektrona u električnom polju

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

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:

$$\boxed{m a_y = e E_y} \quad (3)$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Određivanje C_1 i C_2 na osnovu početnih uslova:

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

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

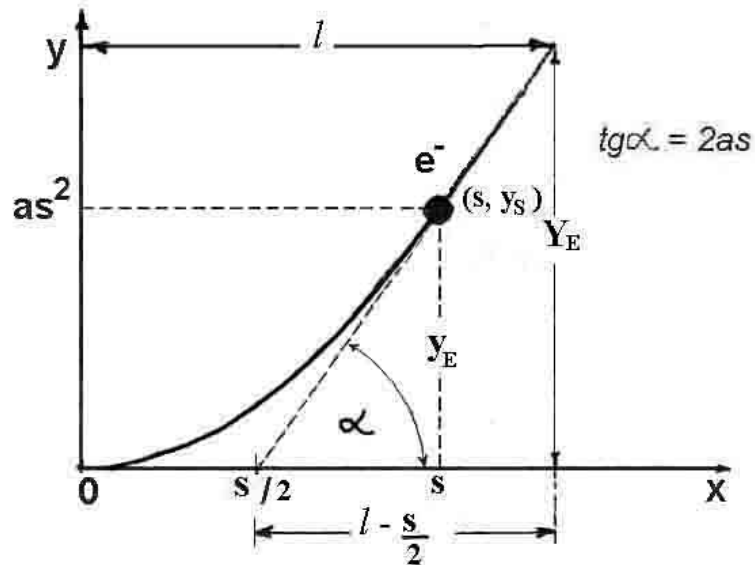
Neka elektron za vreme t_E pređe rastojanje s_E krećući se konstantnom brzinom v_x . Tako dobijamo:

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

odnosno veličinu skretanja elektrona y_E na izlasku iz električnog polja:

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

Skretanje elektrona na fluorescentnom zaklonu Y_E dobijamo iz podudarnosti trouglova, Slika 1.2. :



Slika 1.2. Parabola i tangenta

$$\frac{Y_E}{y_E} = \frac{l - s_E/2}{s_E/2} \quad (6)$$

Zamenom y_E iz izraza (5) u izraz (6) dobija se:

$$Y_E = \frac{e}{m} \frac{E s_E (l - s_E / 2)}{v_x^2} \quad (7)$$

odnosno:

$$\frac{e}{m} = \frac{Y_E v_x^2}{E s_E (l - s_E / 2)} \quad (8)$$

1.2. 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:

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

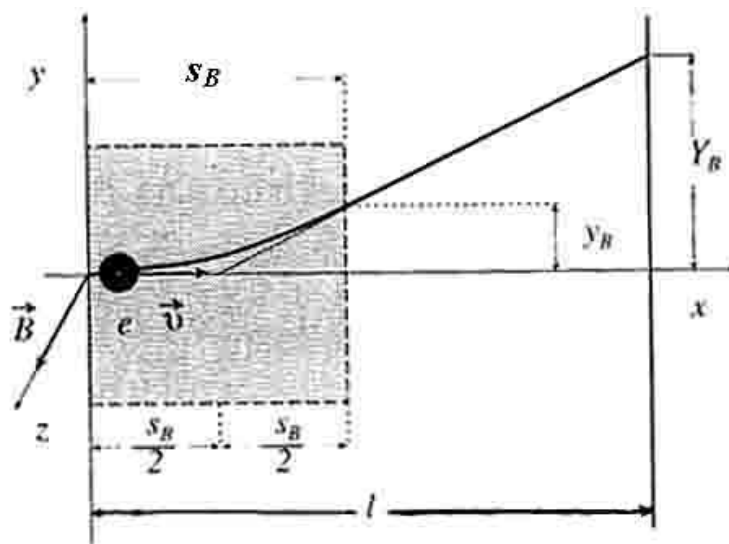
Podsetimo se vektorskog proizvoda dva vektora \vec{A} i \vec{B} : to je novi vektor, normalan na ravan u kojoj leže početni vektori, a čiji se smer određuje pravilom desne ruke.

$$\vec{A} \times \vec{B} = |\vec{A}| |\vec{B}| \sin \angle \vec{A} \vec{B}$$

Kada su vektori \vec{A} i \vec{B} uzajamno normalni:

$$\sin \angle \vec{A} \vec{B} = 1 \quad \text{pa je} \quad \vec{A} \times \vec{B} = |\vec{A}| |\vec{B}|$$

Pod uslovima kao na slici ispod, gde je početna brzina elektrona u pravcu x -ose, a magnetno polje \vec{B} u pravcu z -ose, elektron će skrenuti u pravcu y -ose.



Slika 1.3. Kretanje elektrona u magnetnom polju

$$q = -e$$

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

$$F_y = ev_x B_z$$

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

$$\boxed{ma_y = ev_x B_z} \quad (11)$$

Rešavanjem ove jednačine, uz početne uslove:

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

$$\boxed{y = \frac{e v_x B_z t^2}{m 2}} \quad (12)$$

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

Tako dobijamo veličinu skretanja elektrona na izlazu iz magnetnog polja:

$$y_B = \frac{e B_z s_B^2}{m 2v_x} \quad (13)$$

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**)

$$\Downarrow$$

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

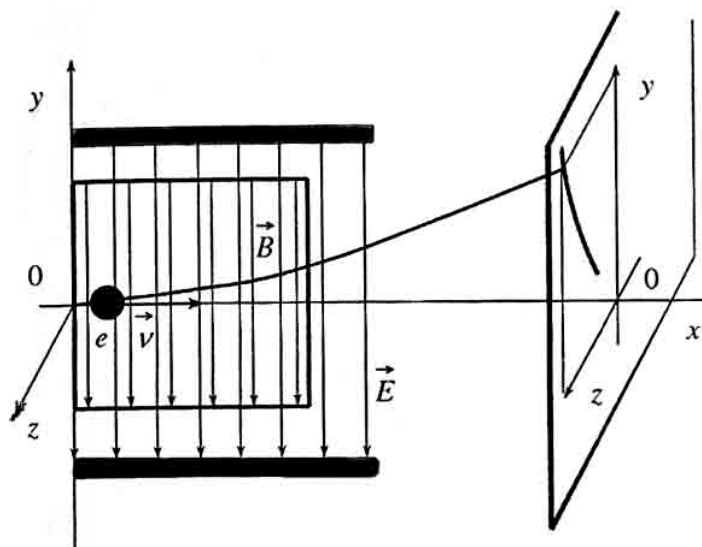
1.3. Kretanje naelektrisane čestice u kombinovanom paralelnom električnom i magnetnom polju. Osnovi masene spektrometrije.

J. J. Tomson je napravio prvi **maseni spektrometar 1913. god.** koji je radio na principu kombinovanih, paralelnih polja, električnog i magnetnog. Ovde opisujemo princip određivanja odnosa q/m kada čestice koje ulaze u električno i magnetno polje podležu nekoj raspodeli brzina. 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 (Slika 1.4.). 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) koju smo izveli ranije:

$$Y_E = \frac{e}{m} \frac{E_y s_E (l - s_E / 2)}{v_x^2} = (7)$$

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:

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



Slika 1.4. Kretanje elektrona u paralelnom električnom i magnetnom polju

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:

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

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

⇓

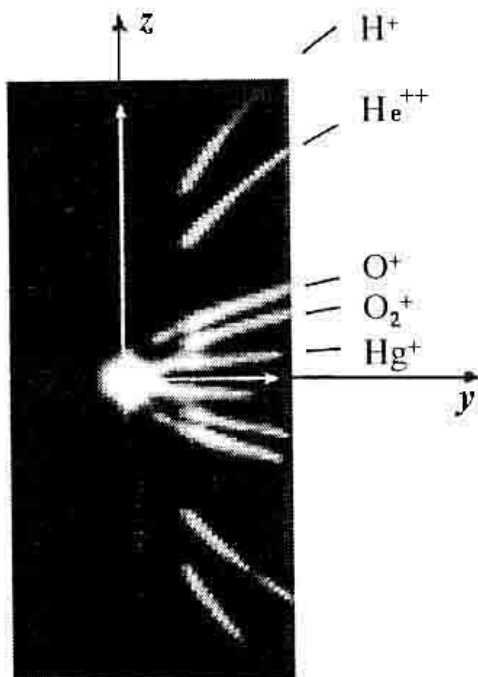
$$y = \frac{k}{(e/m)} z^2 \quad (19)$$

Snop elektrona ili drugih naelektrisanih čestica u kombinovanom paralelnom električnom i magnetnom polju opisuje parabolu čiji koeficijent, za dati uređaj, zavisi samo od odnosa naelektrisanja i mase q/m čestica.

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 1.5. koja predstavlja parabole pozitivnih jona koje je dobio J. J. Tomson za slučaj kombinovanog paralelnog električnog i magnetnog polja.

Ako snop sadrži čestice sa različitim odnosima q/m , tada odnos q/m može istovremeno da se odredi 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 spektrografi** ako se detekcija jona vrši pomoću fotografskih ploča, ili **maseni spektrometri** ako je detekcija električnim putem.



Slika 1.5. Parabole pozitivnih jona u kombinovanom paralelnom električnom i magnetnom polju

Osnovni delovi masenog spektrometra su:

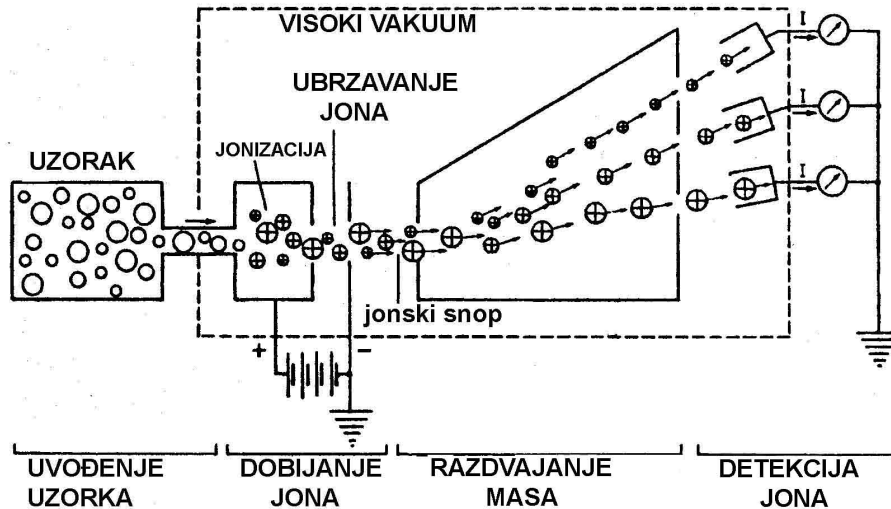
1. **Sistem za uvođenje uzorka**
2. **Izvor jona** (u kome se proizvode joni)
3. **Analizator** za razdvajanje jona prema njihovim q/m vrednostima
4. **Detektor i pojačivač**-za detekciju i snimanje jona, dobijanje **masenog spektra**.

U izvoru jona (Slike 1.6 i 1.7.) molekuli gasa se jonizuju sudarom sa elektronima (postoje i drugi načini za dobijanje jona, npr. bombardovanje brzim atomima, laser jonizacija...). Elektroni sa zagrejanog vlakna B (Slika 1.7) ubrzavaju se prema anodi A pomoću razlike potencijala (~ 70 V) i dobijaju energiju ~ 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 preseku 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:

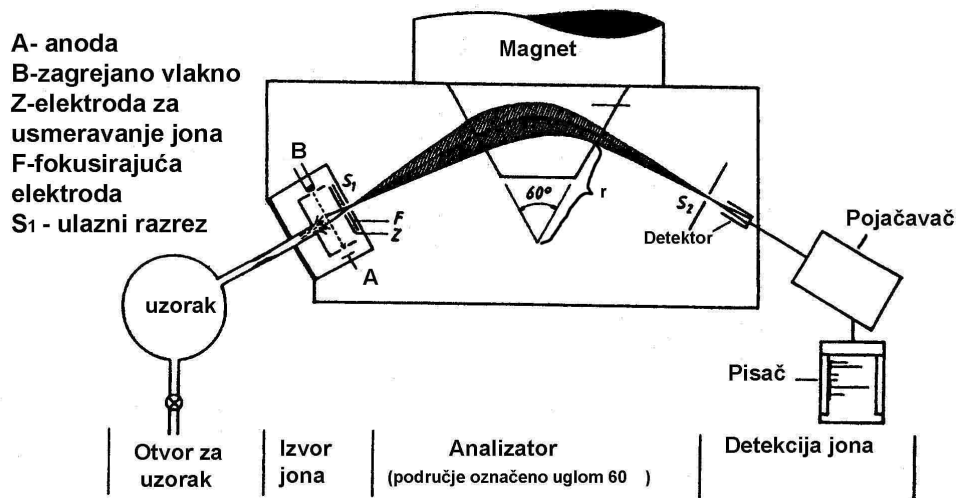
$$qU = \frac{mv^2}{2} \quad (20)$$

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

Joni brzine v ulaze kroz ulazni prorez S_1 u analizator.



Slika 1.6. Maseni spektrometar-osnovni delovi; direkciono fokusiranje



Slika 1.7. Jednostruko-fokusrajući maseni spektrometar

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

*Širenje jonskog snopa zbog postojanja raspodele brzina jona dovodi do ograničenja moći razlaganja instrumenta. Ovaj problem prevazilazi se gore opisanim metodom kombinovanog paralelnog električnog i magnetnog polja, u dvojno-fokusrajućim masenim spektrometrima. Rezolucija dvojno-fokusrajućih je 6 do 60 puta veća od rezolucije jednostruko-fokusrajućih masenih spektrometara.

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 $\frac{mv^2}{r}$:

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

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

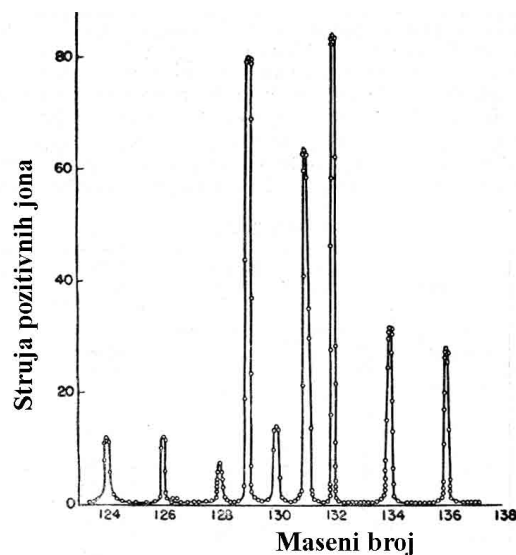
Kada zamenimo u izrazu za r prethodno dobiveni izraz za brzinu jona (21), dobijamo

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

Iz jednačine (24) vidimo da pri konstantnom magnetnom polju B i konstantnom naponu (padu potencijala) U, joni različitih vrednosti q/m imaju različite radijuse putanje r u magnetnom polju, slika 1.6).

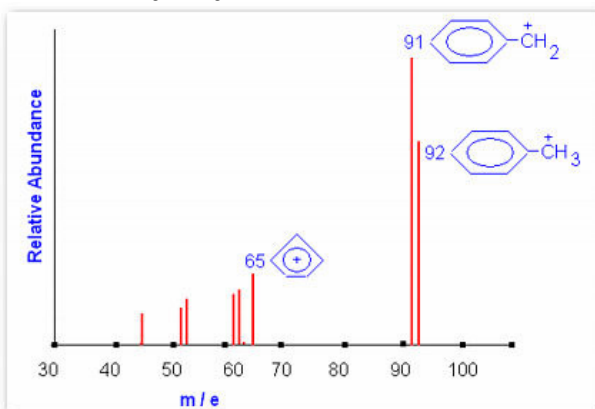
Ako variramo B, a držimo ubrzavajući napon U konstantnim (ili obrnuto), tada prema poslednjoj jednačini, pri fiksnom r određenoj vrednosti B odgovara jedna vrednost q/m. Tako, joni različitog q/m mogu biti dovedeni do fiksnog izlaznog razreza S₂ jedan za drugim, menjanjem jačine magnetnog polja (Slika 1.7).

Na slici 1.8. prikazan je maseni spektar izotopa ksenona, dobiven metodom direkcionog fokusiranja. Visina pika odgovara relativnoj obilnosti pojedinog izotopa.



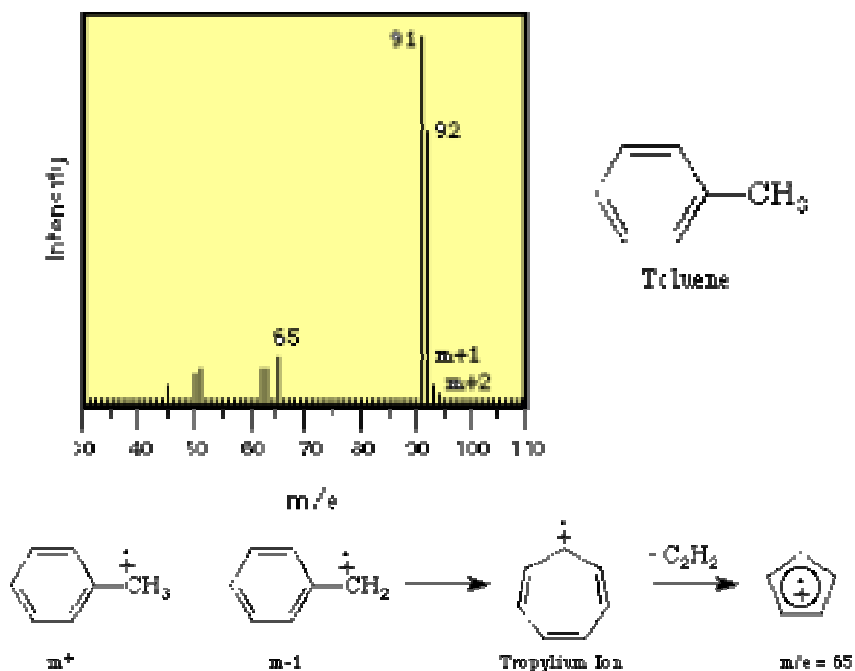
Slika 1.8. Maseni spektar izotopa ksenona dobiven metodom direkcionog fokusiranja. (Visine pikova za mase 124 i 126 povećane su 40 puta).

Najveći molekularni pik u masenom spektru tipično potiče od **molekulskog jona** (M^+), koji nastaje kada roditeljski molekul otpusti jedan elektron. Mnogi molekuli sa posebno labilnim protonima ne pokazuju molekulske jone, npr. alkoholi, gde se pik za najveću molekulska javlja na m/e manje 1 u odnosu na molekularni jon, tj. na $(m-1)$.



Slika 1.9. Teoretski maseni spektar toluena (metil benzena).

Spektar toluena pokazuje jak pik **molekulskog jona** na $m/e = 92$, male pikove na $m+1$ i $m+2$ (zbog prisustva izotopa), **najjači pik na $m/e = 91$ za $C_6H_5CH_2^+$** i male pikove na $m/e = 65$ i pikove sa još nižim vrednostima m/e . Pik na $m/e = 65$ nastaje zbog gubitka acetilena iz strukture tropilijum jona (Shema 1), a pikovi na još nižim m/e vrednostima rezultat su još složenije fragmentacije.



Shema 1.

Zadatak

1. Elektron sa kinetičkom energijom od 1 keV uleće u magnetno polje čija je indukcija 10^{-3} T. Izračunati poluprečnik putanje i vreme potrebno elektronu da opiše pun krug, ako u polje uleće pod uglom od 90° .

Rešenje:

Kinetička energija = T

$$T = \frac{mv^2}{2} = 1 \text{ keV}$$

$$B = 10^{-3} \text{ T}$$

$$r = ?$$

$$t = ?$$

1 eV = energija koju čestica naelektrisanja $1e = 1,6 \times 10^{-19}$ C dobije pri prolasku kroz pad potencijala $U = 1V$.

S obzirom da je $T = qU$,

$$1 \text{ eV} = 1 \text{ elektron volt} = 1e \times 1 \text{ V} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C} \times 1 \text{ V} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ CV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$$

Brzina elektrona v je:

$$v = \sqrt{\frac{2T}{m}} = \sqrt{\frac{2 \times 1 \times 10^3 \text{ eV}}{9,1 \times 10^{-31} \text{ kg}}} = \sqrt{\frac{2 \times 10^3 \times 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}}{9,1 \times 10^{-31} \text{ kg}}} = 1,875 \times 10^7 \text{ m/s}$$

Ako je r poluprečnik kružne putanje elektrona u magnetnom polju, a centripetalna sila uzrokovana delovanjem magnetnog polja je (mv^2/r), poluprečnik r dobijamo izjednačavanjem Lorencove sile evB i centripetalne sile:

$$evB = \frac{mv^2}{r}$$

$$r = \frac{mv}{eB} = 10,6 \text{ cm}$$

Pri opisivanju punog kruga elektron prelazi put s dužine obima kruga, $2r\pi$.

$$S = 2r\pi$$

$$S = vt$$

Traženo vreme t je:

$$t = \frac{S}{v} = 3,55 \times 10^{-8} \text{ s}$$

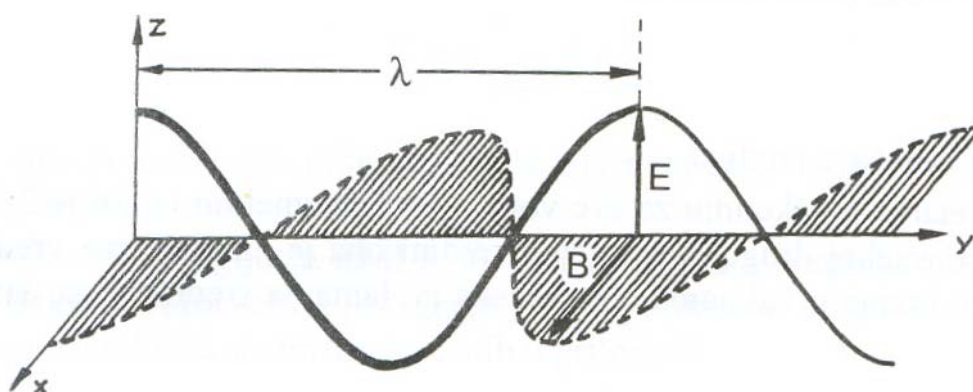
Literatura

1. S. Macura, J. Radić-Perić, **Atomistika**, JP Službeni list SCG, Beograd, 2004.
2. W. J. Moore, **Fizička hemija**, Naučna knjiga, Beograd, 1962.



Elektromagnetni spektar

Prema Maxwell-ovoj teoriji svako **zračenje** može se predstaviti transverzalnim **elektromagnetnim talasom** koji se sastoji od oscilujućeg vektora električnog polja \vec{E} i oscilujućeg vektora magnetnog polja \vec{B} . Ovi vektori su međusobno normalni i osciluju normalno na pravac prostiranja talasa. Oscilacije oba polja su **sinusoide**. Prikazani talas je **linearno polarizovan**, što znači da vektori \vec{E} i \vec{B} ne menjaju pravac u toku oscilovanja. Prirodna Sunčeva svetlost na primer nije polarizovana, tj. vektori \vec{E} i \vec{B} osciluju u svim mogućim pravcima.



Slika 1. Elektromagnetni talas

Osnovne karakteristike elektromagnetnog talasa su **frekvencija ν** i **talasna dužina λ** .

Talasna dužina λ je rastojanje koje pređe talas u toku jedne oscilacije. Uobičajene jedinice za talasnu dužinu su **nm** i **μm** .

Frekvencija ν je broj oscilacija u jedinici vremena, a njena jedinica je **herc, Hz** ($1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$).

$$c = \lambda\nu$$

c = brzina prostiranja talasa, koja u vakuumu za sve vrste talasa ima vrednost **$2,9979 \times 10^8 \text{ m/s}$** .

Frekvencija ne zavisi, a brzina prostiranja talasa i talasna dužina zavise od sredine kroz koju se EM talas prostire.

Brzina prostiranja talasa u nekoj homogenoj sredini koja nije vakuum je:

$$c_q = \frac{c}{n_q}$$

gde je n_q = indeks prelamanja sredine q, za datu talasnu dužinu.

$$\lambda_q \nu = c_q$$

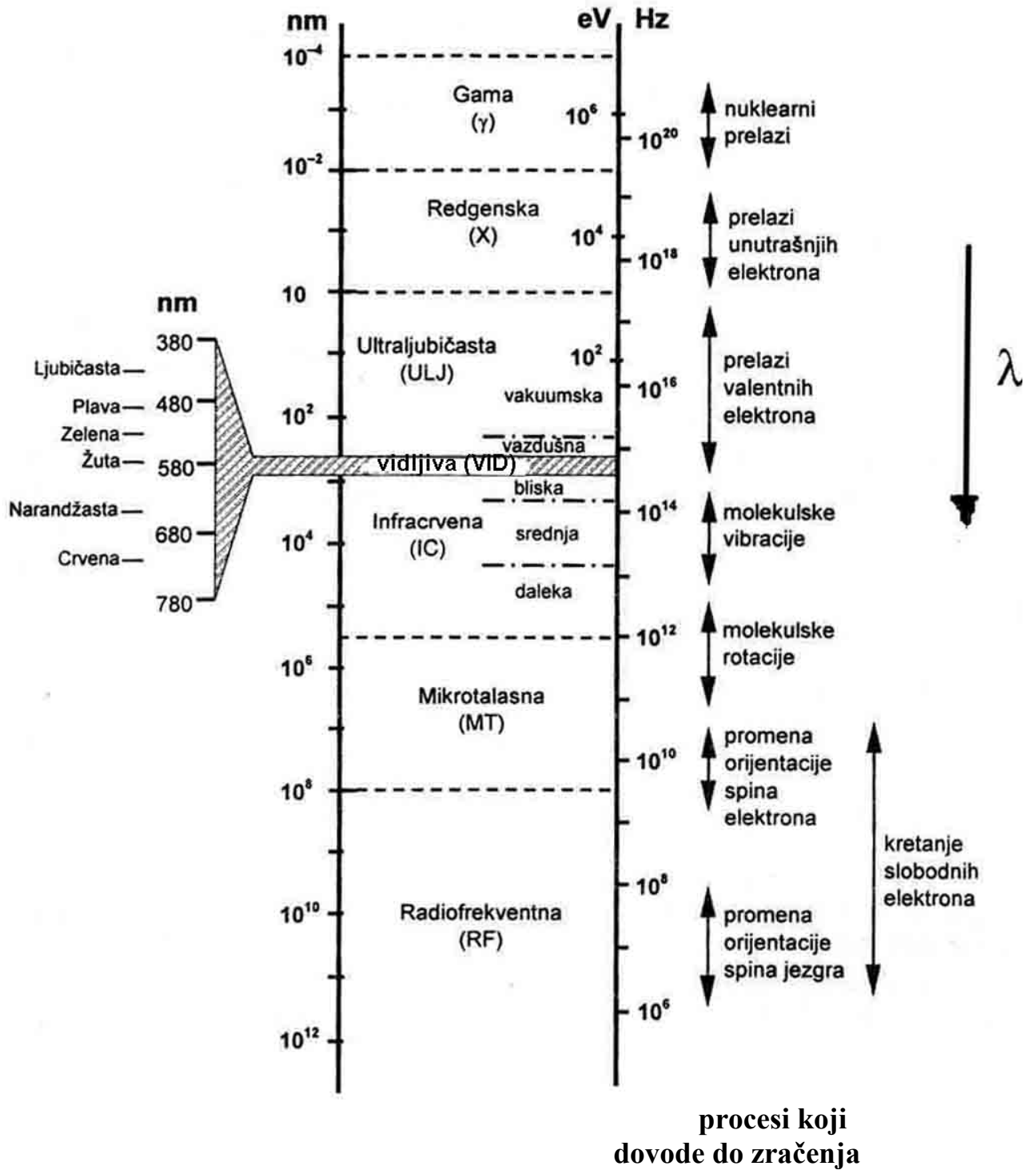
Talasni broj $\tilde{\nu}$ je recipročna vrednost talasne dužine u vakuumu. Njegova uobičajena jedinica je cm^{-1} .

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$$

Celokupno elektromagnetno zračenje, uređeno po talasnim dužinama (frekvencijama, energijama), zovemo **elektromagnetni spektar**.

Zračenja se razlikuju po **energijama i načinu nastajanja**. U **spektroskopiji** se ispituje ono zračenje koje nastaje kao rezultat promene energije atoma ili molekula, usled promena njihovih unutrašnjih kretanja. **Spektroskopija** je jedna od glavnih *eksperimentalnih metoda* određivanja strukture atoma i molekula kojom se detektuje i analizira elektromagnetno zračenje koje atomi apsorbuju ili emituju.

OBLASTI ELEKTROMAGNETNOG SPEKTRA



Slika 2. Oblasti elektromagnetnog spektra i procesi koji dovode do zračenja

Vrste spektara

po mehanizmu: apsorpcioni, emisioni, spektri rasejanja

po izgledu: linijski, trakasti, kontinualni

po tipu prelaza: nuklearni, elektronski, vibracioni, rotacioni, spektri rezonancije

po nosiocu: atomski i molekulski



optički (prelazi valentnih e⁻) **rendgenski** (prelazi unutrašnjih e⁻)

Atomski spektri su po tipu prelaza *elektronski*. Ako nastaju promenom energije atoma usled prelaza valentnih elektrona, oni su **optički**, a ukoliko se radi o prelazima unutrašnjih elektrona atomski spektri zovu se **rendgenski**.

Optičke spektre daju *slobodni atomi usijanih gasova ili para u neutralnom ili jonizovanom stanju, koji se nalaze na srednjim ili niskim pritiscima*. Po mehanizmu nastajanja ovi spektri mogu biti **emisioni** i **apsorpcioni**. Po makroskopskom izgledu oni su **linijski**. S obzirom na to da su položaji (talasne dužine) ovih linija karakteristični za atome pojedinih elemenata od kojih potiču, oni se zovu **karakteristični**.

Za razliku od karakterističnih spektara, postoje i tzv. **kontinualni spektri**, koje daju elementi *u tečnom ili čvrstom stanju*. U njima su zastupljene sve talasne dužine određenog šireg područja koje prelaze jedna u drugu. Oni zavise od temperature, a ne od vrste atoma. Dakle, oni nisu karakteristični.

Rendgenske spektre daju atomi *u slobodnom ili vezanom stanju*. Ovi spektri sadrže manji broj linija **karakterističnih** talasnih dužina u odnosu na optičke spektre. Ove linije se dobijaju samo **u emisiji**. Postoje i **apsorpcioni** rendgenski spektri koji su u najvećem broju slučajeva **kontinualni**.

Molekulski spektri nastaju kao posledica promena unutrašnjih kretanja molekula (vibracija, rotacija), kakve ne poseduju atomi. Stoga molekuli daju više vrsta spektara (elektronske, rotacione, vibracione) koji se međusobno razlikuju i po makroskopskom izgledu i po oblastima elektromagnetnog spektra kojima pripadaju. Molekulski spektri su **karakteristični** spektri.

Zračenje crnog tela

Klasična fizika (Isaac Newton, 17. vek)

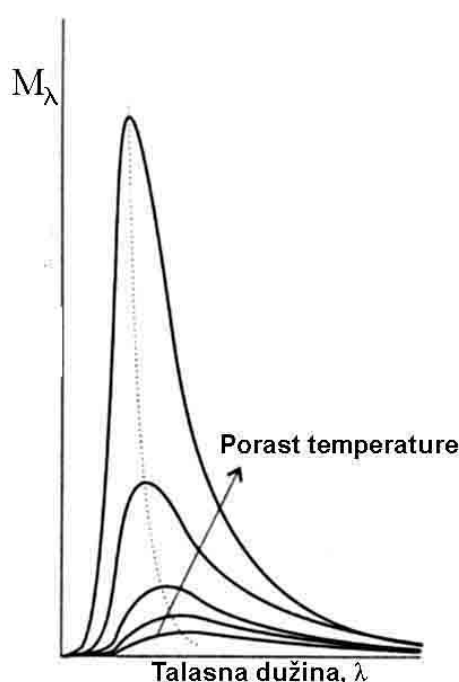
1. predviđa preciznu putanju za čestice, sa precizno definisanim položajem i momentom impulsa čestice u bilo kom trenutku i
2. podrazumeva da sistemi pri rotacionom, vibracionom ili translacionom kretanju mogu preuzimati bilo koje vrednosti energije prostim kontrolisanjem sila koje se primenjuju na njih.

Koncept klasične fizike pokazao se neuspešan u objašnjavanju nekih pojava (eksperimenata) vezanih za prenos vrlo malih količina energije i objekte vrlo malih masa. Na primer, ona nije

mogla objasniti rezultate u vezi zračenja crnog tela niti atomske i molekulske spektre. Pomenuti fenomeni mogli su biti objašnjeni ako se pretpostavi da sistemi mogu upijati energiju samo u diskretnim količinama (tačno definisanim »porcijama«). Ovu pretpostavku dao je nemački fizičar Max Planck.

Zagrejana čvrsta tela emituju elektromagnetno zračenje u kome su zastupljene sve talasne dužine, ali sa različitim intenzitetom. Takođe, ova tela mogu i da apsorbuju zračenje. Sistem apsorpcijom zračenja prima, a emisijom gubi energiju. Kada je gubitak energije zračenjem mali u odnosu na ukupnu energiju tela, temperatura tela se smanjuje sporo, pa se zračenje može smatrati ravnotežnim. Dalja razmatranja odnosiće se na ravnotežno zračenje.

Primer: Zagrejana gvozdna šipka sjaji crveno, a kada nastavimo sa daljim zagrevanjem dobija se belo usijanje. Znači, sa porastom temperature udeo kratkotalasne plave svetlosti u ukupnom zračenju koja se izračuje raste. Za svaku temperaturu postoji određena spektralna raspodela zračenja.



Sa slike 3. se može zapaziti da se sa porastom temperature maksimumi krivih zavisnosti spektralne ekscitancije M_λ od talasne dužine pomeraju ka kraćim talasnim dužinama. Na nižim temperaturama telo emituje pretežno infracrveno zračenje (većih talasnih dužina), a sa porastom T u ukupnoj raspodeli raste udeo zračenja kraćih talasnih dužina.

Ukupna gustina energije ε jednaka je površini ispod određene krive, koja je dobivena za određenu temperaturu. Ukupna gustina energije ε raste sa porastom temperature proporcionalno T^4 .

Napomena:* umesto M_λ na apscisi može biti prikazana **raspodela gustine energije ρ koja je definisana u daljem tekstu.

Slika 3. Eksperimentalno dobivena zavisnost spektralne ekscitancije M_λ crnog tela od talasne dužine, na različitim temperaturama.

Definišimo **apsorbovanu gustinu fluksa Φ'_λ** kao apsorbovanu energiju u okolini talasne dužine λ u jedinici vremena, po jedinici površine tela.

Upadnu gustinu fluksa označimo sa Φ_λ (energiju u okolini talasne dužine λ koja pada na telo u jedinici vremena, podeljenu sa površinom tog tela).

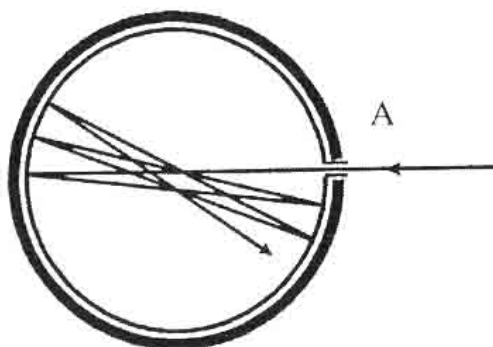
Odnos Φ'_λ i Φ_λ predstavlja **spektralnu apsorpciju, A_λ** (ili **spektralnu apsorpcionu sposobnost**):

$$A_\lambda = \frac{\Phi'_\lambda}{\Phi_\lambda}$$

A_λ je neimenovan broj, koji za **realna** tela zavisi od talasne dužine i uvek je **manji od 1**.

Crno telo je telo koje apsorbuje u potpunosti zračenje koje padne na njega, tj. za njega je $A_\lambda = 1$ za svako λ .

U praksi, dobar model crnog tela predstavlja ravnomerno zagrejana šupljina koja se održava na stalnoj temperaturi.



Slika 4. Šupljina kao crno telo: zrak ulazi kroz mali otvor, i može izaći iz šupljine tek nakon niza refleksija (odbijanja). Ako se pri jednoj refleksiji odbije k -ti deo fluksa, posle n refleksija odbijen je k^n -ti deo prvobitnog fluksa. Pošto je $k < 1$, za dovoljno veliki broj refleksija k^n je približno nula. To znači da je apsorpciona sposobnost bliska 1 za svaku talasnu dužinu.

Ekscitancija M_λ (ili spektralna emisiona sposobnost) (Wm^{-2}) je snaga (tj. energija po jedinici vremena) ($W=Js^{-1}$) koju emituje telo sa jedinice površine u okolini neke talasne dužine λ .

1. Kirhofov zakon: odnos M_λ i A_λ ne zavisi od prirode tela i potpuno je određen spektralnom raspodelom zračenja na određenoj temperaturi

$$\frac{M_\lambda}{A_\lambda} = f(T, \lambda)$$

Za crno telo $A_\lambda = 1$, pa sledi $M_\lambda = f(T, \lambda)$, tj. spektralna ekscitancija crnog tela je jedinstvena funkcija temperature i talasne dužine.

Napomena: U prirodi ne postoji telo sa osobinama koje potpuno odgovaraju crnom telu. Na primer, telo prekriveno slojem čađi ima $A_\lambda = 1$ samo u ograničenoj oblasti talasnih dužina.

2. Vinov zakon pomeranja: $T \lambda_{\max} = \frac{1}{5} c_2$

$c_2 = 1,44 \text{ cm K}$; λ_{\max} = talasna dužina koja odgovara maksimumu raspodele na temperaturi T .

Ukupna gustina energije ε = ukupna energija elektromagnetnog zračenja u nekom regionu podeljena sa zapreminom V tog regiona, $\varepsilon = E/V$, tj. to je energija koju emituje jedinična zapremina crnog tela.

Ako je $d\varepsilon$ = **gustina energije u opsegu talasnih dužina $d\lambda$** , možemo napisati Rejli-Džinsov zakon:

3. Rejli-Džins-ov zakon glasi:

$$d\varepsilon = \rho d\lambda$$

$$\rho = \frac{8\pi kT}{\lambda^4}$$

gde je ρ = konstanta proporcionalnosti (za dato λ) između $d\lambda$ i gustine energije $d\varepsilon$ u tom rangu talasnih dužina (jedinica za ρ je J/m^4).

Lord Rayleigh je smatrao elektromagnetno polje skupom oscilatora **svih mogućih frekvencija odnosno energija (stanovište klasične fizike)**. Izračunao je srednju vrednost energije svakog oscilatora da iznosi kT .

k = Bolcmanova konstanta = $1,38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$.

Rejli-Džins-ov zakon je dobro opisivao eksperimentalnu raspodelu gustine energije (tj. zavisnost M_λ od λ , sa Slike 4.) samo za velike talasne dužine, dok je za kraće talasne dužine bio neuspešan.

Ukupna gustina energije ε (koja odgovara površini ispod neke krive sa Slike 4, za datu temperaturu) može da se napiše kao:

$$\varepsilon = \int_0^{\infty} \rho \, d\lambda$$

4. Štefan-Bolcman-ov zakon $\varepsilon = aT^4$

gustina energije elektromagnetnog zračenja raste sa porastom temperature proporcionalno T^4 .

Ovaj zakon objašnjava porast ukupne površine ispod krive raspodele gustine energije sa porastom temperature.

Ovaj zakon može se pisati i u formi $M = \sigma T^4$
 $\sigma = \text{Štefan-Bolcman-ova konstanta} = 5,67 \times 10^{-8} \text{ Wm}^{-2} \text{ K}^{-4}$

$$M = \int M_\lambda \, d\lambda$$

5. **Max Plank** je razrešio problem raspodele energije u spektru zračenja crnog tela uvodeći 1900. godine pretpostavku:

suprotno stanovištu klasične fizike



Energija **E** harmonijskog oscilatora koji osciluje frekvencijom **v** je diskretna veličina (ne može imati proizvoljne vrednosti) i izražava se kao celobrojni umnožak najmanje količine energije $E_0 = hv$:

$$E_0 = hv = \text{kvant energije}$$

$$E = nE_0 = nhv$$

h = Plankova konstanta = $6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$

n = ceo broj = 0,1,2,...

Energije oscilatora dakle mogu imati vrednosti: $hv, 2hv, 3hv, \dots$ (to su tzv. dozvoljene vrednosti energije)

Na osnovu te pretpostavke Plank je izveo zakon koji zovemo **Plankov zakon zračenja**, koji je u potpunoj saglasnosti sa eksperimentalnim rezultatima u vezi raspodele energije zračenja crnog tela.

$$d\varepsilon = \rho \, d\lambda$$

Plankov zakon zračenja (Plankova raspodela):

$$\rho = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1}$$

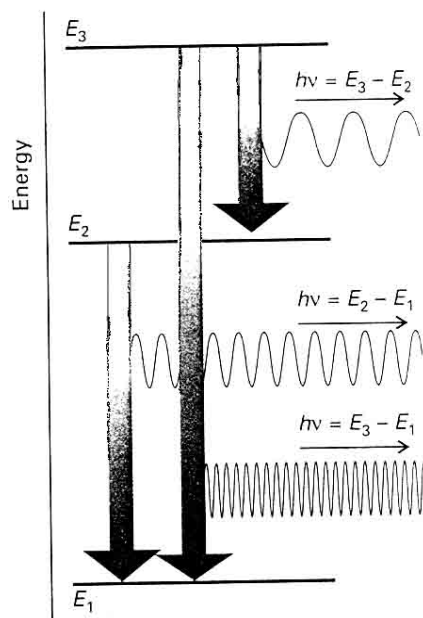
Ovaj zakon opisuje eksperimentalnu krivu raspodele gustine energije crnog tela (sa Slike 4) veoma dobro, za sve vrednosti λ . Iz Plankove jednačine, kao granični slučajevi, mogu se izvesti Rejli-Džinsova i Vinova jednačina.

Očigledan dokaz da je energija kvantirana jesu **atomske i molekulske spektre**. Osobina kako atomskih tako i molekulske spektre jeste da se zračenje emituje ili apsorbuje na diskretnim vrednostima frekvencija (tj. linije spektra pojavljuju se na diskretnim vrednostima frekvencija). Ovo se može objasniti time da je energija atoma ili molekula takođe ograničena na diskretne vrednosti, tako da se onda energija može oslobađati ili apsorbovati samo u diskretnim porcijama (Slika 5).

Nastanak spektralne linije objašnjava se time da atom ili molekul emituje **kvant energije $h\nu$** pri prelazu između energetske nivoa diskretnih vrednosti energije.

Tako, ako se energija atoma smanjuje za $\Delta E = E_2 - E_1$ tada on emituje zračenje frekvencije

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} \text{ i linija se pojavljuje u spektru .}$$



Slika 5.

Kada je energetska promena veća, emituje se zračenje veće frekvencije, i obrnuto (vidi Sliku 5). Drugim rečima, posledica postojanja diskretnih vrednosti energija u atomu ili molekulu jeste da se energija može apsorbovati ili emitovati takođe samo u diskretnim količinama, što objašnjava pojavu spektra.

LITERATURA

1. Ankica Antić-Jovanović, Atomska spektroskopija-spektrohemijski aspekt, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd 1999.
2. P.W. Atkins, Physical Chemistry, Oxford University Press; Oxford, Melburn, Tokyo, 1998.

≈≈≈Talasno-čestični dualizam ☺ ☹ ☺ ☹

Izvesni eksperimenti pokazali su da **elektromagnetno zračenje** (koje klasična fizika tretira kao talase) pokazuje karakteristike **čestica**.

Drugi eksperimenti su pokazali da **čestice** (npr. elektron, koji je prema klasičnoj fizici čestica) pokazuju karakteristike **talasa**.

(a) Čestični karakter elektromagnetnog zračenja

Prema Planku **elektromagnetno zračenje frekvencije ν** može posedovati **samo energije $0, h\nu, 2h\nu, 3h\nu, \dots$** . To možemo shvatiti kao da se ono sastoji od $0, 1, 2, 3, \dots$ čestica, od kojih svaka ima energiju **$h\nu$** .

Ove čestice elektromagnetnog zračenja nazivaju se **fotoni**.

(Dakle, možemo reći foton umesto kvant)

Zadatak 1. – Proračun broja fotona

Izračunati broj fotona emitovanih žutom lampom snage 100 W u vremenu od 1 s . Uzeti da je talasna dužina žute svetlosti 560 nm .

Rešenje

Svaki foton ima energiju $h\nu$. Traženi broj fotona N ima ukupnu energiju $E = N h\nu$ koja je povezana sa datom snagom P relacijom $P = E/t$, gde je t vreme. Jedinica za snagu 1 W (1 vat) jednaka je $W = \text{J/s}$. Takođe, treba da znamo i vezu talasne dužine λ i frekvencije ν , $\nu = c/\lambda$.

Tako, traženi broj fotona dobijamo na sledeći način:

$$N = \frac{E}{h\nu} = \frac{P t}{h\nu} = \frac{P t}{h \frac{c}{\lambda}} = \frac{100 \text{ Js}^{-1} \times 1 \text{ s} \times 560 \times 10^{-9} \text{ m}}{6,62 \times 10^{-34} \text{ Js} \times 2,998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}} = 2,8 \times 10^{20} \text{ fotona.}$$

Potvrda čestičnog karaktera elektromagnetnog zračenja jesu **diskretni spektri atoma i molekula**, čiji se nastanak objašnjava time da atom ili molekul **proizvodi foton energije $h\nu$ kada gubi energiju ΔE , pri čemu je $\Delta E = h\nu$** (podsetimo se slike 6. sa prethodnog predavanja). Jednoj određenoj liniji u spektru odgovara frekvencija emitovanog fotona $\nu = \Delta E/h$, odnosno **talasni broj $\tilde{\nu} = \Delta E/hc$** .

Dalja evidencija čestičnog karaktera zračenja su merenja energija elektrona nastalih u **fotoelektričnom efektu**, kojeg ćemo sada ukratko objasniti. Ovaj efekat predstavlja izbacivanje elektrona iz metala kada su oni izloženi ultraljubičastom zračenju.

Eksperimentalne karakteristike fotoelektričnog efekta su sledeće:

1. Nema izbacivanja elektrona (bez obzira na intenzitet upadnog zračenja) sve dok frekvencija upadnog zračenja ne dostigne kritičnu (graničnu) vrednost, koja je karakteristika datog metala.

2. Kinetička energija izbačenih elektrona linearno raste sa frekvencijom upadnog zračenja, ali ne zavisi od intenziteta zračenja.

3. Čak i pri niskim intenzitetima upadnog zračenja, elektroni se izbacuju, ako je frekvencija upadnog zračenja iznad kritične frekvencije.

Ova zapažanja dovela su do zaključka da se **elektron izbacuje nakon sudara sa česticom-projektilom**, koja nosi dovoljno energije da izbaci elektron iz metala. Ako pretpostavimo da je **projektil zapravo foton energije $h\nu$** , gde je ν frekvencija zračenja, onda se prema zakonu o održanju energije dobija sledeća **jednačina fotoefekta**:

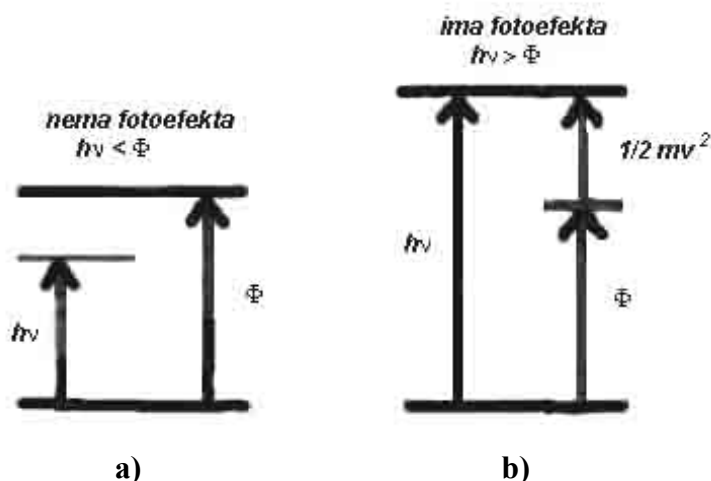
$$h\nu = \frac{mv^2}{2} + \Phi \quad (1)$$

gde je Φ karakteristika metala koja se zove **izlazni rad**; to je minimalna energija potrebna da se elektron izbaci iz metala u beskonačnost. Jednačina (1) je **Ajštajnova jednačina fotoefekta**.

Za $h\nu < \Phi$ **nema fotoelektričnog efekta**. Iz gornje jednačine vidi se da kinetička energija izbačenog elektrona, $\frac{1}{2}(mv^2)$ raste linearno sa frekvencijom.

Iz uslova $h\nu = \Phi$ dobija se **granična frekvencija fotoefekta**, pri kojoj fotoefekat još nije moguć, jer je kinetička energija emitovanih elektrona nula.

Kada se foton sudari sa elektronom, on mu predaje **svu svoju energiju $h\nu$** . Tako, fotoefekat se javlja i kada su mali intenziteti upadnog zračenja (mali broj fotona), ukoliko upadni fotoni imaju dovoljno energije.

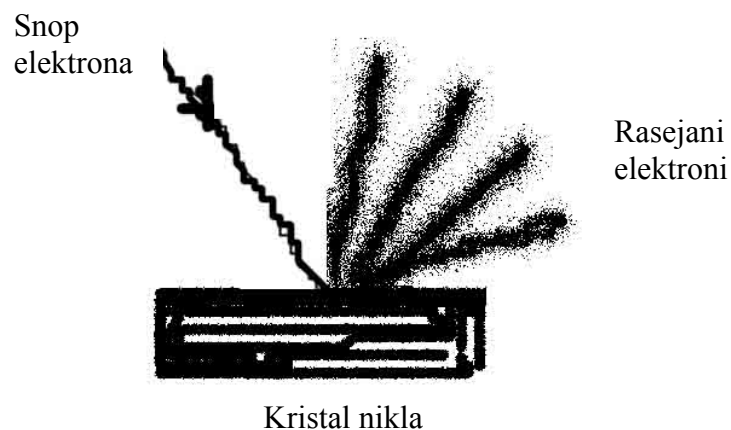


Slika 1. Fotoefekat: a) energija upadnog fotona nije dovoljna da izbaci elektron iz metala $h\nu < \Phi$ (b) energija fotona $h\nu$ je veća od one (Φ) koja je potrebna za izbacivanje elektrona, $h\nu > \Phi$, ovaj višak energije predstavlja kinetičku energiju elektrona koji izleće.

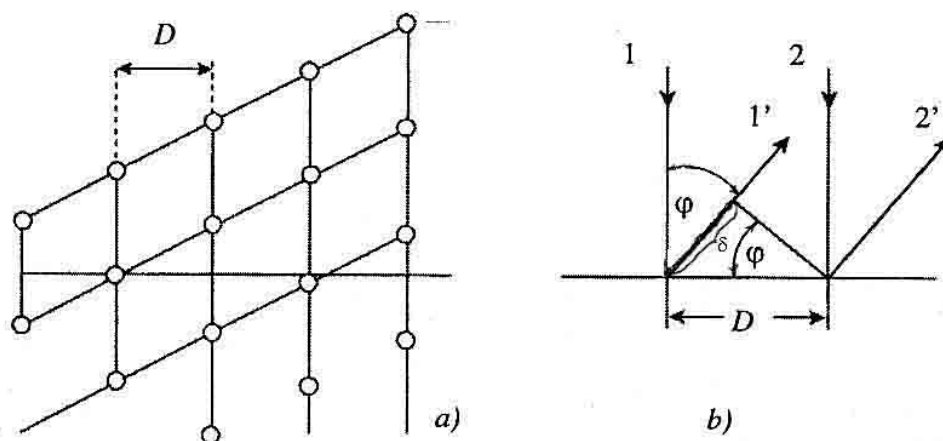
(b) Talasna priroda čestica

Davisson-Germer-ov ogled (1925), koji je pokazao **difrakciju (rasejavanje) elektrona na kristalu nikla**, otvorio je nov pogled na materiju i zračenje, tj. doveo je do zaključka da **čestice imaju osobine talasa**. Ogled je bio kasnije ponavljan i sa drugim česticama i pokazalo se i tada da čestice imaju svojstva talasa.

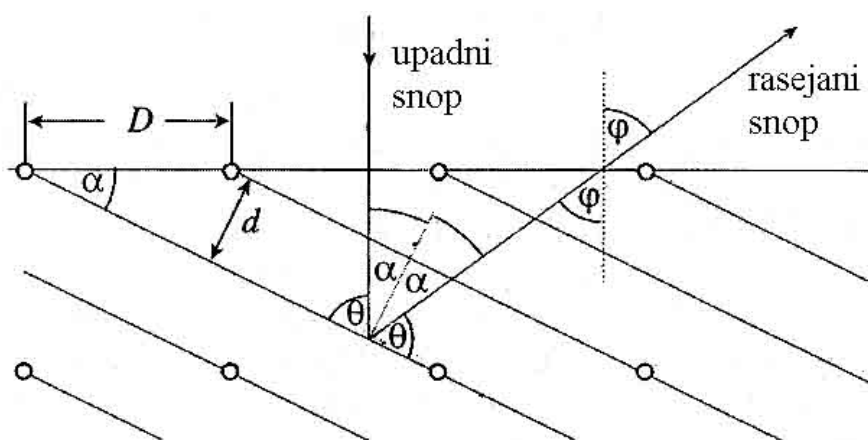
Difrakcija je karakteristična osobina talasa. U zavisnosti od toga da li je interferencija talasa **konstruktivna** ili **destruktivna**, kao rezultat dobijaju se regioni pojačanog ili smanjenog intenziteta (maksimuma i minimuma).



Slika 2. Davisson-Germer-ov eksperiment rasejanja elektrona na kristalu nikla. Difraktovani elektroni pokazuju varijacije intenziteta karakteristične za eksperimente sa talasima u kojima talasi interferiraju konstruktivno i destruktivno u različitim pravcima.



Slika 3. Rasejavanje elektrona sa nikla a) površina kristala b) uslov konstruktivne interferencije



Slika 4. Refleksija elektronskih talasa sa paralelnih ravni kristala koje zaklapaju ugao α sa površinom kristala.

Najpre ćemo smatrati da se elektroni difraktuju samo sa površine kristala, Slika 3 a). Tada, po analogiji sa Bragovom relacijom, do konstruktivne interferencije (elektronskih) talasa dolazi kada je **razlika puteva dva talasa δ jednaka celobrojnom umnošku talasnih dužina**, tj.

$$\delta = n\lambda$$

Sa slike 3 a) vidi se da je

$$\delta = D \sin\varphi$$

gde **D** predstavlja rastojanje između dva susedna atoma na površini kristala, u ravni normalnoj na ravan upadnog i difraktovanog snopa, vidi Sliku 3 i Sliku 4, a ugao φ je ugao rasejavanja. Dakle uslov za konstruktivnu interferenciju je:

$$n\lambda = D \sin\varphi$$

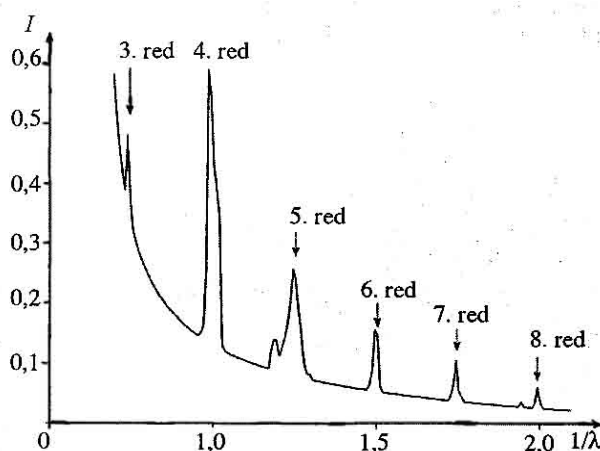
Ovako pojednostavljeno razmatranje, koje uzima u obzir rasejanje samo sa atoma na površini kristala, nije moglo u potpunosti da objasni rezultate Davisson-Germer-ovog eksperimenta. Treba razmotriti i difrakciju sa atoma koji leže u dubini kristala (Slika 4.). Elektroni padaju normalno na površinu kristala, rasejavaju se pod uglom φ . Prikazane su zamišljene slojne (mrežne) ravni kristala, sa kojih se upadni elektroni reflektuju. Ove ravni zaklapaju ugao α sa površinom kristala i normalne su na ravan crteža. Difrakciju u ovom slučaju možemo shvatiti kao refleksiju elektrona sa ovih slojnih ravni. Može se zaključiti da su uglovi α i φ povezani relacijom

$$2\alpha = \varphi$$

i može se dokazati da se uslov $n\lambda = D \sin\varphi$ dobija i kada se rasejanje razmatra po dubini (zapremini) kristala. Međutim, za difrakciju po zapremini kristala postoji i dodatni uslov za nastajanje difrakcionog maksimuma, a to je **da ravni pod uglom α u odnosu na površinu kristala imaju dovoljan broj atoma po jedinici površine**. Dva uslova za konstruktivnu interferenciju mogu se napisati na sledeći način

$$n \lambda = D \sin \varphi = D \sin 2\alpha \quad (2)$$

Ako se intenzitet snopa rasejanog pod konstantnim uglom φ meri u funkciji talasne dužine elektrona dobija se serija difrakcionih maksimuma. Svaki maksimum odgovara jednoj vrednosti celobrojnog faktora n (Slika 5). Talasna dužina elektrona izračunavana je iz De Brojljeve jednačine, znajući da je **kinetička energija ubrzanih elektrona jednaka eU** , gde je U napon korišćen za njihovo ubrzanje. Ovaj proračun talasne dužine elektrona prikazan je ispod u Zadatku 2



Slika 5. Zavisnost intenziteta difraktovanog elektronskog talasa od talasne dužine upadnih elektrona, pri stalnom uglu rasejanja φ .

Dakle, u mikrosvetu, u ispitivanjima na atomskoj skali, čestice i talase ne treba posmatrati kao odvojene entitete. U mikrosvetu, čestice dobijaju karakter talasa, a talasi osobine čestica.

Zajednički čestični i talasni karakter materije i zračenja naziva se **talasno-čestični dualizam**.

1924. Louis de Broglie je koordinirao ova svojstva u jednoj jednačini koja povezuje **impuls (linearni moment) p** čestice (jednak proizvodu mase m i brzine v čestice, tj. $p = mv$) i **talasnu dužinu λ** . Naime, ova jednačina govori o tome da bilo koja čestica, koja putuje sa impulsom p treba da ima talasnu dužinu λ koja iznosi:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (3)$$

Znači, čestica sa većim impulsom p ima kraću talasnu dužinu i obrnuto. **Ova jednačina je od suštinskog značaja u kvantnoj mehanici.**

*Makroskopska tela (velikih masa), koja imaju velike linearne momente (čak i kada se kreću sporo) imaju vrlo male talasne dužine koje ne možemo da detektujemo, tako da se talasno svojstvo velikih objekata ne primećuje.

Zadatak 2. Proračun de Broglie-ve talasne dužine elektrona

1. Izračunati talasnu dužinu elektrona koji je ubrzan iz stanja mirovanja razlikom potencijala od 40 kV.

Rešenje

Elektron koji je ubrzan naponom U stiče **kinetičku energiju** koja iznosi

$$\frac{mv^2}{2} = eU$$

odakle možemo dobiti impuls elektrona mv (kada pomnožimo obe strane jednačine sa m)

$$mv = \sqrt{2emU}$$

Znajući da je masa elektrona $m = 9,1 \times 10^{-31}$ kg a njegovo naelektrisanje $e = 1,6 \times 10^{-19}$ C, koristeći De Brogli-evu jednačinu, možemo izračunati talasnu dužinu elektrona koji ima impuls mv

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2emU}} = 6,1 \times 10^{-12} \text{ m}$$

Borovi postulati

1913. godine **Nils Bor** (Niels Bohr) je, proširujući Plankovu ideju o kvantima energije na karakterističnu emisiju i apsorpciju atoma, predložio teoriju koja je uspešno razrešila spektre jednoelektronskih atoma (karakteristične, linijske spektre). Teorija se može izraziti kroz sledeća četiri postulata:

1. Kulonova **elektrostatička sila** saopštava elektronu u atomu **centripetalno ubrzanje** koje je potrebno za dinamički stabilnu kružnu putanju elektrona (Kulonova elektrostatička privlačna sila jednaka je centripetalnoj):

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r} \quad (4)$$

r je radijus orbite elektrona u atomu, $+Ze$ je **naelektrisanje jezgra**, Z je redni broj

2. Dozvoljene su samo one orbite elektrona za koje je moment impulsa mvr jednak celobrojnom umnošku konstante \hbar , gde je

$$m v r = n \hbar \quad n=1,2,3,\dots \quad \hbar = \frac{h}{2\pi} \quad (5)$$

3. Elektron koji se kreće po stabilnoj orbiti **ne emituje zračenje**. Energije ovih orbita su diskretne i karakteristične za svaki atom, to su stabilna, **stacionarna** (vremenski postojana) **stanja**.

4. Emisija ili apsorpcija zračenja dešava se samo kada elektron prelazi sa jedne na drugu orbitu. Frekvencija emitovanog ili apsorbovanog fotona data je razlikom energija ta dva nivoa podeljenom sa h

$$\nu = \frac{E_{n2}}{h} - \frac{E_{n1}}{h} \quad \text{Borov uslov frekvencije} \quad (6)$$

ili, preko talasnog broja

$$\tilde{\nu} = \frac{E_{n2}}{hc} - \frac{E_{n1}}{hc}$$

Ako je $E_{n2} > E_{n1}$ jednačina opisuje emisiju, a u obrnutom slučaju apsorpciju.

Član $-E/hc$ naziva se **spektralni term** i obeležava sa T , tj.

$$T = - \frac{E}{hc} \quad (7)$$

Tako gornji izraz za talasni broj postaje:

$$\tilde{\nu} = T_{n1} - T_{n2} \quad (8)$$

Poslednja jednačina predstavlja formulaciju **Ric-ovog kombinacionog principa (W. Ritz)**. Prema ovom principu, talasni broj svake linije u spektru atoma odgovara razlici dva određena spektralna terma. Ovaj princip je u stvari drugačije izražen Borov uslov frekvencije, koji je istorijski prethodio Borovoj teoriji.

Kada izrazimo brzinu elektrona preko izraza (5) drugog postulata:

$$v = \frac{n\hbar}{mr} \quad (9)$$

i zamenimo ovako dobivenu brzinu u izraz (4) dobićemo izraz za **radijus Borove orbite, r**

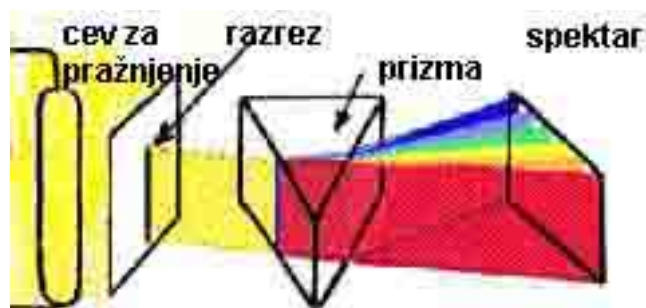
$$r = \frac{4\pi \epsilon_0 n^2 \hbar^2}{m e^2 Z} \quad (10)$$

Optički spektri atoma

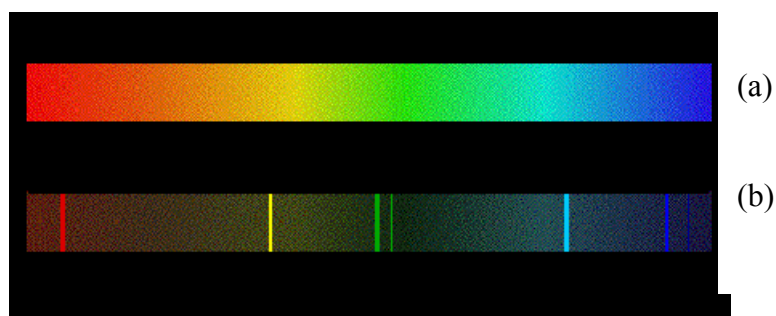
Kada se uzorku koji sadrži slobodne atome gasa nekog elementa na niskom pritisku dovede energija, na primer električnim pražnjenjem, atomi će **emitovati** elektromagnetno zračenje. Kada se elektroni nekog elementa **ekscituju** (pobuđuju), oni prelaze na više energijske nivoe. Pri povratku u niža energetska stanja, tj. pri napuštanju pobuđenog stanja, energija se re-emituje, Slika 6. Ovo zračenje može se propustiti kroz tanku pukotinu (razrez) na optičku prizmu, Slika 7. Uočava se da je svetlost (elektromagnetno zračenje) emitovano od strane **ekscitovanih** atoma, nakon prolaska kroz prizmu, razloženo u komponente-niz linija određenih frekvencija (talasnih dužina), koje nazivamo **spektar**, Slika 8. Spektri slobodnih atoma imaju **linijsku (diskretnu) strukturu**. Položaj svake linije u spektru specifičan je za datu atomsku vrstu. Linije su grupisane u **serije**, prema određenoj zakonitosti. Sa smanjivanjem talasnih dužina u spektru smanjuje se intenzitet linija kao i rastojanje između susednih linija. Prvu seriju linija otkrio je Balmer (J.J. Balmer) 1885. godine u spektru atoma vodonika.



Slika 6.



Slika 7. Razlaganje emitovanog elektromagnetnog zračenja u spektar.



Slika 8. Kontinualan (a) i emisijski spektar (b).

Spektar atoma vodonika-Borovo tumačenje

Energijski nivoi atoma vodonika

Energije stacionarnih stanja atoma vodonika mogu se dobiti kada u izraz za **ukupnu energiju** E elektrona u električnom polju jezgra, a koja je jednaka zbiru **kinetičke energije** T i **potencijalne energije** U , uvrstimo dobiveni izraz za poluprečnik Borove orbite, r .

$$E = T + U \quad (11)$$

Koristeći izraz (4) nalazimo

$$T = \frac{mv^2}{2} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} \quad (12)$$

Potencijalna energija $U = -\int F dr$, gde je F **Kulonova sila**, tj.

$$U = \int \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2} dr = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} \quad (13)$$

*zapaziti da je $U = -2T$

Tako dobijamo da je ukupna energija $E = T + U$ jednaka

$$E = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} \quad (14)$$

Kada u izraz (14) uvrstimo dobiveni izraz (10) za poluprečnik orbite r dobijamo **energije stacionarnih stanja prema Borovoj teoriji**:

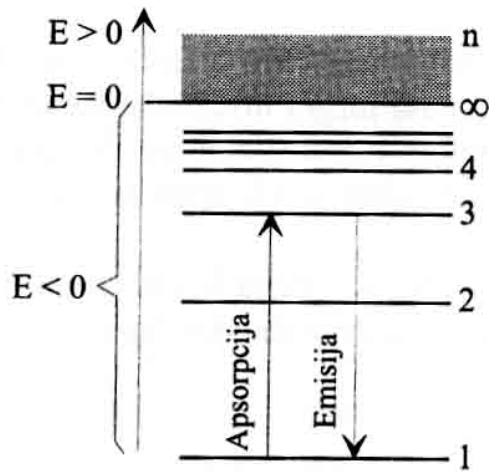
$$E = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{\frac{n^2 4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2 Z}}$$

$$E = -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{Z^2 e^4 m_e}{2n^2 \hbar^2}$$

(15)

Kod atoma vodonika je $Z=1$, pa se gornji izraz, uz zamenu $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, svodi na:

$$E = -\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 n^2 h^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots, \infty \quad (16)$$

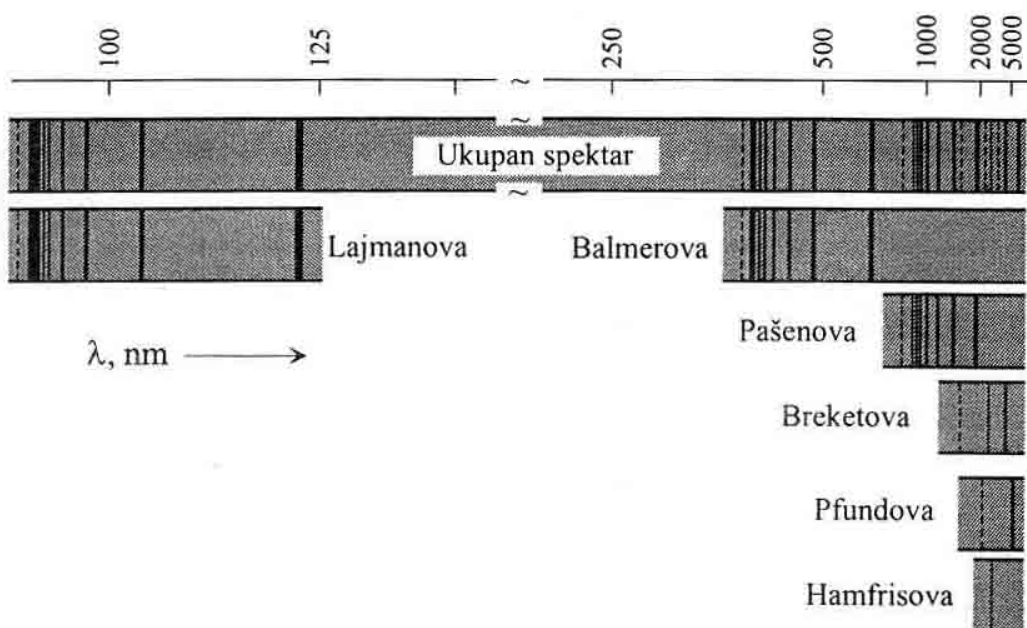


Slika 9. Dijagram energetskih nivoa atoma vodonika prema Boru

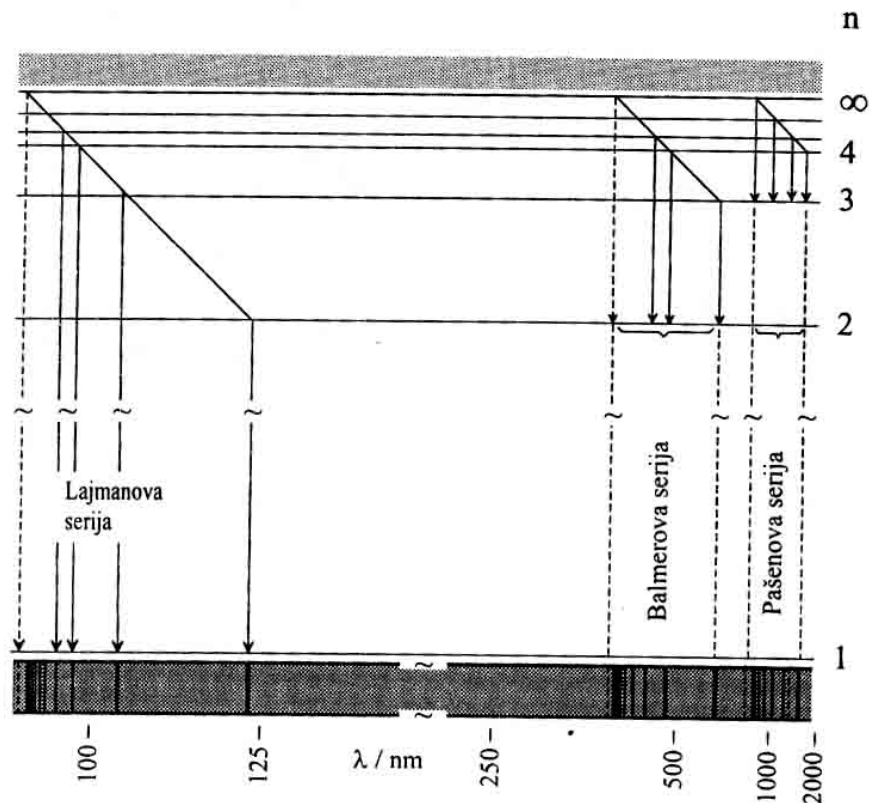
Dijagram energijskih nivoa je dijagram na kome su energije stacionarnih stanja predstavljene kao horizontalne linije na vertikalnoj skali energije (slika 9). Najniža horizontalna linija je stanje najniže energije, tj. **osnovno stanje**. To je najstabilnije stanje. Ovo stanje kod atoma vodonika definisano je glavnim kvantnim brojem $n=1$. Stanja sa $n>1$ zovu se **pobuđena**.

Na osnovu jednačine (16) za energiju stacionarne orbite može se zaključiti da se sa povećanjem n rastojanje između susednih nivoa smanjuje (odnosno razlika energija dva susedna nivoa ΔE postaje sve manja). Vrednost energije je nula za $n = \infty$ (beskonačno). Iza ovog nivoa energije imaju **pozitivne vrednosti** koje predstavljaju kinetičku energiju elektrona koji je slobodan. Energija slobodnog elektrona može imati bilo koju vrednost, tj. menja se kontinualno. **Energija vezanog elektrona (u atomu) je negativna**, kao što pokazuje Borov izraz za energiju dozvoljene orbite.

Spektralne serije atoma vodonika



Slika 10. Spektralne serije atoma vodonika.

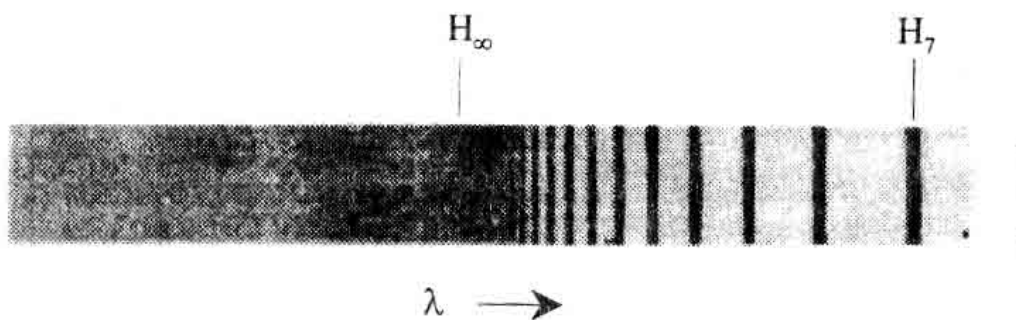


Slika 11. Nastanak serija atoma vodonika (u emisiji).

U izrazu:

$$\tilde{\nu} = T_{n_1} - T_{n_2}$$

prvi term T_{n_1} je stalan u datoj seriji linija i zove se **stalan term** ili **granica serije**. Granici serije konvergiraju talasne dužine svih linija u seriji. Drugi term T_{n_2} je promenljiv i zove se **tekući term**. Međusobna rastojanja linija i njihovi intenziteti pravilno opadaju idući ka kraćim talasnim dužinama.



Slika 12. Deo Balmerove serije (iza granice serije H_∞ vidi se kontinuum)

$$h\nu = E_{n_2} - E_{n_1}$$

Kada u prethodni izraz zamenimo odgovarajuće Borove izraze za energije stacionarnih orbita sa kvantnim brojevima n_1 i n_2 dobijamo energiju emitovanog fotona pri prelazu sa nivoa više energije na nivo niže energije

$$h\nu = \frac{m_e e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^2} \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right]$$

ili **talasni broj odgovarajuće linije u spektru:**

$$\tilde{\nu} = \frac{m_e e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^3 c} \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right] \quad (17)$$

Množilac ispred zagrade predstavlja **Ridbergovu konstantu**

$$R_H = \frac{m_e e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^3 c} = R_\infty = 109737,31 \text{ cm}^{-1} \quad (18)$$

pa dobijamo izraz koji opisuje talasne brojeve spektralnih linija atoma vodonika, a koji je najpre bio dobiven empirijski od strane Balmera, uz Ridbergovo prevođenje sa talasne dužine na talasni broj:

$$\tilde{\nu} = R_H \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right] \quad (19)$$

Indeks ∞ u izrazu (18) za Ridbergovu konstantu označava da je ona izračunata pod pretpostavkom da jezgro atoma ima beskonačno veliku masu u odnosu na masu elektrona. Tačnija vrednost Ridbergove konstante dobija se ako se umesto mase elektrona koristi redukovana masa μ

$$\mu = \frac{m_e m_N}{m_e + m_N} \quad (20)$$

gde je m_N masa jezgra, a m_e masa elektrona. Ova korekcija se uvodi jer masa jezgra nije beskonačno velika (kako je aproksimirao Bor) pa jezgro ne može da se smatra nepokretnim. Dobija se Ridbergova konstanta:

$$R_\mu = \frac{\mu e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^3 c} = 109678 \text{ cm}^{-1} \quad (21)$$

Veza konstanti R_∞ i R_μ je

$$\frac{R_\mu}{R} = \frac{\mu}{m_e}$$

$$R_\mu = R_\infty \frac{m_N}{m_N + m_e}$$

Iz izraza (19) sledi opšti izraz za term atoma vodonika:

$$T = \frac{R_H}{n^2} \quad (22)$$

odnosno opšti izraz za energiju nekog nivoa atoma vodonika:

$$E = -hcT = -\frac{hcR_H}{n^2} \quad (23)$$

Spektralne serije atoma vodonika

	n_1	n_2	uvek je $n_1 < n_2$
1. Lajmanova	1	2,3,...	
2. Balmerova	2	3,4,...	
3. Pašenova	3	4,5,...	
4. Breketova	4	5,6,...	
5. Pfundova	5	6,7,...	
6. Hamfrisova	6	7,8,...	

Iz izraza (19) se takođe može zaključiti da kada n_2 teži beskonačnosti tada tekući term postaje nula, pri čemu dobijamo stalan term ili **granicu serije T_1** :

$$\tilde{\nu}(n_2 = \infty) = \frac{R_H}{n_1^2} = T_1 \quad (24)$$

Literatura

1. A. Antić-Jovanović, **Atomska spektroskopija-spektrohemijski aspekt**, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd 1999.
2. P.W. Atkins, **Physical Chemistry**, Oxford University Press; Oxford, Melburn, Tokyo, 1998.
3. S. Macura, J. Radić-Perić, **Atomistika**, JP Službeni list SCG, Beograd, 2004.

Spektri jona sličnih vodoniku

Joni slični vodoniku su oni koji imaju po **jedan elektron**, kao što je to slučaj kod atoma vodonika. To su joni: **He⁺, Li²⁺, Be³⁺....** Oni se razlikuju od vodonika po **masi i naelektrisanju jezgra**.

Njihovi spektri su analogni spektru vodonika i obeležavaju se kao HeII, LiIII, BeIV, jer se u spektroskopiji spektri neutralnih atoma obeležavaju rimskim brojem I uz simbol elementa, spektri jedanput pozitivnog jona rimskim II itd.

Opšta jednačina za talasni broj linija svih serija jednoelektronskih jona je

$$\tilde{\nu} = R_j Z^2 \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right] \quad (1)$$

Z je redni broj elementa od koga jon potiče, a R_j je Ridbergova konstanta za dati jon.

Spektralne serije jona sličnih vodoniku analogne su vodonikovim serijama, ali su **pomerene ka kraćim talasnim dužinama** (jer je talasni broj veći zbog množenja sa Z²).

Iz gornjeg izraza vidi se da je **opšti izraz za term** u slučaju jona sličnih vodoniku

$$T = \frac{R_j Z^2}{n^2} \quad (2)$$

S obzirom da je

$$T = - \frac{E}{hc}$$

dobijamo da je energija energetskog nivoa jona sličnih vodoniku jednaka:

$$E = - hcT$$

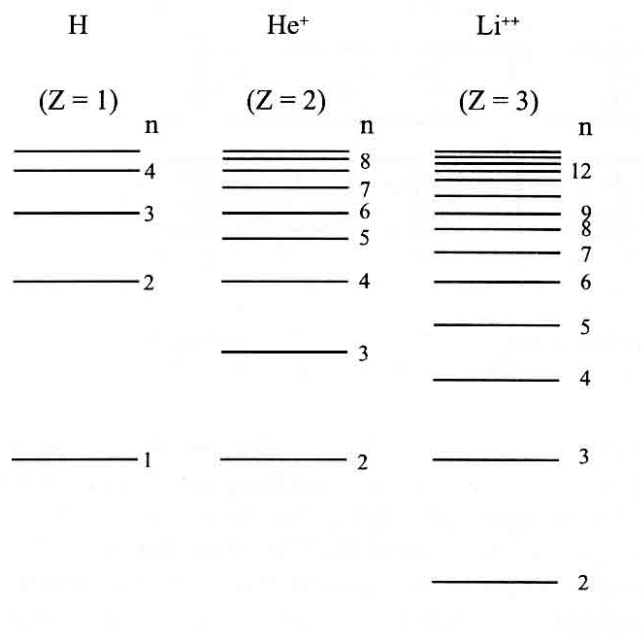
$$E = - \frac{hc R_j Z^2}{n^2} \quad (3)$$

Poređenjem poslednjeg izraza sa analognim izrazom za atom vodonika vidimo da je razlika samo u tome što kod jona sličnih atomu izraz sadrži množilac Z². To znači da su apsolutne vrednosti energija stacionarnih stanja jona sličnih vodoniku veće od energija stanja atoma vodonika, za istu vrednost n.

Dalje, može se zaključiti da su **energije nivoa atoma vodonika sa kvantnim brojem n jednake energijama onih nivoa u jednoelektronskim jonima za koje je kvantni broj jednak Zn**. To znači da se energijski nivoi vodonika podudaraju sa na primer svakim drugim nivoom jona He⁺ (Z =2), odnosno sa svakim trećim nivoom jona Li²⁺.

Između dva susedna nivoa atoma vodonika nalazi se jedan dodatni nivo u spektru jona He^+ , još dva dodatna nivoa u spektru jona Li^{2+} , odnosno generalno još **(Z-1) dodatni nivo u spektru jednoelektronskog jona tog Z.**

Dakle, spektri jona sličnih vodoniku sadrže više linija od spektra H atoma. Spektar He^+ (tj. spektar HeII) npr. sadrži dva puta više linija od spektra H atoma, Slika 1.



Slika 1. Uporedni dijagram energetske nivoa atoma vodonika i jona sličnih vodoniku He^+ i Li^{2+} . Svaki n -nivo atoma vodonika poklapa se sa nivoom jona koji ima kvantni broj Zn

Rendgensko zračenje

Ovo zračenje otkrio je **Rendgen (1895)**.

Kada se u rendgenskoj cevi na put brzih elektrona (katodnih zraka) stavi komad metala (antikatoda) emituje se zračenje koje se zove **rendgensko** ili **X-zračenje**.

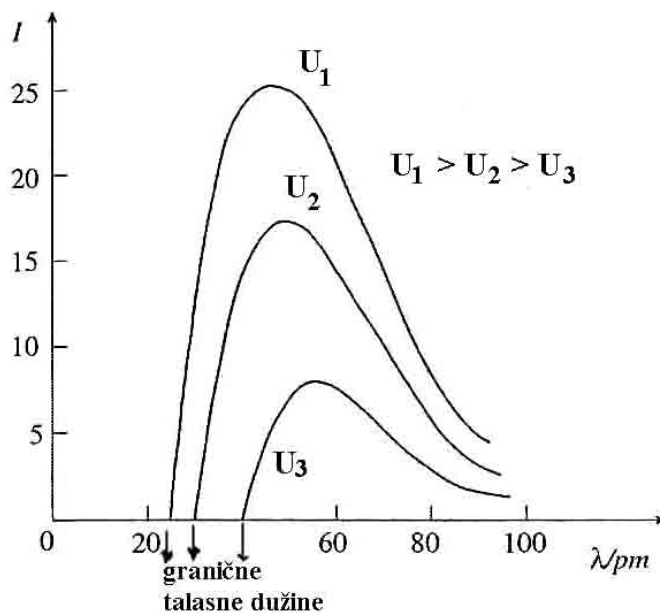
Ono je elektromagnetne prirode, velike je prodornosti i ne skreće u električnom i magnetnom polju (što znači da se ne radi o naelektrisanim česticama). Talasne dužine ovog zračenja nalaze se u intervalu od 0,01 do 10 nm. **Nekarakteristično (kontinualno) zračenje** ne zavisi od materijala antikatore. **Karakteristično** rendgensko zračenje sastoji se od oštih linija i zavisi od materijala antikatore.

Kontinualni rendgenski spektri

Ovi spektri nastaju u interakciji brzih elektrona sa atomima metala, pri čemu se elektroni usporavaju ili potpuno zaustavljaju. Zato se ovo kontinualno zračenje naziva i **zakočno**.

Frekvencija emitovanog zračenja zavisi samo od vrednosti gubitka kinetičke energije elektrona pri njegovom usporavanju.

Ovi spektri nastaju sve dotle dok je kinetička energija elektrona niža od neke određene vrednosti karakteristične za dati metal.



Slika 2. Kontinualan rendgenski spektar volframa, nastao u interakciji brzih elektrona sa atomima volframa. Elektroni su prethodno ubrzani naponom U , gde je $U_1 > U_2 > U_3$, a granične talasne dužine su u međusobnom odnosu $(\lambda_g)_1 < (\lambda_g)_2 < (\lambda_g)_3$.

Granična talasna dužina λ_g (kratkotalasna granica kontinualnog spektra) odgovara emitovanim fotonima maksimalne energije koji nastaju **kada elektron potpuno izgubi svoju kinetičku energiju**.

$$h \frac{c}{\lambda_g} = \frac{mv^2}{2} = eU = h\nu_{\max} \quad (U \text{ je napon između katode i anode})$$

$$\lambda_g = \frac{hc}{eU} = \frac{1,24}{U} \text{ (nm)}$$

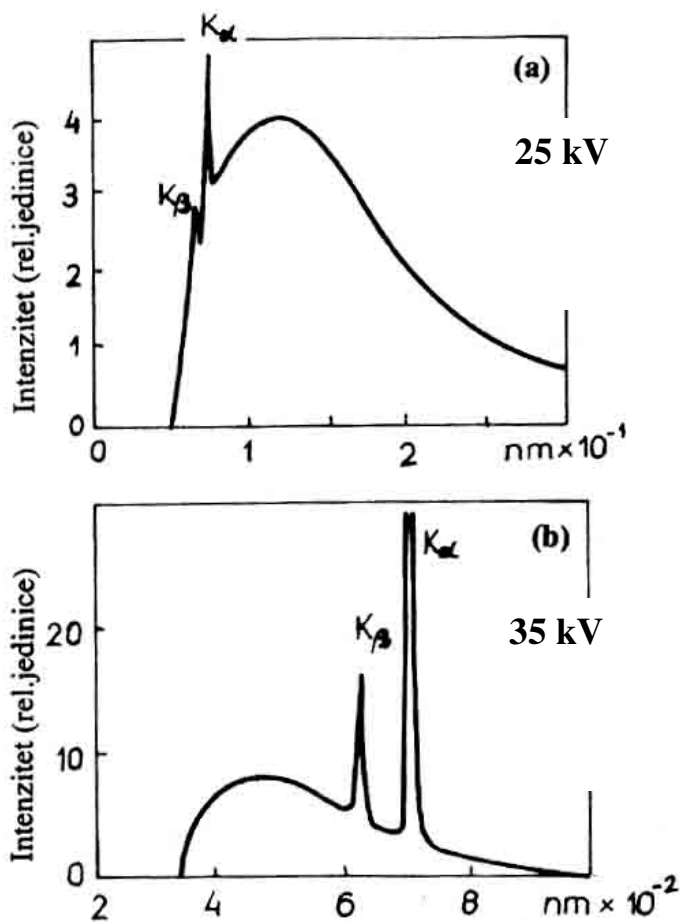
Iz poslednje relacije zaključuje se da se sa porastom napona kratkotalasna granica kontinualnog spektra smanjuje ($U \uparrow \lambda_g \downarrow$).

Sa slike 2. se takođe vidi da integralni intenzitet I (ukupna površina ispod krive) raste sa porastom napona ($U \uparrow I \uparrow$).

Karakteristični rendgenski spektri

Kada kinetička energija upadnih elektrona dostigne određenu vrednost, karakterističnu za materijal antikatode, pojavljuju se oštre linije iznad kontinualnog rendgenskog spektra.

Njihov položaj zavisi od materijala antikatode. Ove linije čine karakterističan rendgenski spektar.



Mozlijev zakon

$$\nu = a^2 (Z - \sigma)^2$$

gde su a i σ konstante za liniju date serije.

Frekvencija linija monotono raste sa povećanjem rednog broja elementa.

Slika 3. Rendgenski spektar molibdena dobiven udarom elektrona ubrzanih naponom a) 25 kV i b) 35 kV

Ovakvi spektri nastaju pri **prelazima elektrona iz unutrašnjih nivoa atoma**, tj. promenom stanja čvrsto vezanih elektrona.

Podsetimo se da nivo n=1 sadrži 2 elektrona
nivo n=2 8 elektrona
nivo n=3 18 elektrona

Neka je na primer udaljen elektron iz nivoa $n=1$ (koji se u rendgenskoj spektroskopiji obeležava kao K nivo).

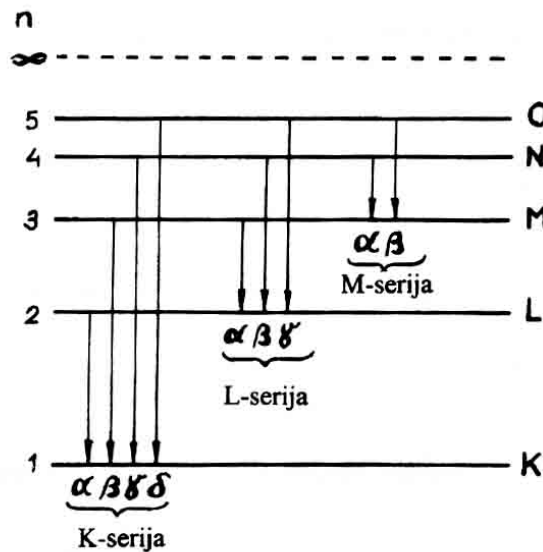
Udaljavanje unutrašnjih elektrona iz atoma (tzv. unutrašnja jonizacija) se može postići ili

1. udarom elektrona čija je kinetička energija veća od energije veze elektrona u datom unutrašnjem nivou, ili
2. apsorpcijom rendgenskih fotona.

Upraznjeno mesto tog udaljenog elektrona vrlo brzo se popunjava drugim elektronom, obično onim iz najbližeg nivoa $n = 2$, a može i prelazom elektrona sa nivoa $n=3, n=4...$ Pri tome se emituju rendgenski fotoni čije energije odgovaraju razlici energija veza elektrona u nivoima jonizovanog atoma, između kojih se vrši prelaz. Tako u ovom slučaju (kada je elektron izbačen sa $n=1$ tj. K nivoa) nastaje K serija čije linije su $K_\alpha, K_\beta, K_\gamma$ u zavisnosti od toga da li se prelaz vrši sa nivoa L, M, N... Dalje se stvara novo upražnjeno mesto na nivou sa koga je elektron prešao u niži nivo, koje se dalje popunjava prelazima elektrona sa viših nivoa na to upražnjeno mesto...

Ukoliko je do unutrašnje jonizacije atoma (odnosno pobuđivanja) došlo udarom elektrona govorimo o primarnom rendgenskom zračenju, a ukoliko je jonizacija izazvana apsorpcijom rendgenskih, visokoenergetskih fotona, govorimo o sekundarnom rendgenskom zračenju (fluorescentnom rendgenskom zračenju).

Elektroni u nivou $n=1$ imaju najveću energiju veze i za njihovo udaljavanje je potrebno je utrošiti najveću energiju.



Slika 4. Objašnjenje nastanka karakterističnog rendgenskog spektra

H i He nemaju rendgenski spektar

Elementi sa $Z < 11$ imaju samo K seriju, a oni sa $Z < 29$ samo K i L seriju

K serija je uvek na kratkotalasnoj strani spektra, a zatim slede serije L, M,.... idući ka većim talasnim dužinama.

Karakteristični spektri koji nastaju pobuđivanjem elektronima nazivaju se **primarni** (primarno rendgensko zračenje), a oni koji nastaju apsorpcijom rendgenskih fotona nazivaju se **sekundarni**.

Talasni broj emitovanih linija je

$$\tilde{\nu} = R \left[\left(\frac{Z - \sigma_1}{n_1} \right)^2 - \left(\frac{Z - \sigma_2}{n_2} \right)^2 \right]$$

konstante σ_1 i σ_2 su konstante zaklanjanja jezgra za elektron u nivou n_1 i nivou n_2 ; one su uvedene da bi se vodilo računa o smanjenom dejstvu jezgra na elektron koji vrši prelaz usled prisustva drugih elektrona

$$Z - \sigma_1 = Z_{1ef} \quad Z - \sigma_2 = Z_{2ef}$$

aproksimacija $Z_{1ef} = Z_{2ef}$

$$\tilde{\nu} = R (Z - \sigma)^2 \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right]$$

σ = ukupna konstanta zaklanjanja jezgra za elektron u nivou n_1

Za K seriju $\sigma = 1$. Za **K_α liniju** je $n_1 = 1$, $n_2 = 2$, tako da se zamenom u prethodni izraz dobija:

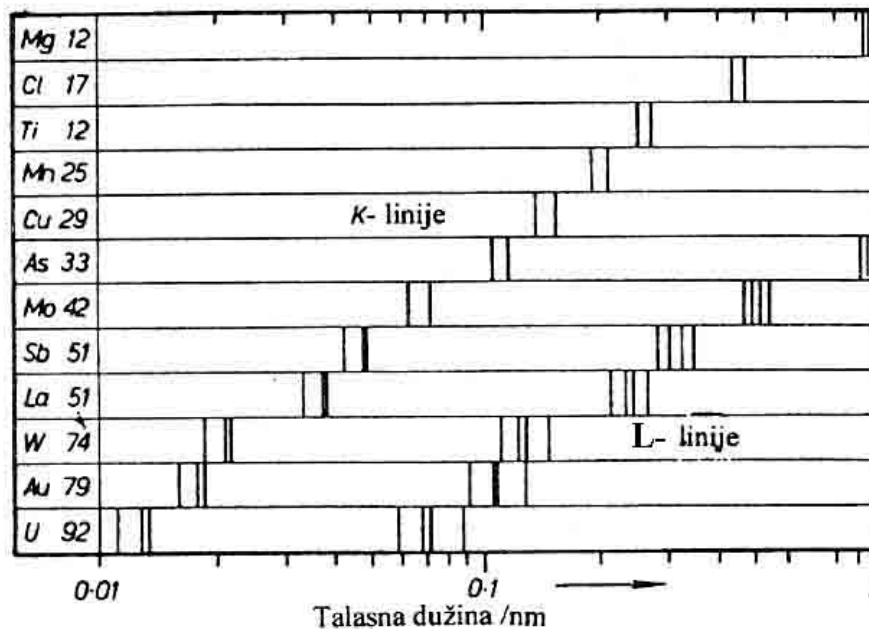
$$\tilde{\nu} = R (Z - \sigma)^2 \left[\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right] = \frac{3}{4} R (Z - \sigma)^2$$

Pošto je $\sigma = 1$ sledi :

$$\tilde{\nu} = \frac{3}{4} R (Z - 1)^2$$

a napisano kao frekvencija, svodi se na Mozlijev zakon:

$$\nu = \frac{3}{4} R c (Z - 1)^2 = \text{const} \times (Z - 1)^2 = \text{Mozlijev zakon}$$



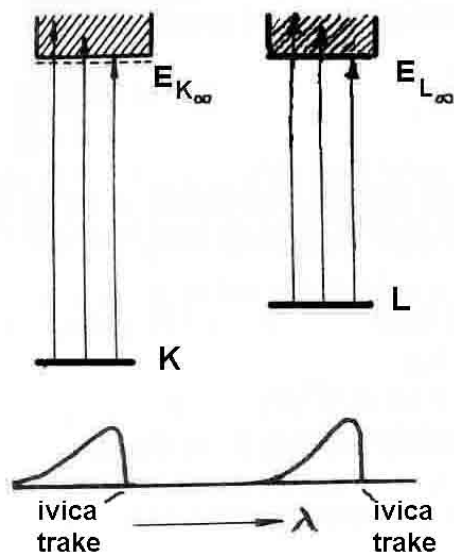
Slika 5. Položaji K i L serija nekih elemenata; uočava se pravilnost pomeranja linija sa talasnom dužinom, koju objašnjava Mozlijev zakon.

Apsorpcioni rendgenski spektri

Ovi spektri nastaju prelazom elektrona sa unutrašnjih nivoa u oblast nekvantiranih, pozitivnih energija, pri pobuđivanju atoma polihromatskim zračenjem.

Oni nemaju linijsku strukturu, već se sastoje od jedne ili više kontinualnih traka.

Apsorpcija počinje skokom elektrona iz unutrašnjeg nivoa do nivoa jonizacije, što daje oštru ivicu trake na dugotalasnoj strani. Apsorpcione ivice obeležavaju se sa K,L, prema tome da li je skok elektrona nastao iz K, L,... nivoa.



Slika 6. Nastanak apsorpcionog rendgenskog spektra. $E_{K_{\infty}}$ i $E_{L_{\infty}}$ označavaju granice jonizacije nivoa K i L.

Apsorpcija rendgenskog zračenja opisuje se izrazom

$$I = I_0 e^{-\mu \rho x}$$

I_0 je intenzitet upadnog monohromatskog rendgenskog zračenja

I je intenzitet zračenja posle prolaska kroz supstancu debljine x

ρ je gustina uzorka

μ je **maseni apsorpcioni koeficijent** (m^2/kg)

$$\mu^* = \mu \rho$$

μ^* je **linearni apsorpcioni koeficijent** (m^{-1}), pokazuje slabljenje intenziteta monohromatskog snopa prečnika 1 cm^2 po jedinici debljine apsorbujućeg sloja

Rendgenska emisiona analiza (REA)

Merenjem položaja i intenziteta linija karakterističnog rendgenskog zračenja vrši se kvalitativna i kvantitativna analiza uzoraka.

Zasniva se na merenju emisije karakterističnog zračenja.

Metode REA

1. **rendgenska fluorescentna analiza**, koristi **sekundarno rendgensko zračenje**, nastalo apsorpcijom fotona
2. **elektronska mikroanaliza** koja koristi **primarno rendgensko zračenje**, nastalo pobuđivanjem elektronima.

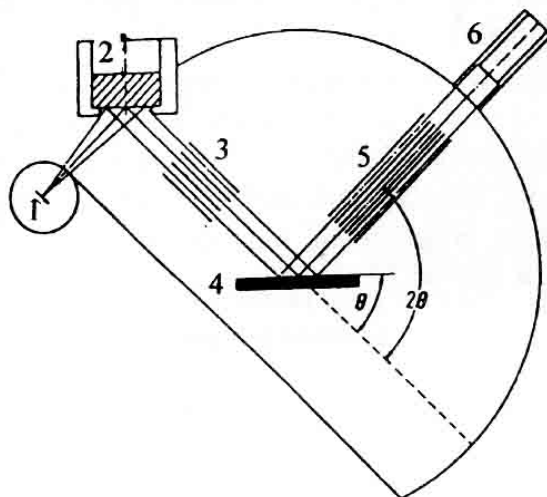
Rendgenska fluorescentna analiza

Rendgenska fluorescentna analiza koristi se za identifikciju i određivanje svih elemenata sa rednim brojem $Z > 9$, koji mogu biti u obliku čistih metala ili legura, raznih neprovodnih materijala, organskih i bioloških supstancija, tečnosti, para, gasova

Rendgenski spektrometri

1. **talasno disperzivni spektrometar**, (TDS), kod koga se emitovano zračenje razlaže po talasnim dužinama, difrakcijom na kristalu
2. **energijski disperzivni spektrometar**, (EDS), kod koga se razlaganje emitovanog zračenja vrši po energijama

Na slici 7. prikazan je **talasno disperzivni spektrometar**.



Slika 7. Shema jednog kanalnog talasno disperzivnog spektrometra (TDS): 1-rendgenska cev, 2-uzorak, 3-primarni Solerovi razrezi, 4-kristal, 5-sekundarni Solerovi razrezi, 6-detektor.

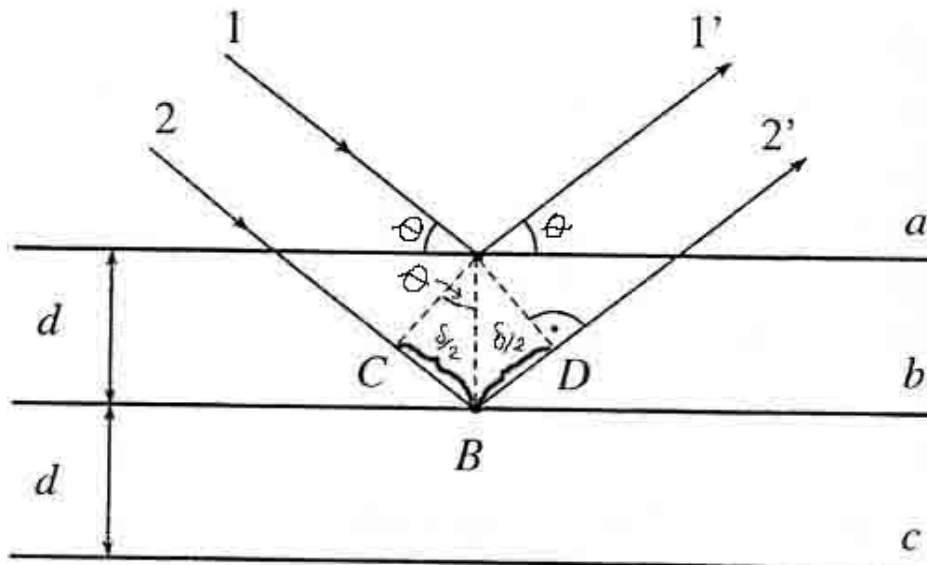
Snop X zračenja iz rendgenske cevi (1) pada na uzorak (2) u zaštitnoj komori. U atomima uzorka, koji su bombardovani upadnim rendgenskim fotonima velike energije, dolazi do izbacivanja elektrona sa unutrašnjih nivoa na račun apsorbovanja rendgenskih fotona (tj. do jonizacije atoma). Na taj način atomi se pobuđuju. Upraznjena elektronska mesta popunjavaju se elektronima koji prelaze sa energijski viših nivoa na upražnjena mesta u unutrašnjim nivoima i pri tome se emituje **sekundarno (fluorescentno) rendgensko karakteristično zračenje**. Pomoću paralelnih metalnih ploča (tzv. Solerovih razreza) izoluje se snop paralelnih zraka i usmerava na kristal 4 (kvarc, LiF) koji ima ulogu difrakcione rešetke. Kristal se programirano rotira i na detektor (6) se usmeravaju (pomoću sekundarnih Solerovih razreza) razložene komponente zračenja koje zadovoljavaju **Bragovu jednačinu**:

$$\lambda = 2d \sin\theta, \quad \text{za } n=1$$

Detektor rotira zajedno sa kristalom, ali dva puta većom brzinom (tj. pri obrtanju kristala za ugao θ , detektor mora da se okrene za ugao 2θ , vidi Sliku 7). Njegov položaj, koji se očitava, je mera ugla difrakcije θ . Dobiveni rendgenski fluorescentni spektar (slika 9) je raspored signala (proporcionalnih intenzitetu difraktovanog zračenja) u funkciji ugla θ (na apscisi može takođe biti prikazan ugao 2θ ili talasna dužina λ).

Interval spektralne oblasti koja može da se analizira zavisi od konstante rešetke d i ugla difrakcije θ .

Podsetimo se Bragovog uslova konstruktivne interferencije. Neka na kristal pada snop X-zračenja pod uglom θ u odnosu na sistem paralelnih ravni sa kojih se zračenje reflektuje. Ove ravni, u ravni slike ostavljaju tragove označene sa a , b i c . Atomi (ili joni, molekuli) koji čine kristal rasejavaju zračenje u svim pravcima, a nas interesuje pod kojim uglovima će dolaziti do konstruktivne interferencije (pojačavanja) reflektovanog zračenja. Posmatramo zrak 1 koji se reflektuje sa ravni a i zrak 2 koji se reflektuje sa unutrašnje ravni b .



Slika 8. Bragov uslov konstruktivne interferencije

Uslov konstruktivne interferencije jeste da je **putna razlika δ** zrakova 1 i 2 jednaka celobrojnom umnošku talasnih dužina, tj.

$\delta = CB + BD = n\lambda$ gde je n ceo broj.

Sa slike 8 nalazimo da je

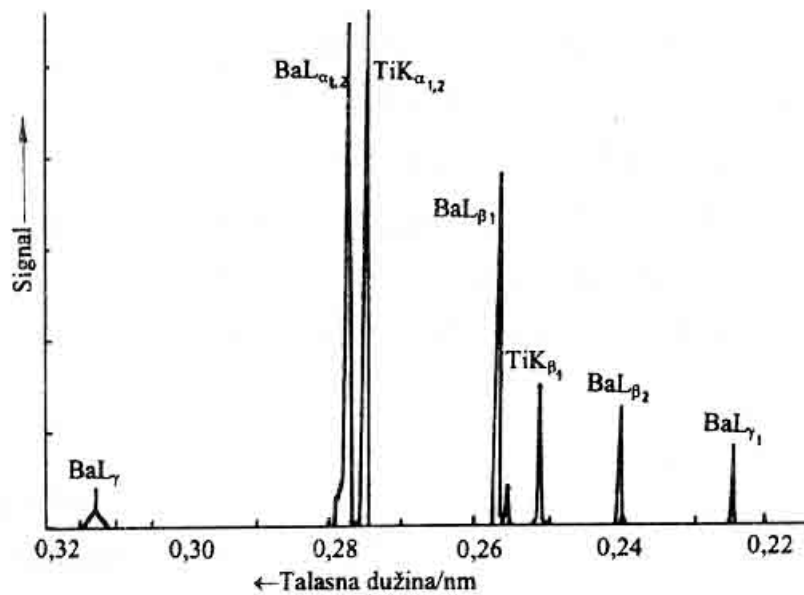
$\delta/2 = d \sin\theta$, gde je d rastojanje između paralelnih ravni
odnosno

$$\delta = 2d\sin\theta$$

tako da je Bragov uslov konstruktivne interferencije dat jednačinom:

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

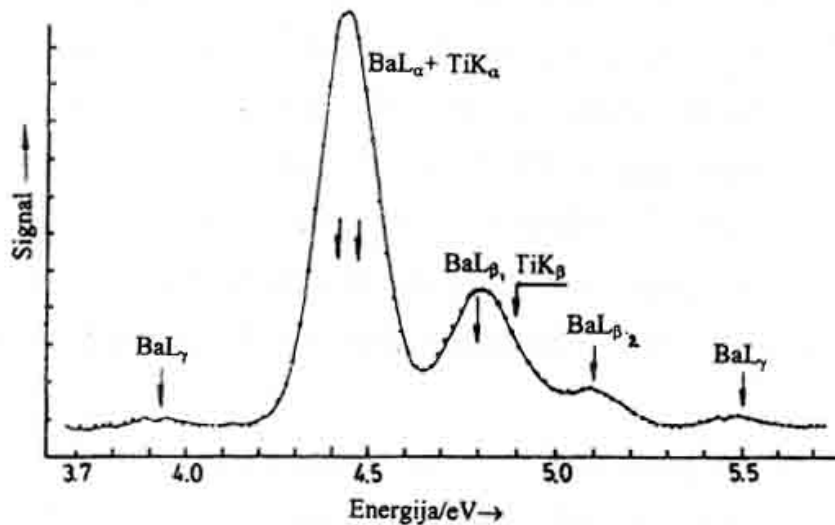
Bragov uslov daje pravac difrakcionog maksimuma za određen skup paralelnih ravni i talasnu dužinu λ , i za dati red difrakcije n , u Bragovoj ravni određenoj pravcem upadnog i reflektovanog zraka.



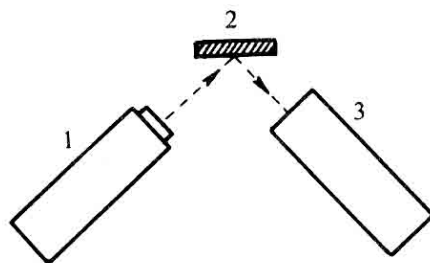
Slika 9. Rendgenski fluorescentni spektar

Energijski disperzivni spektrometar (EDS) je rendgenski spektrometar koji koristi **sekundarno rendgensko zračenje** i kod koga se emitovano zračenje razlaže **po energijama**.

EDS sadrži **poluprovodnički detektor** (kristal silicijuma sa primesama litijuma, tzv Si(Li)-detektor) koji daje naponske signale. Ovi signali se pojačavaju i dalje klasifikuju po energijama pomoću **analizatora maksimuma signala**. Tako se dobija spektar čija je apscisa energija (Slika 1). Pojednostavljena shema EDS data je na Slici 2.



Slika 1. Rendgenski spektar BaTiO₃ dobiven pomoću EDS



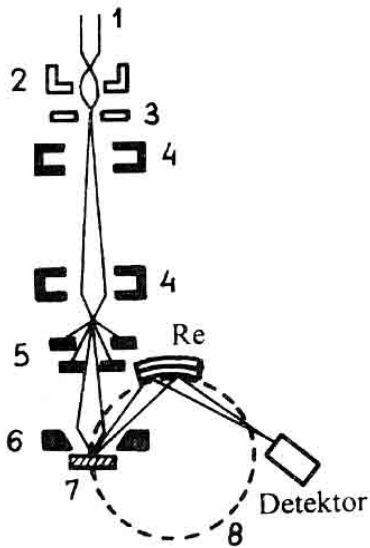
Slika 2. Shema energijski disperzionog spektrometra (EDS): 1-rendgenska cev; 2-uzorak; 3-detektor

Elektronska mikroanaliza (EMA)

Elektronska mikroanaliza je metoda rendgenske emisijske analize (REA) koja koristi **primarno rendgensko zračenje**, dakle ono koje nastaje pobuđivanjem elektrona.

Uređaj se zove **elektronski mikroanalizator**. Metoda kombinuje skanirajuću elektronsku mikroskopiju i rendgensku spektroskopiju (TDS ili EDS).

Ova metoda daje mogućnost fokusiranja pobudnih elektrona na malu odabranu površinu uzorka ili mali uzorak. Shema elektronskog mikroanalizatora prikazana je na Slici 3.



Slika 3. Shema elektronskog mikroanalizatora sa talasno-disperzivnim spektrometrom (TDS):

- 1- katoda
- 2- anoda
- 3- anodni otvor
- 4- elektromagnetna sočiva
- 5- sistem blendi
- 6- mikroskop
- 7- uzorak
- 8- TDS spektrometar (savijeni kristal koji se pomera po obimu kruga, sinhronizovano sa pomeranjem detektora)

Princip rada elektronskog mikroanalizatora

Elektronski top sa volframovom **katodom 1** i **anodom 2** (slika 3) stvara snop brzih elektrona, koji dalje prolazi kroz **elektromagnetna sočiva 4** i **sistem blendi 5** za fino fokusiranje snopa elektrona na površinu uzorka.

Podešavanjem potencijalne razlike (napona) između katode i anode menja se energija pobudnih elektrona (1-50 keV), a podešavanjem jačine struje u elektromagnetnim sočivima, menja se prečnik snopa, tako da on može imati površinu svega $1 \mu\text{m}^2$.

Pomoću **optičkog mikroskopa 6** posmatra se uzorak i bira mesto koje će se analizirati.

Rendgensko zračenje (primarno) koje emituje uzorak nakon bombardovanja elektronskim snopom, analizira se pomoću EDS ili TDS. Na Slici 3 u uređaju se koristi TDS, sa savijenim kristalom koji se pomera po obimu kruga, sinhronizovano sa pomeranjem detektora. Korišćenjem nekoliko kristala, različitih vrednosti rastojanja između paralelnih ravni d , može se obuhvatiti ceo interval talasnih dužina λ koji je od interesa.

Zadatak

1. Odrediti energije K , L i M - nivoa atoma i predstaviti ih shematski, ako je talasna dužina K_α linije $\lambda_{K\alpha} = 2,75 \text{ \AA}$, talasna dužina K_β linije $\lambda_{K\beta} = 2,54 \text{ \AA}$, a talasna dužina koja odgovara granici K serije iznosi $\lambda_K = 2,49 \text{ \AA}$. Koliki je redni broj atoma čiji je rendgenski spektar analiziran? Kolika je talasna dužina L_α linije?

Rešenje

$$\lambda_{K\alpha} = 2,75 \text{ \AA}$$

$$\lambda_{K\beta} = 2,54 \text{ \AA}$$

$$\lambda_{K_g} = 2,49 \text{ \AA} \text{ (talasna dužina granice serije)}$$

$$E_K = ? \quad E_L = ? \quad E_M = ?$$

$$\lambda_{L\alpha} = ?$$

$$Z = ?$$

Konstanta zaklanjanja kod K serije je $\sigma = 1$, kvantni broj $n_1 = 1$ pa je izraz za talasni broj linija ove serije

$$\tilde{\nu} = R (Z - 1)^2 \left[\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right] = \frac{1}{\lambda_K}$$

gde je λ talasna dužina odgovarajuće K linije.

Za K_α liniju $n_2 = 2$, a za K_β liniju $n_2 = 3$, dok se granica serije dobija kada je $n_2 = \infty$.

Najpre možemo iz izraza za talasni broj K_α linije izračunati traženi redni broj Z (ovo možemo i iz izraza za talasni broj K_β linije):

$$\frac{1}{\lambda_{K\alpha}} = R (Z - 1)^2 \left[\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right]$$

$$(Z - 1)^2 = \frac{1}{2,75 \times 10^{-10} \text{ m} \times 1,097 \times 10^7 \text{ m}^{-1} \times \left(1 - \frac{1}{4}\right)}$$

$$(Z - 1)^2 = 441,977$$

$$Z = 22$$

Energija prelaza koji odgovara granici K serije je energija prelaza sa nivoa $n_2 = \infty$ na nivo $n_1 = 1$, tj. $\Delta E_{K\infty}$. Iz izraza za energiju kvanta koji odgovara ovom prelazu možemo izračunati energiju nivoa K (tj. nivoa $n_1 = 1$)

$$\Delta E_{K\infty} = E_\infty - E_K = 0 - E_K = \frac{hc}{\lambda_{Kg}}$$

$$E_K = -\frac{hc}{\lambda_{Kg}} = -\frac{6,626 \times 10^{-34} \text{ J s} \times 2,998 \times 10^8 \text{ m/s}}{2,49 \times 10^{-10} \text{ m}} = -7,978 \times 10^{-16} \text{ J}$$

$$1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$E_K = -\frac{7,978 \times 10^{-16}}{1,602 \times 10^{-19}} \text{ eV} = -4,980 \text{ keV}$$

Energiju L nivoa možemo sada izračunati koristeći podatak za talasnu dužinu $\lambda_{K\alpha}$ koja odgovara prelazu elektrona sa L nivoa na K nivo

Kvant (foton) energije koji se izračni pri prelazu elektrona sa L nivoa na K nivo, kome odgovara talasna dužina $\lambda_{K\alpha}$ je:

$$\Delta E_{K\alpha} = \frac{hc}{\lambda_{K\alpha}} = E_L - E_K$$

$$E_L = \frac{hc}{\lambda_{K\alpha}} + E_K = \frac{6,626 \times 10^{-34} \text{ Js} \times 2,998 \times 10^8 \text{ m/s}}{2,75 \times 10^{-10} \text{ m}} + (-4,980 \text{ keV})$$

$$= 7,2235 \times 10^{-16} \text{ J} - 4,980 \text{ keV} = \frac{7,2235 \times 10^{-16}}{1,602 \times 10^{-19}} \text{ eV} - 4,980 \text{ keV}$$

$$E_L = 4,509 \text{ keV} - 4,980 \text{ keV} = -0,471 \text{ keV}$$

Na sličan način nalazimo energiju M nivoa, na osnovu podatka za talasnu dužinu $\lambda_{K\beta}$:

$$\Delta E_{K\beta} = \frac{hc}{\lambda_{K\beta}} = E_M - E_K$$

$$E_M = \frac{hc}{\lambda_{K\beta}} + E_K = \frac{6,626 \times 10^{-34} \text{ Js} \times 2,998 \times 10^8 \text{ m/s}}{2,54 \times 10^{-10} \text{ m}} + (-4,980 \text{ keV}) =$$

$$= 7,8208 \times 10^{-16} \text{ J} - 4,980 \text{ keV} = \frac{7,8208 \times 10^{-16}}{1,602 \times 10^{-19}} \text{ eV} - 4,980 \text{ keV} =$$

$$= 4,882 \text{ keV} - 4,980 \text{ keV}$$

$$E_M = -0,098 \text{ keV}$$

Talasnu dužinu L_α linije (koja odgovara prelazu elektrona sa nivoa M na nivo L) dobijamo iz relacije

$$\Delta E_{L\alpha} = \frac{hc}{\lambda_{L\alpha}} = E_M - E_L$$

$$\frac{hc}{\lambda_{L\alpha}} = -0,098 \text{ keV} - (-0,471 \text{ keV}) = 0,373 \text{ keV}$$

$$\lambda_{L\alpha} = \frac{6,626 \times 10^{-34} \text{ Js} \times 2,998 \times 10^8 \text{ m/s}}{0,373 \times 10^3 \times 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}} = 33,24 \text{ \AA}$$

Literatura: A. Antić-Jovanović, **Atomska spektroskopija-spektrohemijski aspekt**, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd 1999.

Heisenberg-ov princip neodređenosti

U makrosvetu, **položaj** i brzina (odnosno **impuls**) pojedinih delova sistema u određenom trenutku određuju **stanje sistema**. Podrazumeva se da se ovi parametri mogu dobiti merenjem i da sam proces merenja ne menja stanje sistema. Ako je poznato **početno stanje** sistema (položaj, impuls) i ako su poznate **sile** koje deluju na delove sistema (koji mogu biti i čestice), tada, **prema klasičnoj mehanici**, rešavanjem Njutnovih jednačina kretanja može da se predvidi **stanje sistema (položaj i impuls) u bilo kom trenutku u budućnosti**.

U mikrosvetu, međutim, pri preciznom merenju jedne veličine, neka druga veličina se nepredvidivo menja. U procesu merenja stanje posmatranog objekta se menja. Relativne odnose između parametara objekata (impulsa i položaja) u mikrosvetu pri njihovom merenju definisao je **Heisenberg** u svom principu koji glasi:

Nemoguće je istovremeno odrediti, sa proizvoljnom preciznošću, impuls i položaj čestice.

Hajzenbergove relacije neodređenosti, koje kvantitativno opisuju ovaj princip su sledeće:

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2} \quad \Delta y \cdot \Delta p_y \geq \frac{\hbar}{2} \quad \Delta z \cdot \Delta p_z \geq \frac{\hbar}{2} \quad (1)$$

gde Δx , Δy i Δz predstavljaju **neodređenosti položaja** neke mikročestice **u pravcu x, y i z-ose**, respektivno, a Δp_x , Δp_y i Δp_z predstavljaju **neodređenosti impulsa** p_x , p_y i p_z mikročestice.

U opštem slučaju, ako neodređenost položaja duž ose q označimo sa Δq , a neodređenost impulsa u pravcu paralelnom osi q sa Δp , možemo napisati Hajzenbergov princip kao

$$\Delta p \cdot \Delta q \geq \frac{\hbar}{2} \quad (2)$$

Ove relacije pokazuju da je proizvod neodređenosti položaja (koordinate) i impulsa (duž te iste koordinate) u najboljem slučaju reda veličine **$\hbar/4\pi$** . Postoji granica tačnosti kojom se istovremeno mogu merenjem odrediti položaj čestice i njen impuls duž iste koordinate. Ako je položaj čestice egzaktno poznat, tada ne možemo ništa reći o njenom impulsu, i obrnuto. Hajzenbergov princip je univerzalan, i važi za sve pojave u prirodi, dakle i u makrosvetu.

Zadaci:

1. Hajzenbergov princip u makrosvetu

Neodređenost brzine tela je $1 \times 10^{-6} \text{ ms}^{-1}$ a masa tela je 1,0 g. Odrediti kolika je minimalana neodređenost položaja ovog tela.

Rešenje

$$\Delta v = 1 \times 10^{-6} \text{ ms}^{-1}$$

$$m = 1,0 \text{ g}$$

 $\Delta q = ?$

Impuls tela p (misli se na intenzite impulsa, jer je p zapravo vektor) je jednak proizvodu mase m i brzine v tela, $p = mv$, a kada je masa tela poznata, neodređenost impulsa je $\Delta p = m \cdot \Delta v$.

Minimalna neodređenost pozicije tela Δq je

$$\Delta q = \frac{h}{4\pi \Delta p} = \frac{h}{4\pi m \Delta v} = \frac{6,62 \times 10^{-34} \text{ Js}}{4 \times 3,14 \times 1,0 \times 10^{-3} \text{ kg} \times 1 \times 10^{-6} \text{ ms}^{-1}} =$$

$$= 5,27 \times 10^{-26} \text{ m.}$$

Komentar: Neodređenost koordinate je u ovom slučaju potpuno zanemarljiva jer je objekat makroskopski (velike mase). Međutim, kada bi se radilo na primer o elektronu koji se kreće, neodređenost položaja može biti veća od prečnika samog atoma, što ćemo videti u narednom zadatku.

2. Hajzenbergov princip u mikrosvetu

Neodređenost brzine elektrona je 500 km s^{-1} a masa elektrona je $9,1 \times 10^{-31} \text{ kg}$. Odrediti kolika je minimalna neodređenost položaja elektrona.

$$\Delta q = \frac{h}{4\pi \Delta p} = \frac{h}{4\pi m \Delta v} = \frac{6,62 \times 10^{-34} \text{ Js}}{4 \times 3,14 \times 9,1 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 500 \times 10^3 \text{ ms}^{-1}} =$$

$$= 1,16 \times 10^{-10} \text{ m.}$$

Komentar: neodređenost položaja (koordinate) elektrona je reda veličine prečnika atoma, dakle značajna.

Dinamika mikroskopskih sistema

Kvantna mehanika podrazumeva čestično-talasni dualizam materije i smatra da se čestica rasprostire kroz prostor kao talas.

Svakom stanju sistema u kvantnoj talasnoj mehanici pridružuje se **talasna funkcija**, Ψ (psi).

Šredingerova jednačina

Erwin Schrödinger, austrijski fizičar, postavio je **jednačinu za nalaženje talasne funkcije** nekog sistema.

Operatori

Operator je simbol za primenu određene matematičke operacije na nekoj funkciji; neka opšta oznaka za operator bude \hat{A} .

Kada **operator** \hat{A} primenimo na neku funkciju Ψ dobijamo novu funkciju, na primer Φ , tj.

$$\hat{A} \Psi = \Phi$$

Primer:

Dejstvom operatora d/dx na funkciju $\sin x$ dobijamo novu funkciju $\cos x$:

$$\frac{d}{dx} \sin x = \cos x = \Phi$$

U kvantnoj mehanici bitan je **Laplasov operator** Δ

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \Delta = \nabla^2$$

Svojtveni problem operatora

Ako se dejstvom operatora \hat{A} na funkciju Ψ dobija ista ta funkcija pomnožena nekom konstantom a (brojem)

$$\hat{A} \Psi = a \Psi \quad (3)$$

tada se funkcija Ψ naziva **svojtvena funkcija**, a konstanta a **svojtvena vrednost** operatora \hat{A} . Jednačina se zove jednačina svojtvenih vrednosti.

Svojtvena funkcija Ψ je različita za svaku svojtvenu vrednost a .

Zadaci:

1. Da li je funkcija $\Psi = e^{ax}$ svojtvena funkcija diferencijalnog operatora $\frac{d}{dx}$? Pokazati zašto. Naći odgovarajuću svojtvenu vrednost. (Napomena: a je konstanta).

Rešenje

$$\Psi = e^{ax} \quad \hat{A} = \frac{d}{dx}$$

$$\frac{d}{dx} e^{ax} = a e^{ax} = a \Psi$$

Funkcija e^{ax} jeste svojtvena funkcija operatora $\frac{d}{dx}$. Svojtvena vrednost ovog operatora je u ovom slučaju konstanta a .

2. Da li je funkcija $\Psi = e^{ax^2}$ svojtvena funkcija diferencijalnog operatora $\frac{d}{dx}$? Pokazati zašto.

Rešenje

$$\Psi = e^{ax^2} \quad \hat{A} = \frac{d}{dx}$$

$$\hat{A} \Psi = \frac{d}{dx} e^{ax^2} = 2ax e^{ax^2} = 2ax \Psi$$

Funkcija Ψ nije svojtvena funkcija datog operatora.

Ovo *nije jednačina svojstvenih vrednosti* jer funkcija Ψ na desnoj strani jednačine nije pomnožena konstantnim faktorom (jer $2ax$ nije konstanta).

Opšta forma tzv. stacionarne (vremenski nezavisne) **Šredingerove jednačine** je

$$\mathbf{H} \Psi = \mathbf{E} \Psi \quad (4)$$

To je jednačina svojstvenih vrednosti, u kojoj figuriše **operator H** koji se zove **hamiltonijan** (po matematičaru iz IX veka Vilijamu Hamiltonu).

U njoj, **svojstvena funkcija** hamiltonovog operatora je **talasna funkcija Ψ** kojoj odgovara **svojstvena vrednost - dozvoljena energija E**.

Rešiti Šredingerovu jednačinu znači **naći svojstvene vrednosti (E) i svojstvene funkcije (Ψ)** operatora **hamiltonijana** za dati sistem.

Za jednodimenzionalne sisteme, tj. kada se čestica mase m i ukupne energije E kreće u jednoj dimenziji hamiltonijan H ima oblik

$$H = - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \quad (5)$$

Hamiltonijan je operator koji odgovara **ukupnoj energiji sistema**, dakle zbiru kinetičke i potencijalne energije (prvi član u jednačini (5) je dakle operator kinetičke energije a drugi, $V(x)$, je operator potencijalne energije).

Šredingerova jednačina za jednodimenzionalne sisteme se, na osnovu (4) i (5), može napisati kao:

$$- \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \Psi}{dx^2} + V(x) \Psi = E \Psi \quad (6)$$

gde je faktor $V(x)$ potencijalna energija čestice u tački x .

Za trodimenzionalne sisteme, umesto operatora $\frac{d^2}{dx^2}$ uvodi se

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \nabla^2 = \Delta = \text{Laplasov operator} \quad (7)$$

tako da stacionarna Šredingerova jednačina tada ima oblik:

$$- \frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi + V(x) \Psi = E \Psi \quad (8)$$

Šredingerova jednačina za sisteme koji se menjaju sa vremenom ima sledeći oblik

$$H \Psi = i \hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (9)$$

koji se zove **vremenski zavisna Šredingerova jednačina**.

Kada napišemo hamiltonov operator kako je dat jednačinom (5), vremenski zavisna Šredingerova jednačina dobija oblik:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi + V(x) \Psi = i \hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (10)$$

Po svojoj matematičkoj strukturi Šredingerova jednačina je parcijalna diferencijalna jednačina u kojoj se javljaju drugi izvodi funkcije Ψ po prostornim koordinatama x , u slučaju promene sistema sa vremenom, prvi parcijalni izvod funkcije Ψ po vremenu.

Šredingerova jednačina je postulat, slično Njutnovim zakonima kretanja, tj. ona se ne izvodi.

Born-ova interpretacija talasne funkcije (Max Born)

Glavno načelo kvantne mehanike jeste da talasna funkcija sadrži sve dinamičke informacije o sistemu kojeg opisuje.

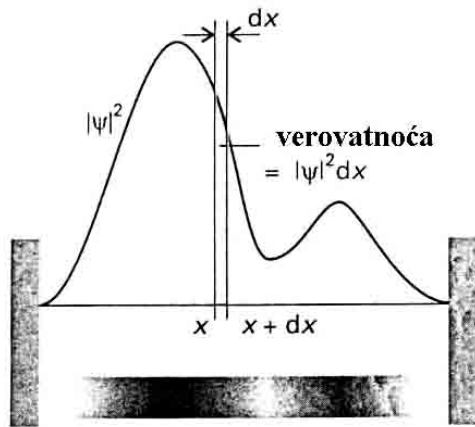
Kada je poznat oblik talasne funkcije, tada mogu da se izračunaju sve veličine od značaja za dati sistem. Ako se zna oblik talasne funkcije u početnom trenutku i polje sila, tada rešavanjem vremenski zavisne Šredingerove jednačine može da se odredi talasna funkcija, a time i stanje sistema u bilo kom trenutku.

Talasna funkcija je, u opštem slučaju, **kompleksna funkcija** (pa joj se zbog toga ne pripisuje fizički smisao).

Bornova interpretacija talasne funkcije je sledeća: kvadrat talasne funkcije (ili kvadrat modula tj. apsolutne vrednosti, ako je talasna funkcija Ψ kompleksna, $|\Psi|^2 = \Psi \Psi^*$) u datoj tački je jednak gustini verovatnoće nalaženja čestice u toj tački.

Posebno, za jednodimenzionalne sisteme, **Bornova interpretacija talasne funkcije** glasi:

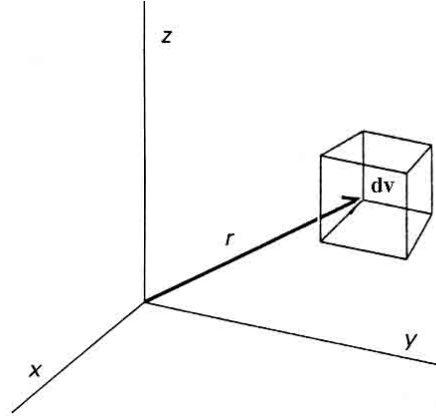
Ako talasna funkcija čestice ima vrednost Ψ u nekoj tački x , tada je **verovatnoća nalaženja čestice između x i $(x+dx)$ srazmerna $|\Psi|^2 dx$** . (Ovo je ilustrovano na slici 4.).



Slika 4. Talasna funkcija po Bornu; $|\Psi|^2$ gustina verovatnoće

$|\Psi|^2$ je **gustina verovatnoće**, a da bi se dobila **verovatnoća** treba pomnožiti $|\Psi|^2$ sa infinitezimalnom dužinom dx .

Za **trodimenzionalne sisteme**, **Bornova interpretacija** kaže: ako talasna funkcija čestice ima vrednost Ψ u nekoj tački (čiji je položaj određen radijus vektorom \vec{r} (Slika 5)), **verovatnoća nalaženja čestice u infinitezimalnoj zapremini $dV = dx dy dz$ srazmerna je $|\Psi|^2 dV$.**



Slika 5. Bornova interpretacija talasne funkcije u trodimenzionalnom prostoru; verovatnoća nalaženja čestice u elementu zapremine $dV=dx dy dz$ je $|\Psi|^2 dV$

Jednačina De Brojljevog talasa

Prema De Brojljevoj ideji, čestici možemo pridružiti odgovarajući talas.

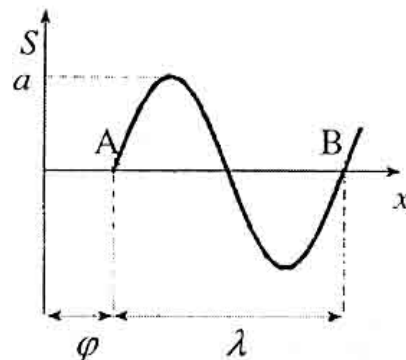
Ako se pođe od **jednačine ravnog monohromatskog talasa** (u kompleksnom obliku) **koji se prostire u pravcu x-ose**

$$s = a e^{i\varphi} e^{i(\omega t - kx)} \quad (11)$$

$$\omega = \frac{2\pi}{T} = 2\pi\nu \quad (12)$$

gde je s -elongacija (rastojanje od ravnotežnog položaja), a -amplituda, φ -početna faza, ω –kružna (ugaona) frekvencija, ν -linijska frekvencija, T -period oscilovanja, k – intenzitet talasnog vektora u pravcu x-ose

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}$$



Slika 6. Ravan monohromatski talas

Označićemo sada elongaciju s sa Ψ , a $a e^{i\varphi}$ sa Ψ_0 (**kompleksna amplituda**) pa jednačina ravnog monohromatskog talasa postaje

$$\Psi = \Psi_0 e^{i(kx - \omega t)} \quad (13)$$

Između čestičnih karakteristika E i p (impuls) i talasnih karakteristika ω i k postoje sledeće veze

$$E = hv = h \frac{\omega}{2\pi} = \hbar \omega \quad (14)$$

Dalje, iz De Brojljeve jednačine $\lambda = h/p$ i relacije $k = 2\pi/\lambda$ sledi

$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{hk}{2\pi} = \hbar k \quad (15)$$

Kada se ω iz (14) i k iz (15) zamene u jednačini ravnog talasa (13) dobija se **jednačina De Brojljevog talasa Ψ kojim prikazujemo česticu impulsa p koja se kreće duž x-ose:**

$$\Psi = \Psi_0 e^{i\left(\frac{E}{\hbar}t - \frac{p}{\hbar}x\right)} = \Psi_0 e^{i(Et - px)} \quad (16)$$

gde se pod p podrazumeva impuls u pravcu x-ose, p_x .

Podsetnik o kompleksnim brojevima

Kompleksan broj z sastoji se od realnog dela a i imaginarnog dela b i piše se kao

$$z = a + ib$$

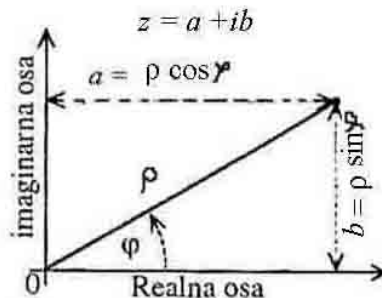
a i b su realni brojevi,

i je imaginarna jedinica za koju važi $i^2 = -1$

konjugovano kompleksan broj je z^*

$$z^* = a - ib$$

Kompleksan broj može se predstaviti tačkom u ravni čiji položaj je definisan radijus vektorom intenziteta $\rho = (a^2 + b^2)^{1/2}$ (koji se još naziva i moduo ili apsolutna vrednost).



Slika 7. Kompleksan broj u polarnim koordinatama

U trigonometrijskom obliku kompleksan broj se piše kao

$$z = \rho(\cos\varphi + i \sin\varphi)$$

gde je ρ apsolutna vrednost (moduo) radijus vektora.

U eksponencijalnom obliku, (uz primenu Ojlerove formule)

$$z = \rho e^{i\varphi}$$

$$z = \rho(\cos\varphi + i \sin\varphi) = \rho e^{i\varphi}$$

odnosno

$$z^* = \rho(\cos\varphi - i \sin\varphi) = \rho e^{-i\varphi}$$

$$z z^* = \rho e^{i\varphi} \rho e^{-i\varphi} = \rho^2 \quad (17)$$

Jednačina (17) pokazuje da je proizvod z i z^* **realan** broj. To znači da je proizvod talasne funkcije Ψ i njene konjugovano kompleksne funkcije Ψ^* **realna funkcija**, i ne može biti negativna.

$$\Psi \Psi^* = |\Psi|^2$$

ili prema obeležavanju iz jednačine (16)

$$\Psi \Psi^* = \Psi_0 e^{\frac{i}{\hbar}(Et - px)} \Psi_0 e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - px)} = \Psi_0^2$$

ili, ako se talasna funkcija predstavi u formi kompleksnog broja

$\Psi = a + ib$, tada je

$$\Psi^* = a - ib,$$

apsolutna vrednost od Ψ je, po definiciji $|\Psi| = (a^2 + b^2)^{1/2}$

pa je **gustina verovatnoće**

$$\Psi \Psi^* = (a + ib)(a - ib) = a^2 - abi + abi - i^2 b^2 = a^2 + b^2 = |\Psi|^2$$

Otuda, gustina verovatnoće $|\Psi|^2$, kao realna funkcija (a i b su realni), ima fizičkog smisla.

Matematička priroda talasne funkcije Ψ

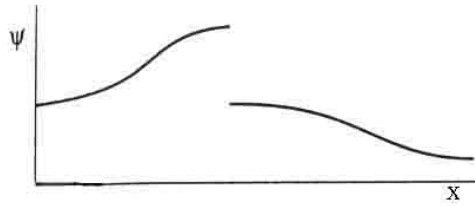
Talasna funkcija mora ispunjavati sledeća tri uslova:

1. mora biti **jednoznačna**, što znači da Ψ ima jednu i samo jednu vrednost u svakoj tački prostora, (jer čestica ne može imati različite verovatnoće nalaženja u istoj tački prostora)



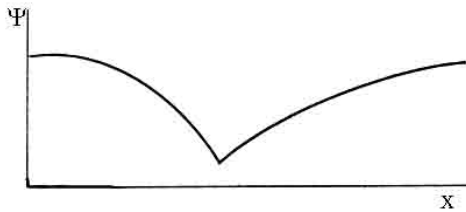
Funkcija Ψ na slici nije jednoznačna (višeznačna je) jer za jedno x postoji više vrednosti Ψ

2. mora biti **neprekidna**, kako bi njen drugi izvod bio svuda definisan



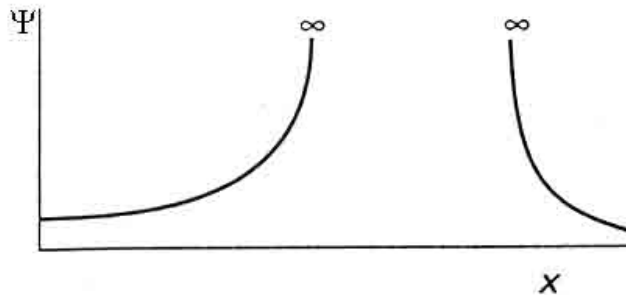
Funkcija Ψ ima prekid i nije odgovarajuća

3. njen **nagib** mora da bude **kontinualan**, kako bi prvi izvod funkcije bio uvek definisan



Funkcija na slici nije odgovarajuća jer je njen nagib diskontinualan.

4. mora da bude **konačna**, odnosno integral $\int |\Psi|^2 dx$ u granicama od $-\infty$ do $+\infty$ mora biti konačan broj.



Funkcija nije odgovarajuća, jer je u određenoj oblasti beskonačna. Takva je na primer i funkcija $f = x^2$ jer

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |x^2|^2 dx = \int_{-\infty}^{+\infty} x^4 dx = x^5/5 \Big|_{-\infty}^{+\infty} = \infty - (-\infty) = \infty$$

Normiranje talasne funkcije

Podsetimo se stacionarne Šredingerove jednačine

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi + V(x) \Psi = E \Psi \quad (1)$$

Jedna od matematičkih osobina Šredingerove jednačine jeste da ukoliko Ψ predstavlja rešenje Šredingerove jednačine, onda i $N\Psi$ predstavlja takođe rešenje ove jednačine, gde je N neka konstanta (realna).

To se može zaključiti iz gornje jednačine: ako se svuda umesto Ψ stavi $N\Psi$, konstanta će se poništiti.

Konstanta N zove se **konstanta normiranja**.

Verovatnoća da se čestica nađe u regionu dx biće jednaka (kada koristimo talasnu funkciju $N\Psi$):

$$(N\Psi) (N\Psi^*) dx \quad (2)$$

Dalje, suma po celom prostoru ovih pojedinačnih verovatnoća mora biti 1 (jer je verovatnoća da čestica bude negde u posmatranom prostoru jednaka 1). Ovo se matematički izražava preko integrala

$$\int (N\Psi) (N\Psi^*) dx = 1 \quad (3)$$

odnosno

$$N^2 \int \Psi\Psi^* dx = 1 \quad (4)$$

ili

$$N = \frac{1}{[\int \Psi\Psi^* dx]^{1/2}} \quad (5)$$

Integrali u izrazima 3,4 i 5 su po celom prostoru koji je dostupan čestici (na primer od $-\infty$ do $+\infty$, ako čestica može biti bilo gde u beskonačnom prostoru).

Dakle, izračunavanjem integrala (5) možemo **naći vrednost konstante** normiranja N i na taj način **normirati talasnu funkciju**.

U trodimenzionalnom prostoru

$$N = \frac{1}{[\int \Psi\Psi^* dx dy dz]^{1/2}} \quad (6)$$

a u **sfernim polarnim koordinatama** r , θ i Φ , koje se koriste u sistemima sa sfernom simetrijom element zapremine dv biće

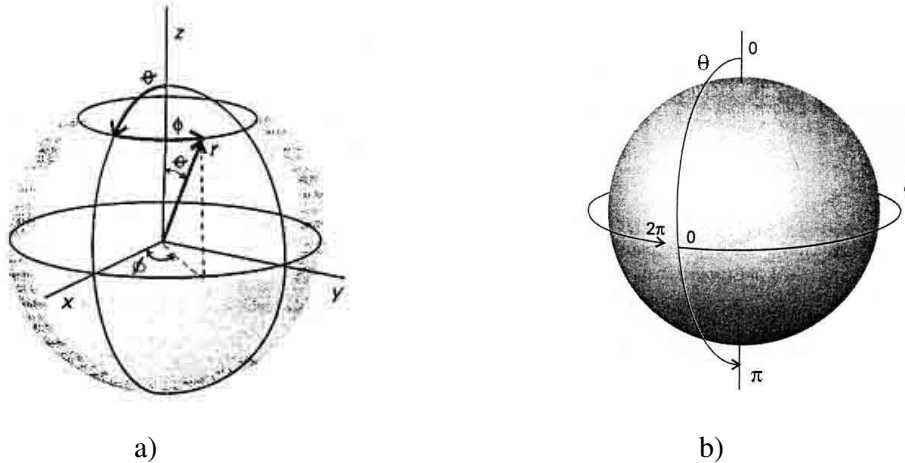
$$dv = r^2 \sin\theta dr d\theta d\Phi \quad (7)$$

a što se može dobiti na osnovu relacija koje povezuju r , θ i Φ sa koordinatama Dekartovog pravouglog koordinatnog sistema, x, y i z (vidi sliku 1 a):

$$\begin{aligned} x &= r \sin\theta \cos\Phi \\ y &= r \sin\theta \sin\Phi \\ z &= r \cos\theta \end{aligned} \quad (8)$$

$$r [0 - \infty] , \quad \theta [0 - \pi] , \quad \Phi [0 - 2\pi]$$

U celom sfernom prostoru, radijus r može imati vrednosti od 0 do ∞ , ugao θ (kolatituda) ima vrednosti u rangu od 0 do π i ugao Φ (azimut) ima vrednosti u opsegu od 0 do 2π (Slika 1 b).



Slika 1. a) sferne koordinate, b) rangiranje uglova θ i Φ

Zadatak: Normiranje talasne funkcije

1. Normirati talasnu funkciju čestice $\Psi(x) = \sin \frac{n\pi}{L}x$, koja se nalazi u ograničenoj jednodimenzionalnoj oblasti od $x=0$ do $x=L$, gde su n i L su celi brojevi.

Rešenje

Data talasna funkcija $\Psi(x)$ je realna tako da je

$$\Psi \Psi^* = |\Psi|^2 = \sin^2 \frac{n\pi x}{L}$$

$$N^2 \int_0^L \sin^2 \left(\frac{n\pi x}{L} \right) dx = 1$$

Treba da znamo formu rešenja integrala $\int \sin^2 kx dx$

$$\int \sin^2 kx dx = \frac{1}{2} x - \frac{1}{4k} \sin(2kx)$$

U našem slučaju $k = \frac{n\pi}{L}$

$$N^2 \int_0^L \sin^2 \left(\frac{n\pi x}{L} \right) dx = N^2 \left(\frac{1}{2} x \Big|_0^L - \frac{1}{4 \frac{n\pi}{L}} \sin \frac{2n\pi}{L} x \Big|_0^L \right) = 1$$

$$N^2 \frac{L}{2} = 1$$

$$N = \left(\frac{2}{L} \right)^{1/2}$$

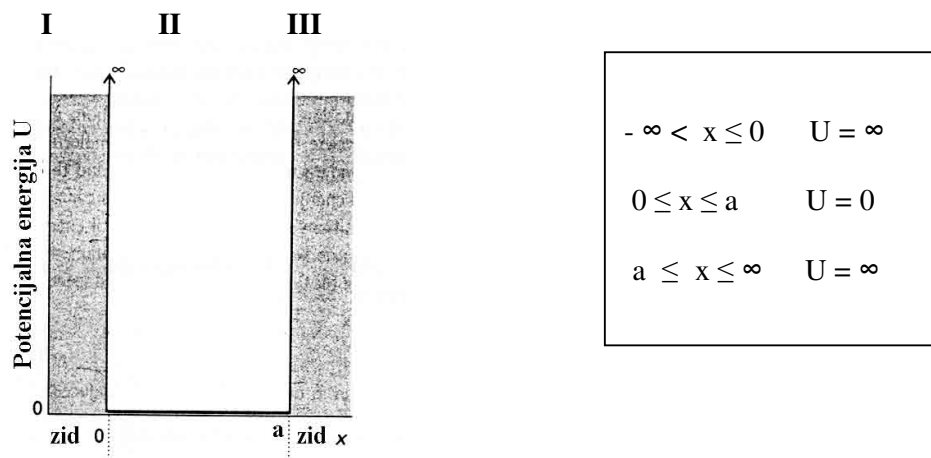
Primena Šredingerove jednačine

Čestica u potencijalnoj jami

Nalaženje osobina sistema u kvantnoj mehanici postiže se rešavanjem odgovarajuće Šredingerove jednačine. Za razne vrste kretanja čestica, rešavanjem ove jednačine, mogu se naći **dozvoljene vrednosti energija** i izabiranjem onih rešenja koja zadovoljavaju ograničenja o kojima smo govorili na prethodnom času (uslovi jednoznačnosti, neprekidnosti, diferencijabilnosti i konačnosti).

Pokazaće se da su samo određene talasne funkcije i njihove odgovarajuće energije dozvoljene (prihvatljive).

Jednodimenziona potencijalna jama



Slika 2. Jednodimenziona potencijalna jama sa beskonačno visokim zidovima.

Kada je čestica slobodna, ona može imati bilo koju vrednost kinetičke energije. Međutim, kada je njeno kretanje ograničeno na određenu oblast, dozvoljene talasne funkcije moraju zadovoljiti određene **granične uslove**.

Razmatraćemo problem čestice mase **m** u jami, tj. situaciju kada je čestica ograničena između zidova koji se nalaze na $x=0$ i $x=a$. To je jama sa beskonačno visokim zidovima.

Potencijalna energija čestice u jami je nula (oblast II), a raste do beskonačnosti izvan jame, u oblastima I i III (Slika 2). Promena potencijalne energije čestice kao da se događa pod dejstvom neke sile u okolini tačaka $x=0$ i $x=a$.

Napisaćemo Šredingerove stacionarne jednačine za oblasti I, II i III.

$$(I) \quad \frac{d^2\Psi_1}{dx^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E - U) \Psi_1 = 0 \quad -\infty < x \leq 0$$

$$(II) \quad \frac{d^2\Psi_2}{dx^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2}E \Psi_2 = 0 \quad 0 \leq x \leq a$$

*U oblasti II čestica je slobodna, njena potencijalna energija U je nula, a ukupna energija E čestice jednaka je njenoj kinetičkoj energiji.

$$(III) \frac{d^2\Psi_3}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - U) \Psi_3 = 0 \quad a \leq x \leq \infty$$

Generalna rešenja Šredingerovih jednačina za pojedine oblasti su

$$(I) \Psi_1(x) = A_1 e^{k_1 x} + B_1 e^{-k_1 x} \quad U-E = \frac{k_1^2 \hbar^2}{2m} \quad (9)$$

$$(II) \Psi_2(x) = A_2 e^{ik_2 x} + B_2 e^{-ik_2 x} \quad E = \frac{k_2^2 \hbar^2}{2m} \quad (10)$$

$$(III) \Psi_3(x) = A_3 e^{k_1 x} + B_3 e^{-k_1 x} \quad (11)$$

*Potvrda da su ove funkcije zaista rešenja može se dobiti ako izraz za datu funkciju, na primer $\Psi_2 = A_2 e^{ik_2 x} + B_2 e^{-ik_2 x}$ ubacimo u odgovarajuću Šredingerovu jednačinu i pokažemo da je rezultat jednak $E\Psi$, za oblast II.

*Izraz za kinetičku energiju čestice u oblasti II može se dobiti na sledeći način

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{h^2}{2m\lambda^2}$$

$$\lambda = \frac{2\pi}{k}$$

Sledi

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{h^2 k^2}{8m\pi^2}$$

Pokazaćemo da je vrednost talasne funkcije izvan potencijalne jame jednaka nuli. To proizilazi iz činjenice da je da je **fizički nemoguće da čestica ima beskonačnu potencijalnu energiju**, tako da tamo gde je $U = \infty$ talasna funkcija mora biti nula (tj. za $x < 0$ i $x > a$).

U dokazu polazimo od uslova da Ψ mora biti **konačna**.

Da bi u **oblasti I** talasna funkcija bila uvek konačna mora biti ispunjeno da je **$B_1=0$** , jer u protivnom, kada $x \rightarrow -\infty$, $\Psi_1 \rightarrow \infty$. Analogno, mora biti i **$A_3 = 0$** , jer u protivnom, kada $x \rightarrow \infty$, $\Psi_3 \rightarrow \infty$.

Tako, talasna funkcija postaje:

$$\Psi_1(x) = A_1 e^{k_1 x} \quad x \leq 0$$

$$\Psi_3(x) = B_3 e^{-k_1 x} \quad x \geq a$$

Pošto je u ovim oblastima (I i III) **potencijalna energija U beskonačno velika, to i $k_1 \rightarrow \infty$** , pa oba poslednja izraza za $\Psi_1(x)$ i $\Psi_3(x)$ postaju 0. Znači, **čestica ne može da se nađe u oblastima I i III izvan jame.**

Sada ćemo **analizirati talasnu funkciju koja je rešenje Šredingerove j-ne za oblast II, $\Psi_2(x)$.**

$$\Psi_2(x) = A_2 e^{ik_2 x} + B_2 e^{-ik_2 x}$$

ili, u trigonometrijskom obliku, koristeći Ojlerov obrazac

$$e^{\pm ik_2 x} = \cos(k_2 x) \pm i \sin(k_2 x)$$

talasna funkcija se može napisati u obliku:

$$\Psi_2(x) = C_2 \sin(k_2 x) + D_2 \cos(k_2 x) \quad (12)$$

pri čemu je $C_2 = i(A_2 - B_2)$ i $D_2 = A_2 + B_2$

Sada određujemo konstante C_2 i D_2 iz **uslova kontinualnosti** na mestima promene potencijala $x = 0$ i $x = a$ i iz **uslova normiranja** (tj. da čestica mora biti negde unutar jame).

Prethodno smo pokazali da Ψ u oblastima I i III izvan jame ima vrednost 0. Kontinualnost (neprekidnost) Ψ zahteva da talasna funkcija Ψ_2 bude nula i za $x = 0$ i $x = a$ (granični uslovi) tj.,

$$\Psi_2(0) = 0 \text{ i } \Psi_2(a) = 0$$

Kada se zameni $\Psi_2(0) = 0$ u jednačini (12) sledi

$$D_2 = 0$$

pa se Ψ_2 svodi na oblik

$$\Psi_2(x) = C_2 \sin(k_2 x) \quad (13)$$

Iz drugog uslova neprekidnosti $\Psi_2(a) = 0$

$$\Psi_2(a) = C_2 \sin(k_2 a) = 0$$

a poslednje je ispunjeno za $k_2 a = n\pi$ gde je $n = 1, 2, 3, 4, \dots$

$$k_2 = \frac{n\pi}{a} \quad (14)$$

*Napomena: n ne može biti nula jer je u tom slučaju k_2 nula, pa se i $\Psi_2(x)$ svodi na nulu, tj. čestica u tom slučaju nije u jami. Slično, C_2 ne može biti nula, jer bi i u tom slučaju bilo $\Psi_2(x) = 0$.

Kada u izraz (10) za energiju $E = \frac{k_2^2 \hbar^2}{2m}$ ubacimo k_2 iz izraza (14) dobija se:

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2} = \frac{n^2 h^2}{8ma^2} \quad (15)$$

Energiju čestice označili smo indeksom n , koji se zove kvantni broj. Dakle, E_n je energija koju čestica ima u stanju opisanom brojem n . (*napomena: to je kinetička energija, jer je potencijalna energija u jami jednaka nuli). Zaključujemo da **E raste sa porastom kvantnog broja n , srazmerno n^2 .**

Jednačina (15) pokazuje da čestica ne može da ima proizvoljne vrednosti energije, već samo određene, diskretne vrednosti energije. Energije i talasne funkcije definisane su kvantnim brojem n . On određuje stanje sistema.

Kvantizacija energije je dakle proizišla iz uslova da je talasna funkcija Ψ morala zadovoljiti granične uslove kako bi bila prihvatljiva talasna funkcija. (tj. na određenim lokacijama talasna funkcija je morala da zadovolji uslove konačnosti, kontinualnosti i uslov normiranja po kome čestica mora biti negde u jami). Kasnije ćemo videti da, osim energije, i druge fizičke veličine mogu takođe biti kvantirane.

Konstantu C_2 određujemo iz uslova normiranja:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_2(x) \Psi_2^*(x) dx = 1$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_2(x) \Psi_2^*(x) dx = \int_0^a |\Psi_2(x)|^2 dx = \int_0^a C_2^2 \sin^2(k_2 x) dx = 1$$

Ovaj integral smo već rešili u prethodnom zadatku koji je ilustrirao normiranje talasne funkcije, tj.

$$C_2^2 \int \sin^2(k_2 x) dx = C_2^2 \left(\frac{1}{2} x \Big|_0^a - \frac{1}{4 \frac{n\pi}{a}} \sin \frac{2n\pi}{a} x \Big|_0^a \right) = 1$$

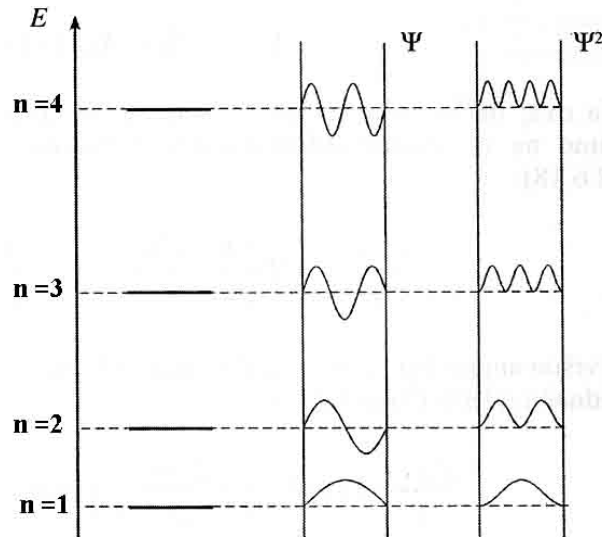
$$C_2 = \sqrt{\frac{2}{a}} \quad (16)$$

Tako dobijamo konačan oblik talasne funkcije čestice u potencijalnoj jami (sa beskonačno visokim zidovima)

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x \quad (17)$$

Iz izraza (17) se zaključuje da sa porastom kvantnog broja n , raste $k_2 = n\pi/a$, a opada talasna dužina jer je $\lambda = \frac{2\pi}{k}$

Slika 3. prikazuje neke od talasnih funkcija čestice u potencijalnoj jami. To su sinusoidne funkcije iste amplitude, a različitih talasnih dužina. Takođe sa ove slike primećujemo da sa porastom kvantnog broja n raste broj mesta u kojima talasna funkcija prolazi kroz $x = 0$.



Slika 3. Energijski nivoi, talasne funkcije i funkcije gustine verovatnoće nalaženja čestice u potencijalnoj jami sa beskonačno visokim zidovima

Sa slike 3 vidimo da je u nivou $n=1$ najveća verovatnoća nalaženja čestice po sredini jame, dok je verovatnoća njenog nalaženja na zidovima jednaka nuli. Dalje, sa porastom kvantnog broja n maksimumi krivih su sve bliži međusobno, tako da bi se pri veoma velikom broju n praktično dobio rezultat klasične fizike, po kome je verovatnoća nalaženja čestice svuda u jami podjednaka.

Zadatak: Čestica u potencijalnoj jami

1. Jezgro atoma možemo smatrati potencijalnom jamom u kojoj su smešteni nukleoni sa diskretnim vrednostima energije. Ako je širina potencijalne jame $2r = 3 \times 10^{-15} \text{ m}$, gde je r poluprečnik jezgra, odrediti energiju pobuđivanja ovog jezgra koja odgovara prelazu iz osnovnog u prvo pobuđeno stanje. Masa protona je $1,673 \times 10^{-27} \text{ kg}$.

Rešenje

Širina jame $a = 2r = 3 \times 10^{-15} \text{ m}$

$m = 1,673 \times 10^{-27} \text{ kg}$

$\Delta E = ?$ prelaz sa $n=1$ na $n=2$

Koristićemo obrazac (15) za energiju čestice u potencijalnoj jami

$$E_1 = \frac{1^2 h^2}{8m(2r)^2}$$

$$E_2 = \frac{2^2 h^2}{8m(2r)^2}$$

Tražena energija pobuđivanja ΔE je:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \frac{3h^2}{8m(2r)^2} = 1,092 \times 10^{11} \text{ J} = 68,25 \text{ MeV}$$

Rešenje Šredingerove jednačine za vodonikov atom

Proučavanje strukture atoma vodonika bilo je od ogromnog značaja u razvoju fizičkih teorija o atomima i molekulima. Borov atomski model uspešno je objasnio opštu strukturu spektra atoma vodonika i njemu sličnih jona, ali ne i finu strukturu spektralnih linija ovog atoma (cepanje linija na više bliskih linija).

Šredingerova jednačina može egzaktno da se reši (što podrazumeva određivanje dozvoljenih energija i talasnih funkcija) samo za jednoelektronske sisteme kao što su: atom vodonika, jonizovani atomi i molekuli koji u svom omotaču imaju samo jedan elektron (H, He⁺, Li²⁺, H₂⁺), tj. vodonikov izoelektronski niz.

Rešavanjem Šredingerove jednačine za atom vodonika i jednoelektronske sisteme dokazano je da je Šredingerova jednačina tačna i stvoren je **koncept, tj. osnova za određivanje strukture višeelektronskih atoma, a takođe i strukture molekula** (metodama približnog rešavanja diferencijalnih jednačina).

Sada ćemo razmotriti (bez potpunog izvođenja) rešavanje Šredingerove jednačine atoma vodonika.

Atom vodonika sastoji se od jezgra (u kome je jedan proton) i elektrona. Rastojanje između jezgra i elektrona označićemo sa r .

U Dekartovim koordinatama Šredingerova jednačina za H atom ima oblik:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta \Psi + V \Psi = E \Psi \quad (1)$$

gde je μ redukovana masa $\mu = \frac{m_e m_N}{m_e + m_N}$, m_e i m_N su mase elektrona i jezgra, respektivno, gde je

Laplasov operator dat izrazom:

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

Zamenom Kulonove potencijalne energije V elektrona u polju jezgra atoma vodonika (ili nekog drugog jednoelektronskog atoma ili jona, čiji je redni broj Z , odnosno naelektrisanje jezgra \mathbf{Ze}) sa:

$$V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

i izražavanjem rastojanja r preko koordinata x , y i z :

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

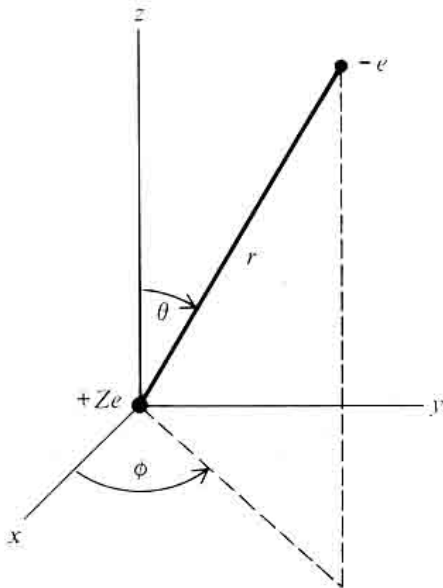
jednačina (1) dobija oblik:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta \Psi - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \Psi = E \Psi \quad (2)$$

Dalje, pri rešavanju ove jednačine Dekartove koordinate x, y i z zamenjuju se sfernim koordinatama r, θ i Φ , koje smo definisali u prošloj lekciji, iz razloga što Kulonov potencijal ima sfernu simetriju. **Laplasov operator** (laplasijan) se transformiše u sfernim koordinatama u oblik:

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$

Talasna funkcija zavisi sada od tri promenljive: r , θ i Φ . U daljem tekstu oznaka azimutnog ugla ϕ zamenjena je oznakom φ .



Slika 1. Polarne koordinate elektrona u odnosu na jezgro u atomu vodonika
 $r[0 - \infty]$, $\theta[0 - \pi]$, $\Phi [0 - 2\pi]$

Šredingerova jednačina (2) rešava se metodom razdvajanja promenljivih, tako što se talasna funkcija Ψ (rešenje jednačine) predstavlja u obliku proizvoda tri funkcije od kojih svaka zavisi samo od jedne koordinate:

$$\Psi(r, \theta, \Phi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\varphi) \quad (3)$$

a sama Šredingerova jednačina razlaže se na tri nezavisne diferencijalne jednačine u kojima funkcije R , Θ i Φ zavise samo od jedne promenljive:

$$1. \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} + m^2 \Phi = 0 \quad (4)$$

$$2. \frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left(\lambda - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) \Theta = 0 \quad (5)$$

$$3. \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left(\frac{8\pi^2 \mu}{h^2} (E - V) - \frac{\lambda}{r^2} \right) R = 0 \quad (6)$$

Rešenja ovih jednačina su talasne funkcije $\Phi(\varphi)$, $\Theta(\theta)$ i $R(r)$. Ove talasne funkcije ispunjavaju uslove jednoznačnosti, neprekidnosti i konačnosti kada parametri m , λ i E u gornjim jednačinama imaju određene vrednosti.

Za funkciju $\Phi(\varphi)$ pomenuti zahtevi su ispunjeni kada je:

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (7)$$

za funkciju $\Theta(\theta)$ kada je:

$$\lambda = l(l+1) \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad l \geq |m| \quad (8)$$

i za **radijalnu talasnu funkciju** $R(r)$ kada je

$$E = - \frac{\mu Z^2 e^4}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (9)$$

$$l = 0, 1, 2, \dots (n-1)$$

**Izraz za energiju E jednak je izrazu za energije stacionarnih stanja prema Borovoj teoriji.*

Parametri n , l i m koji se javljaju u jednačinama (4), (5) i (6) od kojih zavise talasne funkcije vodonikovog atoma, zovu se **kvantni brojevi**. Oni se uvode kao posledica zahteva da talasne funkcije R , Θ i Φ ispune navedene granične uslove: **jednoznačnosti, neprekidnosti i konačnosti**. Vrednosti ovih kvantnih brojeva su međusobno zavisne na sledeći način:

Glavni kvantni broj: $n = 1, 2, 3, \dots \infty \quad (10)$

n određuje energiju elektrona, tj. elektron u orbitali sa kvantnim brojem n ima energiju datu jednačinom (9)

Orbitalni kvantni broj $l = 0, 1, 2, 3, \dots (n-1) \quad (11)$

(precizniji naziv za l je kvantni broj orbitalnog ugaonog momenta)

Magnetni (orbitalni) kvantni broj $m_l = l, l-1, l-2, \dots -l \quad (12)$

ili, napisano na drugi način $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$

**Indeks l označava da se radi o orbitalnom momentu.*

Rešavanje ugaone Šredingerove jednačine (po φ)

Rešenje jednačine (4): $\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} + m^2\Phi = 0$

traži se u obliku:

$$\Phi = N e^{\alpha\varphi} \quad (13)$$

gde je N je konstanta normiranja. Tada je:

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = N \alpha^2 e^{\alpha\varphi} = \alpha^2 \Phi$$

Uvrštavanjem poslednjeg izraza u (4) dobija se karakteristična (kvadratna) jednačina

$$\alpha^2 + m^2 = 0$$

odakle sledi:

$$\alpha = i m$$

gde m može imati i pozitivne i negativne vrednosti. Dakle, rešenje ugaone Šredingerove jednačine po φ postaje

$$\Phi = N e^{im\varphi} \quad (14)$$

Da bi talasna funkcija Φ bila **jednoznačna** mora biti ispunjen uslov da njena vrednost za uglove φ i $(\varphi + 2k\pi)$ bude ista:

$$e^{im\varphi} = e^{im(\varphi + 2\pi)} = e^{im\varphi} e^{2\pi im}$$

Odavde sledi

$$e^{2\pi im} = 1$$

odnosno, kada primenimo Ojlerov obrazac

$$z = \rho(\cos\varphi + i \sin\varphi) = \rho e^{i\varphi}$$

dobijamo:

$$\cos 2\pi m + i \sin 2\pi m = 1$$

odakle sledi: $\sin 2\pi m = 0$ i $\cos 2\pi m = 1$

što je ispunjeno kada je m ceo broj, dakle

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

Vrednost konstante normiranja N nalazimo iz uslova:

$$\int_0^{2\pi} \Phi \Phi^* d\varphi = 1$$

$$\int_0^{2\pi} (N e^{im\varphi}) (N e^{im\varphi})^* d\varphi = 1$$

$$N^2 2\pi = 1$$

$$N = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

Dakle, konačno rešenje ugaone Šredingerove jednačine (po φ) je kompleksna funkcija $\Phi_m(\varphi)$:

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \quad (15)$$

Rešavanje ugaone Šredingerove jednačine (po θ)

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left(\lambda - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) \Theta = 0$$

Najpre se uvodi smena $x = \cos \theta$ pa se gornja jednačina svodi na oblik

$$\frac{d}{dx} \left[(1-x^2) \frac{d\Theta}{dx} \right] + \left(\lambda - \frac{m^2}{1-x^2} \right) \Theta = 0$$

jer je $\frac{d}{d\theta} = \frac{d}{dx} \frac{dx}{d\theta} = -\sin \theta \frac{d}{dx}$

Rešenje poslednje diferencijalne jednačine traži se u obliku

$$\Theta = (1-x^2)^{m/2} u(x)$$

pri čemu funkciju $u(x)$ treba odrediti.

Konačno rešenje ugaone Šredingerove jednačine po uglu θ je oblika

$$\Theta(\theta) = N P_l^m(x) = N P_l^m(\cos \theta) \quad (16)$$

gde se sa P_l^m označavaju pridruženi Ležanrovi polinomi, uz uslov da l može imati samo celobrojne vrednosti i da je $|m| \leq l$

Vrednost konstante normiranja određuje se iz uslova:

$$\int_0^\pi \Theta \Theta^* \sin \theta d\theta = 1 \quad (17)$$

i ona iznosi

$$N = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!}}$$

pa je funkcija $\Theta(\theta)$ konačno

$$\Theta_{l,m}(\theta) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!}} P_l^m(\cos \theta) ; \quad |m| \leq l \quad (18)$$

Radijalna Šredingerova jednačina $R(r)$

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left(\frac{8\pi^2 \mu}{h^2} (E-V) - \frac{\lambda}{r^2} \right) R = 0 \quad (19)$$

gde $\lambda = l(l+1)$ (20)

Rešenje radijalne jednačine je oblika:

$$R(\rho) = C(\rho) e^{-\rho/2} \quad (21)$$

Odnosno:

$$R_{n,l}(r) = - \left[\left(\frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right]^{1/2} \rho^l e^{-\rho/2} L_{n+l}^{2l+1}(\rho) \quad (22)$$

gde je $L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$ pridruženi Lagerov polinom, a ostale veličine su:

$$\rho = 2r\sqrt{-A} \quad A = \frac{2\mu E}{\hbar^2} \quad a_0 = 4\pi \epsilon_0 \frac{\hbar^2}{\mu e^2} \quad (23)$$

$$E = - \frac{\mu Z^2 e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^2 n^2} \quad (24)$$

U uprošćenoj formi radijalna talasna funkcija $R_{n,l}(r)$ se može napisati kao

$R_{n,l}(r) = (\text{polinom po } r) \times (\text{opadajuća eksponencijalna funkcija po } r)$

odnosno

$$R_{n,l}(\rho) = N_{n,l} \rho^l e^{-\rho/2} L_{n,l} \quad (25)$$

gde je $N_{n,l}$ konstanta normiranja, a $L_{n,l}$ je pridruženi Lagerov polinom.

Tako, na primer, radijalna funkcija za slučaj $n = 1, l = 0$ ima oblik:

$$R_{1,0}(\rho) = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\rho/2} = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{Zr}{a_0}} \quad (26)$$

Za jone slične vodoniku većeg rednog broja konstanta a_0 je jednaka **Borovom radijusu** r_1 , tj. radijusu orbite najniže energije, sa $n=1$, po Borovom modelu atoma vodonika, koji iznosi $r_1 = 0,529 \text{ \AA} = 52,9 \text{ pm}$. To je posledica činjenice da se u tim slučajevima može smatrati da je redukovana masa jednaka masi elektrona ($1/\mu = 1/m_e + 1/m_N$, za veliko m_N član $1/m_N$ teži nuli pa se μ može izjednačiti sa masom elektrona m_e). Tako a_0 postaje

$$a_0 = 4\pi \epsilon_0 \frac{\hbar^2}{m_e e^2} = r_1 \quad (27)$$

Podsetnik: izraz za radijuse dopuštenih orbita po Boru je:

$$r = 4\pi \epsilon_0 \frac{n^2 \hbar^2}{Z m_e e^2}$$

Kada se u jednačini $\rho = 2r\sqrt{-A}$ zameni vrednost za A odnosno energiju E i uzme u obzir jednačina

$$a_0 = 4\pi \epsilon_0 \frac{\hbar^2}{\mu e^2}$$

dobija se

$$\rho = \frac{2rZ}{na_0} \quad (28)$$

Rešenja Šredingerove jednačine zavise od sva tri kvantna broja, pa se ovi brojevi pišu kao indeks uz Ψ , odnosno pišemo Ψ_{nlm} . Izraz (3) postaje

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \Phi) = R_{nl}(r) \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\Phi) \quad (29)$$

Talasna funkcija jednog elektrona u atomu zove se atomska orbitala.

Svaka atomska orbitala definisana je pomoću tri kvantna broja n, l i m, i obeležava se sa Ψ_{nlm} .

Kvantni brojevi n, l i m određuju veličinu, oblik i prostornu orijentaciju orbitala.

Kada je elektron opisan jednom od talasnih funkcija Ψ_{nlm} , kažemo da on zaposeda datu orbitalu. Takođe, kažemo da je elektron u stanju (n, l, m).

Na primer, za elektron opisan talasnom funkcijom Ψ_{100} i u stanju (1,0,0) kažemo da okupira orbitalu sa kvantnim brojevima $n=1, l=0$ i $m=0$.

Sve orbitale koje imaju **isti kvantni broj n** formiraju jednu **ljusku atoma**. Sve orbitale **neke ljuske u atomu vodonika imaju istu energiju**. Ljuske se obeležavaju slovima K, L, M, ... :

$$\begin{array}{ccccccc} n = & 1 & 2 & 3 & 4 & \dots & \\ & K & L & M & N & \dots & \end{array}$$

U zavisnosti od vrednosti kvantnog broja l orbitale mogu biti:

s-tipa za $l=0$

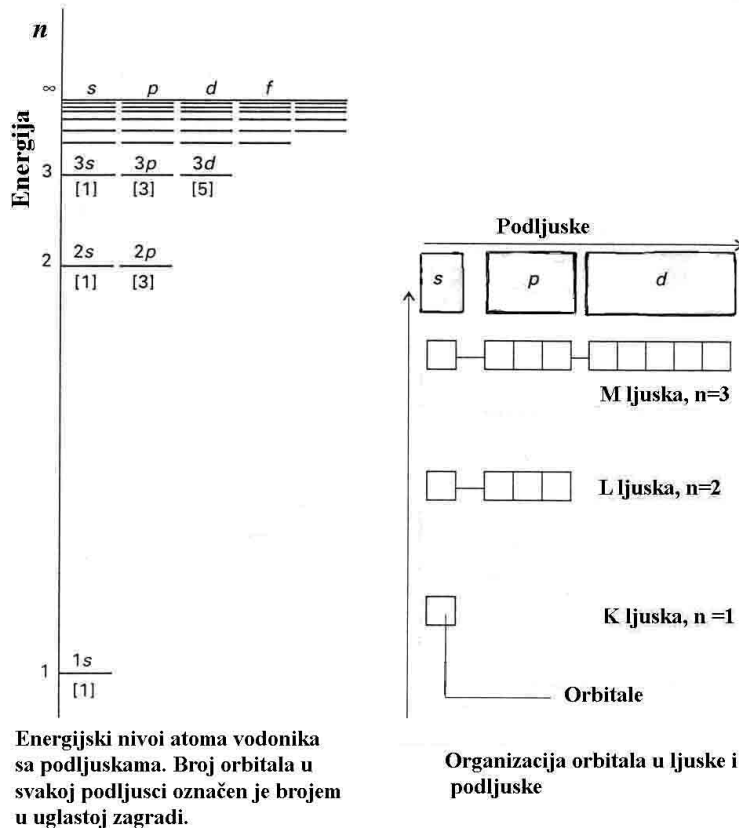
p-tipa za $l=1$

d-tipa za $l=2$

f-tipa za $l=3$...

Orbitale sa istom vrednošću kvantnog broja **n** ali različitim vrednostima **l** obrazuju **podljuske** date ljuske. Podljuske se obeležavaju slovima s, p, d, f, g, ... prema vrednosti kvantnog broja $l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$, respektivno.

$$\begin{array}{ccccccc} l = & & 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \dots \\ \text{podljuska} & s & p & d & f & g & h \dots & \end{array}$$



Slika 2. Energijski nivoi atoma vodonika, ljuske (K (n=1), L(n=2), M (n=3)...) i podljuske (2s, 2p,...). U uglastim zagradama na slici a) naznačen je broj orbitala u svakoj podljusci.

Degeneracija energetskih nivoa atoma vodonika i članova vodonikovog izoelektronskog niza

Videli smo da za dati kvantni broj l postoji $(2l+1)$ broj stanja sa različitim kvantnim brojem m_l . Energije ovih stanja su jednake (u odsustvu magnetnog polja) pa kažemo da su to **degenerisana stanja** (videćemo kasnije da to znači da vektor \vec{l} može sa podjednakom verovatnoćom da se nađe na površini bilo koje od kupa definisanih kvantnim brojem m_l).

Svakoj vrednosti energije, a koja zavisi **samo od glavnog kvantnog broja n** (a ne i od kvantnih brojeva l i m) odgovara niz svojstvenih funkcija Ψ_{nlm} za različite vrednosti brojeva l i m_l . Kako za određeno n broj l može imati vrednosti od 0 do (n-1) (ukupno n vrednosti), a za svako l postoji ukupno $(2l+1)$ vrednosti kvantnog broja m_l , to je **degeneracija** energetskog nivoa koji ima glavni kvantni broj n , za članove vodonikovog izoelektronskog niza jednaka

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2 \quad (30)$$

Znači, broj orbitala u ljusci sa glavnim kvantnim brojem n je n^2 , tj. svaka ljuska je n^2 puta degenerisana.

Drugim rečima: za energetske nivoe datog n, kojima odgovaraju različite funkcije Ψ_{nlm} kažemo da su **degenerisani n^2 puta**. Samo energijski nivo sa $n = 1$, koji predstavlja s-orbitalu ($l = 0$) opisanu

talasnom funkcijom Ψ_{100} nije degenerisan. Svi drugi nivoi su degenerisani, onoliko puta koliko ima različitih orbitala sa istom vrednošću n , za vodonik i njemu slične jone.

Primer

Degeneracija energetskog nivoa definisanog kvantnim brojem $n=2$ za vodonik i njemu slične jone iznosi $n^2 = 4$, (to znači da postoje 4 orbitale koje imaju istu energiju, isti kvantni broj n , a različite kvantne brojeve l i m_l).

$$\begin{array}{ccc}
 & n=2 & \\
 l=0 & & l=1 \\
 \downarrow & & \downarrow \\
 m_l=0 & & m_l = -1 \quad m_l = 0 \quad m_l = +1
 \end{array}$$

4 navedene orbitale istih energija, za $n=1$ su : Ψ_{200} , Ψ_{210} , Ψ_{21-1} , Ψ_{211}

Primer

Kada je $n=3$ postoji $n^2 = 9$ orbitala iste energije (jedna sa $l=0$, tri sa $l=1$ (za $m_l = +1, 0$ i -1), pet orbitala sa $l=2$ (za $m_l = +2, +1, 0, -1, -2$), za vodonik i njemu slične jone (tj. jedna s orbitala, tri p orbitala i pet d orbitala).

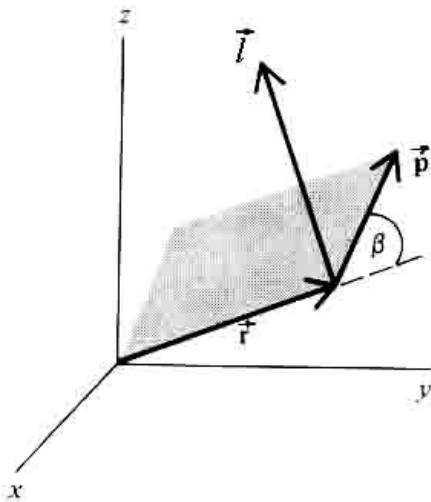
VAŽNO

Degeneracija po magnetnom kvantnom broju m_l je opšta i važi za sve atome u odsustvu polja. Međutim, **degeneracija po kvantnom broju l karakteristična je samo za atom vodonika i njemu slične jone** (čija potencijalna energija zavisi samo od međusobnog rastojanja elektrona i jezgra (bez obzira u kojoj se orbitali elektron nalazi).

Kvantni brojevi l i m , definišu orbitalni ugaoni momenat \vec{l} elektrona koji kruži oko jezgra.

Da bi objasnili značenje ovih kvantnih brojeva treba da znamo definiciju orbitalnog ugaonog momenta \vec{l} .

Orbitalni ugaoni moment \vec{l} čestice definiše se vektorskim proizvodom $\vec{l} = \vec{r} \times \vec{p}$. To je **vektor \vec{l}** koji je normalan na vektore \vec{r} i \vec{p} i ima intenzitet $rp \sin\beta$, kao što je prikazano na Slici 3.



Slika 3. Vektor \vec{l} orbitalnog ugaonog momenta čestice jednak je $\vec{r} \times \vec{p}$. To je vektor koji je normalan na vektore \vec{r} i \vec{p} i ima intenzitet $rp \sin\beta$.

*Podsećanje: Linearni moment \vec{p} definisan je sa $\vec{p} = m\vec{v}$, gde je m masa čestice, u našem slučaju elektrona.

Ako znamo kako se definiše vektor orbitalnog ugaonog momenta \vec{l} , možemo objasniti **značenje kvantnih brojeva l i m** .

Vektorski model atoma

Vektorski model atoma je model kod koga se **prikaz atoma svodi na zamenu svih njegovih elemenata odgovarajućim vektorima**. Na primer, kruženje naelektrisanja i mase elektrona oko jezgra predstavlja se, umesto orbitama, vektorima orbitnog ugaonog i orbitnog magnetnog momenta. Mnoge pojave (npr. spin-orbitno uzajamno dejstvo) mnogo se lakše mogu opisati svođenjem na interakciju odgovarajućih vektora. Ovaj model ima prednost jer se u njemu koriste veličine koje mogu da se mere posredno ili neposredno. Naročito je koristan u atomskoj spektroskopiji.

Elementi vektorskog modela

1. Ugaoni momenti elektrona: orbitalni ugaoni moment \vec{l} i spinski ugaoni moment \vec{s}

Orbitalni ugaoni moment \vec{l}

Elektron u orbitali sa kvantnim brojem l ima orbitalni ugaoni momenat veličine (intenziteta) $\sqrt{l(l+1)} \hbar$. Dakle, kvantni broj l kvantira orbitni ugaoni momenat \vec{l} .

$$|\vec{l}| = \sqrt{l(l+1)} \hbar \quad (31)$$

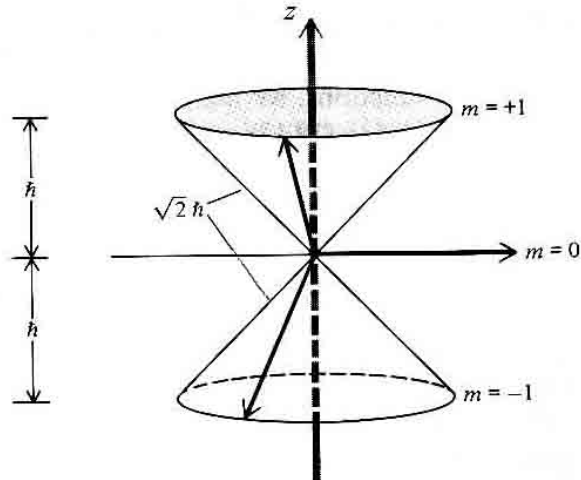
Elektron u orbitali sa kvantnim brojem m_l ima z-komponentu ugaonog orbitalnog momenta jednaku $m_l \hbar$, gde je

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l.$$

Pod z-komponentom ugaonog momenta podrazumevamo veličinu projekcije ovog momenta na proizvoljno izabranu z-osu, koju obeležavamo sa l_z

$$l_z = m_l \hbar \quad (32)$$

Na Slici 4. prikazane su dozvoljene prostorne orijentacije vektora orbitnog ugaonog momenta \vec{l} i njegove projekcije na z-osu, za slučaj kada je $l = 1$. Dakle, ako je kvantni broj $l = 1$, intenzitet vektora ugaonog orbitnog momenta $|\vec{l}|$ ima vrednost $\sqrt{2} \hbar$. Kvantni broj m_l ima vrednosti $-1, 0, +1$, tako da projekcije vektora \vec{l} na z-osu imaju vrednosti $-\hbar, 0$ i \hbar (dakle ukupno $(2l+1)$ mogućih vrednosti, tj. onoliko različitih vrednosti koliko ima i kvantni broj m_l). Znači, u ovom slučaju postoje tri prostorne orijentacije vektora \vec{l} , prikazane na Slici 4.



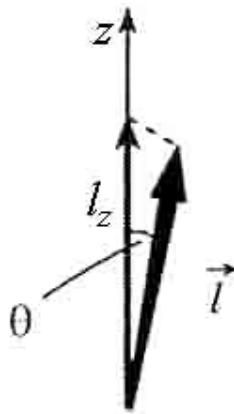
Slika 4. Dozvoljene prostorne orijentacije vektora \vec{l} elektrona za $l = 1$. Projekcije vektora \vec{l} definisane su magnetnim orbitalnim kvantnim brojem m_l (koji može za $l=1$ imati vrednosti -1, 0 i +1) i iznose $-\hbar$, 0 i \hbar . Intenzitet vektora \vec{l} je $\sqrt{2} \hbar$.

Ugao θ između vektora orbitalnog ugaonog momenta \vec{l} i njegove projekcije l_z (vidi Sliku 5.) može imati samo određene vrednosti, koje se izračunavaju iz relacije:

$$\cos\theta = \frac{l_z}{|\vec{l}|} = \frac{m_l \hbar}{\sqrt{l(l+1)\hbar}} = \frac{m_l}{\sqrt{l(l+1)}} \quad (33)$$

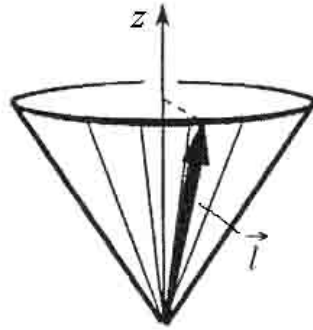
Vrednosti $\cos\theta$ (tj. odnosa vektora \vec{l} i njegove projekcije) jednoznačno su određene kvantnim brojevima l i m_l .

Samo određene orijentacije vektora \vec{l} su dozvoljene, i njih definišu kvantni brojevi l i m_l .

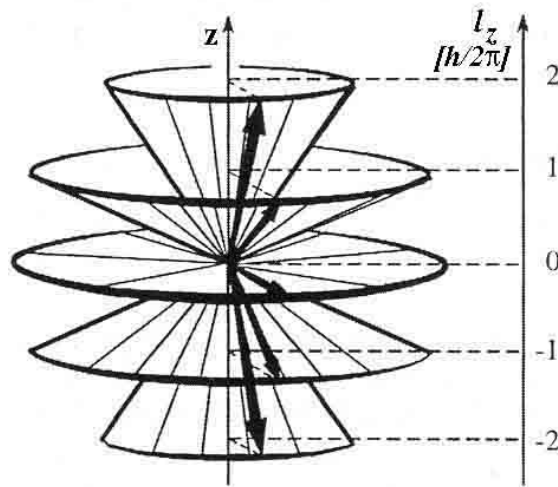


Slika 5. Orijehtacija vektora \vec{l} u odnosu na izabranu z-osu definisana uglom θ .

Vektor \vec{l} se u stvari nalazi na površini **konusa (kupe)** opisanog oko pravca proizvoljno odabrane z ose definisanog konusnim uglom θ (vidi Sliku 6.), odnosno kvantnim brojevima l i m_l .



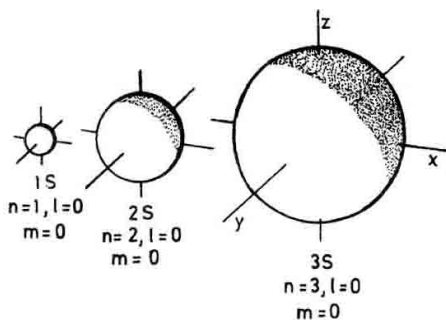
Slika 6. Prostorno kvantiranje vektora orbitalnog ugaonog momenta \vec{l} . Za svaku orijentaciju (svaki ugao θ) vektor \vec{l} nalazi se na površini kupe određene uglom θ . Ugao kupe zavisi od kvantnih brojeva l i m_l .



Slika 7. Za kvantni broj $l = 2$ postoji $2l + 1 = 5$ stanja sa različitim kvantnim brojem $m_l = 2, 1, 0, -1, -2$, za koje su vrednosti projekcija $L_z = 2\hbar, \hbar, 0, -\hbar, -2\hbar$. To su degenerisana stanja podjednake energije.

S orbitale

Sve orbitale koje imaju orbitalni ugaoni moment jednak nuli, odnosno $l = 0$, nazivamo **s orbitale**. Kod ovih orbitala je takođe i $m_l = 0$.



Slika 8. s-orbitale

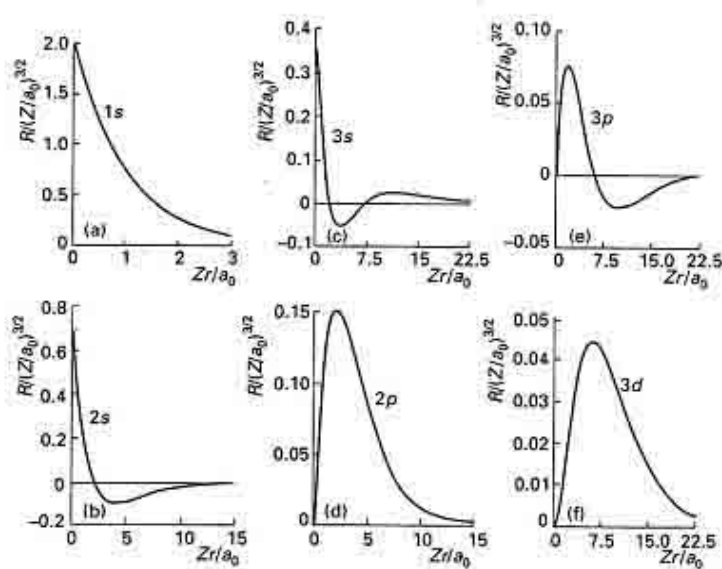
Ugaoni deo (po θ i ϕ) talasne funkcije 1s (kao i ostalih s talasnih funkcija 2s, 3s,...) tj. Ψ_{100} jednak je samo faktorima normiranja, tj.

$$\Phi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \quad \Theta_{1s} = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

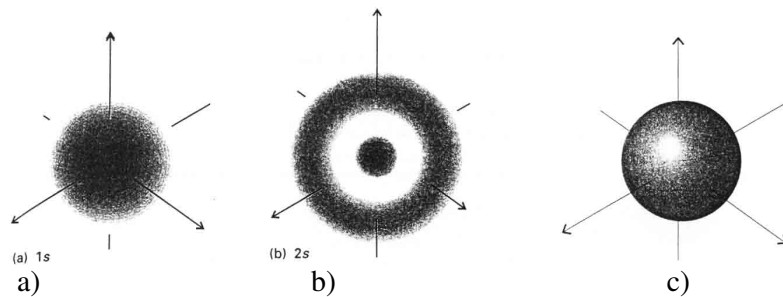
pa je 1s orbitala vodonika predstavljena izrazom:

$$\Psi_{100} = \Psi_{1s} = R_{1s} \Phi_{1s} \Theta_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-r/a_0} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

Sve s orbitale su **sferno simetrične**, tj. **ne pokazuju zavisnost od uglova θ i ϕ** (imaju istu vrednost u svim tačkama određenog radijusa). Talasna funkcija Ψ_{100} (osnovnog stanja, **1s**) eksponencijalno opada sa rastojanjem od jezgra (Slika 9), a ima maksimalnu vrednost od $\frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}$ za $r = 0$ (na jezgru).



Slika 9. Radijalne talasne funkcije prvih nekoliko stanja H atoma i njemu sličnih jona sa atomskim brojem Z. Zapaža se da s orbitale imaju konačnu vrednost različitu od nule na jezgru. Orbitale sa većim kvantnim brojem n su relativno udaljenije od jezgra.

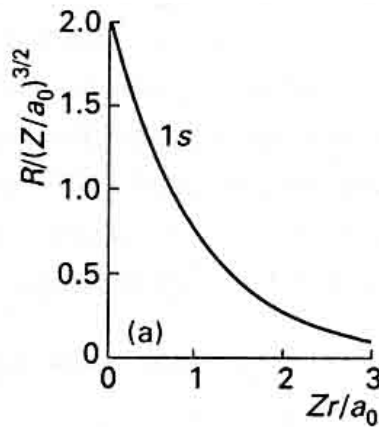


Slika 10. Prikaz a) 1s i b) 2s atomskih orbitala atoma vodonika i njemu sličnih jona u uslovima njihovih elektronskih gustina, odnosno **gustina verovatnoće $|\Psi|^2$** , koje su srazmerne zatamnjenu i c) **granična površina s-orbitale**, na kojoj je verovatnoća nalaženja elektrona 90 %.

Sve s orbitale su sferno simetrične, tj. ne pokazuju zavisnost od uglova θ i φ (imaju istu vrednost u svim tačkama određenog radijusa).

$$\Psi_{1s} = R_{1s} \Phi_{1s} \Theta_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\rho/2} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

Talasna funkcija Ψ_{100} (osnovnog stanja, 1s) eksponencijalno opada sa rastojanjem od jezgra (Slika 1), a ima maksimalnu vrednost od $\frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}$ za $r = 0$.



Slika 1. Radijalna talasna funkcija 1s članova vodonikovog izoelektronskog niza rednog broja Z.

Gustina verovatnoće $|\Psi|^2$ srazmerna je verovatnoći nalaženja elektrona na bilo kom rastojanju r od jezgra u određenom pravcu.

Možemo izračunati **gustinu verovatnoće** nalaženja 1s elektrona na jezgru (tj. na $r = 0$). Pokazaće se da je to neki neki broj i da je maksimalna gustina verovatnoće nalaženja 1s elektrona na jezgru. Međutim, 1s orbitala se prostire i na rastojanjima r daleko od jezgra, tj. postoji verovatnoća nalaženja elektrona i dalje od jezgra.

Primer

Naći izraz za gustinu verovatnoće nalaženja elektrona u osnovnom stanju atoma vodonika.

Rešenje

$$\Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

$$|\Psi_{1s}|^2 = \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-\frac{2r}{a_0}}$$

Dakle, dobija se funkcija koja opada eksponencijalno sa porastom r , sa maksimalnom vrednošću na jezgru. Za određeno r , $|\Psi_{1s}|^2$ je konstantno.

Primer

Izračunati gustinu verovatnoće nalaženja 1s elektrona vodonika na jezgru.

Rešenje

Najpre ćemo napisati izraz za talasnu funkciju 1s elektrona za rastojanje od jezgra $r = 0$, a zatim naći gustinu verovatnoće $|\Psi|^2$.

Za 1s elektron kvantni brojevi su

$$n = 1, l = 0, m_l = 0$$

Opšti oblik talasne funkcije $\Psi_{1s} = \Psi_{100}$ je

$$\Psi_{1s} = R_{1s} \Theta_{1s} \Phi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-r/a_0} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

a za $r = 0$ biće

$$\Psi_{100}(0, \theta, \Phi) = R_{1,0}(0) \Theta_{0,0}(\theta) \Phi_0(\Phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{0}{a_0}}$$

$$\Psi_{100}(0, \theta, \Phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}$$

Sada nalazimo gustinu verovatnoće za 1s elektron na $r = 0$, tj. na jezgru

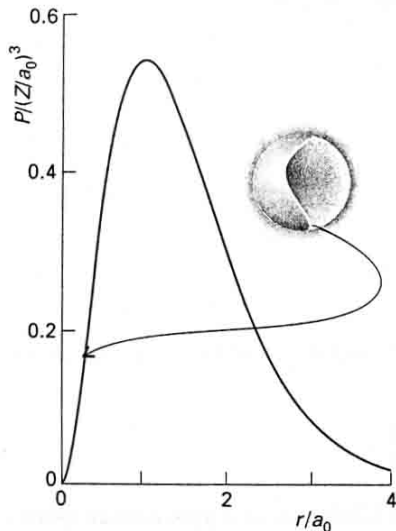
$$\Psi_{100}^2(0, \theta, \Phi) = \left[\frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\right]^2 = \frac{Z^3}{\pi a_0^3}$$

a za $Z = 1$ dobijamo $\Psi_{100}^2(0, \theta, \Phi) = 2,15 \times 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$

Slično, i kod drugih s orbitala, talasna funkcija Ψ i gustina verovatnoće nalaženja elektrona Ψ^2 imaju maksimum za $r = 0$, a pojavljuju se i drugi maksimumi funkcija Ψ^2 . Na primer, za 2s orbitalu, pored maksimuma za $r = 0$ javlja se još jedan maksimum na $r = 4a_0$.

Radijalna distribuciona funkcija

Razmotrimo kolika je verovatnoća nalaženja elektrona bilo gde u sfernoj ljusci debljine dr na rastojanju r od jezgra, nezavisno od pravca. Ovu verovatnoću daje takozvana radijalna distribuciona funkcija $P(r)$.



Slika 2. Radijalna distribuciona funkcija $P(r)$ daje verovatnoću nalaženja elektrona bilo gde u ljusci na rastojanju r od jezgra.

Za 1s elektron vodonikovog atoma, $P(r)$ ima maksimum na rastojanju $r = a_0 =$ Borov radijus.

Zapremina sferne ljuske je $dv = 4\pi r^2 dr$, pa je verovatnoća da se elektron nađe između unutrašnje i spoljne površine ljuske jednaka proizvodu gustine verovatnoće Ψ^2 na radijusu r i zapremine ljuske:

$$\Psi^2 4\pi r^2 dr$$

Ovaj izraz ima formu $P(r) dr$, gde je

$$P(r) = \Psi^2 4\pi r^2 = \text{radijalna distribuciona funkcija} \quad (1)$$

VAŽNO

Radijalna distribuciona funkcija $P(r)$ pomnožena sa dr daje verovatnoću nalaženja elektrona bilo gde u sfernoj ljusci debljine dr na rastojanju r od jezgra.

Izraz (1) važi samo za sferno simetrične orbitale. Za sve druge orbitale koristi se uopšteniji izraz

$$P(r) = r^2 R(r)^2 \quad (2)$$

Primer

Naći radijalnu distribucionu funkciju za 1s orbitalu vodonika i njemu sličnih jona i izračunati koliki je najverovatniji radijus (rastojanje od jezgra) na kome će se naći elektron, za ovu orbitalu u atomu vodonika, i jonima He^+ i Li^{2+} .

Rešenje

$$\Psi_{1s} = R_{1s} \Phi_{1s} \Theta_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

$$\text{Za vodonikov atom } P(r) = \Psi^2 4\pi r^2 = 4\pi r^2 \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-\frac{2r}{a_0}} = \frac{4r^2}{a_0^3} e^{-\frac{2r}{a_0}}$$

$$\text{a za vodoniku slične jone } P(r) = \frac{4Z^3}{a_0^3} r^2 e^{-\frac{2rZ}{a_0}}$$

VAŽNO

Iz poslednjeg izraza možemo zaključiti da je $P(0)=0$. Dakle, za razliku od talasnih funkcija s-elektrona i njihovih kvadrata (gustina verovatnoće) koje pokazuju najveću vrednost na jezgri, **radijalna distribuciona funkcija $P(r)$ ima vrednost nula na jezgri**. Maksimum funkcije $P(r)$ definiše rastojanje od jezgra na kome je najveća verovatnoća nalaženja elektrona. Ovo rastojanje zovemo **najverovatniji radijus**.

Najverovatniji radijus (označimo ga sa r^*) na kome će se naći elektron u orbitali određujemo tako što nalazimo **maksimum funkcije $P(r)$** , odnosno rešavamo $dP/dr = 0$

$$\frac{dP}{dr} = \frac{4Z^3}{a_0^3} \left(2r e^{-\frac{2rZ}{a_0}} - r^2 \frac{2Z}{a_0} e^{-\frac{2rZ}{a_0}} \right) = 0$$

$$r e^{-\frac{2rZ}{a_0}} - r^2 \frac{2Z}{a_0} e^{-\frac{2rZ}{a_0}} = 0$$

$$e^{-\frac{2rZ}{a_0}} \left(2r - r^2 \frac{2Z}{a_0} \right) = 0$$

$$\left(2r - r^2 \frac{2Z}{a_0} \right) = 0$$

$$2r = r^2 \frac{2Z}{a_0}$$

$$1 = r^* \frac{Z}{a_0}$$

$$r^* = \frac{a_0}{Z}$$

Za atom H dobijamo najverovatniji radijus $r^* = a_0 = 52,9 \text{ pm}$ (poluprečnik prve Borove orbite za $n=1$)

za He^+ jon $r^* = a_0/2 = 26,5 \text{ pm}$,

a za Li^{2+} jon $r^* = a_0/3 = 17,6 \text{ pm}$

Primećujemo, sa porastom naelektrisanja jezgra najverovatniji radijus nalaženja elektrona r^* opada.

P - orbitale

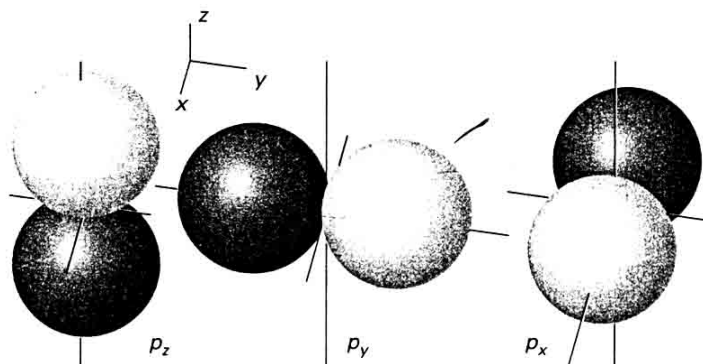
Kod p orbitala je orbitalni kvantni broj $l = 1$, odnosno elektron ima orbitalni ugaoni moment intenziteta $\sqrt{l(l+1)} \hbar = \sqrt{2} \hbar$.

Ovaj moment utiče na oblik talasne funkcije u blizini jezgra, tako da je **kod p orbitala (za razliku od s orbitala) vrednost talasne funkcije Ψ , kao i gustine verovatnoće nalaženja elektrona na jezgru $|\Psi|^2$ (u tačkama $r = 0$) nula.**

Tri p orbitale razlikuju se međusobno po vrednostima kvantnog broja m_l , jer za $l = 1$ postoje tri vrednosti za m_l : $-1, 0$ i $+1$.

p_z orbitala

To je orbitala sa $m_l = 0$, usmerena duž z-ose. Za p_z orbitalu projekcija orbitalnog ugaonog momenta na z-osu je nula, dok je funkcija gustine verovatnoće nalaženja elektrona $|p_z|^2$ najveća duž z-ose. Na slici 3 prikazane su granične površine p-orbitala (tj. površine na kojima je verovatnoća nalaženja elektrona oko 90 %).



Slika 3. Granične površine p orbitala. Tamne i svetle oblasti označavaju regione suprotnog znaka talasne funkcije.

Kao što se može videti sa slike 3, talasna funkcija p_z orbitale je nula svuda u xy ravni, gde je $z = 0$, i ova ravan se zove *čvorna ravan* orbitale; talasna funkcija menja znak idući sa jedne na drugu stranu ove ravni.

Talasna funkcija p_z orbitale ima opšti oblik

$$p_z = p_o = r \cos\theta f(r)$$

gde je $f(r)$ funkcija samo od r . Kako je u sfernim koordinatama

$z = r \cos\theta$, ova talasna funkcija se može pisati i kao

$$p_z = z f(r)$$

Funkcija gustine verovatnoće $|p_z|^2$ će biti srazmerna $\cos^2\theta$, te će imati **maksimum za $\theta = 0$ i $\theta = \pi$** , odnosno duž z-ose.

Na primer, talasna funkcija $2p_z$ orbitale je

$$\Psi_{210} = 2p_z = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{5}{2}} r \cos\theta e^{-Zr/2a_0} = r \cos\theta f(r)$$

To je realna funkcija.

p_x i p_y orbitale

p_x orbitala je usmerena duž x-ose, a p_y duž y-ose.

Talasne funkcije za $m_l = \pm 1$ su oblika

$$p_{\pm 1} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} r \sin\theta e^{\pm i\varphi} f(r)$$

p_{+1} i p_{-1} su kompleksne funkcije, koje imaju projekciju ugaonog orbitalnog momenta na z osu. Član $e^{+i\varphi}$ koji potiče iz $\Phi_m(\varphi)$ funkcije odgovara rotaciji čestice u smeru kazaljke na satu, a član $e^{-i\varphi}$ rotaciji u obrnutom smeru (kada se posmatra iz iste tačke).

Kvantno-mehanička teorema o talasnim funkcijama degenerisanog nivoa

Ako su Ψ_1 i Ψ_2 rešenja Šredingerove jednačine za istu vrednost energije E, tj. pripadaju istom degenerisanom energijskom nivou, tada je i njihova linearna kombinacija $\Psi = c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2$ takođe rešenje Šredingerove jednačine (svojevrsna funkcija hamiltonijana H) koje odgovara istoj energiji E.

$$\begin{aligned} H \Psi_1 &= E \Psi_1 & H \Psi_2 &= E \Psi_2 \\ H(c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2) &= c_1 H \Psi_1 + c_2 H \Psi_2 = c_1 E \Psi_1 + c_2 E \Psi_2 = \\ &= E(c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2) = E\Psi \end{aligned}$$

Ova teorema primenjuje se na talasne funkcije p_{+1} i p_{-1} (koje su degenerisane i kompleksne) kako bi se dobile linearne kombinacije ovih funkcija koje su realne talasne funkcije, a koje su pogodnije za vizuelno predstavljanje.

Definišu se linearne kombinacije:

$$p_x = -\frac{1}{\sqrt{2}} (p_{+1} - p_{-1}) \quad \text{i} \quad p_y = \frac{i}{\sqrt{2}} (p_{+1} + p_{-1})$$

koje, pomoću Ojlerovog obrasca $\cos\varphi + i \sin\varphi = e^{i\varphi}$ postaju realne

$$p_x = r \sin\theta \cos\varphi f(r) = x f(r)$$

$$p_y = r \sin\theta \sin\varphi f(r) = y f(r)$$

Orbitale p_x i p_y imaju iste vrednosti kvantnih brojeva n i l kao i funkcije p_{+1} i p_{-1} . Linearne kombinacije funkcija p_x i p_y imaju ukupnu (neto) projekciju ugaonog momenta na z osu jednaku nuli. Linearne kombinacije funkcija p_x i p_y nemaju određenu vrednosti kvantnog broja m_l .

Oblici p_x , p_y i p_z orbitala su isti.

d – orbitale

Kod d orbitala orbitalni ugaoni kvantni broj ima vrednost $l=2$.

Kada je $n=3$, l može biti 0, 1 i 2, a magnetni orbitalni kvantni broj m_l može imati vrednosti +2, +1, 0, -1, -2 za $l=2$

Tako, u ljusci $n=3$ ima pet d orbitala koje imaju vrednosti $m_l = +2, +1, 0, -1, -2$ i $l=2$.

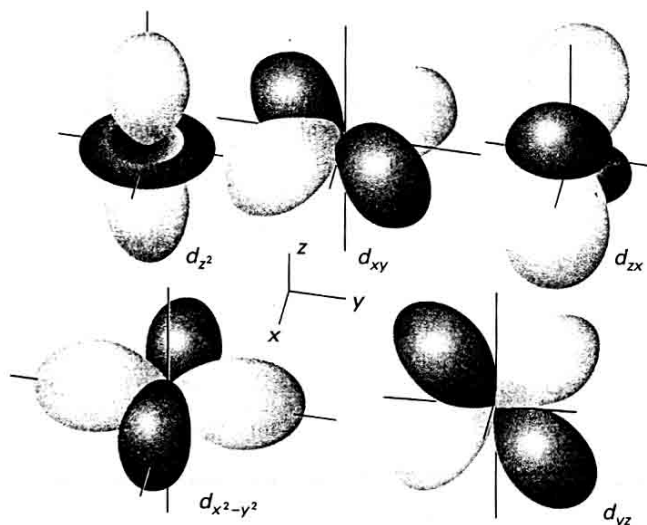
Kao i kod p orbitala, d orbitale sa suprotnim vrednostima m_l mogu da se kombinuju u linearne kombinacije koje su realne.

Granične površine d orbitala prikazane su na Slici 4.

Realne kombinacije d orbitala imaju sledeće forme:

$$d_{xy} = xy f(r) \quad d_{yz} = yz f(r) \quad d_{zx} = xz f(r)$$

$$d_{x^2-y^2} = \frac{1}{2} (x^2 - y^2) f(r) \quad d_{z^2} = \frac{1}{2\sqrt{3}} (3z^2 - r^2) f(r)$$



Slika 4. Granične površine d orbitala.

Spektroskopski prelazi i izborna (selekciona) pravila

Prihvatljiva rešenja radijalne Šredingerove jednačine mogu se dobiti samo za cele vrednosti kvantnog broja n i vrednosti energije date izrazom

$$E = - \frac{\mu Z^2 e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2 n^2} \quad \text{gde je } n = 1, 2, 3, \dots$$

To su dozvoljene energije (energije stanja) vodonikovog atoma i njemu sličnih jona i određene su (kvantirane) glavnim kvantnim brojem n .

Kada elektron menja stanje prelazeći iz jedne orbitale sa kvantnim brojevima n_1 , l_1 i m_{l1} u drugu orbitalu niže energije, sa kvantnim brojevima n_2 , l_2 i m_{l2} , radi se o *kvantnom prelazu*. Tada elektron

trpi promenu energije ΔE i oslobađa se viška energije u vidu fotona elektromagnetnog zračenja frekvencije ν , koja je data Borovim uslovom frekvencije.

Elektron ne može prelaziti sa neke početne orbitale u bilo koju krajnju orbitalu, tj. nisu svi kvantni (spektroskopski) prelazi dozvoljeni. Pravila koja određuju koji su prelazi dopušteni a koji nisu (oni su zabranjeni) zovemo selekciona pravila (ili izborna pravila).

Izborna pravila za vodonik i njemu slične jone i spektralne serije vodonika

$$\begin{aligned} \Delta n & - \text{ bilo koji ceo broj} \\ \Delta l & = \pm 1 \\ \Delta m_l & = 0, \pm 1 \end{aligned}$$

Kvantni prelaz između stacionarnih stanja n i m (prelaz $n \rightarrow m$) je dozvoljen kada je dipolni momenat prelaza \vec{p}_{mn} različit od nule, a zabranjen kada je on jednak nuli, gde je sa m označeno krajnje, a sa n početno stanje.

Dipolni moment prelaza \vec{p}_{mn} je vektor (koji ima svoje komponente u pravcu koordinatnih osa x , y i z) koji se definiše kao sledeći integral

$$\vec{p}_{mn} = \int \Psi_m^* \hat{p} \Psi_n dv$$

gde je \hat{p} je operator električnog dipolnog momenta.

Za *jednoelektronski atom* ovaj operator znači množenje sa $-e \vec{r}$
 $\hat{p} = -e \vec{r}$, sa komponentama $p_x = -e x$ $p_y = -e y$ $p_z = -e z$

Primer

Elektron u atomu vodonika prelazi sa 4s orbitale u neku drugu, krajnju orbitalu, pri kvantnom prelazu. Za koje krajnje orbitale su kvantni prelazi dozvoljeni?

Odgovor

4s orbitala: $n=4, l=0$

*Da bi bio ispunjen uslov $\Delta l = \pm 1$ krajnja orbitala pri prelazu mora biti p orbitala, bilo kog kvantnog broja n , dakle **samo** neka **np** orbitala.*

Dozvoljeni prelazi za atom vodonika prikazani su na Slici 5. To je tzv. Grotrian-ov dijagram.

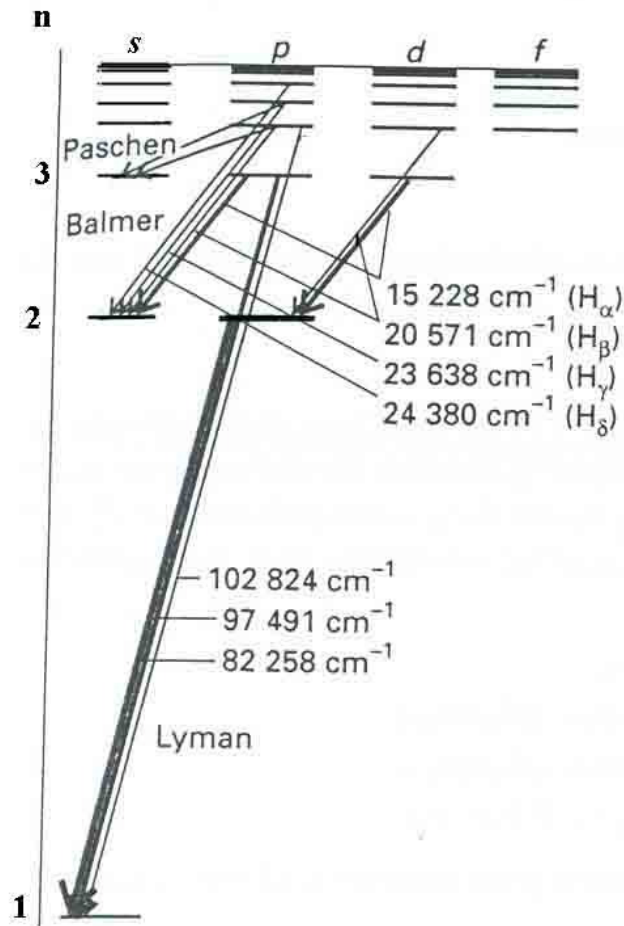
Nastanak serija omogućen je selekcionim pravilom da Δn može biti bilo koji ceo broj.

Prelaz $2p \rightarrow 1s$ na primer objašnjava pojavu prve linije Lajmanove serije, prelaz $3p \rightarrow 2s$ prve linije Balmerove serije itd.

Možemo zaključiti sa Slike 5, pošto su energijski nivoi $2s$ i $2p$ degenerisani, a takođe su degenerisani i nivoi $3s$, $3p$ i $3d$, da će se prelazi $3s \rightarrow 2p$, $3p \rightarrow 2s$ i $3d \rightarrow 2p$ registrovati u spektru kao jedna linija- to je prva linija Balmerove serije (H_α) (sa $n=3$ na $n=2$).

Dakle, zbog degeneracije nivoa, ukupan broj linija u seriji atoma vodonika, prema kvantnoj teoriji, ostaje isti kao u Borovoj teoriji. Kako su energije stanja između kojih se vrše prelazi, iste kao u Borovoj teoriji, to su i položaji linija serije takođe isti kada se računaju po jednoj i drugoj teoriji.

Međutim, nova teorija je omogućila objašnjenje fine strukture spektralnih linija i izračunavanje intenziteta linija.



Slika 5. Grotrianov dijagram: dozvoljeni prelazi između nivoa atoma vodonika

Vektorski model atoma-nastavak

2. Ugaoni momenti elektrona: orbitalni ugaoni moment \vec{l} i spinski ugaoni moment \vec{S}

Spinski ugaoni moment \vec{S} elektrona

Da bi se potpuno definisalo stanje elektrona u atomu vodonika, potrebno je odrediti ne samo orbitale koje on zauzima (odnosno kvantne brojeve n , l i m_l) već i njegov **ugaoni spinski moment \vec{S} elektrona ili spin**.

Spin je unutrašnji ugaoni moment koji poseduju elementarne čestice. Ponekad je pogodno misliti o ovom unutrašnjem ugaonom momentu kao da postoji usled okretanja čestice oko sopstvene ose, ali

ova slika ne predstavlja realnost. Spin nije klasičan efekat. Prema Dirakovoj relativističkoj kvantnoj mehanici spinski ugaoni momentat je unutrašnja, osnovna osobina elektrona kao što je njegova masa i naelektrisanje.

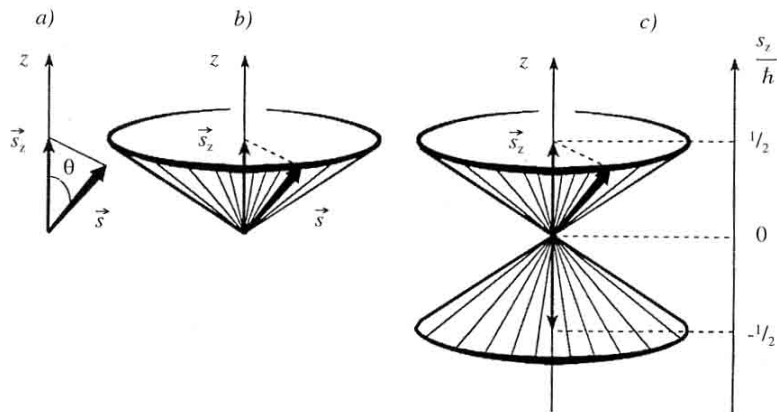
Spinski ugaoni momentat opisuje se pomoću dva kvantna broja: **kvantnim brojem spina s** , i **magnetnim spinskim kvantnim brojem m_s** koji kvantira spin, tj. određuje vrednost projekcije spinskog ugaonog momenta na z osu.

Intenzitet spinskog ugaonog momenta određuje se izrazom:

$$|\vec{s}| = \sqrt{s(s+1)} \hbar$$

s je kvantni broj spina koji za elektron ima samo jednu vrednost $\frac{1}{2}$. To znači da i veličina

(intenzitet vektora) ugaonog spinskog momenta elektrona ima konstantnu vrednost $|\vec{s}| = \sqrt{\frac{3}{4}} \hbar$.



Slika 6. Spinski ugaoni momentat elektrona, \vec{s} i njegove orijentacije u odnosu na z osu.

Projekcija spina s_z duž odabranog pravca (z) može imati vrednosti

$$s_z = m_s \hbar$$

gde je m_s magnetni kvantni broj spina čije su vrednosti $m_s = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$.

dakle, moguće su samo dve orijentacije vektora \vec{S} elektrona duž odabrane z ose, odnosno dve vrednosti projekcije: $s_z = \frac{1}{2} \hbar$ i $s_z = -\frac{1}{2} \hbar$ (Slika 6 c).

Orijentacija koja odgovara $m_s = +\frac{1}{2}$ često se obeležava sa α ili \uparrow , a orijentacija koja odgovara $m_s = -\frac{1}{2}$ obeležava se sa β ili \downarrow .

Spin-orbitna interakcija

Naelektrisanja u kretanju stvaraju magnetna polja. Elektron ima **magnetni spinski momenat**, μ_s , koji proizilazi iz njegovog spina i **magnetni orbitalni momenat**, μ_l , koji potiče od njegovog orbitalnog ugaonog momenta. Oba vektora magnetnog spinskog i magnetnog orbitalnog momenta antiparalelna su odgovarajućim ugaonim momentima.

Spinski i orbitalni magnetni momenat međusobno interaguju i ta interakcija, poznata kao **spin-orbitna interakcija** (ili sprezanje), prenosi se na ugaone momente prouzrokujući njihovo sprezanje (vektorsko) u **ukupni ugaoni momenat elektrona**, \vec{j}

$$\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$$

Ukupni ugaoni momenat elektrona, \vec{j} opisan je kvantnim brojevima j i m_j . Moguće vredosti ukupnog ugaonog momenta date su izrazom:

$$|\vec{j}| = \sqrt{j(j+1)} \hbar$$

gde je j = kvantni broj ukupnog ugaonog momenta elektrona, i ima vrednosti

$$j = l \pm s = l \pm \frac{1}{2} \quad \text{za } l > 0 \quad \text{i}$$

$$j = \frac{1}{2} \quad \text{za } l = 0$$

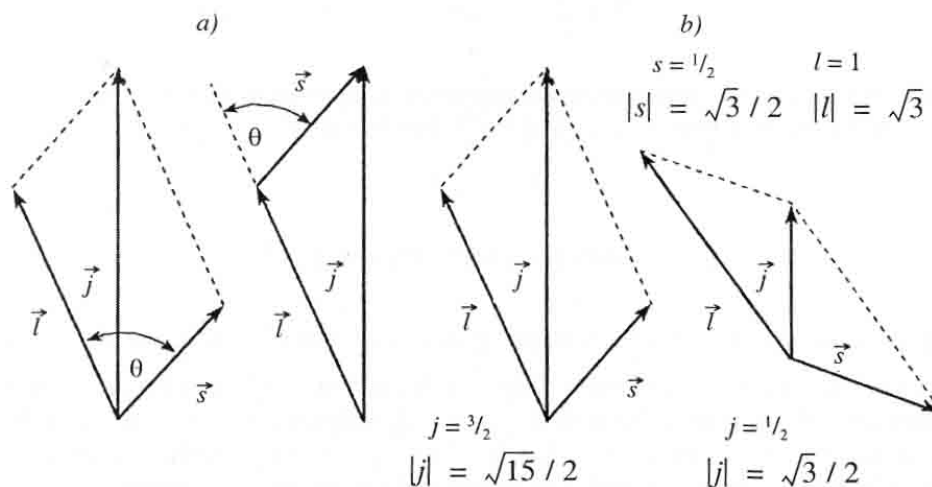
Duž proizvoljno izabrane (z) ose vektor \vec{j} ima projekciju j_z datu izrazom

$$j_z = m_j \hbar$$

$$m_j = j, j-1, \dots, -j$$

m_j je magnetni kvantni broj ukupnog ugaonog momenta elektrona.

Za dati kvantni broj j postoji $(2j + 1)$ vrednosti kvantnog broja m_j .



Slika 7. Ukupni ugaoni momenat \vec{j} vektorski je zbir orbitalnog \vec{l} i spinskog \vec{s} momenta impulsa (ugaonog momenta): a) vektori \vec{l} i \vec{s} sabiraju se po pravilu trougla ili po pravilu paralelograma, obrazujući kao razultantu ukupni ugaoni momenat \vec{j} ; b) slaganjem orbitalnog i spinskog momenta impulsa, za $l = 1$ i $s = 1/2$ dobijaju se dva vektora ukupnog ugaonog momenta sa $j = 3/2$ i $j = 1/2$.

Struktura i spektri atoma sa više elektrona

Šredingerova jednačina za višeelektronske atome veoma je komplikovana zbog toga što svi elektroni međusobno interaguju, pa se u jednačini pojavljuju članovi koji potiču od elektron-elektron interakcije.

Potencijalna energija elektrona postaje

$$V = - \sum_i \frac{Ze^2}{4\pi \epsilon_o r_i} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi \epsilon_o r_{ij}} \quad (1)$$

Prva (leva) suma je **ukupna privlačna interakcija** između elektrona (koji je na rastojanju r_i od jezgra) i jezgra, a druga suma (desni član) predstavlja **ukupnu odbojnu interakciju** između svaka dva elektrona koji su na međusobnom rastojanju r_{ij} , gde je $i \neq j$.

Analitičko rešenje Šredingerove jednačine sa ovako komplikovanim članom potencijalne energije se ne može odrediti, tj. ne mogu se dati analitički izrazi za orbitale i energije. U ovim slučajevima u kvantnoj mehanici koriste se približne metode rešavanja.

Na primer, za helijumov atom (koji ima dva elektrona) Šredingerova jednačina ima oblik

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} (\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{Ze^2}{4\pi \epsilon_o} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) + \frac{e^2}{4\pi \epsilon_o r_{12}} \right] \Psi(r_1, r_2) = E \Psi(r_1, r_2)$$

gde su r_1 i r_2 rastojanja pojedinih elektrona od jezgra, a r_{12} međusobno rastojanje elektrona.

Orbitalna aproksimacija

Neka je talasna funkcija višeelektronskog atoma, koja zavisi od koordinata svih elektrona $\Psi(r_1, r_2, \dots)$ gde su r_1, r_2, \dots vektori rastojanja jezgra od odgovarajućeg elektrona. Prema orbitalnoj aproksimaciji smatra se da svaki elektron okupira svoju posebnu orbitalu $\Psi(r_1), \Psi(r_2)$ tako da je talasna funkcija atoma data proizvodom:

$$\Psi(r_1, r_2, \dots) = \Psi(r_1) \Psi(r_2) \dots$$

Po ovoj aproksimaciji pojedine orbitale liče na orbitale atoma vodonika i njemu sličnih jona, ali su naelektrisanja jezgra modifikovana prisusvom svih drugih elektrona u atomu. Ovaj model je samo približan, ali je koristan kod diskusije hemijskih svojstava atoma. Ova aproksimacija bila bi egzaktna ako ne bi bilo interakcije između elektrona.

Orbitalna aproksimacija dopušta da izrazimo elektronsku strukturu atoma preko pisanja **redosleda zauzetih orbitala**, tzv. **elektronske konfiguracije**.

Razmatramo elektronske konfiguracije **osnovnih stanja** elemenata i **osnovne principe izgradnje Periodnog sistema**.

Elektronska konfiguracija osnovnog stanja vodonikovog atoma $1s^1$, dakle jedan elektron je u 1s orbitali ($n=1, l=0, m_l=0$)

Kod helijumovog atoma, sa $Z=2$, dodaje se još jedan elektron u 1s orbitalu, pa je elektronska konfiguracija za **He** $1s^2$.

Paulijev princip isključenja

Kod narednog elementa Li, $Z=3$, dva elektrona popunjavaju 1s orbitalu, a treći elektron ne može im se pridružiti u ovoj orbitali, na osnovu Paulijevog principa isključenja (Wolfgang Pauli 1924) koji kaže da

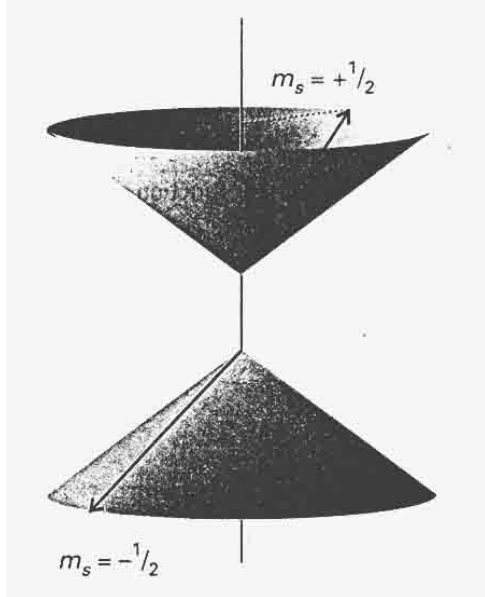
Ne mogu više od dva elektrona zauzeti jednu istu orbitalu, a kada dva elektrona zauzimaju jednu orbitalu njihovi spinovi moraju biti sparni.

Ovaj princip je ključan u objašnjavanju strukture kompleksnih atoma (višeelektronskih). To je jedan od osnovnih principa izgradnje Periodnog sistema. Ovim principom određen je najveći broj elektrona po orbitalama, dat u tabeli ispod.

Tabela 1. Broj elektrona po orbitalama

s	p	d	f
2	6	10	14

Elektrone sa sparnim spinovima (tj. antiparalelnim spinovima) označavamo sa $\uparrow\downarrow$, oni imaju ukupan (neto) spinski ugaoni moment jednak nuli. Kod jednog od njih je $m_s = +\frac{1}{2}$, a kod drugog $m_s = -\frac{1}{2}$, a vektori \vec{S} su orjentisani na odgovarajućim konusima kao na Slici 1. tako da je rezultujući spin jednak nuli (spin jednog elektrona poništen je spinom drugog).



Slika 1. Elektroni sa sparnim spinovima imaju rezultujući (ukupan) spinski ugaoni moment \vec{S} jednak nuli, tj, $\vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2 = 0$, gde su \vec{s}_1 i \vec{s}_2 vektori spinskih ugaonih momenata pojedinih elektrona. Kvantni brojevi su $S = 0$ i $M_s = 0$

Vratimo se litijumu ($Z=3$). Treći elektron ulazi u narednu dostupnu orbitalu, a to je 2s orbitala. 1s orbitala je kod litijuma potpuno popunjena, odnosno K ljuska je kompletna- kažemo da dva elektrona u 1s orbitali formiraju **zatvorenu ljusku**.

Konfiguracija Li je $1s^2 2s^1$. Pošto je slična zatvorena ljuska karakteristična za atom helijuma, može se konfiguracija Li pisati kao $[\text{He}]2s^1$.

Treći po redu elektron nije pripao na primer 2p orbitali, jer orbitala 2s ima nižu energiju od 2p orbitale.

Generalni redosled energija podljusaka u višeelektronskim atomima je sledeći

$$s < p < d < f$$

Elektroni u poslednjoj ljusci zovu se valentni elektroni. Oni su najodgovorniji za formiranje hemijskih veza atoma. Kod litijuma treći elektron u 2s orbitali je valentan elektron.

Redosled popunjavanja orbitala je

$$1s \ 2s \ 2p \ 3s \ 3p \ \mathbf{4s} \ \mathbf{3d} \ 4p \ 5s \ 4d \ 5p \ 6s \dots$$

Popunjavanje se dešava tako da se dobija uvek elektronska konfiguracija najniže energije, čime i atom ima najmanju energiju.

Niža vrednost glavnog kvantnog broja ne znači obavezno i nižu vrednost energije. Tako, orbitala 4s ima nižu vrednost energije od 3d.

Kod 4s zbir ($n + l$) je manji ($4 + 0 = 4$) nego kod 3d ($3 + 2 = 5$), orbitala 4s se popunjava pre 3d orbitale. Slično je i kod 5s i 4d orbitala...

Razmotrimo sada ugljenik ($Z = 6$). Najpre se popunjavaju $1s^2$ i $2s^2$ orbitale a zatim još dva elektrona treba da popune 2p orbitalu. Da li će biti redosled popunjavanja

$$1s^2 2s^2 2p_x^2 \text{ na primer ili možda } 1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 ?$$

Ovo pitanje rešava Hundovo pravilo, još jedan princip izgradnje Periodnog sistema.

Hundovo pravilo odnosi se na popunjavanje degenerisanih orbitala (po kvantnom broju m) i glasi:

Atom u svom osnovnom stanju zauzima (bira) konfiguraciju sa najvećim brojem nesparenih elektrona.

Prema ovom pravilu, elektronska konfiguracija C atoma je: $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$.

U ovom slučaju energija je niža nego kada bi spinovi bili spareni u konfiguraciji $1s^2 2s^2 2p_x^2$ (nespareni elektroni u dvema različitim degenerisanim orbitalama se manje međusobno odbijaju).

Spektri višeelektronskih atoma

Spektri atoma alkalnih metala

Alkalni metali imaju jedan valentni elektron-**optički elektron**, koji svojim prelazima određuje optički spektar atoma.

Jedan od modela za izračunavanje energijskih nivoa alkalnih metala je sledeći: valentni elektron se kreće u polju jezgra i u usrednjenom efektivnom polju sferne simetrije ostalih elektrona (kojih ima $Z-1$), a koje opada sa porastom rastojanja od jezgra. Ukupna potencijalna energija je data izrazom

$$V(r) = -\frac{1}{4\pi \epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} + V_{\text{dod}}(r) \quad (2)$$

Prvi član sleva je dejstvo jezgra naelektrisanja Z na valentni elektron, a drugi je dejstvo naelektrisanja $\sigma(r)$ svih elektrona u sferi radijusa r , koji zaklanjaju jezgro i na taj način smanjuju njegovu privlačnu silu na posmatrani valentni elektron (zato dodatni član ima znak +).

Prethodni izraz se može napisati i kao

$$V(r) = V_{ef} = - \frac{Z_{ef} e^2}{4\pi \epsilon_0 r} \quad (3)$$

Razlika u spektrima alkalnih metala u odnosu na spektre jednoelektronskih atoma potiče od toga što valentni elektroni, usled prisustva drugih okolnih elektrona “osećaju” efektivno naelektrisanje jezgra Z_{ef} koje je manje od Z .

Z_{ef} je tzv. efektivno naelektrisanje jezgra ili zaklonjeno naelektrisanje jezgra. Razlika između Z i Z_{ef} zove se konstanta zaklanjanja σ :

$$Z_{ef} = Z - \sigma \quad (4)$$

Konstanta zaklanjanja se razlikuje za s i p elektrone jer oni imaju različite radijalne raspodele. **S-elektroni** ulaze dublje u unutrašnje ljuske nego p elektroni i stoga osećaju **manje zaklanjanje** nego p elektroni iz iste ljuske. (Zato su s elektroni i čvršće vezani od p elektrona iz iste ljuske).

Konstanta zaklanjanja je funkcija kvantnih brojeva n i l , tako da su i energije kvantirane sa oba kvantna broja, n i l . Dakle, međuelektronsko odbijanje dovodi do **ukidanja degeneracije po kvantnom broju l** . Svaki n -nivo alkalnog metala cepa se na onoliko nl podnivoa koliko ima različitih vrednosti l za dato n . Stoga su i spektri alkalnih metala složeniji od spektara vodonika i njemu sličnih jona.

Promena konstante zaklanjanja sa porastom l , pri istom n je

$$\sigma_{ns} < \sigma_{np} < \sigma_{nd} < \sigma_{nf} \quad (5)$$

što znači da se efektivno naelektrisanje smanjuje sa porastom σ po istom trendu.

Posledica pomenutih efekata je da energijski nivoi kod višeelektronskih atoma generalno ne variraju sa $1/n^2$. Energija stacionarnog stanja kod alkalnih metala data je izrazom

$$E_{nl} = - \frac{\mu e^4 Z_{ef}^2}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2} = - \frac{RhcZ_{ef}^2}{n^2} \quad (6)$$

Fina struktura energijskih nivoa i spektralnih linija

Kao posledica spin-orbitne interakcije (sprezanja) javlja se fina struktura energijskih nivoa alkalnih metala a time i spektralnih linija. Pošto se ugaoni momenti unutrašnjih elektrona međusobno kompenzuju, cepanje energijskih nivoa atoma određeno je u potpunosti spin-orbitnom interakcijom momenata valentnog elektrona.

Kvantno mehanička izračunavanja daju sledeći izraz za energije nivoa sa kvantnim brojevima j , l i s , tj. za energiju spin- orbitne interakcije:

$$E_{j,l,s} = \frac{1}{2} hcA [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)] \quad (7)$$

gde je A konstanta spin-orbitnog sprežanja. Energija spin-orbitne interakcije je dodatni član energiji datoj izrazom (6). Pošto za dati kvantni broj l vrednost j može biti $l + 1/2$ ili $l - 1/2$, to se svaki nl nivo alkalnog metala cepa na dve bliske komponente, tzv. **dublete**, osim za slučaj kada je $l = 0$. Veličina cepanja nivoa usled spin-orbitalne interakcije, ΔE , određuje se iz razlike energija komponenta dubleta za $j = l + 1/2$ i $j = l - 1/2$ (izraz (7)).

Energija interakcije za $j = l + 1/2$ je pozitivna, a za $j = l - 1/2$ negativna, tako da se dubletna komponenta sa većom vrednošću j nalazi iznad, a komponenta sa manjom vrednošću j ispod položaja koji nivo ima bez spin-orbitne interakcije (videti sliku 2.)

Primer 1.

Izračunati veličinu cepanja ΔE prvog pobuđenog nivoa atoma litijuma usled spin-orbitne interakcije.

Resenje

U atomu litijuma osnovno stanje ima elektronsku konfiguraciju $1s^2 2s^1$. Valentni, nesporeni elektron $2s$ u osnovnom stanju ima $l = 0$ i $s = 1/2$, pa je $j = 1/2$, energija spin orbitnog sprežanja (prema jednačini (7)) je nula, tj. nema cepanja nivoa $2s^1$ spin-orbitnom interakcijom.

Za prvo pobuđeno stanje, elektron je ekscitovan u stanje $2p$, u kome je $l = 1$, $s = 1/2$, a kvantni broj j ima vrednosti $l \pm s$, odnosno:

$$j = l + 1/2 = 3/2$$

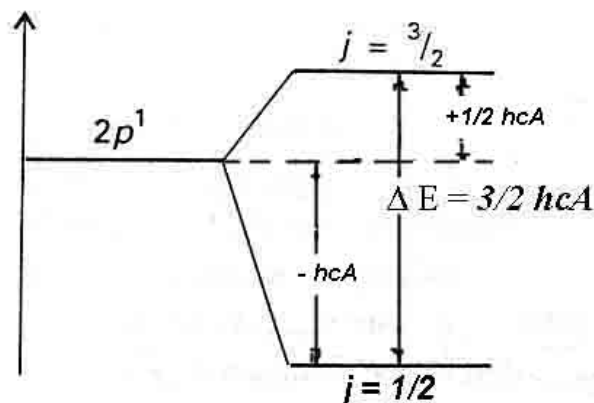
$j = l - 1/2 = 1/2$, tako da su energije nivoa, prema jednačini (7) jednake:

$$E_{3/2} = 1/2 hcA \quad i$$

$$E_{1/2} = -hcA$$

Stoga je veličina cepanja energijskog nivoa $2p$ jednaka:

$$\Delta E = E_{3/2} - E_{1/2} = 3/2 hcA$$

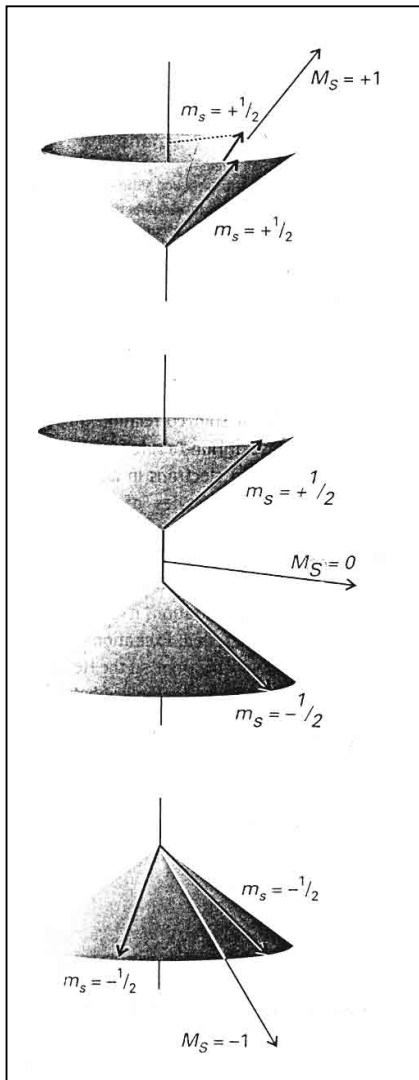


Slika 2. Cepanje energijskog nivoa $2p$ usled spin-orbitne interakcije.

Singletna i tripletna stanja

Posmatrajmo energijske nivoe atoma He koji ima 2 elektrona. Osnovno stanje je sa elektronskom konfiguracijom $1s^2$, dok je prvo pobuđeno stanje ono u kome je jedan od elektrona prešao u 2s orbitalu, odnosno $1s^1 2s^1$ konfiguracija. U **pobuđenom stanju $1s^1 2s^1$ dva elektrona mogu biti sparenih (antiparalelnih) ili nesparenih (paralelnih) spinova**, jer ne pripadaju istoj orbitali. Oba stanja su moguća i oba mogu doprinositi spektru.

Ako su spinovi **spareni** takvo stanje je **singletno**. Tada je ukupan spinski moment \vec{S} jednak nuli. Ukupni spinski moment atoma dat je vektorskim zbirom $\vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2$, gde su \vec{s}_1 i \vec{s}_2 vektori spinskih ugaonih momenata pojedinih elektrona, (videti Sliku 1). Ako su spinovi **nespareni** stanje se zove **tripletno**, i u tom slučaju ukupni spinski moment \vec{S} nije nula. Ima tri načina da se ostvari ukupan spin različit od nule, vidi Sliku 3. (ali samo jedan način da se ostvari spin nula). **Stanje $1s^1 2s^1$ sa nesparenim spinovima je niže energije** od stanja sa sparenim spinovima, tj. **tripletno stanje** generalno je **niže** energije od **singletnog** stanja, za stanja iz iste konfiguracije.



Slika 3. Kada elektroni imaju paralelne spinove, ukupan spinski ugaoni moment \vec{S} nije nula. Postoje tri načina da se ostvari ova rezultanta. Intenzitet vektora \vec{S} isti je kod sva tri slučaja, ali su pravci ovog vektora drugačiji. Kvantni broj S je kod sva tri slučaja jednak 1, a M_s ima jednu od vrednosti -1, 0 ili +1.

Spektri atoma sa više valentnih elektrona

Za određivanje tipova i broja stanja koja proizilaze iz date elektronske konfiguracije atoma sa više valentnih elektrona koristi se takođe vektorski model atoma i kvantni zakoni vektorskog slaganja momenata.

Kako se sprežu svi spinski i svi orbitalni ugaoni momenti svih elektrona u atomu, kada atom ima više elektrona izvan zatvorene ljuske?

Postoje dva osnovna tipa (šema) sprežanja: **Rasel-Sandersovo**, koje je pogodna aproksimacija za opisivanje stanja većine atoma osim onih najtežih i **jj-sprezanje**, koje se koristi kod najtežih elemenata.

Rasel-Sandersov tip sprezanja

Kod ovog tipa sprezanja orbitalni momenti pojedinačnih elektrona ($\vec{l}_1, \vec{l}_2, \dots$) slažu se u orbitalni ugaoni moment atoma \vec{L} . Ukupni orbitalni ugaoni moment \vec{L} atoma je:

$$\vec{L} = \vec{l}_1 + \vec{l}_2 + \dots + \vec{l}_n = \sum \vec{l}_i, \text{ za } n \text{ elektrona.} \quad (8)$$

Kvantni broj L definiše intenzitet vektora \vec{L} , a njegove orijentacije određuje kvantni broj M_L , koji može imati vrednosti $L, L-1, \dots, -L$.

$$|\vec{L}| = \sqrt{L(L+1)} \hbar \quad (9)$$

Kvantni broj L zavisi od vrednosti pojedinačnih kvantnih brojeva elektrona l_1, l_2, \dots, l_n . Za slučaj dva elektrona L ima vrednosti:

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2| \quad (10)$$

Ako ima više od dva elektrona, na primer tri, najpre se nađu vrednosti L za ta dva elektrona (izraz 10), neka su to vrednosti L' , a zatim se kombinuje l_3 trećeg elektrona sa vrednostima L' i nalaze konačne vrednosti za L atoma.

Spinski ugaoni momenti pojedinačnih elektrona $\vec{s}_1, \vec{s}_2, \dots$ slažu se u spinski ugaoni moment atoma \vec{S} :

$$\vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2 + \dots + \vec{s}_i = \sum \vec{s}_i \quad (11)$$

Vrednost (intenzitet) vektora \vec{S} data je izrazom:

$$|\vec{S}| = \sqrt{S(S+1)} \hbar$$

Ako se razmatra nekoliko elektrona, tada se nalazi kvantni broj S spinskog ugaonog momenta atoma:

$$S = s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, \dots, |s_1 - s_2| \quad (12)$$

gde su s_1 i s_2 spinski kvantni brojevi elektrona 1 i elektrona 2, a svaki elektron ima $s = 1/2$.

Ako su u pitanju dva elektrona biće $S = 1, 0$.

Ako se radi o tri elektrona, postupak izračunavanja S je da se na svaku od vrednosti S dobijenu za prva dva elektrona kupluje spin trećeg elektrona (analogno nalaženju L kod atoma sa tri elektrona) U tom slučaju biće $S = 1 + 1/2 = 3/2$, $S = 1 - 1/2 = 1/2$ i $S = 0 + 1/2 = 1/2$.

Momenti \vec{L} i \vec{S} sprežu se u ukupni ugaoni moment atoma \vec{J} :

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (13)$$

Kvantni broj ukupnog ugaonog momenta atoma J ima dozvoljene vrednosti:

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S| \quad (14)$$

i kvantira intenzitet vektora \vec{J} :

$$|\vec{J}| = \sqrt{J(J+1)} \hbar$$

Termske oznake i selekciona pravila

Termska oznaka je simbol tipa $^2P_{3/2}$ koji daje sledeće informacije o stanju atoma:

1. Veliko slovo označava kvantni broj ukupnog orbitalnog ugaonog momenta atoma, L, tako da se, u zavisnosti od vrednosti L koriste velika slova na sledeći način:

$$\begin{array}{cccccccc} L & 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6... \\ & S & P & D & F & G & H & I... \end{array} \quad (15)$$

2. Levi gornji indeks označava **multiplettnost (M)** terma,

$$M = 2S + 1$$

Kada je $L > S$, broj $2S + 1 = M$ je multiplettnost i jednak je broju nivoa, ali to nije slučaj za $L < S$. Kada je $L < S$, broj $(2S + 1)$ označava samo broj mogućih orijentacija spina, a ne multiplettnost .

3. Desni donji indeks je vrednost kvantnog broja ukupnog ugaonog momenta atoma, **J**.

Dakle, opšti izraz za **termsku oznaku Rasel-Sandersovih stanja** je:

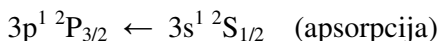
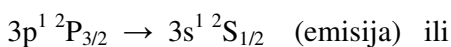
$$^{2S+1}L_J = {}^M L_J \quad (16)$$

Kada određujemo termske oznake stanja razmatramo **samo elektrone nepopunjene ljuske (tj. elektrone van zatvorene ljuske)**, jer zatvorena ljuska ima orbitalni ugaoni momenat nula .

Stanje atoma kao i spektralni prelazi, mogu se izraziti korišćenjem termskih oznaka.

Nivoi veće multiplettnosti, datog L, leže ispod nivoa manje multiplettnosti.

Primer prelaza, izraženog preko termskih oznaka stanja je



Po pravilu, gornji term (viši) piše se pre donjeg .

Selekciona pravila koja se primenjuju kada je Rasel-Sandersovo sprezanje važeće su sledeća:

1. $\Delta L = \pm 1$ (17)

2. $\Delta S = 0$

3. $\Delta J = 0, \pm 1$, ali je prelaz sa $J = 0$ na $J = 0$ zabranjen.

Primer 2.

Napisati termske oznake stanja za elektronsku konfiguraciju osnovnog stanja natrijuma.

Rešenje

Elektronska konfiguracija osnovnog stanja atoma natrijuma, rednog broja 11 je $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ što se može pisati i kao $[Ne]3s^1$. Posmatramo samo elektrone van zatvorenih ljuski, a to je kod Na jedan $3s$ elektron.

Zatim nalazimo vrednost S : za jedan elektron $S = s = 1/2$

i vrednost L : za jedan s elektron $l = 0$, $L = 0$

tako je ukupni kvantni broj $J = 1/2$.

Term simbol je $^2S_{1/2}$

Primer 3.

Napisati termske oznake stanja za ekscitovanu konfiguraciju ugljenika $1s^2 2s^2 2p^1 3p^1$.

Rešenje

Razmatramo elektrone $2p^1 3p^1$

To su p elektroni, pa je

$l_1 = 1$, $l_2 = 1$, $L = 2, 1, 0$

$s_1 = 1/2$, $s_2 = 1/2$, $S = 1, 0$

Sada kombinacijom pojedinih vrednosti L i S nalazimo vrednosti kvantnog broja J :

za $L=2$ i $S=1$ $J = 3, 2, 1$ termske oznake stanja su: 3D_3 , 3D_2 i 3D_1

za $L=2$ i $S=0$ $J=2$ termske oznake stanja su: 1D_2

za $L=1$ i $S=1$ $J = 2, 1, 0$ termske oznake stanja su: 3P_0 , 3P_1 i 3P_2

za $L=1$ i $S=0$ $J=1$ termske oznake stanja su: 1P_1

za $L=0$ i $S=1$ $J=1$ termske oznake stanja su: 3S_1

za $L=0$ i $S=0$ $J=0$ termske oznake stanja su: 1S_0

Ako nas zanima samo koji termovi odgovaraju datoj konfiguraciji, tada se ne uzima u obzir J . Termovi su: 1S , 3S , 1P , 3P , 1D i 3D .

jj sprezanje

Ovo sprezanje se odnosi na teške elemente.

Kod ovog tipa sprezanja, orbitalni i spinski momenti svakog valentnog elektrona sprežu se u ukupni ugaoni moment elektrona, posle čega se ukupni momenti pojedinačnih elektrona sprežu u ukupan momenat atoma J .

$$\vec{l}_1 + \vec{s}_1 = \vec{j}_1$$

$$\vec{l}_2 + \vec{s}_2 = \vec{j}_2$$

•

•

•

$$\vec{l}_n + \vec{s}_n = \vec{j}_n$$

$$\vec{J} = \vec{j}_1 + \vec{j}_2 + \dots + \vec{j}_n$$

$$J = \sqrt{J(J+1)} \hbar$$

Za slučaj dva elektrona, kvantni broj J ima vrednosti:

$$J = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, |j_1 - j_2|$$

J sada ne zavisi od kvantnih brojeva L i S, koji gube svaki smisao, već od kvantnih brojeva j valentnih elektrona. Rezultujuća jj stanja, za dva valentna elektrona, nose oznaku:

$$[j_1, j_2]_J$$

Primer 4.

Odrediti stanja za elektronsku konfiguraciju $s^1 p^1$, ako se radi o jj- sprezanju

$$l_1 = 0 \quad s_1 = 1/2 \quad j_1 = 1/2$$

$$l_2 = 1 \quad s_2 = 1/2 \quad j_2 = 1/2, 3/2$$

$$\text{Za } j_1 = 1/2 \text{ i } j_2 = 1/2 \quad J = 1, 0$$

$$\text{Za } j_1 = 1/2 \text{ i } j_2 = 3/2 \quad J = 2, 1$$

Nastali nivoi nose oznake:

$$[1/2, 1/2]_1, [1/2, 1/2]_0, [1/2, 3/2]_1 \text{ i } [1/2, 3/2]_2$$

Hemijska veza. Struktura molekula.

Glavne kvantno-mehaničke teorije o elektronskoj strukturi molekula su:

1. TEORIJA VALENTNE VEZE: koncept podeljenog (zajedničkog) elektronskog para, sparivanja spinova, koncepti σ i π veza, promocije i hibridizacije
2. MOLEKULSKO ORBITALNA TEORIJA: koncept molekulskih orbitala, koje predstavljaju talasnu funkciju koja se rasprostire preko svih atoma u molekulu

Born-Openhajmer-ova aproksimacija

Šredingerova jednačina ne može da se reši egzaktno za bilo koji molekul. Najprostiji molekul sastoji se od tri čestice: dva jezgra i jednog elektrona (H_2^+).

Born-Openhajmerova aproksimacija pretpostavlja da se **jezgra**, budući da imaju mnogo veću masu od elektrona, kreću sporo, pa se mogu tretirati kao da **miruju**, dok se elektroni kreću u odnosu na jezgra. **Rastojanje između jezgara** se tako može smatrati fiksnim, obeležićemo ga sa **R**, i tada se rešava **Šredingerova jednačina samo za talasnu funkciju elektrona**. Izabere se određeno R i reši jednačina za elektrone za dato rastojanje R, zatim se izabere druga vrednost za R i ponovi račun i td. **Na taj način ispituje se kako se menja energija molekula sa rastojanjem (dužinom veze) i dobija kriva potencijalne energije za molekul** (Slika 1). To je kriva potencijalne energije, jer je kinetička energija jezgara praktično nula.

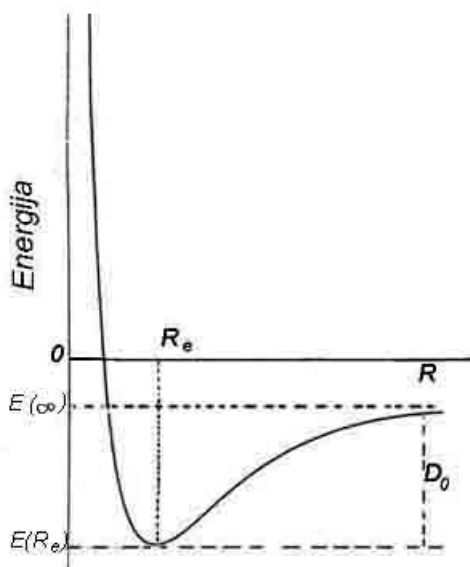
Na ovoj krivoj zapaža se **minimum**. Rastojanje između jezgara koje odgovara minimumu, za osnovno elektronsko stanje, je **ravnotežna dužina veze**.

$R \rightarrow 0$, $E \rightarrow \infty$ zbog odbijanja jezgara

$R \rightarrow \infty$, $E \rightarrow$ zbiru energija potpuno razdvojenih atoma, na koje se molekul razlaže

Energija disocijacije molekula je $D_0 = E(\infty) - E(R_e)$

Aproksimacija je sasvim zadovoljavajuća za osnovno stanje molekula.

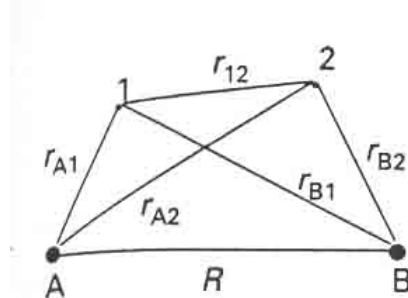


Slika 1. Kriva potencijalne energije molekula (za osnovno elektronsko stanje)

Teorija valentne veze

Molekul H₂

a) Prostorna talasna funkcija



Slika 2.

Elektron 1 je sa atoma A, a elektron 2 je sa atoma B. Kada su dva atoma H razdvojena, talasna funkcija je:

$$\Psi = \Psi_{\text{H1sA}}(r_1) \Psi_{\text{H1sB}}(r_2)$$

ili, prostije napisano:

$$\Psi = A(1) B(2), \text{ gde su sa 1 i 2 označeni elektroni.}$$

Kada su atomi blizu, ne razlikujemo da li je na atomu A elektron 1 ili elektron 2. Sledi da je podjednako važeći opis i sledeći izraz:

$$\Psi = A(2) B(1)$$

Kada su dva rezultata jednako verovatna, kvantna mehanika nas upućuje da opišemo stvarno stanje sistema kao superpoziciju talasnih funkcija za svaku od mogućnosti, tako da bolji opis molekula u odnosu na prvu ili drugu pojedinačnu talasnu funkciju predstavljaju sledeće linearne kombinacije:

$$\Psi = A(1) B(2) \pm A(2) B(1)$$

Kombinacija koja odgovara **nižoj energiji** je ona sa znakom +, tako da je **talasna funkcija molekula H₂** prema teoriji valentne veze:

$$\Psi = A(1) B(2) + A(2) B(1) \quad (1)$$

Talasna funkcija data izrazom (1) je približno rešenje Šredingerove jednačine u kojoj je hamiltonijan:

$$\hat{H}_e = \hat{K}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \quad (2)$$

(operator kinetičke energije jezgara \hat{K}_N se zanemaruje).

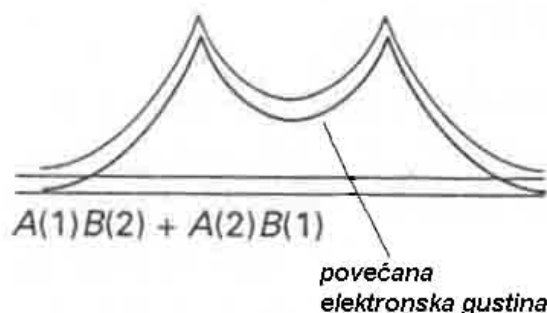
$$\hat{K}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_2 \quad (\text{operator kinetičke energije elektrona})$$

$$\hat{V}_{Ne} = -\frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} \left[\frac{1}{r_{A1}} + \frac{1}{r_{A2}} + \frac{1}{r_{B1}} + \frac{1}{r_{B2}} \right] \quad (\text{potencijalna energija privlačenja između elektrona i jezgara})$$

$$\hat{V}_{ee} = \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{12}} \quad (\text{potencijalna energija odbijanja elektrona})$$

$$\hat{V}_{NN} = \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 R} \quad (\text{potencijalna energija odbijanja jezgara})$$

Obrazovanje veze u molekulu H_2 slikovito znači da je velika verovatnoća da se dva elektrona nađu između dva jezgra i da se vežu zajedno. Formalnije gledano, član talasne funkcije $A(1)B(2)$ **konstruktivno interferira** sa doprinosom $A(2)B(1)$, tako da nastaje **povećanje vrednosti talasne funkcije (odnosno elektronske gustine) u oblasti između jezgara**.



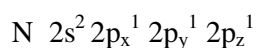
Slika 3. Konstruktivna interferencija doprinosa $A(1)B(2)$ i $A(2)B(1)$ ukupnoj talasnoj funkciji, formiranje σ veze

Elektronska raspodela opisana talasnom funkcijom u izrazu (1) naziva se sigma (σ) veza. Ona ima **cilindričnu simetriju** duž ose koja spaja jezgra.

Talasna funkcija $\Psi = A(1) B(2) + A(2) B(1)$ može da se obrazuje **samo od dva elektrona sparenih spinova**. Tada se postiže prostorna talasna funkcija koja odgovara najnižoj energiji. Dakle, osnovne karakteristike teorije valentne veze su **sparivanje spinova** dva elektrona i **gomilanje elektronske gustine u oblasti između jezgara** koje proističe iz tog sparivanja.

Homonuklearni dvoatomski molekuli (N_2, Cl_2)

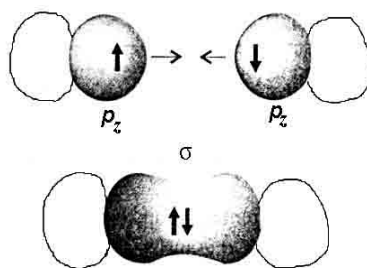
Elektronska konfiguracija valentne ljuske svakog atoma azota je:



Po dogovoru, za **z-osu** uzima se međunuklearna osa.

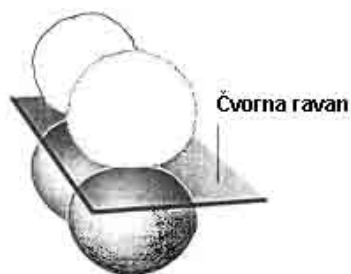
Sigma veza kod N_2 obrazuje se sparivanjem spinova dva elektrona iz dveju p_z orbitala, koje su pripadale svaka jednom atomu N i koje stoje jedna naspram druge **čeonu**.

Talasna funkcija ove veze data je izrazom koji je sličan izrazu (1), u kome se A i B odnose na dve $2p_z$ orbitale.

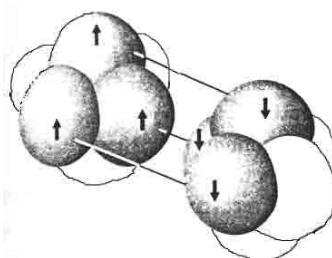


Slika 4.

Preostale dve p orbitale, p_x i p_y , na svakom atomu azota obrazuju dve π veze. Pi veze proizilaze iz sparivanja elektrona iz dve p orbitale koje se približavaju bočno jedna drugoj.



Slika 5. Građenje π veze



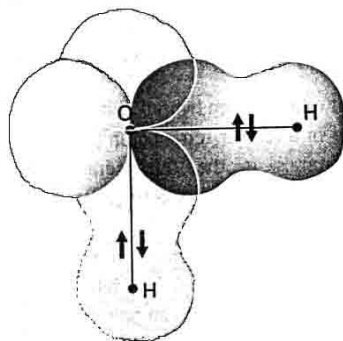
Slika 6. Jedna σ i dve π veze u molekulu N_2
: $N \equiv N$:

Višeatomski molekuli

Molekul H₂O



Svaka od dve σ veze u molekulu H₂O nastaje preklapanjem jedne H1s orbitale i jedne O2p orbitale; teorija predviđa uglove od 90° između veza, a stvarni uglovi su 104,5°.



Slika 7. σ veze u molekulu H₂O

Primer

Predvideti uglove veza u molekulu NH₃ na osnovu teorije valentne veze.

Rešenje



Gornja konfiguracija azota sugerise da će tri atoma H formirati veze sparivanjem spinova sa elektronima iz tri polupopunjene 2p orbitale azota. Pošto su poslednje sve međusobno normalne, teorija predviđa ugao veze od 90° i **trigonalnu piramidu** za oblik molekula.

*Napomena: molekul jeste trigonalna piramida, ali ugao veze, nađen eksperimentalno, je 107°.

Promocija

C $2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ po VB teoriji; ugljenik bi trebalo da gradi samo dve veze, međutim on je tetravalentan. Problem je prevaziđen **promocijom**, tj. **ekscitacijom** jednog (s) elektrona u orbitalu više energije (kod C to je prazna 2p_z orbitala). Ovaj proces zahteva utrošak energije; to nije realan proces, već predstavlja doprinos celokupnoj promeni energije koja se javlja pri formiranju veza.

U atomu C promocija vodi konfiguraciji $2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$, sa 4 nesparena elektrona u zasebnim orbitalama. Oni se mogu sparivati sa 4 elektrona iz drugih atoma, npr. iz H atoma, pri čemu nastaju 4 σ veze u CH₄.

Hibridizacija

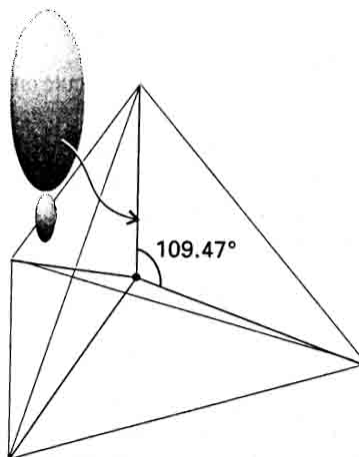
Prethodni opis vezivanja u CH₄ još uvek nije potpun jer nastale σ veze nisu ekvivalentne: tri veze su jednog tipa (nastale iz H1s i C2p orbitala) a jedna je drugačijeg karaktera (nastala iz H1s i C2s orbitala).

Hibridizacija je interferencija, superpozicija orbitala (u slučaju C atoma to je mešanje C2s i C2p) tako da nastaju **hibridne orbitale**, koje su **ekvivalentne**. Na primer, mešanjem

jedne s i tri p orbitale nastaju četiri sp^3 hibridne orbitale. Hibridne orbitale su identične, osim što imaju različite orijentacije u prostoru. Takođe, one imaju izražen **usmereni karakter**, tj. pojačanu amplitudu u međunuklearnom regionu.

sp^3 hibridizacija

sp^3 hibridne orbitale nastaju interferencijom jedne s i tri p orbitale. Svaka sp^3 orbitala ima jedan veliki deo usmeren ka jednom od rogljeva tetraedra. Ugao između osa hibridnih sp^3 orbitala je **tetraedarski ugao od $109,47^\circ$** .



Slika 8. Jedna sp^3 hibridna orbitala (ima ih četiri; svaka je usmerena prema jednom roglju tetraedra).

Linearne kombinacije koje predstavljaju 4 sp^3 hibridne orbitale su:

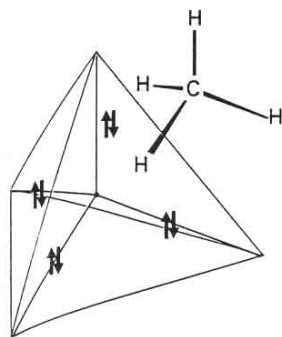
$$h_1 = s + p_x + p_y + p_z$$

$$h_2 = s - p_x - p_y + p_z$$

$$h_3 = s - p_x + p_y - p_z$$

$$h_4 = s + p_x - p_y - p_z$$

Svaka sp^3 orbitala ima jedan nesparen elektron i sparuje se sa po jednim H1s elektronom gradeći σ vezu usmerenu u pravcu roglja tetraedra. Talasna funkcija σ veze nastale iz h_1 i $1s_A$ talasnih funkcija je: $\Psi = h_1(1) A(2) + h_1(2) A(1)$.



Slika 9. Svaka sp^3 hibridna orbitala formira σ vezu preklapanjem sa jednom H1s orbitalom lociranom na roglju tetraedra; slučaj molekula CH_4 .

sp² hibridizacija

Molekul etena, CH₂ = CH₂

Ovaj molekul je **planaran**, uglovi veza HCH i CCH su 120 °

Promocija C atoma do konfiguracije 2s¹2p_x¹2p_y¹2p_z¹, međutim, ne hibridizuju se sve 4 orbitale, već **jedna s i dve p orbitale** i time nastaju **tri sp² hibridne orbitale**. **Ove tri hibridne orbitale leže u ravni, usmerene su ka uglovima jednakostraničnog trougla, a ugao između osa orbitala je 120 °.**

Svaka od njih učestvuje u građenju σ veze ili sa hibridnom orbitalom susednog C atoma, ili sa H1s orbitalama susednih atoma vodonika.

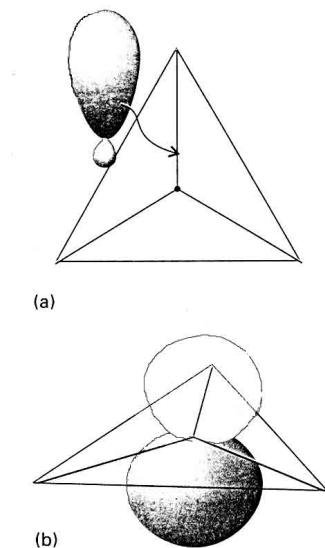
Hibridne sp² orbitale su:

$$h_1 = s + \sqrt{2} p_y$$

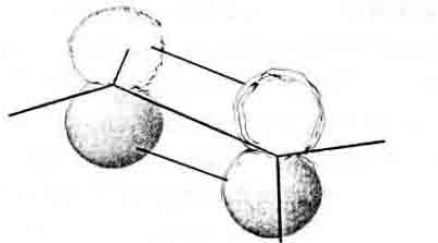
$$h_2 = s + \sqrt{\frac{3}{2}} p_x - \sqrt{\frac{1}{2}} p_y$$

$$h_3 = s - \sqrt{\frac{3}{2}} p_x - \sqrt{\frac{1}{2}} p_y$$

Preostala p_z orbitala, koja nije uključena u hibridizaciju, leži normalno na ravan hibridnih orbitala. Ona će učestvovati u građenju π veze tako što se elektron iz ove orbitale sparuje sa elektronom iz takođe nehibridizovane p_z orbitale drugog C atoma, pri građenju molekula etena.



Slika 10. a) sp² hibridna orbitala, b) preostala, nehibridizovana p orbitala, koja je normalna na ravan hibridnih orbitala.



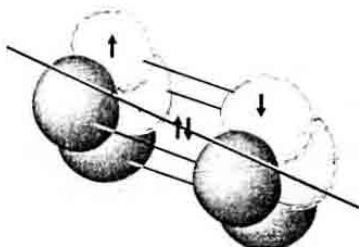
Slika 11. π veza u okviru dvostruke veze u molekulu etena $\text{CH}_2=\text{CH}_2$

sp hibridizacija

Razmatramo **linearan** molekul etina $\text{CH} \equiv \text{CH}$

U ovom slučaju nastaju dve hibridizovane sp orbitale, koje su međusobno pod uglom od 180° : $h_1 = s + p_z$ i $h_2 = s - p_z$,

koje leže duž ose koja spaja jezgra dva C atoma i učestvuju u građenju σ veza. Elektron iz jedne hibridne orbitale C atoma sparuje se sa elektronom iz hibridne sp orbitale susednog C atoma gradeći σ vezu, a druga hibridna sp orbitala gradi drugu σ vezu sa $1s$ orbitalom. Elektroni iz preostalih nehibridizovanih p orbitala (koje su normalne na molekulsku osu) grade dve π orbitale, koje su uzajamno normalne i normalne su na molekulsku osu. Tako nastaje trostruka veza između dva C atoma u etinu koju čine jedna σ i dve π veze.



Slika 12. Molekul etina- prikazano je građenje dve π veze.

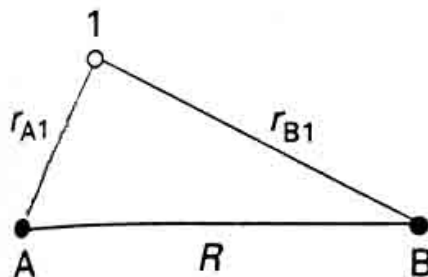
Molekulska orbitalna teorija (MO-teorija)

U ovoj teoriji elektroni se ne razmatraju po pripadnosti pojedinim orbitalama, već se tretiraju kao da se rasprostiru kroz ceo molekul.

MO teorija se široko koristi u modernim razmatranjima veza.

Razmatraćemo najpre najprostiji molekul-jon, H_2^+ , da bi uveli suštinske osobine vezivanja, a zatim to koristiti kao vodič u strukture složenijih sistema.

1. Vodonikov molekul –jon, H_2^+



Slika 1. Rastojanja između čestica u molekul-jonu H_2^+

Hamiltonijan za jedan elektron u H_2^+ je

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_1 + V$$

$$V = -\frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} \left[\frac{1}{r_{A1}} + \frac{1}{r_{B1}} - \frac{1}{R} \right]$$

Jednoelektronske talasne funkcije koje se dobijaju rešavanjem Šredingerove jednačine $\hat{H} \Psi = E \Psi$ nazivaju se **molekulske orbitale**.

Molekulska orbitala je slična atomskoj, ali se rasprostire po molekulu.

Šredingerova jednačina **može** da se reši za H_2^+ (u okviru Born-Openhajmerove aproksimacije), ali su talasne funkcije veoma komplikovane. Dobivena rešenja se ne mogu proširiti na višeatomske sisteme. Zato se koristi sledeća procedura, koja je aproksimativnija, ali se može proširiti i na druge molekule.

1. 1. Linearna kombinacija atomskih orbitala (LCAO)

Ako se jedan elektron može naći u atomskoj orbitali atoma A, a takođe i u atomskoj orbitali koja pripada atomu B, tada celokupna talasna funkcija može da se predstavi u vidu superpozicije (linearne kombinacije) dveju atomskih orbitala :

$$\Psi_{\pm} = N (A \pm B) \quad \text{LCAO-MO} \quad (1)$$

Za H_2^+ atomska orbitala **A** je Ψ_{H1sA} a **B** označava atomsku orbitalu Ψ_{H1sB} , N je konstanta normiranja.

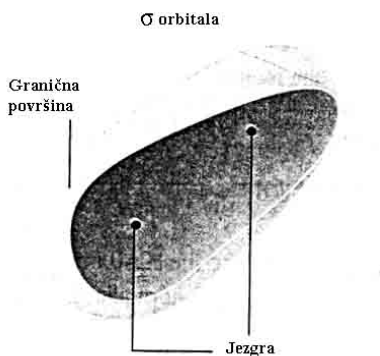
Matematičke izraze za talasne 1s funkcije vodonikovog atoma već smo sreli ranije:

$$\Psi_{H1sA} = A = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{r_A}{a_0}}$$

$$\Psi_{H1sB} = B = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{r_B}{a_0}} \quad \text{gde je } a_0 = 4\pi\epsilon_0 \frac{\hbar^2}{\mu e^2}$$

Apromksativna molekulska orbitala obrazovana linearnom kombinacijom atomskih orbitala, izraz (1), naziva se LCAO-MO.

Molekulska orbitala koja ima cilindričnu simetriju oko međunuklearne ose naziva se σ **orbitala**. Granična površina σ orbitale (Ψ_+) prikazana je na Slici 2.



Slika 2. Granična površina σ orbitale, obuhvata region gde je najverovatnije nalaženje elektrona koji zauzimaju orbitalu.

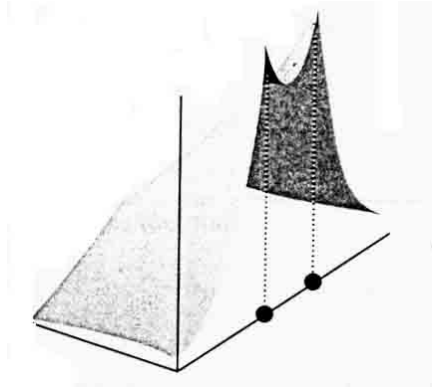
1.2. Vezivne orbitale

Vezivna orbitala je ona koja, kada je zauzeta, pomaže da se dva atoma vežu zajedno. U vezivnoj orbitali, elektroni se akumuliraju u oblasti između jezgara, gde se atomske orbitale preklapaju. Kada se elektroni nalaze u prostoru između jezgara, oni interaguju jako sa oba jezgra (privlačno), tako da je energija molekula niža nego što su energije zasebnih atoma (gde svaki elektron reaguje samo sa jednim jezgrom).

Orbitala $\Psi_+ = N(A + B)$ je **vezivna orbitala**, što se može pokazati kada se napiše izraz za gustinu verovatnoće,

$$|\Psi_+|^2 = N^2(A^2 + B^2 + 2AB) \quad (2)$$

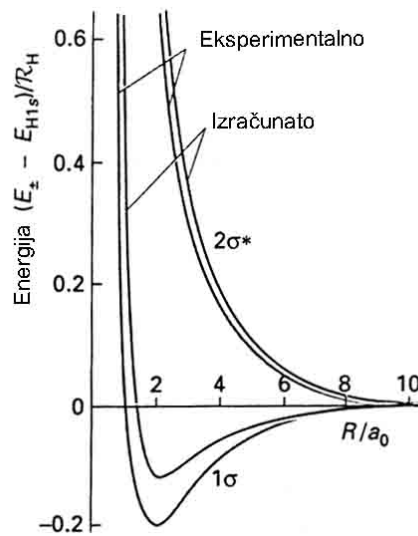
Gustina verovatnoće $|\Psi_+|^2$ data je na Slici 3.



Slika 3. Gustina verovatnoće vezivne σ orbitale. Primećuje se akumulacija elektrona u međujezgarskom regionu

U izrazu (2) A^2 je gustina verovatnoće da elektron bude ograničen na atomsku orbitalu A, B^2 je gustina verovatnoće da elektron bude ograničen na atomsku orbitalu B $2AB$ je **gustina preklapanja**, koja predstavlja povećanje verovatnoće nalaženja elektrona u oblasti između jezgara; ovaj porast može se pripisati konstruktivnoj interferenciji dveju atomskih orbitala.

Vezivna σ orbitala **najniže energije** označava se sa 1σ , a ako se u njoj nalazi elektron koji je jedini prisutan u molekulu (kao što je osnovno stanje za H_2^+) konfiguracija molekula označava se sa $1\sigma^1$.



Slika 4. Krive molekulske potencijalne energije (eksperimentalne i izračunate) za vodonikov molekul-jon.

Energija 1σ orbitale opada kada R opada (počev od velikih vrednosti R), Slika 4, jer se elektronska gustina akumulira u oblasti između jezgara. Međutim, na malim rastojanjima R odbijanje jezgro-jezgro postaje veliko, i ima malo prostora između jezgara za značajniju akumulaciju elektronske gustine, tako da energija molekula raste na kratkim rastojanjima. Kao rezultat, kriva molekulske potencijalne energije pokazuje minimum.

1.3. Antivezivne orbitale

Linearna kombinacija Ψ_- odgovara većoj energiji nego Ψ_+ . Zbog toga se ova orbitala molekula-jona H_2^+ označava sa 2σ ili sa $2\sigma^*$, Slika 4. To je **antivezivna orbitala**, koja, kada je zauzeta, doprinosi smanjenju kohezije između dva atoma i doprinosi porastu energije molekula u odnosu na razdvojene atome.

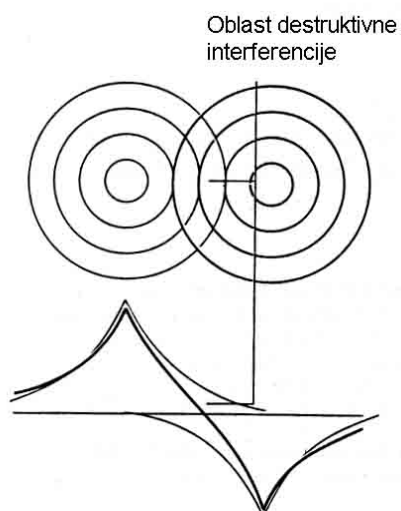
Destabilizujući efekat antivezivne orbitale je delimično usled toga što je ona isključena iz oblasti između jezgara, i distribuirana izvan vezujućeg regiona.

Formiranju ove orbitale odgovara destruktivna interferencija dveju H1s orbitala.

Gustina verovatnoće koja odgovara talasnoj funkciji Ψ_- je:

$$|\Psi_-|^2 = N^2 (A^2 + B^2 - 2AB) \quad (2)$$

Postoji smanjenje gustine verovatnoće između jezgara usled prisustva člana $-2AB$.



Slika 5. Rezentacija destruktivne interferencije koja se javlja kada se H1s orbitale preklapaju i formiraju antivezivnu orbitalu.

Važna razlika između Ψ_+ i Ψ_- jeste da antivezivna orbitala ima **čvornu ravan**, na kojoj se amplitude dveju atomskih orbitala međusobno poništavaju. Fizički značaj ove ravni je da se elektron koji zauzima antivezivnu orbitalu neće naći na ovoj ravni.

2. Struktura dvoatomskih molekula

Kao što se koriste atomske orbitale vodonikovog atoma i njemu sličnih jona da bi se izvele elektronske konfiguracije višeelektronskih atoma, tako se za **višeelektronske dvoatomske molekule koriste H_2^+ molekulske orbitale**.

Generalna procedura je da se MO konstruišu kombinujući dostupne atomske orbitale, uz važenje Paulijeovog principa isključenja i Hundovog pravila o zauzimanju različitih degenerisanih orbitala.

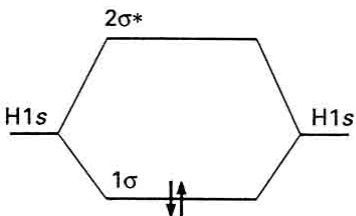
2.1. Molekuli H₂ i He₂

H₂

Svaki atom H doprinosi 1s orbitalom, iz njih nastaju 1σ i 2σ* orbitale molekula H₂.
Iz dve atomske nastaju dve molekulske orbitale, generalno iz N atomskih nastaje N molekulskih orbitala.

Elektronska konfiguracija osnovnog stanja H₂ je 1σ².

Molekulsko-orbitalni energijski dijagram:



Slika 6. MO energijski dijagram za H₂; elektronska konfiguracija osnovnog stanja je 1σ²
He₂ 1σ² 2σ*²

Četiri elektrona treba smestiti u dve molekulske orbitale. Najpre dva ulaze u 1σ orbitalu, kada je ona popunjena sledeća dva elektrona ulaze u 2σ* orbitalu.

2.2. Red veze

Mera neto vezivanja u dvoatomskom molekulu je red veze, b, koji se izračunava iz izraza:

$$b = \frac{1}{2} (n - n^*)$$

gde je n broj elektrona u vezivnim orbitalama, a n* broj elektrona u antivezivnim orbitalama
Na primer, u slučaju molekula H₂ red b = 1, jedna veza
He₂ b = 0, nema veze.

Red veze je koristan parametar za diskusiju karakteristika veza, jer je povezan sa dužinom veze i jačinom veze:

1. Što je veći red veze između atoma datog para elemenata **veza je kraća**
2. Što je veći red veze između atoma datog para elemenata **veza je jača**.

Jačina veze meri se njenom **energijom disocijacije**, tj. energijom koja je potrebna da bi se atomi razdvojili na beskonačno rastojanje.

2.3. Dvoatomski molekuli II Periode

Sada ćemo videti kako se uvedeni koncept primenjuje na homonuklearne dvoatomske molekule generalno. U elementarnim tretmanima, samo se orbitale valentne ljuske koriste za formiranje molekulskih orbitala.

Struktura homonuklearnih dvoatomskih molekula

Molekul O₂

σ orbitale

Generalni princip MO teorije je da sve orbitale odgovarajuće simetrije grade molekulsku orbitalu.

Tako, da bi se formirale σ orbitale, pravimo linearne kombinacije svih atomskih orbitala koje imaju **cilindričnu simetriju** oko međunuklearne ose.

U II periodu valentne orbitale su 2s i 2p, a cilindričnu simetriju u odnosu na z osu koja spaja jezgra imaju s i p_z orbitale, ukupno 4 orbitale (sa dva atoma).

Tako, generalna forma σ orbitala je linearna kombinacija:

$$\Psi = c_{A2s}\Psi_{A2s} + c_{B2s}\Psi_{B2s} + c_{A2pz}\Psi_{A2pz} + c_{B2pz}\Psi_{B2pz}$$

Iz 4 navedene atomske orbitale mogu se formirati 4 molekulske orbitale σ simetrije odgovarajućim izborom koeficijenata c.

Sada pretpostavljamo da se 2s i 2p_z orbitale mogu tretirati zasebno, jer imaju različite energije. Tako, četiri σ orbitale svrstavamo u dva seta, jedan od njih se sastoji od dve molekulske orbitale u formi:

$$\Psi = c_{A2s}\Psi_{A2s} + c_{B2s}\Psi_{B2s}$$

a drugi set se sastoji od dve molekulske orbitale u formi:

$$\Psi = c_{A2pz}\Psi_{A2pz} + c_{B2pz}\Psi_{B2pz}$$

Pošto su atomi A i B identični, energije njihovih 2s orbitala su iste, pa su koeficijenti c jednaki, isto važi i za p_z orbitale. Otuda, dva seta orbitala dobijaju formu:

$$\Psi = \Psi_{A2s} \pm \Psi_{B2s} \quad \text{i} \quad \Psi = \Psi_{A2pz} \pm \Psi_{B2pz}$$

Dve 2s orbitale sa dva atoma kiseonika preklapaju se i daju vezivnu **1σ** i antivezivnu **2σ*** orbitalu.

Dve $2p_z$ orbitale usmerene duž međunuklearne ose preklapaju se jako. One mogu interferirati ili konstruktivno ili destruktivno, i dati vezivnu ili antivezivnu orbitalu, respektivno, to su 3σ i $4\sigma^*$ orbitale, respektivno*.

*U alternativnom sistemu notacije, 1σ i 2σ se koriste za označavanje molekularskih orbitala formiranih iz $1s$ atomskih orbitala; molekulske orbitale koje smo razmatrali e po toj notaciji obeležavale bi se brojevima od 3 do 6. Međutim mi razmatramo samo orbitale valentne ljuske.

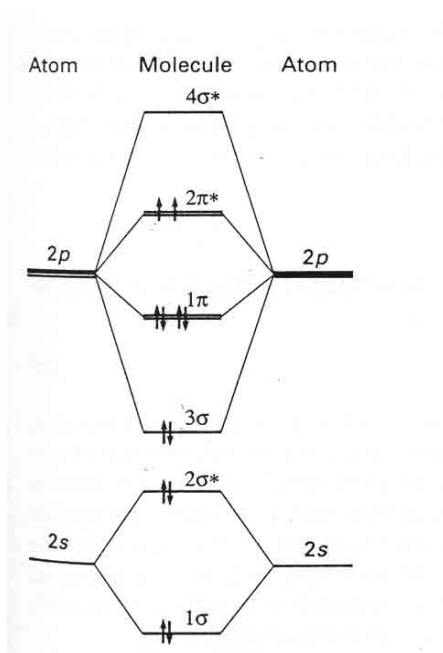
π orbitale

Preostale $2p_x$ i $2p_y$ orbitale na svakom atomu normalne su na međunuklearnu osu i mogu se preklapati bočno. Ovo preklapanje može biti konstruktivno i destruktivno, vodeći formiranju vezivnih i antivezivnih, π i π^* orbitala, respektivno (1π i $2\pi^*$).

Dve $2p_x$ orbitale se preklapaju dajući vezivnu π_x i antivezivnu π_x^* orbitalu, a dve $2p_y$ preklapanjem daju π_y i π_y^* orbitalu.

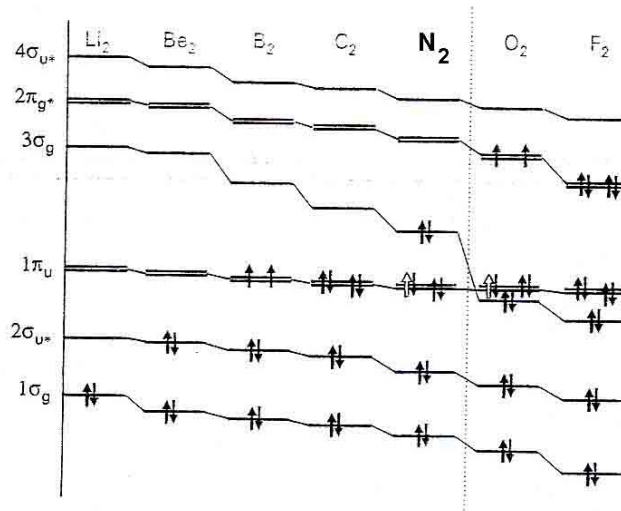
Vezivne π_x i π_y vezivne orbitale su degenerisane, a isto važi i za njima odgovarajuće antivezivne orbitale.

U nekim slučajevima, π orbitale su slabije vezujuće u odnosu na σ orbitale, tako da molekularno orbitalni dijagram odgovara onome za molekul O_2 (slika 7), gde je 3σ orbitala energetski niža od 1π orbitale.



Slika 7. MO dijagram energijskih nivoa za molekul O_2 . Elektronska konfiguracija osnovnog stanja molekula O_2 je $1\sigma^2 2\sigma^{*2} 3\sigma^2 1\pi^4 2\pi^{*2}$.

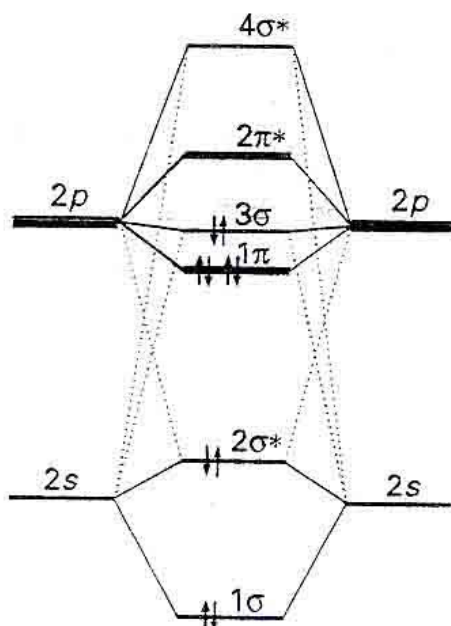
Za homonuklearne dvoatomske molekule II periode pre azota, uključujući i azot (dakle za Li_2 , Be_2 , B_2 , C_2 i N_2) situacija je obrnuta, tj. 1π orbitala je energetski niža od 3σ orbitale, Slike 8 i 9.



Slika 8. Promena energija orbitala homonuklearnih dvoatomskih molekula II Periode.

Na molekulsko-orbitalnom dijagramu generalno, slike 7 i 9, atomske orbitale valentne ljuske prikazuju se na levoj i desnoj strani dijagrama. Linije u sredini prikazuju energije molekulskih orbitala koje mogu da nastanu preklapanjem atomskih orbitala: tako, iz 8 orbitala valentne ljuske (4 sa svakog atoma) možemo formirati osam molekulskih orbitala. Kada su postavljene orbitale, može se izvesti osnovna konfiguraciju molekula dodavanjem odgovarajućeg broja elektrona orbitalama i prateći pravila izgradnje.

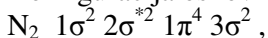
Odredićemo elektronsku konfiguraciju osnovnog stanja **molekula N₂** i red veze. Koristimo sliku 9.



Slika 9. Molekulsko orbitalni dijagram energijskih nivoa molekula N₂.

Valentna ljuska atoma N je $2s^2 2p^3$ (ima 5 valentnih elektrona), dakle N_2 ima 10 valentnih elektrona. Dva elektrona popunjavaju najpre 1σ orbitalu, sledeća dva popunjavaju $2\sigma^*$ orbitalu. Ostaje još šest elektrona. Postoje dve 1π orbitale u koje dolaze još 4 elektrona. Dve $2p_z$ orbitale grade σ orbitalu i σ^* orbitalu (3 σ i 4 σ^*). Preostala dva elektrona idu u 3 σ orbitalu.

Konfiguracija osnovnog stanja N_2 je otuda:



a red veze je $(8-2)/2 = 3$.

Ovaj red veze je saglasan sa Lewis ovom strukturom molekula : $N\equiv N:$ i konzistentan je sa visokom energijom disocijacije (942 kJ/ mol).

Integral preklapanja

Stepen preklapanja dveju atomskih orbitala sa različitih atoma meri se integralom preklapanja S

$$S = \int \Psi_A^* \Psi_B dV$$

Ako su Ψ_A i Ψ_B istovremeno velike u nekom regionu prostora, tada S može biti veliko.

Ako imamo slučaj da su Ψ_A i Ψ_B dve normalizovane identične orbitale, tada $S = 1$.

Ako je npr. atomska orbitala Ψ_A mala tamo gde je Ψ_B velika (ili obrnuto), onda je proizvod njihovih amplituda svuda mali i integral S – suma ovih proizvoda – je mali.

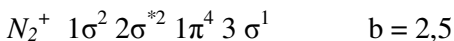
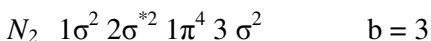
Za kombinaciju s orbitale jednog atoma i p_x orbitale drugog atoma, integral $S = 0$, nema preklapanja, zbog toga što se integral po oblasti gde je proizvod orbitala pozitivan potpuno poništava sa integralom po oblasti gde je proizvod orbitala negativan, Slika 10 b). Otuda, nema neto preklapanja između s i p orbitala u ovakvom uređenju.

Primer

Da li očekujete da N_2^+ ima veću ili manju energiju disocijacije od N_2 ?

Rešenje

Molekul koji ima veći red veze ima jaču vezu i veću energiju disocijacije.



Molekul N_2 ima veći red veze i očekujemo da će imati i veću energiju disocijacije

Primer

Normirati 1σ molekulske orbitalu H_2^+ jona

Rešenje

$$\Psi_+ = N(A + B) \quad \text{gde je } A = \Psi_{H1sA} \quad B = \Psi_{H1sB}$$

$$\int |\Psi|^2 dV = 1$$

$$\int N^2 (A + B)^2 dV = N^2 [\int A^2 dV + \int B^2 dV + 2 \int AB dV] = 1$$

$S = \int AB dV =$ integral preklapanja, jer su A i B realne funkcije.

$$\int A^2 dV = \int B^2 dV = 1 \quad (\text{talasne funkcije atoma H su normirane})$$
$$N^2 (1 + 1 + 2S) = 1$$

$$N^2 (2 + 2S) = 1$$

$$N = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S}}$$

Osobine simetrije molekulskih orbitala

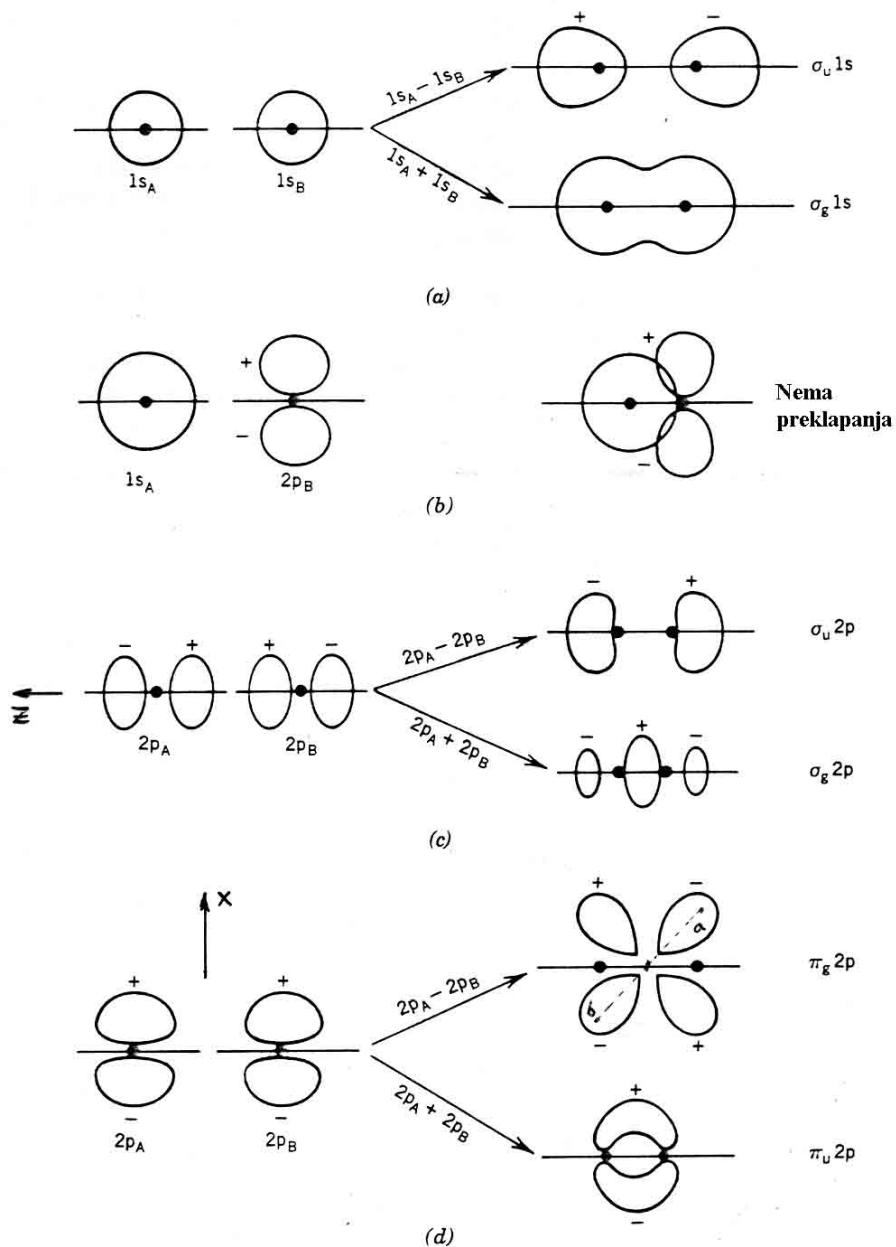
Kada molekul ima **centar simetrije**, talasna funkcija može da menja ili da ne menja znak kada se invertuje kroz centar simetrije. Ako je $\Psi(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}) = \Psi(-\mathbf{x}, -\mathbf{y}, -\mathbf{z})$ za talasnu funkciju (orbitalu) se kaže da je **parna**, i ona se označava donjim indeksom **g** (od nemačke reči *gerade*).

Ako je ispunjeno $\Psi(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}) = -\Psi(-\mathbf{x}, -\mathbf{y}, -\mathbf{z})$, talasna funkcija je **neparna** i označava se donjim indeksom **u** (od nemačke reči *ungerade*).

Da bi odredili parnost, uočimo neku tačku (npr. tačku **a** na Slici 10d)) u homonuklearnom dvoatomskom molekulu, i zabeležimo znak orbitale u toj tački. Zatim zamislimo da tu tačku prenesemo duž prave linije koja prolazi kroz centar molekula na isto rastojanje od centra ali sa druge strane od centra (u tačku **b**, na Slici 10 d). To je postupak inverzije. Ako orbitala ima isti znak u toj invertovanoj tački kao u početnoj, funkcija se označava sa **g**, a ako menja znak, funkcija se obeležava sa **u**.

Sa Slike 10. možemo zaključiti da je vezivna σ orbitala parna, **g**, ona se označava sa σ_g , dok je antivezivna σ^* orbitala neparna, **u**, i obeležava se sa σ_u^* . Kod π orbitala je obrnut slučaj: vezivna π orbitala je **u**, obeležava se sa π_u , a antivezivna je π_g^* .

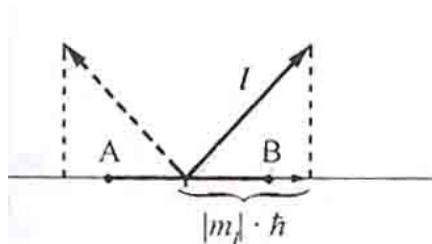
Označavanje parnosti primenjuje se samo na homonuklearne dvoatomske molekule, jer heteronuklearni dvoatomski molekuli nemaju centar inverzije.



Slika 10. Obrazovanje parova molekularskih orbitala iz parova atomskih orbitala. Puni kružići predstavljaju jezgra A i B. Na Slici pod (d) ilustrirano je određivanje parnosti molekularske orbitale, pomoću tačaka a i b, za antivezivnu π orbitalu.

Molekuli, za razliku od atoma imaju potencijalno polje aksijalne simetrije (a ne sferne). Ovo polje deluje na orbitalni moment elektrona i zbog toga vektor orbitalnog momenta \vec{l} precesira oko pravca polja, tj. ose koja spaja jezgra atoma. Ovaj pravac se uzima kao pravac z ose, sa komponentom l_z datom izrazom

$$l_z = |m_l| \hbar \quad m_l = l, l-1, \dots, -l, \text{ magnetni kvantni broj}$$



Slika 11. Komponenta ugaonog momenta elektrona \vec{l} duž linije veze A–B

Energija elektrona u električnom polju ne zavisi od pravca rotacije, i stoga su stanja sa $m_l = l$ i $m_l = -l$ jednakih energija. Zbog toga su od značaja samo apsolutne vrednosti $|m_l|$ koje se označavaju slovom λ

$$|m_l| = \lambda$$

Dakle, kvantni broj λ određuje vrednost projekcije orbitalnog ugaonog momenta \vec{l} na pravac polja, tj. osu molekula.

Njegove vrednosti mogu biti 0,1,2,... prema kojima se orbitale dvoatomskih i linearnih višeatomskih molekula označavaju grčkim slovima σ, π, δ

$$\lambda = 0, 1, 2, \dots$$

orbitale: σ, π, δ

Termske oznake

Termske oznake **linearnih** molekula, se konstruišu na sličan način kao one za atome, ali se sada pažnja mora posvetiti **komponenti ukupnog orbitalnog ugaonog momenta duž međunuklearne ose, $A\hbar$** .

Vrednost $|A|$ označava se simbolima $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$ za $|A| = 0, 1, 2, \dots$ (analogno simbolima S, P, D, ... za atome).

Vrednost A je suma vrednosti λ za pojedinačne elektrone u molekulu.

Jedan elektron u σ orbitali ima $\lambda = 0$, i ako je to jedini elektron prisutan (slučaj H_2^+) onda je i $A = 0$, pa je termska oznaka Σ .

Kao i kod atoma, koristi se gornji levi indeks za vrednost $2S + 1$ da bi se označio multiplicitet terma. U slučaju H_2^+ $S = s = 1/2$, pa je termska oznaka $^2\Sigma$, **dublet**.

Ukupna parnost terma dodaje se kao desni donji indeks, i (ako ima nekoliko elektrona) računa se po pravilima:

$$g \times g = g \quad u \times u = g \quad u \times g = u$$

(kao da **g** odgovara +1, a **u** odgovara -1)

Za H_2^+ , parnost jedine zauzete orbitale je g, pa je i term takođe sa oznakom g, tj. $^2\Sigma_g$.

Termska oznaka za bilo koju **zatvorenu ljusku homonuklearnog dvoatomskog molekula** je $^1\Sigma_g$, jer je spin nula (svi elektroni su spareni), i nema orbitalnog ugaonog momenta

π elektron u dvoatomskom molekulu ima orbitalni ugaoni moment $\lambda = \pm 1$ (projekcija na međunuklearnu osu) i ako je to jedini elektron izvan zatvorene ljuske onda $A = 1$, tako da je termska oznaka **Π** .

Ako su prisutna **dva π elektrona**, kao kod O_2 , onda term-simbol može biti ili **Σ (ako elektroni zauzimaju različite π orbitale, pa jedan ima $\lambda = +1$ a drugi $\lambda = -1$, kreću se u suprotnim smerovima)** ili **Δ (ako elektroni zauzimaju istu π orbitalu, kreću se u istom smeru, tj. oba imaju npr. $\lambda = +1$).**

Za slučaj O_2 , dva π elektrona zauzimaju dve različite orbitale, sa paralelnim spinovima, tako da je osnovni term $^3\Sigma$. Ukupni paritet molekula O_2 je
(zatvorena ljuska) $g \times g = g$

tako da je termska oznaka $^3\Sigma_g$.

Heteronuklearni dvoatomski molekuli. Polarna veza

Heteronuklearni dvoatomski molekuli formiraju se od atoma dva različita elementa (HCl, CO). Elektronska gustina u kovalentnoj vezi između ovih atoma nije podjednako podeljena jer je energetski povoljnije da elektronski par bude bliže jednom od atoma. Ova nejednaka raspodela vodi tzv. **polarnoj vezi, tj. kovalentnoj vezi u kojoj je zajednički elektronski par nejednako podeljen na dva atoma.**

Tako je na primer kod molekula HF elektronski par bliže F atomu. Akumulacija elektronskog para bliže F atomu znači da atom F ima neto negativno naelektrisanje, koje se zove **parcijalno negativno naelektrisanje**, i označava se sa δ^- , dok H atom ima **parcijalno pozitivno naelektrisanje**, δ^+ .

Polarna veza sastoji se od dva elektrona u orbitali koja ima formu:

$$\Psi = c_A \Psi_A + c_B \Psi_B$$

gde koeficijenti c_A i c_B **nisu jednaki**.

Udeo atomske orbitale A u vezi je $|c_A|^2$, a udeo orbitale B je $|c_B|^2$. Kod **nepolarne veze** je $|c_A|^2 = |c_B|^2$, a kod čisto **jonske veze** jedan od koeficijenata je nula (npr. kod A^+B^- je $c_A = 0$, $c_B = 1$).

Elektronegativnost

Linus Pauling je uveo pojam elektronegativnosti χ kao **meru snage atoma da privuče sebi elektrone, kada je taj atom deo jedinjenja**. Polingova definicija razlike elektronegativnosti je bazirana na energijama disocijacije veza, D i pretpostavio da se razlika u elektronegativnostima može izraziti kao:

$$|\chi_A - \chi_B| = 0,102 \{ D(A-B) - 1/2 [D(A-A) + D(B-B)] \}^{1/2}$$

Elektronegativnosti bazirane na ovoj definiciji se zovu Polingove elektronegativnosti.

			H				
			2.1				
Li	Be	B	C	N	O	F	
1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	
0.9	1.2	1.5	1.8	2.1	2.5	3.0	
K	Ca		Ge	As	Se	Br	
0.8	1.0		1.7	2.0	2.4	2.8	
Rb	Sr		Sn	Sb	Te	I	
0.8	1.0		1.7	1.8	2.1	2.4	
Cs	Ba						
0.7	0.9						

Tabela . Elektronegativnosti nekih atoma , po Paulingu.

Mullikan je postavio alternativnu definiciju elektronegativnosti

$$\chi_M = 1/2 (I + E_{ca})$$

gde je:

I = energija jonizacije elementa= minimalna energija koja je potrebna da bi se udaljio elektron iz višeelektronskog atoma

E_{ca} = afinitet prema elektronu= energija koja se oslobodi kada atom u gasnoj fazi primi elektron

Prema Mullikan-ovoj definiciji element ima veliku elektronegativnost ako ima visoku energiju jonizacije (tako da ne otpušta elektron lako) i visok afinitet prema elektronu (tako da je primanje elektrona energetski favorizovano).

Najelektronegativniji elementi su blizu fluora, a oni sa najmanjom elektronegativnošću su blizu cezijuma. Fluor je najelektronegativniji element (4,0 na Pauling-ovoj skali), a cezijum najmanje elektronegativnosti (0,7 na Pauling-ovoj skali).

U jednoj koloni Periodnog sistema (grupi), idući naniže elektronegativnost atoma se smanjuje jer zaklanjanje naelektrisanja jezgra unutrašnjim elektronima postaje sve veće.

Što je veća razlika u elektronegativnostima, veza je polarnija. Dva elementa sa veoma različitim elektronegativnostima (kao halogeni i alkalni metali) formiraju jonsku vezu, jer su elektroni skoro potpuno prenešeni na atom veće elektronegativnosti. Dva elementa sa skoro jednakim elektronegativnostima formiraju kovalentne veze (na primer ugljenik gradi kovalentne veze sa elementima koji su mu u blizini u periodnom sistemu. Ako postoji znatna razlika u elektronegativnostima dva elementa, tada oni grade polarnu vezu (koja poseduje visok stepen jonskog karaktera).

Molekulska spektroskopija

Molekulska spektroskopija proučava promene energijskih stanja molekula koje nastaju pri njihovoj interakciji sa elektromagnetnim zračenjem usled pojave apsorpcije, emisije ili rasejanja.

Svaki molekul ima karakterističan sistem energijskih nivoa (stanja) koji zavisi od njegovog sastava i strukture (broja jezgara, njihovog naelektrisanja i mase, broja elektrona i relativnog položaja svih čestica u molekulu). To znači da svaki molekul ima sebi svojstveni spektar, koji daje informacije o sastavu, strukturi i energijskim nivoima molekula.

Molekulska spektroskopija je moćno sredstvo za razotkrivanje molekulske strukture i molekulskih energijskih nivoa.

Analizom rotacionih spektara dolazi se do informacija o momentima inercije, međuatomskim rastojanjima (dužinama veza) i uglovima između veza.

Vibracioni spektri daju podatke o fundamentalnim vibracionim frekvencijama i konstanti sile.

Elektronski spektri daju energije elektronskih nivoa i enerije disocijacije.

Prikazivanje spektara

Emisioni i ramanski spektri prikazuju se kao relativan intenzitet emitovanog odnosno rasejanog zračenja u funkciji talasne dužine:

$$I_{\text{rel}} = f(\lambda)$$

Apsorpcioni spektri prikazuju se kao **transparencija T** ili **apsorbancija A** u funkciji talasne dužine (ili frekvencije, talasnog broja).

$$T = \frac{I}{I_0}$$

I je intenzitet propuštenog zračenja, a I_0 intenzitet upadnog zračenja.

Transparencija se izražava u %, od 0 -100 %

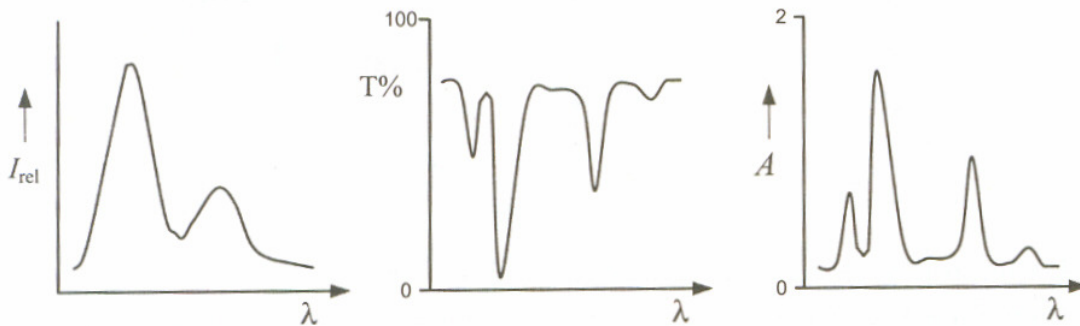
Apsorbancija se definiše kao

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I}$$

Apsorpcioni spektri u vidljivoj (VID) iultraljubičastoj (ULJ) oblasti često se prikazuju preko **molarne apsorptivnosti ϵ** u funkciji talasne dužine. Molarna apsorptivnost definisana je **Berovim zakonom** kao:

$$\epsilon = \frac{A}{bc} \quad (=) \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

b je debljina apsorbujućeg sloja u cm, c je koncentracija u mol dm⁻³.



Slika 1. a) Emisioni spektar, b) i c) apsorpcioni spektri.

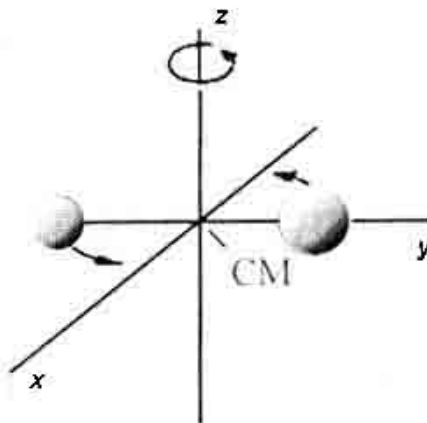
Molekulski spektri su znatno složeniji od atomskih. Podsetimo se da atomski spektri nastaju prelazima valentnih elektrona između kvantnih stanja atoma koja su određena njihovom elektronskom konfiguracijom. Sastoje se od niza diskretnih linija karakterističnih talasnih dužina i javljaju se u intervalu od oko 200 do 1000 nm.

Atomi poseduju, pored elektronskog kretanja još samo translaciju kao vid kretanja. Međutim, molekuli poseduju, pored **elektronskih kretanja** još tri vrste kretanja: **translaciju, rotaciju i vibraciju**.

Translacija je kretanje atoma ili molekula kao celine kroz prostor, duž prave linije (duž x, y ili z ose), sve do sudara sa drugim molekulom. Translacija može da se opiše kao kretanje centra mase molekula duž x, y ili z koordinate. Stoga molekul ima tri stepena slobode translacije. Energija ovog kretanja je kvantirana ako se posmatra mikroskopska zapremina (potencijalna jama), međutim, u zapremini makroskopskih dimenzija energija translacije nije kvantirana, menja se na proizvoljan način, zavisi samo od temperature i ne predstavlja unutrašnje (kvantirano) kretanje molekula (ni atoma). Stoga translacija nije od značaja za pojavu molekulskog spektra.

Rotacija je obrtanje molekula kao celine oko osa koje prolaze kroz njegov centar mase.

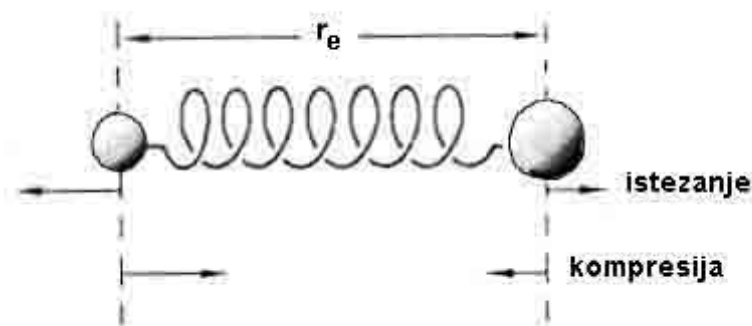
Ovo kretanje je najjednostavnije kod dvoatomskih molekula kod kojih se svodi na **obrtanje molekula kao celine oko ose koja prolazi kroz centar mase (CM) i normalna je na pravac veze** (Slika 2) Kod višeatomskih molekula postoji više osa oko kojih može da se odvija rotacija, te je rotaciono kretanje složenije. Prema zakonima kvantne mehanike molekul-rotator može da rotira samo određenim brzinama i samim tim da ima **samo određene vrednosti rotacione energije**, pa je rotacija molekula kao celine **unutrašnje, kvantirano kretanje** molekula.



Slika 2. Rotacija dvoatomskog molekula.

Vibracija je kretanje pri kome se **ravnotežni položaj jezgara u molekulu periodično menja**.

Kod dvoatomskog molekula (Slika 3) vibracija molekula znači periodično udaljavanje i približavanje jezgara u odnosu na njihov **ravnotežni položaj (r_e)** duž linije veze. Ukoliko je veza jača i mase atoma veće, veličina udaljavanja od ravnotežnog položaja je manja, tj. amplituda vibracije je manja (i obrnuto). Vibraciona energija molekula, prema kvantnoj mehanici, za datu frekvenciju (osnovnu) može da ima samo određene vrednosti. Vibracija je dakle, kao i rotacija, unutrašnje kretanje koje svojom energijom doprinosi ukupnoj energiji molekula.



Slika 3. Vibracija jezgara u dvoatomskom molekulu

Relativan odnos **razlika energijskih nivoa elektronskih, vibracionih i rotacionih prelaza** je:

$$\begin{matrix} E_e' - E_e'' > E_v' - E_v'' > E_r' - E_r'' \\ \text{(nekoliko eV)} & \text{(0,1 - 0,01 eV)} & \text{(10}^{-3} - 10^{-4} \text{ eV)} \end{matrix}$$

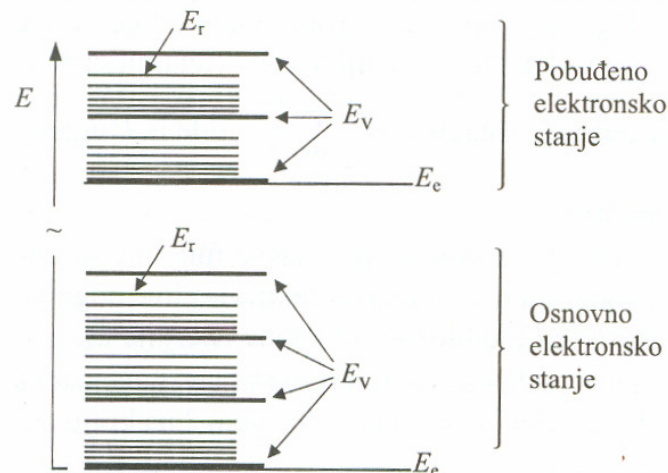
Ukupna talasna funkcija molekula Ψ je:

$$\Psi = \Psi_e \Psi_v \Psi_r$$

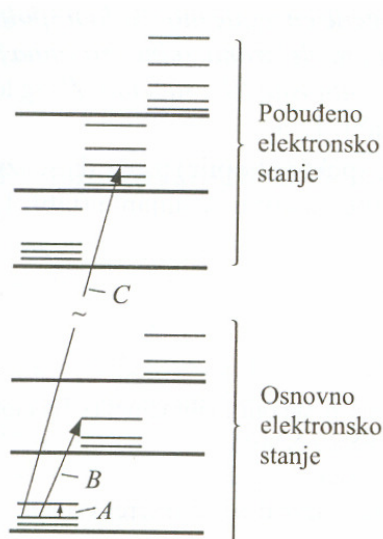
a ukupna energija molekula E je:

$$E = E_e + E_v + E_r$$

U slobodnom molekulu svi pomenuti oblici kretanja dešavaju se istovremeno, tako da se rotacioni, vibracioni i elektronski nivoi slažu u ukupan dijagram energetskih nivoa (Slika 4). Svaki elektronski nivo sadrži niz vibracionih nivoa, a svaki vibracioni nivo niz rotacionih nivoa. Položaji svih ovih nivoa karakteristični su za svaki molekul.



Slika 4. Dijagram energijskih nivoa dvoatomskog molekula



Slika 5. Rotacioni (A), vibraciono-rotacioni (B) i elektronsko-vibraciono-rotacioni prelazi (C) slobodnog dvoatomskog molekula.

Rotacioni spektri nastaju prelazima između rotacionih nivoa osnovnog vibracionog i osnovnog elektronskog stanja (na Slici 5. označeni su sa A). Talasna dužina fotona koji se otpušta ili apsorbira prilikom ovih prelaza odgovara dalekoj infracrvenoj (IC) ili mikrotalasnoj (MT) oblasti.

Vibracioni spektri nastaju kao rezultat prelaza između vibracionih energijskih nivoa osnovnog elektronskog stanja molekula (na Slici 5. označeni su sa B), i pripadaju **IC oblasti**.

Čisto vibracioni prelazi (i spektri) ne postoje (s obzirom na $E_v > E_r$) kod slobodnih molekula. Svaki vibracioni prelaz praćen je nizom rotacionih prelaza, pa je dobiveni spektar **vibraciono-rotacioni spektar (VR)**. On sadrži dve grupe linija koje zajedno daju vibraciono-rotacionu **traku**.

Analogno, za slobodne molekule **ne postoje ni čisto elektronski prelazi (i spektri)**, jer je svaki elektronski prelaz praćen vibracionim i rotacionim prelazima (promenom vibracione i rotacione energije). Govorimo o **elektronsko-vibraciono-rotacionom spektru (EVR)**, koji se javlja u **VID** i

ULJ oblasti, ređe u bliskoj IC. Oni su takođe **trakasti**, tj. sadrže veliki broj linija okupljenih u niz grupa-traka.

Rotacioni molekularni spektri

Glavne ose rotacije – 3 međusobno normalne ose koje prolaze kroz centar mase (CM) molekula, oko kojih molekul može da rotira.

Moment inercije I, u odnosu na svaku od osa, definiše se kao:

$$I = \sum m_i r_i^2$$

m_i – masa i-tog atoma

r_i – normalno rastojanje i-tog atoma od ose rotacije

Glavni momenti inercije I_a , I_b i I_c definišu se u odnosu na **3 glavne ose**. Po dogovoru se uzima da je osa **a** ona kojoj odgovara **najmanji** moment inercije, a osa **c** je ona kojoj odgovara **najveći** moment inercije.

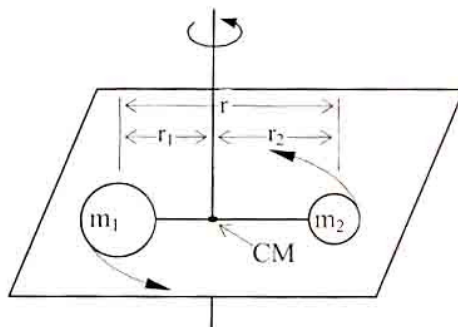
Prema vrednostima glavnih momenata inercije razlikujemo 4 osnovna tipa molekula:

1. linearne, za koje je $I_b = I_c$, $I_a = 0$ (jedan moment inercije je jednak nuli)
to su dvoatomski molekuli i svi višeatomski molekuli kod kojih su atomi povezani pravom linijom (HCN, CO₂, HCl, HC≡CH)
2. molekule tipa simetrične čigre, koji imaju dva jednaka momenta inercije, tj.
 $I_b = I_c \neq I_a$, $I_a \neq 0$ (CH₃Cl, benzen, NH₃, CH₃CN)
3. molekule tipa asimetrične čigre kod kojih su sva tri momenta inercije različita:
 $I_a \neq I_b \neq I_c$ (H₂O, CH₂O, CH₃OH)
4. molekule tipa sferne čigre kod kojih su sva tri momenta inercije jednaka, $I_a = I_b = I_c$
Ovi molekuli nemaju permanentni dipolni momenat, i stoga ne mogu imati ni čisto rotacione spektre (CH₄, SiH₄).

Rotacioni spektri dvoatomskih molekula

Sastoje se od manjeg broja ekvidistantnih linija u dalekoj IC i MT oblasti; posledica su prelaza između rotacionih energijskih nivoa osnovnog vibracionog i elektronskog stanja molekula.

Dvoatomski molekuli su linearni, rotacija se svodi na obrtanje oko ose ($I_b = I_c$) koja je normalna na liniju veze.



Slika 6. Rotacija dvoatomske krutog rotatora

Model krutog rotatora: dve tačkase mase (atomi) m_1 i m_2 spojene su šipkom bez mase, dužine $r = r_1 + r_2$, tako da se dužina šipke (veze), r , ne menja pri rotaciji. Rastojanje između atoma je r . Po definiciji centra mase

$$m_1 r_1 = m_2 r_2 \quad (1)$$

gde su r_1 i r_2 rastojanja atoma 1 i 2 od CM.

$$r = r_1 + r_2 \quad (2)$$

Na osnovu (1) i (2) sledi

$$m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = \mu r^2 = I \quad (3)$$

gde je $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$.

μ se naziva redukovana masa sistema (molekula).

Prema klasičnoj mehanici **ugaona brzina** ω krutog rotatora može da se menja proizvoljno, a time i njegova **energija rotacije** E , data izrazom:

$$E = \frac{I \omega^2}{2} \quad (4)$$

U kvantnoj mehanici, vrednosti rotacione energije krutog rotatora su kvantirane i dobijaju se kao rešenja Šredingerove jednačine. Polazna osnova je **Born–Openhajmerova aproksimacija**, po kojoj se **kretanja elektrona razmatraju nezavisno od kretanja jezgara**. Naime, zbog velike razlike u masama jezgara i elektrona, razlika njihovih brzina je velika, pa se njihova kretanja razmatraju nezavisno. Ukupna talasna funkcija Ψ predstavlja se proizvodom elektronske talasne funkcije Ψ_e i nuklearne talasne funkcije Ψ_n :

$$\Psi = \Psi_e \Psi_n \quad (5)$$

a Šredingerova jednačina se deli na dve jednačine:

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (6)$$

$$H_n \Psi_n = E_n \Psi_n \quad (7)$$

Jednačina (6) se odnosi na kretanje elektrona u polju nepokretnih jezgara (tada je kinetička energija jezgara $T_n = 0$ a potencijalna energija međusobnog odbijanja jezgara $V_{nn} = \text{const}$). Jednačina (7) odnosi se na kretanja jezgara.

U daljoj aproksimaciji, Ψ_n se izražava proizvodom vibracione talasne funkcije Ψ_v (koja zavisi od relativnih koordinata jezgara, tj. od njihovog relativnog rasporeda) i rotacione talasne funkcije Ψ_r (koja zavisi od ugaonih koordinata), a na osnovu velike razlike brzina rotacionog i vibracionog kretanja:

$$\Psi_n = \Psi_v \Psi_r \quad (8)$$

Tako se nuklearna Šredingerova jednačina deli na dve jednačine:

$$H_v \Psi_v = E_v \Psi_v \quad (9)$$

$$H_r \Psi_r = E_r \Psi_r \quad (10)$$

Rešavanjem Šredingerove jednačine (10), za kruti rotator, dobijaju se **svojstvene vrednosti energije rotacije, E_r** , koje zavise od vrednosti **rotacionog kvantnog broja J** :

$$E_r = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) \quad J = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (11)$$

$$M = -J, 0, \dots, +J$$

Rotacioni term obeležava se sa **F(J)** i dobija se kada se E_r podeli sa hc

$$F(J) = \frac{E_r}{hc} = \frac{hJ(J+1)}{8\pi^2 I c} = B J(J+1) \quad (12)$$

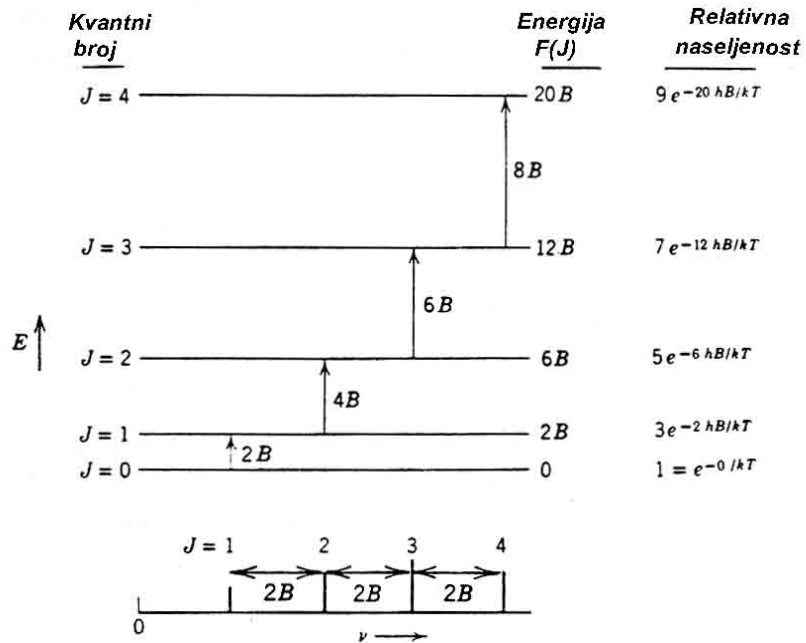
$$B = \frac{h}{8\pi^2 I c} = \text{rotaciona konstanta } (=) m^{-1} \quad (13)$$

S obzirom da je moment inercije $I = \mu r^2$, rotaciona konstanta je:

$$B = \frac{h}{8\pi^2 \mu r^2 c} \quad (14)$$

Stavljajući vrednosti **0, 1, 2, 3, 4, ...** za **J** u izraz (12) dobijaju se **vrednosti energija (rotacionih termova) F(J): 0, 2B, 6B, 12 B, 20 B...**

Rotacioni energijski nivoi krutog rotatora prikazani su na Slici 7. Njihova međusobna rastojanja povećavaju se sa porastom **J**.



Slika 7. Rotacioni energijski nivoi za dvoatomski molekul-kruti rotator i apsorpcioni spektar koji proizilazi iz $\Delta J = 1$.

Izborna pravila

Izborna (selekciona) pravila za rotacione spektre određuju se iz jednačine za **dipolni moment prelaza**, koji treba da bude različit od nule da bi prelaz između stanja n i m bio dozvoljen

$$\bar{p}_{mn} = \int \Psi_m^* \hat{p} \Psi_n dv \quad (15)$$

Ψ_m je svojstvena funkcija višeg energijskog stanja, a Ψ_n svojstvena talasna funkcija nižeg stanja.

Verovatnoća prelaza srazmerna je kvadratu vrednosti ovog integrala.

\hat{p} je **operator električnog dipolnog momenta**

$$\hat{p} = \sum q_i \vec{r}_i \quad (16)$$

gde je q_i naelektrisanje i -te čestice, \vec{r}_i vektor položaja i -te čestice

U slučaju rotacionih prelaza integral

$$\vec{p} = \int \Psi_{J'M'}^* \vec{\mu}_0 \Psi_{J''M''} dv_{rot} \quad (17)$$

treba da bude različit od nule, da bi rotacioni prelaz bio dozvoljen.

Sa $\vec{\mu}_0$ je označen vektor **permanentnog električnog dipolnog momenta**. Bar jedna od tri komponente (u pravcu x , y ili z ose) momenta prelaza treba da bude različita od nule, da bi prelaz bio dozvoljen.

To su komponente

$$p_x = \int \Psi_{J'M'}^* \mu_x \Psi_{J''M''} dv_{rot} \quad (18)$$

$$p_y = \int \Psi_{J'M'}^* \mu_y \Psi_{J''M''} dv_{rot}$$

$$p_z = \int \Psi_{J'M'}^* \mu_z \Psi_{J''M''} dv_{rot}$$

Komponente permanentnog električnog dipolnog momenta, u polarnim koordinatama su:

$$\mu_x = \mu_0 \sin\theta \cos\Phi \quad (19)$$

$$\mu_y = \mu_0 \cos\theta \sin\Phi$$

$$\mu_z = \mu_0 \cos\theta$$

Kada se relacije (19) uvedu u odgovarajuće izraze (18) postaje jasno da će sve tri komponente momenta prelaza biti jednake nuli ako je $\mu_0 = 0$.

Dakle, da bi molekul imao čisto rotacioni spektar mora imati permanentni dipolni momenat. To je generalno selekciono pravilo za rotacione prelaze.

Molekuli koji nemaju permanentni dipolni momenat su homonuklearni dvoatomski molekuli, kao i linearni molekuli, kakav je CO₂, koji pripadaju D_{∞h} grupi simetrije. Heteronuklearni dvoatomski molekuli (CO, HCl) imaju permanentni dipolni momenat i rotacioni spektar.

Specifično rotaciono selekciono pravilo dobija se razmatranjem integrala (18) za slučaj kada je $\mu_0 \neq 0$. Integrali neće biti jednaki nuli kada je:

$$J' = J'' + 1 \text{ gde je } J' > J''$$

$$\text{odnosno } \Delta J = J' - J'' = \pm 1 \quad \text{ali stvaran smisao ima samo}$$

$$\Delta J = +1 \quad (20)$$

(jer je uvek $J' > J''$),

$$\text{i kada je } \Delta M_J = 0, \pm 1 \quad (21)$$

U odsustvu spoljašnjeg magnetnog polja značajno je samo pravilo (20).

Dakle, dozvoljeni su samo prelazi između susjednih rotacionih nivoa.

Podsetnik: Definicija električnog dipolnog momenta molekula

Dipolni momenat molekula je mera razdvajanja centara pozitivnog i negativnog naelektrisanja u molekulu.

Ako je pozitivno naelektrisanje $+q$ razdvojeno od negativnog naelektrisanja $-q$ rastojanjem r , dipolni moment je vektor μ čiji je intenzitet jednak qr , a usmeren je od negativnog ka pozitivnom naelektrisanju. Jedinica električnog dipolnog momenta je Cm.

Položaji linija u rotacionom spektru

Polazeći od izbornog pravila $\Delta J = +1$ položaj linije u rotacionom spektru koja nastaje prelazom $J+1 \leftarrow J$ dobijamo kada formiramo razliku termova:

$$F(J') - F(J'') = \tilde{\nu}_{(J+1) \leftarrow J} = \tilde{\nu} \quad (J' = J+1 \quad J'' = J)$$

$$F(J+1) - F(J) = B (J+1) (J+2) - BJ(J+1) = 2B (J+1)$$

$$\tilde{\nu} = 2B (J+1) \quad (22)$$

Kada u izraz (22) unesemo vrednosti za kvantni broj $J = 0, 1, 2, \dots$ dobijamo **talasne brojeve linija u rotacionom spektru**, tj. **položaje linija**:

$$\begin{aligned} J = 0 & \quad \tilde{\nu} = 2B \\ J = 1 & \quad \tilde{\nu} = 4B \\ J = 2 & \quad \tilde{\nu} = 6B \\ J = 3 & \quad \tilde{\nu} = 8B \dots \end{aligned} \quad (23)$$

Susedne rotacione linije dvoatomskog molekula (kao krutog rotatora) nalaze se na međusobnom rastojanju **2B**, dakle ekvidistantne su, što se vidi na Slici 7.

Zadatak:

1. Talasni broj linije u rotacionom spektru molekula $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ koja nastaje prelazom $J' = 1 \leftarrow J'' = 0$ iznosi $3,4002 \text{ cm}^{-1}$. Smatrajući molekul krutim rotatorom izračunati rastojanje između atoma azota i kiseonika u ovom molekulu.

Rešenje:

Redukovana masa μ se računa na sledeći način:

$$\mu = \frac{14 \times 16}{14 + 16} u = 1,2399 \times 10^{-26} \text{ kg} \quad (\text{Atomska jedinica mase } u = 1,66054 \times 10^{-27} \text{ kg})$$

Izraz za talasni broj linije u rotacionom spektru je:

$$\tilde{\nu} = 2B(J+1)$$

$$\text{Za } J=0 \Rightarrow \tilde{\nu} = 2B$$

odnosno rotaciona konstanta je $B = \tilde{\nu} / 2$

Iz izraza za rotacionu konstantu:

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I c}$$

izračunava se moment inercije I , a dalje, znajući vrednost momenta inercije i redukovane mase, nalazi se rastojanje r između atoma azota i kiseonika u molekulu $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$:

$$I = 1,6465 \times 10^{-46} \text{ kg m}^2$$

$$I = \mu r^2$$

Traženo rastojanje r je:

$$r = \sqrt{\frac{I}{\mu}} = 1,15 \times 10^{-10} \text{ m}$$

Dvoatomske molekule nisu čvrsti rotatori. Prilikom rotacije hemijske veze se istežu zbog dejstva centrifugalne sile, međuatomska rastojanja raste, a time i moment inercije. Rotaciona konstanta opada, a to znači da se smanjuje i razmak između rotacionih energetskih nivoa. Zbog toga se uvodi dodatni član u izrazu za rotacioni term dvoatomskog molekula, $D J^2(J+1)^2$, gde je D konstanta centrifugalne distorzije:

$$F(J) = \frac{E_r}{hc} = B J(J+1) - D J^2(J+1)^2 \quad (1)$$

Da bi našli izraz za talasni broj linije formiramo razliku termova dva susedna nivoa:

$$\begin{aligned} F(J+1) - F(J) &= B(J+1)(J+2) - D(J+1)^2(J+2)^2 - B J(J+1) + D J^2(J+1)^2 = \\ &= 2B(J+1) - D(J+1)^2[(J+2)^2 - J^2] = \\ &= 2B(J+1) - D(J+1)^2(4J+4) = \\ &= 2B(J+1) - 4D(J+1)^3 \end{aligned} \quad (2)$$

Intenzitet rotacionih linija

Intenzitet apsorpcije I_{aps} je proporcionalan $n_i |\bar{p}_{ij}|^2$

gde je n_i = zaposednutost početnog nivoa, a $|\bar{p}_{ij}|^2$ verovatnoća prelaza (kvadrat momenta prelaza). Osim opisanih selekcionih pravila koja određuju da li je rotacioni prelaz dozvoljen ili nije, pojavu i intenzitet rotacionih linija određuje i drugi faktor, **naseljenost (populacija, zaposednutost) početnog stanja, n_i** .

Ukoliko je prisutan veoma mali broj molekula uzorka u početnom stanju nekog prelaza, apsorpcija i emisija iz tog polaznog stanja biće slaba.

U ravnoteži, naseljenost stanja opada eksponencijalno sa porastom energije stanja.

Relativna zaposednutost nivoa određuje se Bolcman-ovim zakonom raspodele:

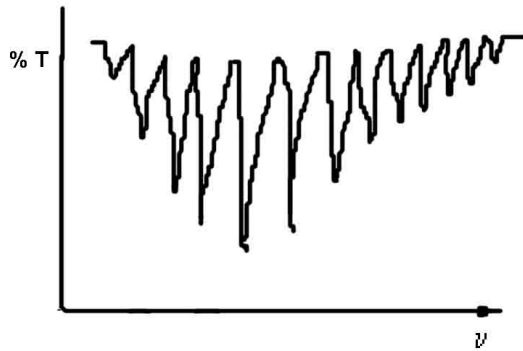
$$\frac{n_J}{n_o} = \frac{g_J}{g_o} e^{-\frac{(E_J - E_o)}{kT}} \quad (3)$$

gde je g = stepen degeneracije nivoa, $g_J = 2J + 1$, $g_o = 1$

$E_o = 0$ (molekul u stanju $J=0$ ne rotira)

$$n_J = n_o(2J+1) e^{-\frac{hcBJ(J+1)}{kT}} \quad (4)$$

Zaposednutost n_J raste preko člana $(2J+1)$, a opada preko eksponencijalnog člana, sa porastom J (pri konstantnoj T). Broj molekula u nivou datog J raste sa porastom J za male vrednosti kvantnog broja J (tada dominira uticaj člana $(2J+1)$ u izrazu (4)), i intenzitet linija postepeno raste sve do nekog maksimuma. Pri **velikim vrednostima J** dominira uticaj **eksponencijalnog člana**. Tako, sa daljim porastom J naseljenost nivoa (broj molekula u nivou datog J) opada i intenzitet linija postepeno opada (videti Sliku 1).



Slika 1. Promena intenziteta linija u rotacionom apsorpcionom spektru. Intenzitet linija raste sa porastom J do neke vrednosti, a zatim opada sa daljim povećanjem J .

Neka je J_{\max} vrednost rotacionog kvantnog broja kojoj odgovara maksimalan intenzitet (odnosno najveći broj molekula nalazi se u nivou definisanom sa J_{\max}). Ova vrednost se može odrediti iz uslova maksimuma

$$\frac{d\left(\frac{n_J}{n_0}\right)}{dJ} = 0$$

i iznosi:

$$J_{\max} = 0,59 \sqrt{\frac{T}{B}} - 0,5 \quad (5)$$

Sa porastom temperature raste vrednost J_{\max} , a na određenoj T sa opadanjem B raste J_{\max} . Na osnovu jednačine (5), merenjem intenziteta linija može se određivati temperatura (na primer u astrofizici).

Značenje kvantnog broja J

Ugaoni moment rotacije $P = I \omega$, $\omega =$ ugaona brzina klasičnog rotatora

$$E = \frac{I \omega^2}{2} = \frac{P^2}{2I} = hcBJ(J+1) = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1)$$

$$P^2 = \frac{\hbar^2}{4\pi^2} J(J+1)$$

$$P = \sqrt{J(J+1)} \frac{h}{2\pi} \quad (6)$$

Kvantni broj J kvantira vrednost ugaonog momenta rotacije P .

Vibracioni spektri

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

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

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

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

Vibracioni spektri dvoatomskih molekula

Model harmonijskog oscilatora: vibracije dva jezgra svode se na harmonijsko vibraciono kretanje čestice mase μ pod dejstvom sile

$$F = -kx \quad \text{Hukov zakon} \quad (7)$$

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

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

r je međusobno rastojanje dva jezgra, r_e je ravnotežno rastojanje dva jezgra u molekulu.

Hukov zakon važi za za istežanje i sabijanje elastične opruge, i može se primeniti za **slučaj kada su amplitude vibracija male**.

k = konstanta sile, srazmerna čvrstini opruge odnosno jačini veze između atoma, data je izrazom:

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

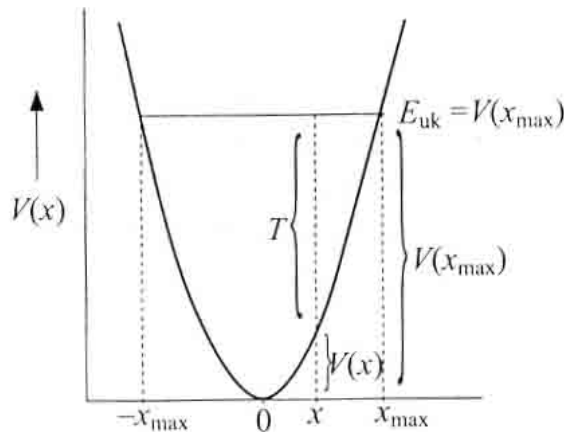
gde je v_{osc} vibraciona frekvencija oscilatora.

Potencijalna energija klasičnog harmonijskog oscilatora je:

$$V = -\int F dx = \frac{kx^2}{2} \quad (10)$$

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

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



Slika 2. Kriva potencijalne energije klasičnog harmonijskog oscilatora

U povratnoj tački vibracije koja odgovara $x = x_{max}$ ili $x = -x_{max}$ je $T = 0$, $V = V_{max}$, $v = 0$, $E_{uk} = V_{max}$

a pri prolazu kroz ravnotežni položaj $x = 0$ ($r = r_e$) potencijalna energija je $V = 0$, tako da je $E_{uk} = T$.

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

Kvantna mehanika daje vrednosti energija harmonijskog oscilatora rešavanjem Šredingerove jednačine, pri čemu je Hamiltonijan za jednodimenzioni harmonijski oscilator jednak:

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

Rešenja jednačine

$$H_v \Psi_v = E_v \Psi_v$$

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

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

ν_{osc} = klasična frekvencija, **osnovna** (prirodna) **frekvencija**, određena relacijom (9)

$v = \text{vibracioni kv. broj} = 0, 1, 2, 3, \dots$

Zamenom vrednosti za v u izraz (12) dobijamo niz vibracionih nivoa:

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

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

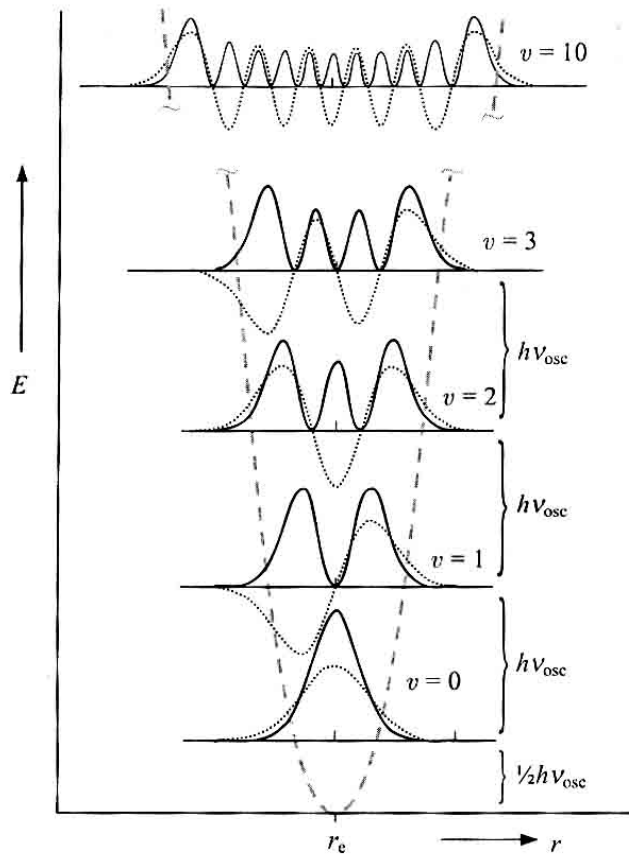
$$v = 2 \quad E_r = \frac{5}{2} h\nu_{osc}$$

•
•
•

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

Na nivou sa $v = 0$ energija nije nula već $\frac{h\nu_{osc}}{2}$. Ova energija zove se **nulta energija**. **Jezgra**

neprestano vibriraju oko ravnotežnog položaja, čak i na apsolutnoj nuli. Dakle, prema kvantnoj mehanici, vibraciona energija molekula kao harmonijskog oscilatora, za datu frekvenciju ν_{osc} , može imati samo diskretne vrednosti, koje zavise od vrednosti vibracionog kvantnog broja v .



Slika 3. Vibracione talasne funkcije (isprekidane linije), raspodela gustine verovatnoće $\Psi_v\Psi_v^*$ (pune linije) i vibracioni energijski nivoi. Postoji verovatnoća nalaženja jezgara izvan parabole (izvan klasičnih povratnih tačaka).

Vibracije jezgara u stacionarnim stanjima nisu vibracije u mehaničkom smislu.

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

Talasni broj osnovne vibracije $\omega_0 = \frac{V_{osc}}{c}$

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

Rastojanja susjednih nivoa su jednaka ω_0 .

Izborna pravila za prelaze dvoatomskog harmonijskog oscilatora

1. Homonuklearni dvoat. molekuli H_2, N_2 , imaju dipolni moment $\mu = 0$ i ne pokazuju vibracioni spektar (IC neaktivni), tj. svi vibracioni prelazi su zabranjeni

2. Dvoatomski molekul će pokazivati vibracioni spektar samo ako se **dipolni moment menja sa međunuklearnim rastojanjem** u toku vibracije

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

a to je ispunjeno kada je

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

tj. dozvoljeni su prelazi samo između susjednih nivoa.

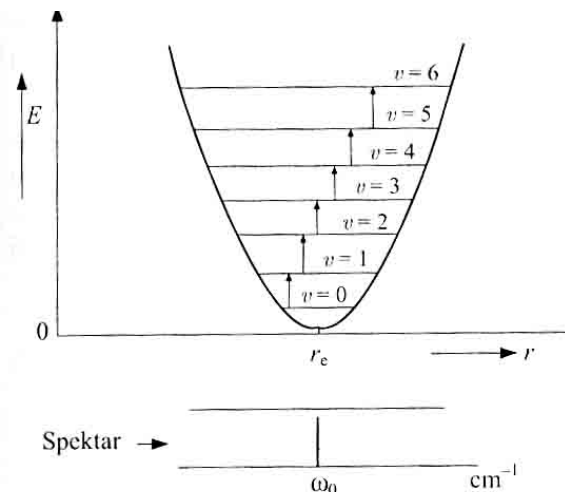
Pošto je $v' > v''$ efektivno je izborno pravilo je $\Delta v = +1$.

Spektar harmonijskog oscilatora

Talasni broj dozvoljenog prelaza biće:

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

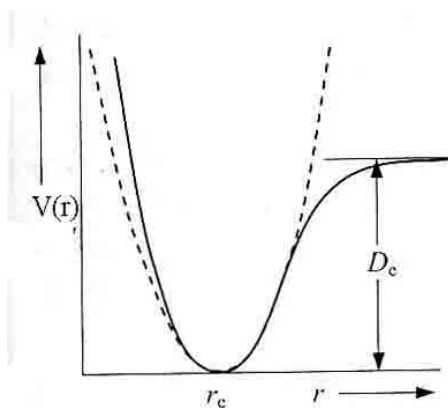
Dakle, u spektru dvoatomskog molekula kao harmonijskog oscilatora javljala bi se samo jedna linija odnosno traka. Talasni broj svih dozvoljenih prelaza jednak je ω_0 .



Sl. 4. Teorijski dozvoljeni prelazi i spektar dvoatomskog harmonijskog oscilatora

Molekul kao anharmonijski oscilator

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



Sl. 5. Potencijalna kriva anharmonijskog dvoatomskog oscilatora.

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

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

gde je β konstanta za dati molekul, data izrazom:

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

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

β je konstanta za dati molekul.

ω_e je **vibraciona konstanta** (ravnotežna vibraciona frekvencija), (cm^{-1}) i predstavlja talasni broj hipotetične frekvencije anharmonijskog oscilatora zanemarljivo malih amplituda oko ravnotežnog položaja. Rešenja Šredingerove jednačine nakon uvođenja Morzeove funkcije daju izraz za vibracionu energiju

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

$$v_e = c \omega_e$$

ili izraženo u vidu terma:

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

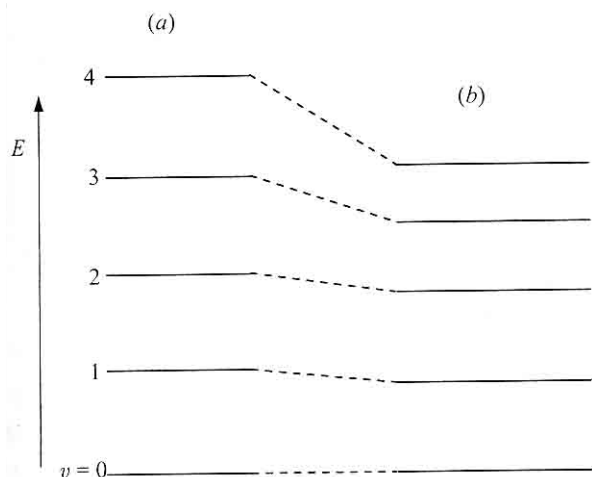
Konstante anharmoničnosti su $\omega_e x_e$ i $\omega_e y_e$, x_e, y_e, \dots su empirijske konstante karakteristične za molekul. Važi sledeće:

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

$$\omega_e x_e \text{ je uvek } > 0$$

$$\omega_e y_e > 0 \text{ ili } < 0$$

Rastojanja između susednih nivoa nisu ekvidistantna (kao kod harmonijskog oscilatora), već se smanjuju sa porastom kvantnog broja v , slika 5.5.



Slika 5.5. Energijski nivoi harmonijskog (a) i anharmonijskog oscilatora (b) istih vrednosti kvantnog broja v (shematski).

Izborna pravila za prelaze anharmonijskog oscilatora

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

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

Spektar dvoatomskog anharmonijskog oscilatora

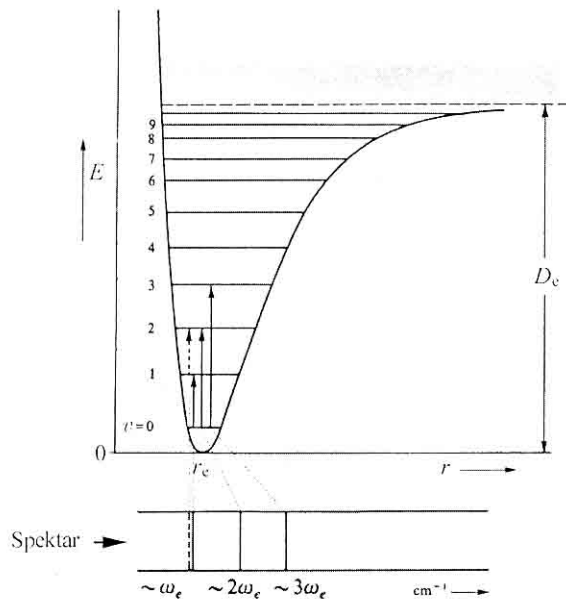
Talasni broj dozvoljenog prelaza (uzevši u obzir samo prva dva člana vibracionih termova), u slučaju dvoatomskog anharmonijskog oscilatora je:

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

osnovna traka $v' = 1 \leftarrow v'' = 0$

vruće trake za prelaze sa nivoa $v'' > 0$ i slede pravilo $\Delta v = +1$

viši harmonici – trake koje odgovaraju prelazima $\Delta v = +2, +3, \dots$



Slika 5.6. Nekoliko dozvoljenih prelaza ($\Delta v = +1, +2$ i $+3$) dvoatomskog anharmonijskog oscilatora i odgovarajući spektar (shematski) (uporedi sa sl. 5.3).

Isprekidanom linijom predstavljena je vruća traka i odgovarajući prelaz.

Primenom jednačine (21) mogu se opisati položaji traka:

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

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

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

Zadatak

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

Rešenje

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

Koristimo relacije za talasne brojeve osnovne trake i prvog harmonika:

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

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

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

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

Iz jednačine 1) izrazimo $\omega_e x_e$

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

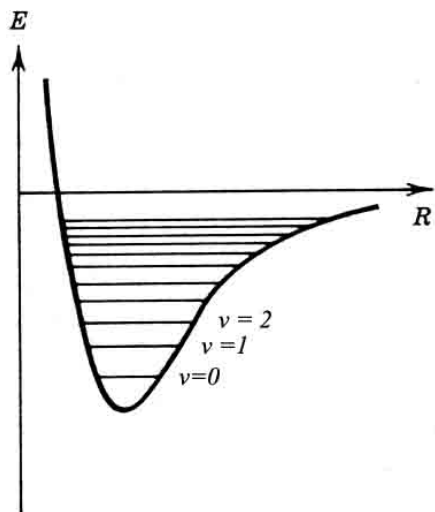
$$2\omega_e - 6 ((\omega_e - 2886)/2) = 5668$$

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

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

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

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



Slika 1. Potencijalna energija kao funkcija rastojanja R između jezgara atoma i vibracioni energijski nivoi dvoatomskog molekula

Rešavanjem Šredingerove jednačine sa Morzeovim potencijalom dobija se izraz za vibracioni term

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

$$\omega_e = \beta \left(\frac{D_e \hbar}{\pi c \mu} \right)^{1/2} = \beta \left(\frac{D_e h}{2 \pi^2 c \mu} \right)^{1/2} \quad \omega_e = \text{vibraciona konstanta} \quad (2)$$

$$\omega_e x_e = \frac{\hbar \beta^2}{4 \pi c \mu} \quad \omega_e x_e = \text{konstanta anharmoničnosti} \quad (3)$$

Iz jednačina (2) i (3), eliminacijom β (npr. izrazimo β preko (2) pa unesemo dobiveni izraz u (3)) dobija se izraz za D_e :

$$D_e = \frac{\omega_e}{4 x_e} \quad (4)$$

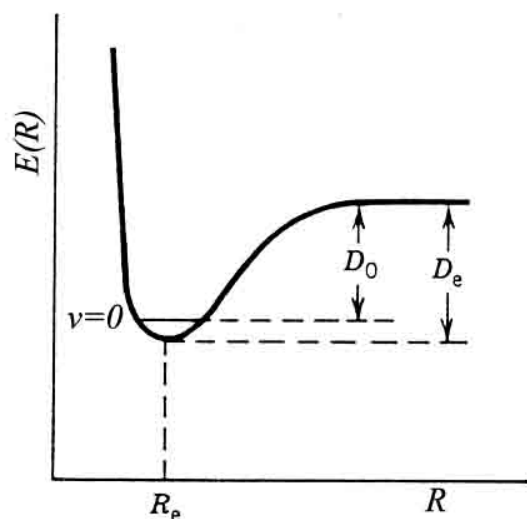
Energija osnovnog vibracionog stanja dvoatomskog molekula je

$$G(0) = \frac{\omega_e}{2} - \frac{\omega_e x_e}{4} + \frac{\omega_e y_e}{8} \quad (5)$$

Pošto molekuli u svom osnovnom vibracionom stanju ($v=0$) imaju neku energiju (nultu), eksperimentalno se može odrediti samo razlika između energije nivoa $v = 0$ i energije kojoj asimptotski teži kriva potencijalne energije (vidi Sliku 1.). Ta razlika je **spektroskopska energija disocijacije, D_0** i povezana je sa D_e relacijom:

$$G(0) + D_0 = D_e \quad (6)$$

$$D_e = D_0 + \frac{\omega_e}{2} - \frac{\omega_e x_e}{4} + \frac{\omega_e y_e}{8} \quad (7)$$



Slika 2. Veza energija disocijacije D_0 i D_e

Intenzitet vibracionih traka

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

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

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

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

$$\frac{n_v}{n_o} = \frac{g_v}{g_o} e^{-\frac{(E_v - E_o)}{kT}} \quad (8)$$

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

$g_v = g_o = 1$ (vibracioni nivoi dvoatomskog molekula su nedegenerisani), izraz (8) postaje:

$$\frac{n_v}{n_o} = e^{-\frac{hc\omega_e v}{kT}} \quad (9)$$

Iz izraza (9) može se zaključiti da relativna zaposednutost vibracionog nivoa $\frac{n_v}{n_o}$ eksponencijalno

opada sa porastom kvantnog broja v , na određenoj temperaturi.

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

Vibraciono-rotacioni prelazi i spektri dvoatomskih molekula

Kod molekula u čvrstoj ili tečnoj fazi slobodna rotacija molekula je delimično ili potpuno onemogućena tako da se može govoriti o vibracionim spektrima. Kod njih je udeo rotacije zanemarljiv.

Međutim, kod molekula u **gasovitoj fazi**, rotaciono kretanje se dešava istovremeno sa vibracijama, tj. vibracioni prelaz praćen je prelazima između rotacionih nivoa. Tada se ne može govoriti o čisto vibracionom prelazu (i spektru), već o **vibraciono-rotacionom prelazu** (i spektru).

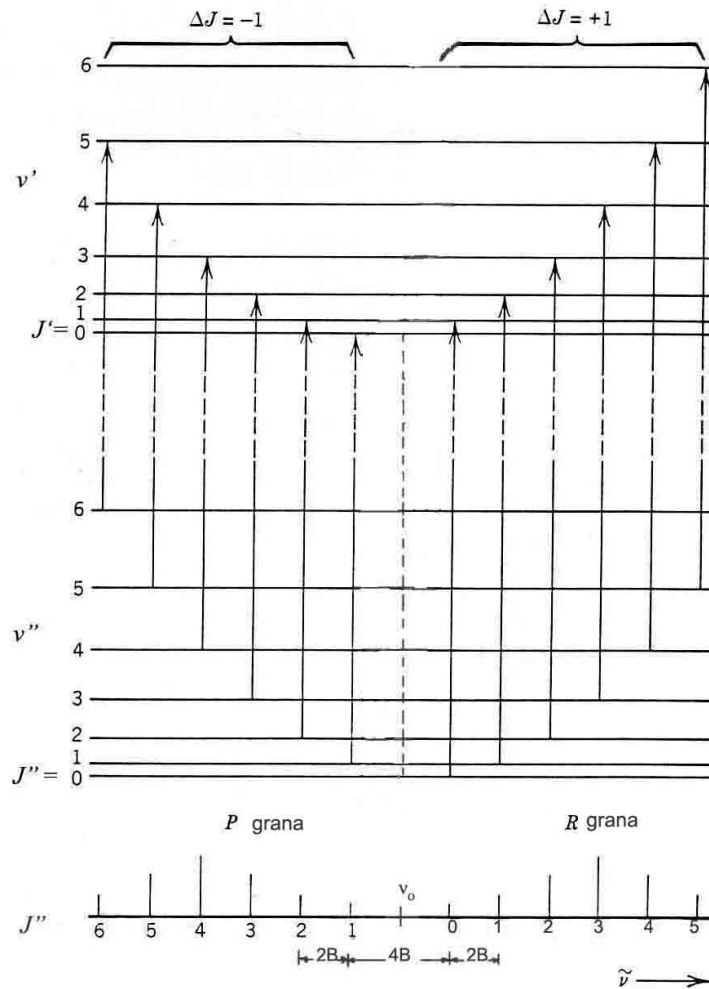
Aproksimacija: oba kretanja smatraju se međusobno nezavisnim, pa je vibraciono-rotaciona energija

$$E_{vr} = E_v + E_r \quad (10)$$

ili, u vidu termova,

$$\frac{E_{vr}}{hc} = G(v) + F(J) \quad (11)$$

$$\frac{E_{vr}}{hc} = \omega_e (v + 1/2) - \omega_e x_e (v + 1/2)^2 + B J (J + 1) - D J^2 (J + 1)^2 \quad (12)$$



Slika 3. Vibracioni i rotacioni prelazi dvoatomskog molekula i odgovarajući vibraciono-rotacioni spektar.

Razmotrimo slučaj prelaza između rotacionih nivoa osnovnog i prvog pobuđenog vibracionog nivoa, koji se najčešće i javljaju na sobnim temperaturama

$$\Delta v = +1, \quad v=1 \leftarrow v=0$$

Svaki vibracioni prelaz praćen je nizom prelaza između rotacionih nivoa donjeg i gornjeg vibracionog stanja, prema pravilima:

$\Delta J = +1$, nastaje niz ekvidistantnih linija koji se zove **R grana**

$\Delta J = -1$, nastaje niz ekvidistantnih linija koji se zove **P grana**

Talasni broj jedne linije, $\tilde{\nu}$, koja je rezultat prelaza $v', J' \leftarrow v'', J''$ je:

$$\tilde{\nu} = \frac{E'}{hc} - \frac{E''}{hc}$$

$$\tilde{\nu} = [G(v') + F(J')] - [G(v'') + F(J'')] = [G(v') - G(v'')] + [F(J') - F(J'')] =$$

$$= \omega_e(v' - v'') - \omega_e x_e[(v'^2 - v''^2) + (v' - v'')] + BJ'(J'+1) - BJ''(J''+1) \quad (13)$$

Za $v' = 1 \leftarrow v'' = 0$

$$\tilde{v} = \omega_e - \omega_e x_e (1+1) + B J' (J'+1) - B J'' (J''+1)$$

$$\tilde{v} = \omega_e - 2 \omega_e x_e + B (J' - J'') + B (J'^2 - J''^2) \quad (14)$$

$$\omega_e - 2\omega_e x_e = \tilde{v}_0 = \text{početak trake} = \text{talasni broj čisto vibracionog prelaza} \quad (v' = 1 \leftarrow v'' = 0) \quad (15)$$

$B (J' - J'') + B (J'^2 - J''^2)$ članovi koji se odnose na prelaze između rotacionih nivoa stanja sa $v=0$ i stanja sa $v=1$.

$$\tilde{v} = \tilde{v}_0 + B (J' - J'') + B (J'^2 - J''^2) \quad (16)$$

1. Za $\Delta J = +1$, tj. $J' - J'' = +1$ R grana

$$\tilde{v} = \tilde{v}_0 + B + B[(J'' + 1)^2 - J''^2] = \tilde{v}_0 + B + B(2J'' + 1)$$

$$\tilde{v} = \tilde{v}_0 + 2B(J'' + 1) \quad J'' = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (17)$$

2. Za $\Delta J = -1$, tj. $J' - J'' = -1$ P grana

$$\tilde{v} = \tilde{v}_0 - B + B[(J'' - 1)^2 - J''^2] = \tilde{v}_0 - B + B(-2J'' + 1)$$

$$\tilde{v} = \tilde{v}_0 - 2BJ'' \quad (18)$$

Obe grane čine vibraciono-rotacionu (VR) traku.

Interakcija vibracionog i rotacionog kretanja

Vibraciono i rotaciono kretanje nisu nezavisna, već postoji njihova interakcija. Posledica je da su vrednosti konstanti B i D različite u različitim vibracionim stanjima, odnosno zavise od vibracionog kvantnog broja, v. Zato one dobijaju oznake u vidu donjeg indeksa, prema vibracionom kvantnom broju: za $v=0$ B_0, D_0 , $v=1$ B_1, D_1 , ... Dužina veze se pri vibraciji realno više povećava nego što se smanjuje, zbog anharmoničnosti. Zbog toga je prosečna vrednost rastojanja između jezgara veća od r_e , a time su konstante B_v i D_v manje od B_e i D_e .

$$B_v = B_e - \alpha_e (v + 1/2) \quad (19)$$

$$D_v = D_e - \beta_e (v + 1/2) \quad (20)$$

B_e = rotaciona konstanta koja se odnosi na ravnotežni položaj jezgara (kada ne bi bilo vibracija)

D_e = konstanta distorzije koja se odnosi na ravnotežni položaj jezgara

Za osnovnu traku rotacione konstante su B_0 i B_1 :

$$B_0 = B_e - \alpha_e (0 + 1/2) = B_e - 1/2 \alpha_e$$

$$B_1 = B_e - \alpha_e (1 + 1/2) = B_e - 3/2 \alpha_e$$

α_e –konstanta vibraciono-rotacione interakcije

Vidimo da je $B_1 < B_0$.

Ka da se uzmu u obzir razlike rotacionih konstanti u različitim vibracionim stanjima, **osnovna traka** opisuje se (umesto jednačinom (14)):

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + \mathbf{B}_v' J' (J'+1) - \mathbf{B}_v'' J'' (J''+1) \quad (21)$$

$$v' = 1 \quad v'' = 0$$

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + \mathbf{B}_1 J' (J'+1) - \mathbf{B}_0 J'' (J''+1) \quad (22)$$

a talasni brojevi linija R i P grane:

R grana, $\Delta J = +1$, tj. $J' - J'' = +1$

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + \mathbf{B}_1 J' (J'+1) - \mathbf{B}_0 (J' - 1) J' = \tilde{\nu}_0 + \mathbf{B}_1 J'^2 + \mathbf{B}_1 J' - \mathbf{B}_0 J'^2 + \mathbf{B}_0 J'$$

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + J' (\mathbf{B}_1 + \mathbf{B}_0) + J'^2 (\mathbf{B}_1 - \mathbf{B}_0)$$

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + (\mathbf{B}_1 + \mathbf{B}_0) (J'' + 1) + (\mathbf{B}_1 - \mathbf{B}_0) (J'' + 1)^2 \quad J'' = 0, 1, 2, \dots \quad (23)$$

P grana $\Delta J = -1$, tj. $J' - J'' = -1$

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + \mathbf{B}_1 J' (J'+1) - \mathbf{B}_0 J'' (J''+1)$$

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + \mathbf{B}_1 (J'' - 1) J'' - \mathbf{B}_0 J'' (J''+1) = \tilde{\nu}_0 + \mathbf{B}_1 J''^2 - \mathbf{B}_1 J'' - \mathbf{B}_0 J''^2 - \mathbf{B}_0 J''$$

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 - J'' (\mathbf{B}_1 + \mathbf{B}_0) + J''^2 (\mathbf{B}_1 - \mathbf{B}_0)$$

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 - (\mathbf{B}_1 + \mathbf{B}_0) (J' + 1) + (\mathbf{B}_1 - \mathbf{B}_0) (J' + 1)^2 \quad J' = 0, 1, 2, \dots \quad (24)$$

Zajednička jednačina za (23) i (24) je

$$\tilde{\nu}_{PR} = \tilde{\nu}_0 + (\mathbf{B}_1 + \mathbf{B}_0) m + (\mathbf{B}_1 - \mathbf{B}_0) m^2 \quad (25)$$

gde je $m = (J'' + 1) = 1, 2, 3, \dots$ za R granu i

$$m = -J'' = -1, -2, -3, \dots \quad \text{za P granu}$$

Pošto je $B_1 < B_0$, sa **povećanjem m** linije **R grane** se **zgušnjavaju**, a kod **P grane** je obrnut slučaj, sa porastom m linije se **proređuju**.

Intenzitet linija u svakoj od grana prvo raste sa porastom J do maksimuma, a zatim opada za velike vrednosti J. Objašnjenje se nalazi analizom izraza Bolcmanove raspodele:

$$n_J = n_0 (2J + 1) e^{-\frac{hcBJ(J+1)}{kT}},$$

kao u slučaju čisto rotacionog spektra. Na osnovu razlike B_1 i B_0 mogu se izračunati: konstanta a_e , B_e i r_e .

Zadatak

Položaji (u cm^{-1}) prvih dveju R i P linija u osnovnoj traci HCl su:
 $R(0) = 2906,25$, $P(1) = 2865,00$, $R(1) = 2925,79$ i $P(2) = 2843,61$.
Odrediti rotacione konstante B_0 i B_1 .

Rešenje

Za rešavanje koristimo izraz (25) za položaje linija R i P grana.

$$\tilde{\nu}_{\text{PR}} = \tilde{\nu}_0 + (B_1 + B_0) m + (B_1 - B_0) m^2$$

gde je $m = (J'' + 1) = 1, 2, 3, \dots$ za R granu i

$$m = -J'' = -1, -2, -3, \dots \text{ za P granu}$$

R(0) odgovara prelazu $J'' = 0 \rightarrow J' = 1$, $m = 1$

R(1) odgovara prelazu $J'' = 1 \rightarrow J' = 2$, $m = 2$

P(1) $J'' = 1 \rightarrow J' = 0$, $m = -1$

P(2) $J'' = 2 \rightarrow J' = 1$ $m = -2$

Pišemo ove izraze za talasne brojeve datih linija

$$R(0) = \tilde{\nu}_0 + (B_1 + B_0) 1 + (B_1 - B_0) 1^2 = \tilde{\nu}_0 + 2 B_1 \quad (1)$$

$$R(1) = \tilde{\nu}_0 + (B_1 + B_0) 2 + (B_1 - B_0) 2^2 = \tilde{\nu}_0 + 6 B_1 - 2 B_0 \quad (2)$$

$$P(1) = \tilde{\nu}_0 + (B_1 + B_0) (-1) + (B_1 - B_0) (-1)^2 = \tilde{\nu}_0 - 2 B_0 \quad (3)$$

$$P(2) = \tilde{\nu}_0 + (B_1 + B_0) (-2) + (B_1 - B_0) (-2)^2 = \tilde{\nu}_0 + 2 B_1 - 6 B_0 \quad (4)$$

Sada pravimo razlike gornjih jednačina, kako bi dobili po jednu nepoznatu:

$$R(1) - P(1) = (2) - (3) = 6 B_1$$

$$6 B_1 = 2925,79 - 2865,00$$

$$B_1 = 10,13 \text{ cm}^{-1}$$

$$R(0) - P(2) = (1) - (4) = 6 B_0$$

$$6 B_0 = 2906,25 - 2843,61$$

$$B_0 = 10,44 \text{ cm}^{-1}$$

Vibracije višeatomskih molekula

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

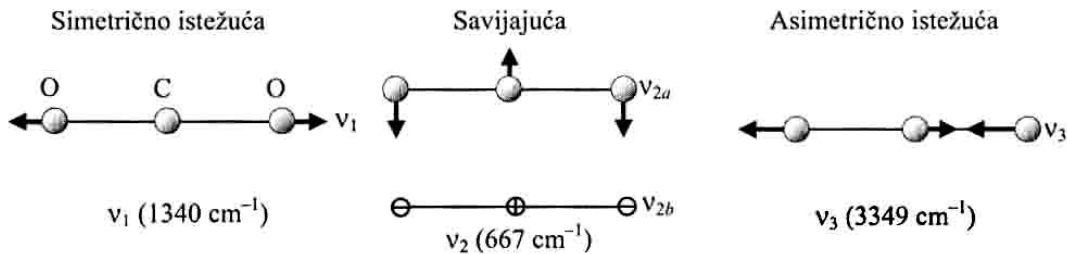
Složeno vibraciono kretanje višeatomskih molekula može se shvatiti kao da je rezultat superpozicije određenog broja normalnih vibracija.

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

$$k = 4 \pi^2 \mu \nu_{osc}^2$$

$$\nu_{osc} = \frac{1}{2 \pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (26)$$

i zavisi od masa jezgara (redukovane mase) i konstante sile.



Slika 4. Normalne vibracije molekula CO₂ (zapažiti: **kod vibracije v₁ jezgro C se ne kreće**, kod svih preostalih vibracija vibriraju sva tri jezgra; vibracija v_{2a} je u ravni crteža, a vibracija v_{2b} u ravni normalnoj na crtež; **vibracija v₁ je IC neaktivna** jer ne dolazi do promene dipolnog momenta u toku ove vibracije).

Broj normalnih vibracija (vibracionih stepeni slobode)

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

Broj normalnih vibracija je:

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

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

Primeri

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

Broj normalnih vibracija za CO₂ je $3 \times 3 - 5 = 4$, molekul je linearan

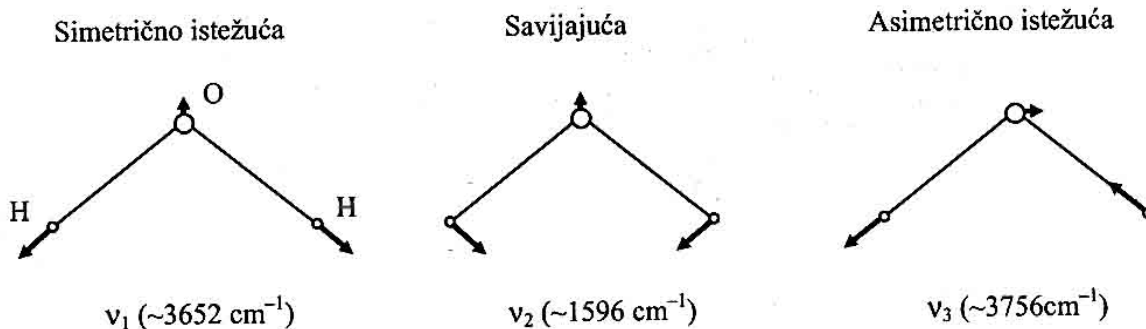
Broj normalnih vibracija za H₂O je $3 \times 3 - 6 = 3$, molekul je nelinearan.

Vrste normalnih vibracija

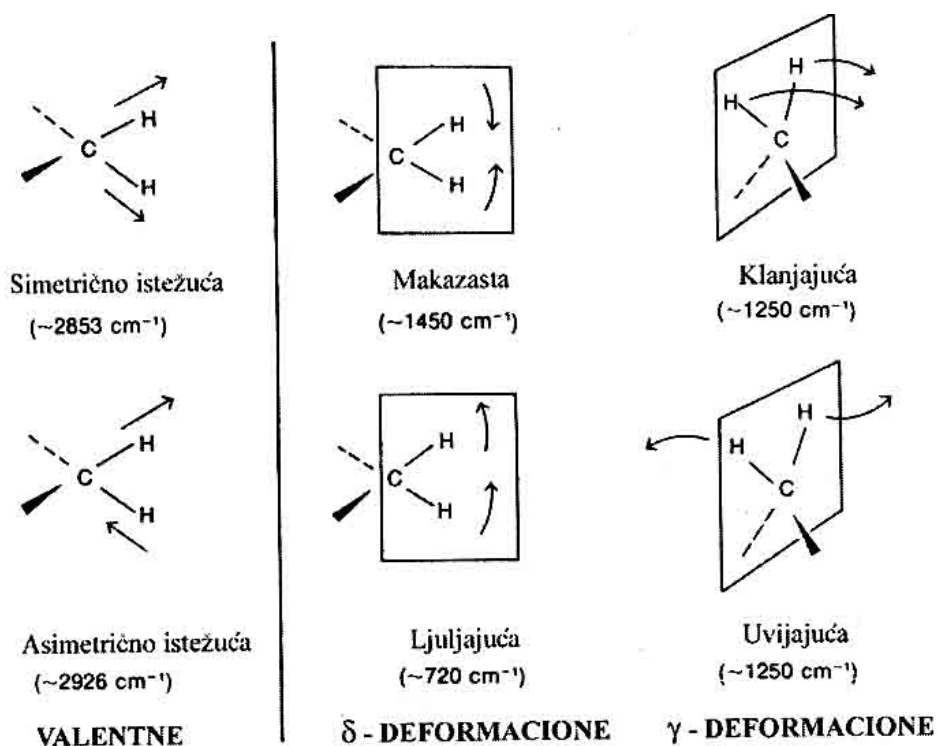
Valentne vibracije (istežuće, stretching): pri vibraciji se menja dužina veze a ne menjaju se uglovi veza

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

$k_{\text{def}} < k_{\text{val}}$ sledi: frekvencije (talasni brojevi) deformacionih vibracija su uvek niže od frekvencija (talasnih brojeva) valentnih vibracija



Slika 5. Normalne vibracije molekula H_2O



Slika 6. Normalne vibracije CH_2 grupe.

Kvantnomehanička **vibraciona energija višeatomskog molekula** je zbir energija $3N-5$ ili $3N-6$ harmonijskih oscilatora (svaka odgovara jednoj normalnoj vibraciji) :

$$E_v = \sum_{i=1}^{3N-6} h\nu_i \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) \quad v_i = 0, 1, 2, \dots \quad (27)$$

d_i = stepen degeneracije i -te vibracije, koji je jednak 1 za nedegenerisane vibracije (npr. vibracija ν_2 za CO_2 je dva puta degenerisana)

IC spektrometar

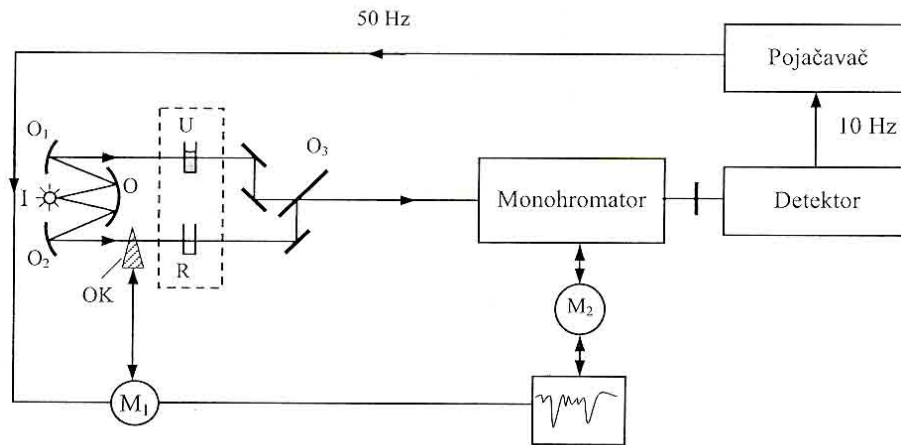
1. Dvoznačni spektrometri

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

Dvoznačni spektrometri

5000-400 cm^{-1}

eliminišu apsorpciju IC zračenja od strane CO_2 i H_2O iz vazduha, kao i apsorpciju rastvarača ako su u pitanju rastvori.



Slika 7. Shema dvoznačnog IC spektrofotometra

Izvor IC zračenja je materijal koji u usijanom stanju emituje kontinualno IC zračenje (volframova nit, Nerstov štapić od Zr + Y, živina lučna lampa)

Zračenje iz izvora deli se pomoću ogledala na dva jednaka zraka, jedan **merni**, koji prolazi dalje kroz uzorak, i drugi **referentni**, koji prolazi kroz praznu kivetu ili kivetu sa referentnom supstancom (rastvaračem). Oba zraka su paralelna i upućuju se prema **rotirajućem sektorskom ogledalu O₃**. Ono rotira frekvencijom 10 Hz i **naizmenično** upućuje ova dva zraka ka **monohromatoru**.

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

Za vreme snimanja spektra neprekidno se meri odnos $I/I_0 = T$ u zavisnosti od λ ili $\tilde{\nu}$ (slika 8).

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

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

Ovaj signal automatski, preko servomotora M_1 pokreće **optički klin OK** (**optički češalj, zaklon, atenuator**), stavlja ga na put referentnog zraka i slabi ga u istoj meri u kojoj slabi i intenzitet

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

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

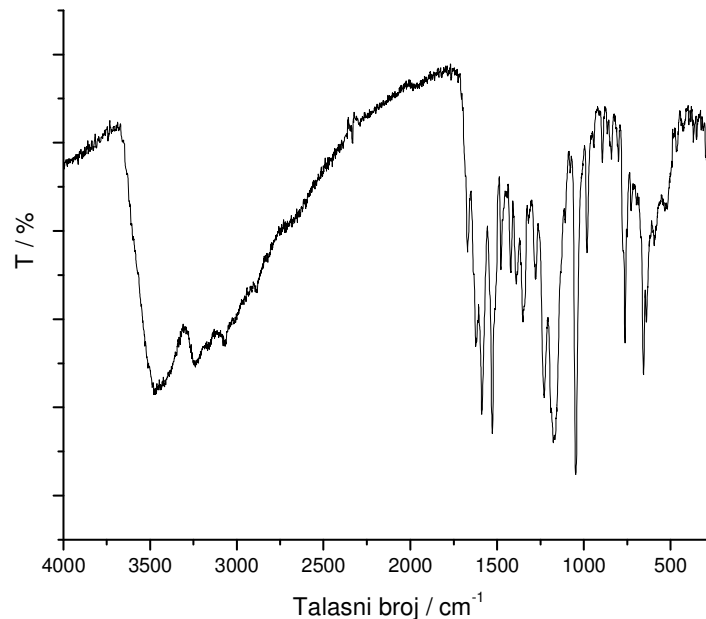
Detektor : termopar, fotoprovodne ćelije, bolometar (promena električnog otpora).

Primena IC spektara gasova i para (VR spektri)

1. određivanje **konstante sile** $k = 4\pi^2\mu\nu_{osc}^2 = 4\pi^2\mu\omega_e^2 c^2$, na osnovu talasnog broja osnovne frekvencije koji se određuje iz položaja najmanje dve trake; konstanta sile daje informaciju o jačini veze
2. određivanje **ravnotežnih međuatomskih rastojanja (dužine veze)** na osnovu B_e , analizom rotacione strukture VR trake
3. približno određivanje D_e

Primena IC spektara kondenzovanih sistema

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



Slika 8. Infracrveni spektar

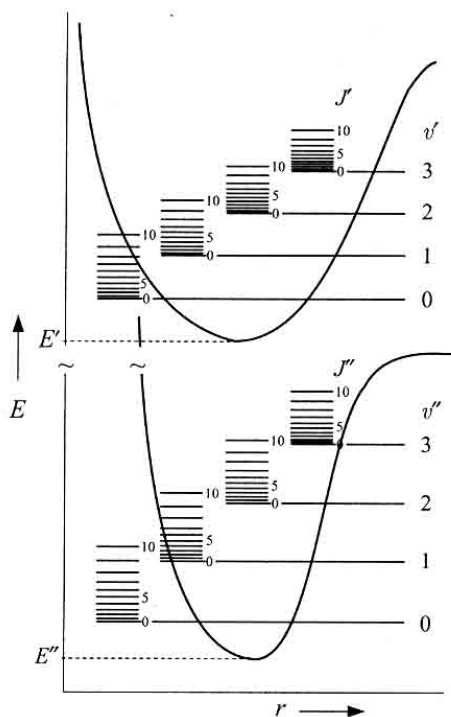
Elektronski spektri molekula

Elektronski spektri dvoatomskih molekula

Za razliku od *vibracionih i rotacionih spektara* koji se zapažaju samo kod *heteronuklearnih dvoatomskih* molekula, **elektronske spektre imaju i homonuklearni i heteronuklearni dvoatomski molekuli**. To se objašnjava time što je promena elektronske raspodele u molekulu, pri prelazu iz jednog u drugo elektronsko stanje, praćena promenom dipolnog momenta.

Prelazi između elektronskih nivoa u molekulima odgovaraju apsorpciji ili emisiji zračenja iz **ultraljubičastog** ili **vidljivog** dela spektra.

Svakom stabilnom elektronskom stanju molekula odgovara određena kriva potencijalne energije sa **minimumom** čiji položaj definiše elektronski nivo (**elektronsku energiju**) molekula u tom stanju i sa nizom vibracionih i rotacionih nivoa karakterističnih za to stanje (Slika 1.)



Slika 1. Potencijalne krive za dva elektronska stanja sa nizom vibracionih i rotacionih nivoa.

Za molekule u **gasovitom stanju** čisto elektronski prelazi ne postoje, već su uvek praćeni vibracionim i rotacionim prelazima, pa govorimo o **elektronsko--vibraciono-rotacionim spektrima (EVR spektrima)**. To su **trakasti spektri**, sastavljeni iz velikog broja linija okupljenih u niz traka.

Kod EVR spektara razlikujemo **vibracionu (grubu) strukturu**, koja nastaje prelazima između vibracionih nivoa u datom elektronskom prelazu i **rotacionu (finu) strukturu** elektronskog spektra, koja nastaje prelazima između rotacionih nivoa različitih vibracionih stanja u posmatranom elektronskom prelazu.

Sve trake koje se javljaju u jednom elektronskom prelazu čine **elektronski sistem traka**. Ukupna promena energije pri EVR prelazu je:

$$\Delta E_{\text{evr}} = \Delta E_e + \Delta E_v + \Delta E_r \quad (1)$$

a u termiskim vrednostima

$$\Delta T_{\text{evr}} = \Delta T_e + \Delta G(v) + \Delta F(J) \quad (2)$$

Talasnici brojevi linija u sistemu traka dati su jednačinom

$$\tilde{\nu} = (T_e' - T_e'') + [G'(v) - G''(v)] + [F_v'(J) - F_v''(J)] \quad (3)$$

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_e + \tilde{\nu}_v + \tilde{\nu}_r \quad (4)$$

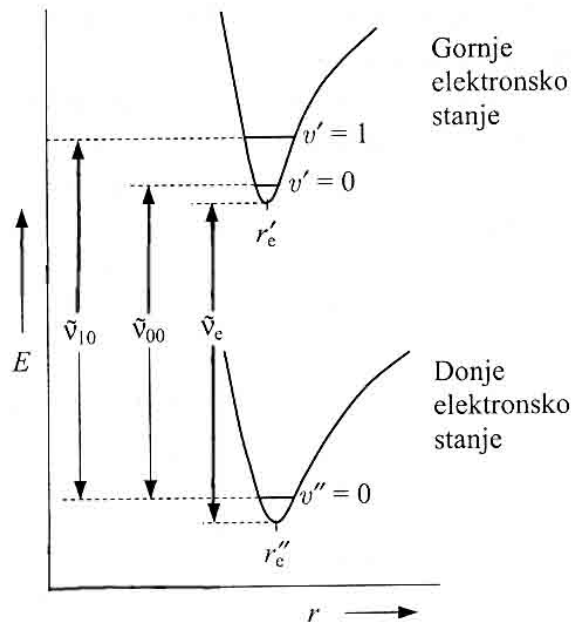
Napomena: G' i G'' , kao i F' i F'' pripadaju različitim elektronskim stanjima, sa različitim vibracionim i rotacionim konstantama. $G'(v) - G''(v)$ se odnosi na čisto vibracioni prelaz u posmatranom elektronskom prelazu, a $F_v'(J) - F_v''(J)$ se odnosi na rotacioni prelaz u vibracionom prelazu (datog elektronskog prelaza).

Ako se zanemari treći član za rotaciju u izrazu (3), jer je $\Delta T_e \approx 10^2 \Delta G(v) \approx 10^2 \Delta F(J)$ dobija se izraz za talasni broj

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_e + [\omega_e'(v' + 1/2) - \omega_e' x_e'(v' + 1/2)^2] - [\omega_e''(v'' + 1/2) - \omega_e'' x_e''(v'' + 1/2)^2] \quad (5)$$

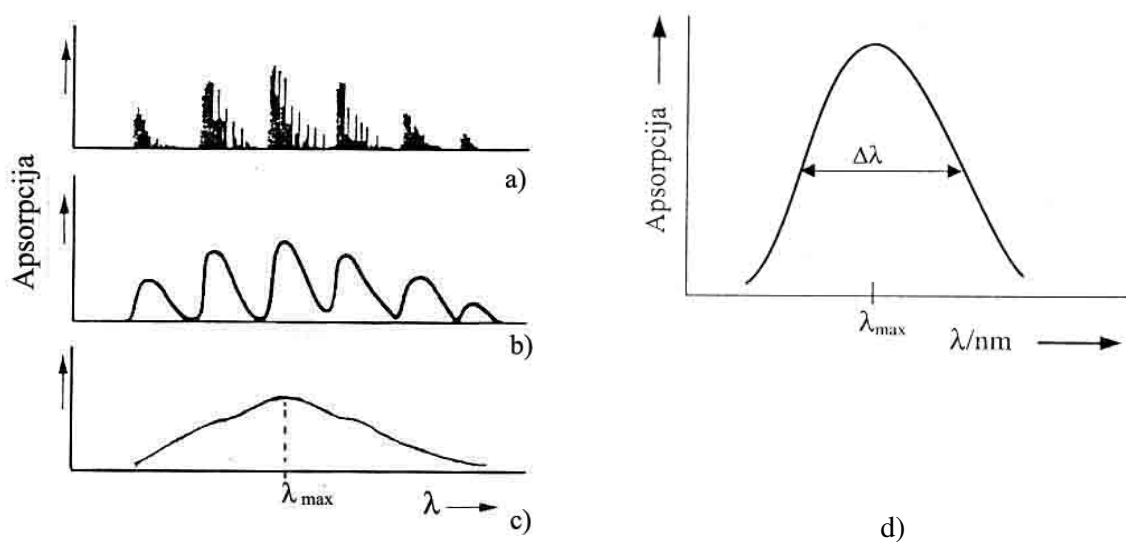
vibr. nivo gornjeg elektronskog stanja vibrac. nivo donjeg elektronskog stanja

$\tilde{\nu}_e = \text{početak sistema traka} = T_e' - T_e''$ predstavlja razliku između minimuma potencijalnih krivih gornjeg i donjeg elektronskog stanja (Slika 2.)



Slika 2 Definicija početka sistema traka, $\tilde{\nu}_e$

Pri visokim pritiscima u gasu su sudari molekula češći, smanjuje se vreme života polaznih i krajnjih stanja. Posledica toga je širenje apsorpcionog spektra, gubitak rotacione strukture (Slika 3 b). U **rastvorima i u čvrstom stanju** slobodna rotacija molekula je ometena ili potpuno sprečena čestim sudarima molekula odnosno jakim međumolekulskim silama. Zbog toga rotacioni nivoi nisu definisani, a vibracioni postaju znatno širi što dovodi do gubitka rotacione, a u većini slučajeva i vibracione strukture elektronskog spektra. Drugim rečima dolazi do ravnjanja spektra, tj. do maskiranja velikog broja linija -sistem traka zamenjuje se širokom konturom koju nazivamo (samo) elektronska traka (Slika 3.c). Položaj **maksimuma trake**, λ_{\max} , odgovara čisto elektronskom prelazu i karakteristika je određenog prelaza datog molekula (Slika 3 d).



Slika. 3 Efekat kondenzacije na izgled apsorpcionog elektronskog spektra: a) spektar malog gasnog molekula na niskom pritisku koji sadrži rotacionu strukturu; b) gas na višem pritisku, kada nestaje rotaciona struktura; c) i d) u tečnom stanju, kada nestaju i rotaciona i vibraciona struktura, $\Delta\lambda$ je širina trake

Kvantni brojevi elektrona u molekularnoj orbitali (MO)

Stanje elektrona u svakoj MO, kao i sama orbitala, okarakterisano je kvantnim brojevima n, l, m_l

Kvantni broj l određuje **veličinu projekcije orbitalnog ugaonog momenta elektrona \vec{l} na pravac ose molekula**. Kvantni broj l , koji je merilo intenziteta orbitalnog ugaonog momenta elektrona \vec{l} , u molekulu precesira velikom brzinom oko ose molekula (tj. oko pravca električnog polja između dva jezgra, koje je cilindrično simetrično). Zbog ove precesije **intenzitet vektora \vec{l} prestaje da bude definisan**, ali je **definisana njegova komponenta u pravcu polja**, u toku precesije. Ona ima vrednosti

$$m_l \hbar \quad m_l = l, l-1, \dots, -l$$

Energija elektrona zavisi od apsolutne vrednosti kvantnog broja m_l , koja se obeležava sa λ

$$|m_l| = \lambda \quad m_l = \pm \lambda$$

Prema vrednostima $\lambda = 0, 1, 2, \dots$ MO i elektroni u tim orbitalama obeležavaju se sa $\sigma, \pi, \delta, \dots$

Oznakama $\sigma 1s, \pi 2p$ naglašava se iz kojih atomskih orbitala nastaju molekulske orbitale (MO).

Elektroni koji imaju iste vrednosti kvantnih brojeva n, l i λ zovu se **ekvivalentni elektroni**. Njihov broj se naznačava gornjim desnim indeksom u simbolu molekulske orbitale.

Npr. dva ekvivalentna σ elektrona označavamo kao $(\sigma 1s)^2$
 dva ekvivalentna π elektrona sa π^2

Simetrija MO

Kod homonuklearnih molekula koji imaju centar simetrije, molekulske orbitale se klasifikuju na **parne (g)** i **neparne(u)**, prema tome da li ili ne menjaju znak pri inverziji. Oznake g i u pišu se kao donji desni indeks.

Klasifikacija elektronskih stanja molekula

Razmatramo uzajamna dejstva ugaonih momenata elektrona.

Elektronski ugaoni orbitalni moment molekula \vec{L} predstavlja zbir elektronskih momenata atoma (\vec{L}_1 i \vec{L}_2) koji formiraju molekul

$$\vec{L} = \vec{L}_1 + \vec{L}_2$$

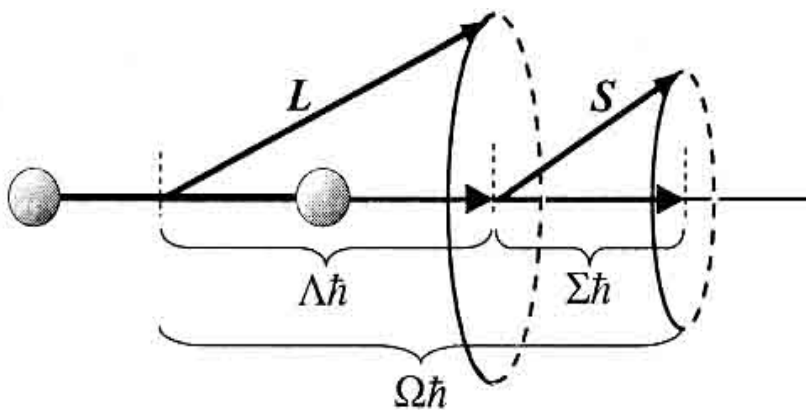
Vektor \vec{L} vrši precesiju oko ose molekula. Njegova komponenta duž ose molekula je

$$M_L \hbar \quad M_L = L, L-1, \dots -L$$

Od značaja je samo apsolutna vrednost od M_L koja se označava sa Λ

$$|M_L| = \Lambda$$

Znači, kvantni broj Λ definiše veličinu projekcije vektora \vec{L} na osu molekula (Slika 4.) koja iznosi $\Lambda \hbar$.



Slika 4. Precesija \vec{L} i \vec{S} oko ose dvoatomskog molekula

Prema vrednostima $\Lambda = 0, 1, 2, \dots$ stanja molekula označavamo sa $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$

Spinski moment molekula \vec{S} dobija se vektorskim sabiranjem elektronskih spinskih momenata \vec{S}_1 i \vec{S}_2 atoma.

U električnom cilindričnom (aksijalnom) polju molekula \vec{S} se ne spreže sa \vec{L} kao kod atoma, već vrši **precesiju oko pravca polja sa konstantnom komponentom** (Sl. 4) čije su vrednosti:

$\Sigma \hbar$, gde je kvantni broj $\Sigma = S, S-1, \dots -S$

Komponenta ukupnog ugaonog momenta elektrona dvoatomskog molekula duž ose molekula ima vrednost:

$\Omega \hbar$, gde je Ω kvantni broj određen relacijom $\Omega = |A + \Sigma|$
 Analogno Rasel-Sandersovom obeležavanju stanja kod atoma, opšta termska oznaka stanja molekula je:

$${}^{2S+1}A_{\Omega}$$

gde $2S + 1 =$ multipletnost stanja.

Primer

$A = 1$ i $S = 1$ stanje molekula je ${}^3\Pi$

Za $S=1$ $\Sigma = 1, 0, -1$ tako da je $\Omega = |A + \Sigma| = 2, 1, 0$

odnosno postoje tri tripletna stanja molekula ${}^3\Pi_2, {}^3\Pi_1$ i ${}^3\Pi_0$

Korelacija atomskih i molekulskih stanja

Korelaciona pravila

1. Ako su atomi koji formiraju molekul u stanjima određenim kv. brojevima L_1 i L_2 , kojima odgovaraju magnetni kvantni brojevi M_{L1} i M_{L2} , tada je kvantni broj A molekula

$$A = |M_{L1} + M_{L2}|$$

2. Ukupan kvantni broj spina je

$$S = S_1 + S_2, S_1 + S_2 - 1, \dots | S_1 - S_2 |$$

gde su S_1 i S_2 kvantni brojevi spinova posebnih razdvojenih atoma

Primer

Molekul formiraju dva atoma, jedan u stanju 2P i drugi u stanju 2S . Koja molekulaska stanja nastaju iz ovih atomskih stanja

$${}^2P \dots\dots L_1 = 1 \quad S_1 = 1/2 \quad M_{L1} = 0, 1, -1$$

$${}^2S \dots\dots\dots L_2 = 0, \quad S_2 = 1/2 \quad M_{L2} = 0$$

$$A_1 = |0+0| = 0$$

$$A_2 = |0+1| = 1$$

$$S = 1, 0$$

Molekulaska stanja su ${}^1\Sigma, {}^3\Sigma, {}^1\Pi$ i ${}^3\Pi$

Određivanje tipa molekulskih stanja na osnovu elektronske konfiguracije

Broj i tip molekulskih stanja može da se odredi na osnovu vrednosti kvantnih brojeva λ_i i s_i pojedinačnih valentnih elektrona, vodeći računa o Paulijevom principu

Kvantni broj A dobija se kao zbir komponentata orbitalnih momenata elektrona λ_i duž ose molekula

$$A = \Sigma \lambda_i$$

ali pri tome se koriste odgovarajuće vrednosti $m_l = \pm \lambda$, odnosno kvantni broj A računa preko

$$A = | \pm \lambda_1 \pm \lambda_2 \pm \lambda_3 \dots |$$

Rezultanta spina \vec{S} **dobija se kao vektorski zbir** spinova pojedinačnih elektrona molekula \vec{S}_i

$$\vec{S} = \Sigma \vec{S}_i$$

Znači, za dva elektrona kvantni broj S ukupnog spina je S=1 ili 0, pošto je s=1/2, a za tri elektrona S = 3/2 i 1/2 itd.

Selekciona pravila za elektronske prelaze

1. $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$

Na primer, dozvoljeni su prelazi Σ - Σ , Π - Σ , Δ - Π a zabranjeni Δ - Σ , Φ - Π

2. $\Delta S = 0$

singlet-singlet i triplet-triplet prelazi su dozvoljeni

singlet- triplet prelazi su zabranjeni

3. $\Delta\Sigma = 0$

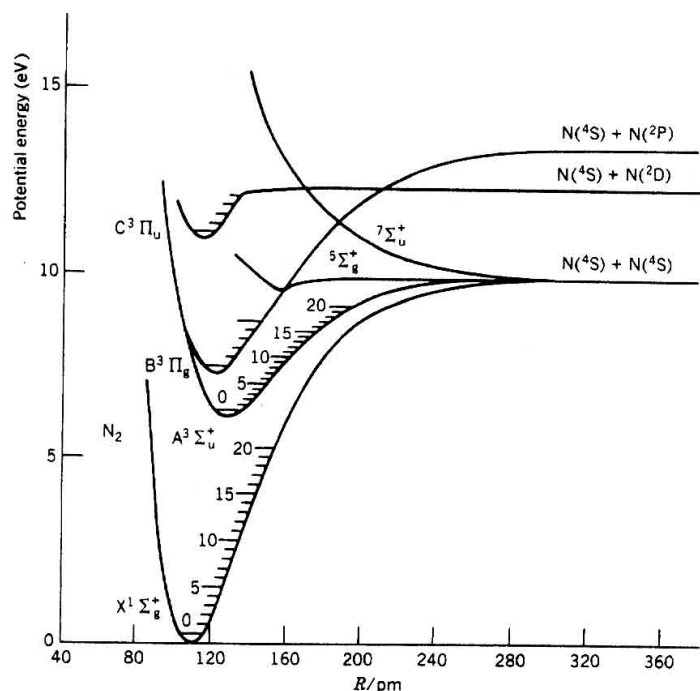
Σ određuje multiplicitet, $2S + 1$

Prelazi su dozvoljeni samo između stanja istog multipliciteta

4. $\Delta\Omega = 0, \pm 1$

5. **dozvoljen** $g \leftrightarrow u$,

nije dozvoljen $g \leftrightarrow g$ i $u \leftrightarrow u$



Slika 5. Dijagrami potencijalne energije elektronskih stanja N_2 .

Osnovno elektronsko stanje označava se sa X, a pobuđena stanja istog multipliciteta sa A, B, C,... u smeru porasta energije (Slika 5). Pobuđena stanja različitog multipliciteta obeležavaju se malim slovima a,b,c,...

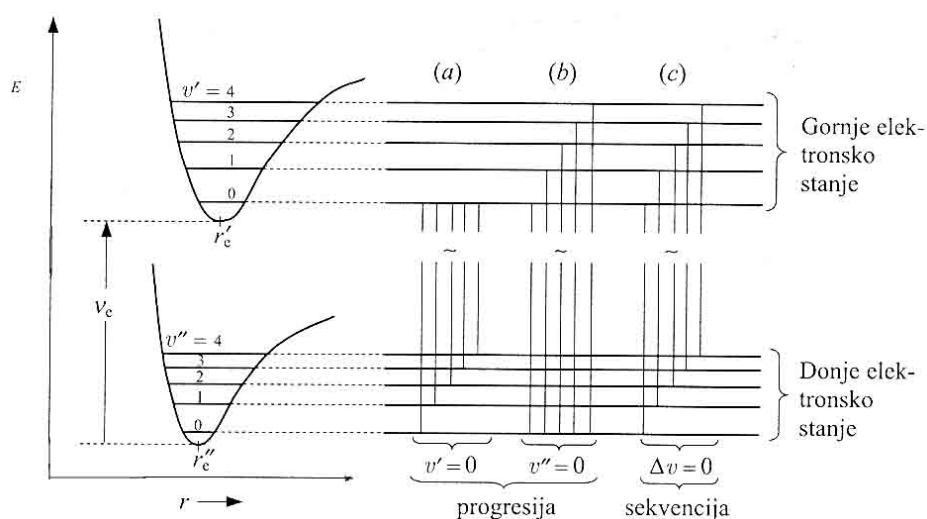
Vibraciona struktura elektronskih prelaza

Određena je prelazima između vibracionih nivoa dva elektronska stanja
Izorno pravilo je

$$\Delta v = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Za razliku od izbornog pravila za prelaze u vibracionom i vibraciono-rotacionom spektru ovo pravilo dozvoljava $\Delta v = 0$, dakle dozvoljeni su prelazi između vibracionih nivoa sa istim v , jer oni sada pripadaju različitim elektronskim stanjima.

Posmatrajmo prelaze u emisiji $v' \rightarrow v''$.



Slika 6. Formiranje progresija i sekvencija traka.

Sa gornjeg nivoa $v' = \text{const}$ mogući su prelazi na sve vibracione nivoe donjeg elektronskog stanja v'' . Dobiveni niz traka je v'' **progresija** (Slika 6)

Ako se prelazi vrše sa različitih vibracionih nivoa gornjeg elektronskog stanja na jedan isti vibracioni nivo donjeg elektronskog stanja, $v'' = \text{const}$, formirani niz traka je v' **progresija** (Slika 6)

Niz traka koji se naziva **sekvencija** obrazuje se prelazima između vibracionih nivoa gornjeg i donjeg elektronskog stanja sa promenom vibracionog kvantnog broja $\Delta v = v' - v'' = \text{const}$ (Slika 6)

Analogno je objašnjenje za prelaze u apsorpciji, ali spektar u tom slučaju obično sadrži samo jednu v' progresiju, za $v'' = 0$ (jer se većina molekula nalazi u najnižem vibracionom nivou osnovnog elektronskog stanja kao polaznom stanju u apsorpciji)

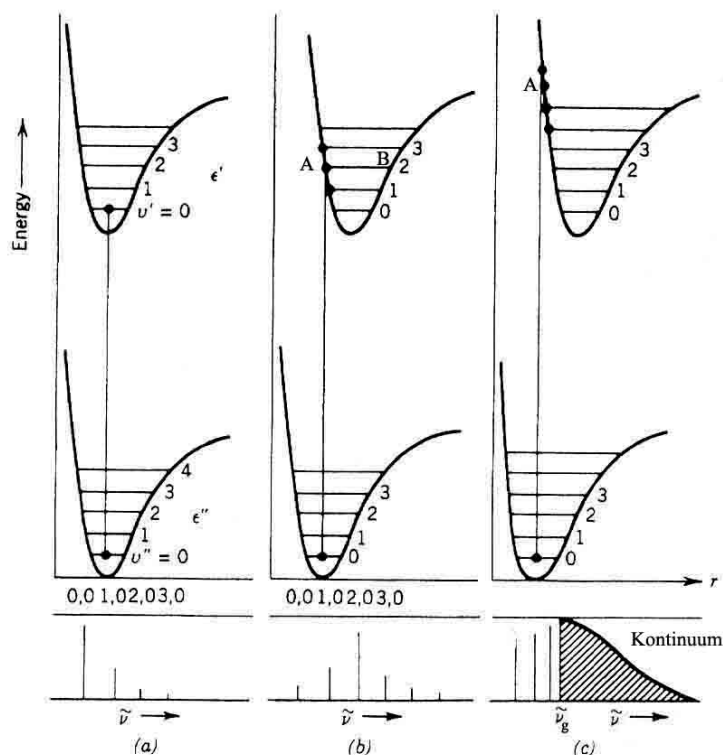
Frank- Kondonov princip

J. Franck polazi od poluklasične slike da **oscilujuće jezgro provodi najviše vremena u povratnim tačkama tj. u neposrednoj blizini krive potencijalne energije.**

Preskoci elektrona (elektronski prelazi) dešavaju se veoma brzo (10^{-15} s), mnogo brže od perioda oscilovanja atomskih jezgara (10^{-13} s), koja su mnogo veće mase i sporija u poređenju sa elektronima. Stoga se pretpostavlja da su **položaji jezgara i njihove brzine efektivno nepromenjeni u toku elektronskog prelaza.** To dalje omogućava prikaz prelaza vertikalnom linijom od jedne do druge krive potencijalne energije.

Prema Frank-Kondonovom principu, najintenzivniji vibracioni prelaz je iz osnovnog vibracionog stanja u vibraciono stanje koje se nalazi vertikalno iznad njega. Prelazi na druge vibracione nivoe se takođe javljaju, ali sa nižim intenzitetom.

Ovim principom mogu se objasniti sledeća tri različita rasporeda intenziteta u progresijama (primer v' progresije u apsorpciji), Slika 7.



Slika 7. Frank-Kondonov princip

Slučaj sa Slike 7.a)

Potencijalne krive gornjeg i donjeg elektronskog stanja imaju minimume na istom međujezgaranom rastojanju r . Elektronskim prelazom molekula prelazi iz minimuma donje krive, u kojem su jezgra stacionarna (zanemaruje se nulta energija) u minimum gornje krive, u kome su jezgra takođe stacionarna, po vertikalnoj liniji. To je najintenzivnija traka $0 \rightarrow 0$

Slučaj sa Slike 7 b) $r_{e'} > r_{e''}$

Molekul se prevodi vertikalnim "skokom" elektrona iz minimuma donjeg elektronskog nivoa u tačku A gornje krive, tj. u stanje $v' = 2$ gornjeg elektronskog nivoa. Tačka A je povratna tačka

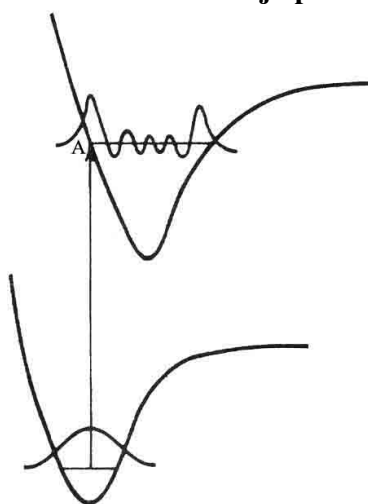
(**stacionarna**) za vibraciju A-B, u kojoj je kinetička energija $T = 0$. Dakle, jezgra imaju neposredno posle prelaza (u finalnom elektronskom stanju) isto međusobno rastojanje i brzinu, pa je, prema stanovištu Franka, traka za prikazani vertikalni prelaz $0 \rightarrow 2$ najintenzivnija.

Slučaj c) $r_e' \gg r_e''$

Molekul se prevodi u tačku A koja je iznad asimptote, odnosno energije disocijacije. Drugim rečima prevodi se u oblast kontinualnih energija. Mogući vertikalni prelazi nešto iznad i ispod tačke A objašnjavaju raspored intenziteta prikazan na Slici 7 c). Talasni broj $\tilde{\nu}_g$ je takozvana **granica kontinuuma**, energija (u cm^{-1}) potrebna da prouzrokuje disocijaciju molekula

Može se zapaziti da vibraciona struktura elektronskog prelaza zavisi od relativnih horizontalnih pozicija dveju krivih potencijalne energije (nižeg i višeg elektronskog stanja).

Kondonova formulacija principa



Slika 8. Kvantno-mehanička verzija Frank-Kondonovog principa

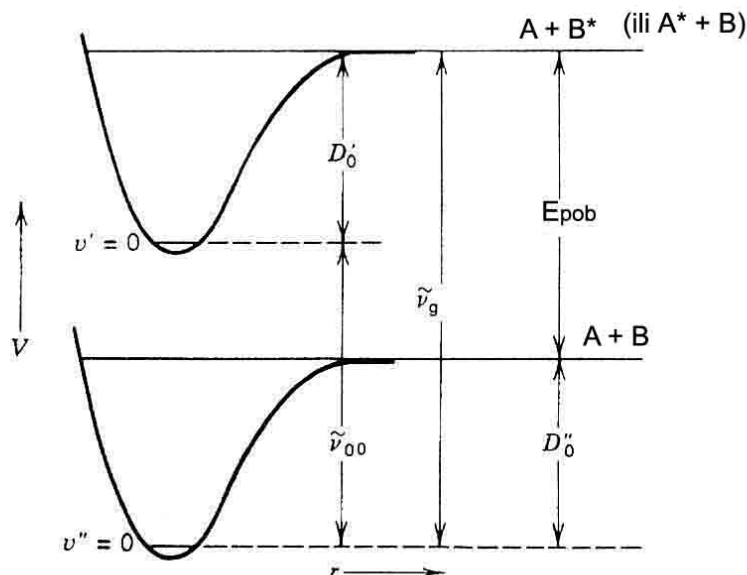
Slika 8 b) odgovara slučaju sa Slike 7 b). Prema Kondonovoj formulaciji principa, u elektronskom prelazu **preklapanje** osnovne vibracione talasne funkcije nižeg elektronskog stanja i različitih vibracionih talasnih funkcija gornjeg elektronskog stanja biće **najveće** za vibracioni gornji nivo čija je klasična povratna tačka (obeležena na Slici 8 sa A) na ravnotežnom položaju donjeg vibracionog stanja. Ili, drugim rečima, integral preklapanja je najveći za dve prikazane vibracione talasne funkcije donjeg i gornjeg elektronskog stanja.

Kondon je dao kvantnomehaničku formulaciju polazeći od činjenice da je **intenzitet prelaza srazmeran kvadratu momenta prelaza**, uz Born Openhajmerovu aproksimaciju (da elektronski moment prelaza ne zavisi od r_e pa se može smatrati konstantnim za sve vibronske prelaze datog elektronskog prelaza).

Zaključak je da su intenziteti u sistemu traka određeni kvadratom integrala prekrivanja vibracionih talasnih funkcija (Frank-Kondonovim integralom prekrivanja)

$$[\int \Psi_v' \Psi_v'' dr]^2$$

Određivanje energija disocijacije iz elektronskih prelaza



Slika 9. Određivanje D_0' pobuđenog stanja i D_0'' osnovnog stanja

Ukupna energija produkata disocijacije (atoma A^* i B ili A i B^*) gornjeg elektronskog stanja veća je od energije produkata disocijacije donjeg elektronskog stanja za iznos **energije pobuđivanja jednog atoma, produkta disocijacije, E_{pob}** .

$\tilde{\nu}_g$ **granica kontinuuma**, energija potrebna da prouzrokuje disocijaciju molekula

$$D_0'' = \tilde{\nu}_g - \frac{E_{pob}}{hc}$$

$$D_0' = \tilde{\nu}_g - \tilde{\nu}_{00}$$

$\tilde{\nu}_{00}$ **početak 0,0 trake**

$\tilde{\nu}_g$ i $\tilde{\nu}_{00}$ su eksperimentalno merene veličine, a E_{pob} se može naći iz tablica.

Lambert-Beer-ov zakon apsorpcije

Intenzitet zračenja, pri prolazu kroz homogenu sredinu debljine b slabi prema relaciji

$$I = I_0 e^{-kb} \quad \text{Lambertov zakon (empirijski 1760. g)}$$

k-apsorpcioni koeficijent, zavisi od λ i prirode apsorbujućeg sloja

$$I = I_0 e^{-abc} \quad \text{Beer (1852)}$$

α apsorpcioni koeficijent, zavisi od λ i prirode apsorbujuće vrste

$$\ln \frac{I}{I_0} = \ln T = -\alpha bc \quad \text{Lambert-Beer-ov zakon}$$

$$-\log (I/I_0) = -\log T = 0,43 \alpha bc = abc$$

$$A = \text{apsorbancija} = abc$$

α =apsorptivnost, konstanta za datu λ za svaku apsorbujuću vrstu $\text{g}^{-1}\text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$
 c [g/dm^3] ili [cm^2/mol]

Kada se koncentracija izrazi molaritetom, c_m , (mol dm^{-3}) konstanta proporcionalnosti je
 ϵ = molarna apsorptivnost [$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$]

Tada je apsorbcija data izrazom:

$$A = \epsilon b c_m$$

Uslovi pod kojima važi Lambert- Berov zakon su

1. monohromatsko upadno zračenje, koje pada normalno na površinu apsorbujućeg sloja
2. homogena apsorbujuća sredina
3. ne suviše visok intenzitet upadnog zračenja
4. zanemarljive međumolekulske interakcije

Elektronski spektri organskih jedinjenja

Intenzitet apsorpcione trake

Intenzitet apsorpcione trake srazmeran je kvadratu momenta prelaza, koji je srazmeran *molarnoj apsorptivnosti*, ϵ .

Intenzitet trake se određuje kao molarna apsorptivnost ϵ na maksimumu apsorpcije, ili, preciznije, kao integral molarnih apsorptivnosti po svim talasnim dužinama unutar profila trake

$$\int \epsilon_v dv$$

Hromofore

Hromofore su grupe atoma u molekulu koja su nosioci elektronskog prelaza u molekulu. One obično sadrže dvostruku ili trostruku vezu.

Ako su dve hromofore u molekulu međusobno razdvojene sa dve ili više jednostrukih veza nazivaju se **proste hromofore**. Svaka prosta hromofora apsorbuje **na određenoj talasnoj dužini** koja malo zavisi od ostatka molekula.


Na primer, molekuli $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, $\text{ClHC}=\text{CHCl}$ imaju apsorpciju na približno istoj λ , karakterističnoj za hromoforu $>\text{C}=\text{C}<$.

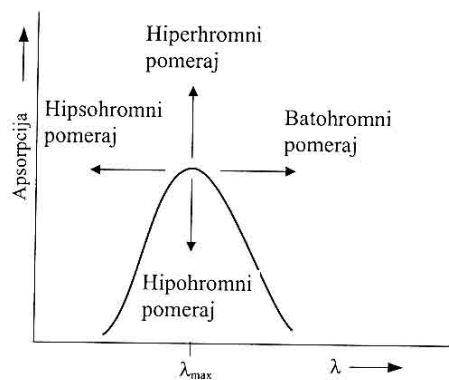
Chromophorus – nosilac boje, starogrčki.

Ako molekul sadrži *više različitih* prostih hromofora, spektar sadrži više apsorpcionih traka.

Ako molekul sadrži *više istih* prostih hromofora, tada se pojavljuje jedna traka (karakteristična za tu hromoforu), a **molarna apsorptivnost ϵ** jednaka je **zbiru apsorptivnosti** pojedinačnih hromofora.

Tabela 1. Hromofore i primeri jedinjenja koja ih sadrže, talasne dužine maksimuma apsorpcije i vrednosti molarnih apsorptivnosti

Hromofora	Primer	λ/nm	$\epsilon/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$
>C-H	CH_4	~ 135	
$\text{C}=\text{C}$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	~ 174	16000
>C=O	$\text{H}_2\text{C}=\text{O}$	$\left. \begin{array}{l} \sim 190 \\ \sim 300 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} \text{jaka} \\ \sim 10 \end{array} \right\}$
$\text{-C}\equiv\text{C-}$	$\text{H-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{-CH}_3$	~ 170	2500
	C_6H_6	$\left. \begin{array}{l} \sim 180 \\ \sim 200 \\ \sim 260 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 100\,000 \\ 6300 \\ 200 \end{array} \right\}$
$\text{-N}=\text{N-}$	$\text{H}_3\text{C-N}=\text{N-CH}_3$	~ 350	15
$\text{C}=\text{S}$	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{H}_3\text{C-O-CH}_3 \end{array}$	~ 460	slaba



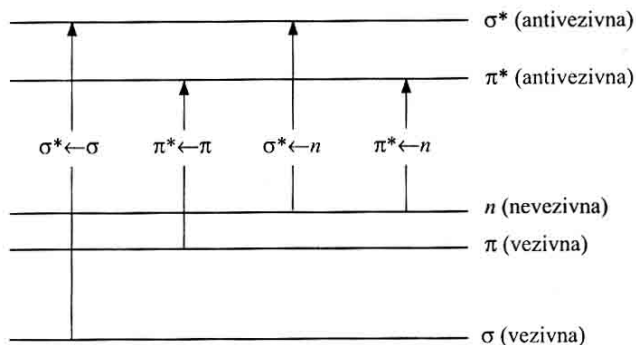
Slika 1.

Složena hromofora (produžena)

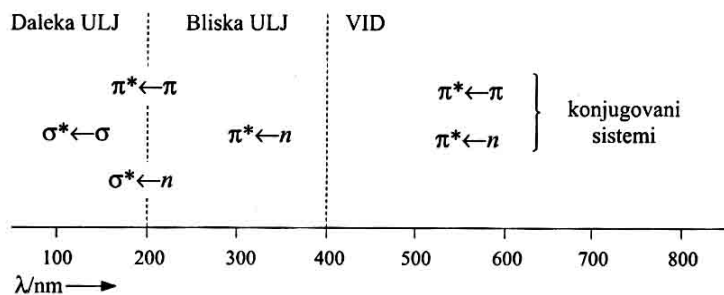
Kada su dve proste hromofore razdvojene međusobno jednom prostom vezom, odnosno konjugovane su, govorimo o **složenoj hromofori**. Tada **proste hromofore gube svoju individualnost** i apsorbuju *na većoj talasnoj dužini uz povećanje intenziteta trake*.

Složena hromofora javlja se u polienima, kod kojih se dvostruka i prosta veza neprestano smenjuju, dve dvostruke su razdvojene jednom prostom vezom, na primer $>C=C-C=C<$.

Vrste elektronskih prelaza kod organskih jedinjenja



Slika 2.



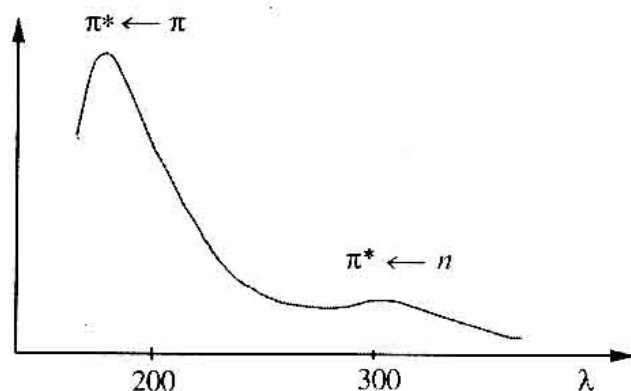
Slika 3.

$\sigma^* \leftarrow \sigma$ **prelazi** se javljaju kod zasićenih ugljovodonika

$\sigma^* \leftarrow n$ **prelazi** kod organskih jedinjenja koji imaju atome sa slobodnim elektronskim parom (N, O, S) kao što su amini, etri, alkoholi

$\pi^* \leftarrow \pi$ kod nezasićenih ugljovodonika (alkena, alkina) i drugih sistema koji sadrže π elektronski sistem

$\pi^* \leftarrow n$ kod nezasićenih jedinjenja koja sadrže i atome sa slobodnim elektronskim parom (N, O, S).



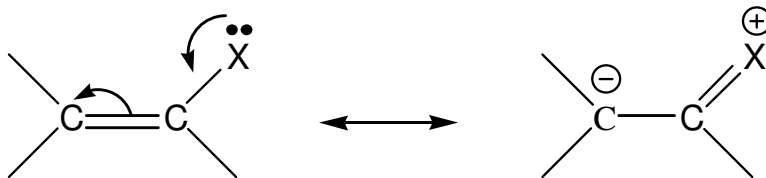
Slika 4. Aporpcione trake karbonilnih jedinjenja

Uticaj supstituenata na položaj $\pi^* \leftarrow \pi$ i $\pi^* \leftarrow n$ prelaza

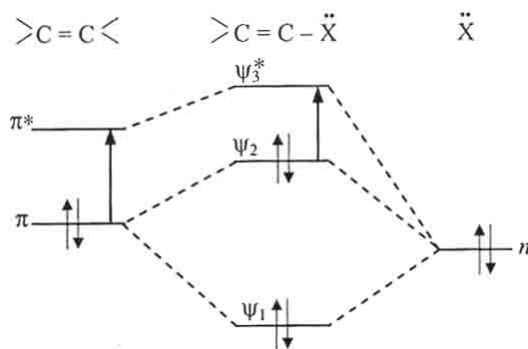
$\pi^* \leftarrow \pi$ prelaz

Etenska hromofora –supstitucija jednog H atoma atomom (ili atomskom grupom) koji sadrži slobodan elektronski par (halogen X, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$) vodi batohromnom pomeranju trake $\pi^* \leftarrow \pi$ prelaza nesupstituisanog etena.

Objašnjenje: pomeraj je posledica rezonantnog efekta koji nastaje **migracijom slobodnog elektronskog para sa halogena u π elektronski sistem dvostruke veze etena** i stvaranja rezonantnih struktura, slika 5. Pri tome se kombinuje jedna nevezivna n orbitala slobodnog elektronskog para sa jednom π i jednom π^* orbitalom $\text{C}=\text{C}$ veze i nastaju **tri nove π orbitale** (Ψ_1 , Ψ_2 i Ψ_3^*) od kojih su dve vezivne a jedna antivezivna (vidi Sliku 6.) Energetska razlika između novih Ψ_2 i Ψ_3^* orbitala je manja u odnosu na energijsku razliku između π i π^* orbitala u etenskoj hromofori, i to objašnjava navedeni batohromni pomeraj.



Slika 5. Migracija slobodnog elektronskog para sa halogena u π elektronski sistem dvostruke veze etena.



Slika 6. Promena relativnog rasporeda nivoa orbitala usled interakcije π sistema etena sa slobodnim elektronskim parom supstituenta.

Veličina batohromnog pomeranja $\pi^* \leftarrow \pi$ prelaza za neke supstituente (u nm)

-Cl	-CH ₃	-OH	-NH ₂
5	5	30	40

$\pi^* \leftarrow n$ prelaz

C=O grupa

Vezivanje grupa koje sadrže slobodan elektronski par (auksohroma) za C=O grupu dovodi do **hipsohromnog pomeranja $\pi^* \leftarrow n$ prelaza i slabog batohromnog pomeranja $\pi^* \leftarrow \pi$ prelaza ove grupe**

Objašnjenje: auksohrome deluju kao **donori elektrona** π sistemu C=O grupe i **povećavaju energiju svih π orbitala, ali ne i energiju n orbitala.**

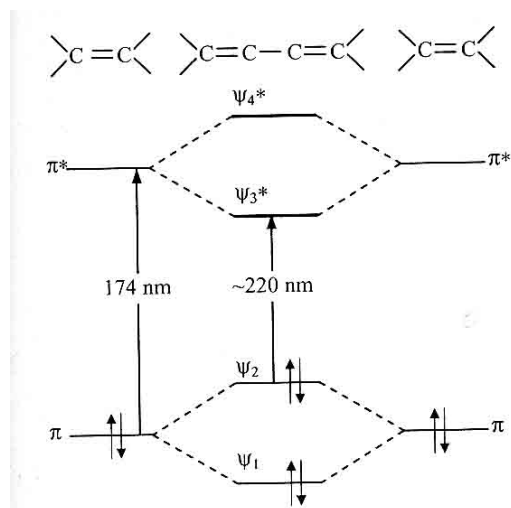
Uticaj konjugacije na položaj $\pi^* \leftarrow \pi$ i $\pi^* \leftarrow n$ prelaza

a) Linearni konjugovani sistemi-polieni

Batohromno pomeranje položaja maksimuma apsorpcije izolovane C=C hromofore i povećanje njenog intenziteta -**hiperhromni efekat, sa produženjem konjugacije**

Butadien

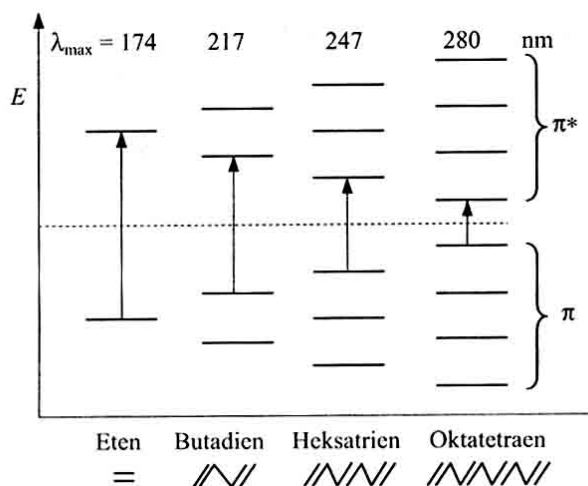
Batohromni pomeraj λ_{\max} sa 174 nm u etenskoj hromofori na ~ 220 nm u butadienu.
Hiperhromni pomeraj ϵ sa 15000 u etenu na 22000 dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ u butadienu.



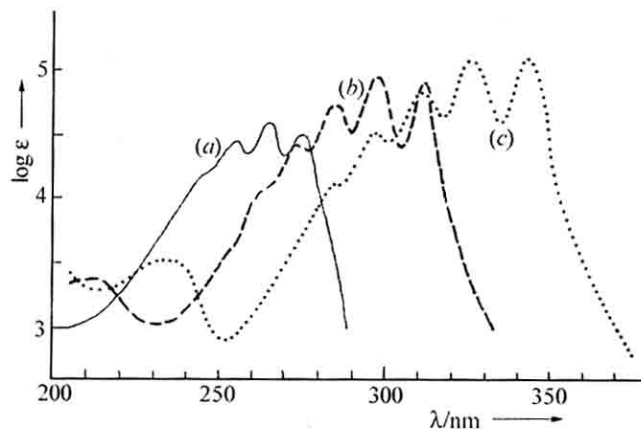
Slika 7. Uticaj konjugacije (formiranja butadiena) na $\pi^* \leftarrow \pi$ prelaz etenske hromofore.

Smanjuje se energijska razlika između najviše popunjene, vezivne orbitale Ψ_2 i najniže nepopunjene, antivezivne orbitale Ψ_3^* u butadienu u odnosu na energijsku razliku između π i π^* orbitala izolovane etenske hromofore, slika 7.

Sa daljim povećanjem broja dvogubih veza u konjugovanom lancu, povećava se broj Ψ orbitala i sve više smanjuje energijska razlika između najviše popunjene i najniže nepopunjene orbitale, i zapaža se dalji batohromni pomeraj (Slika 8).



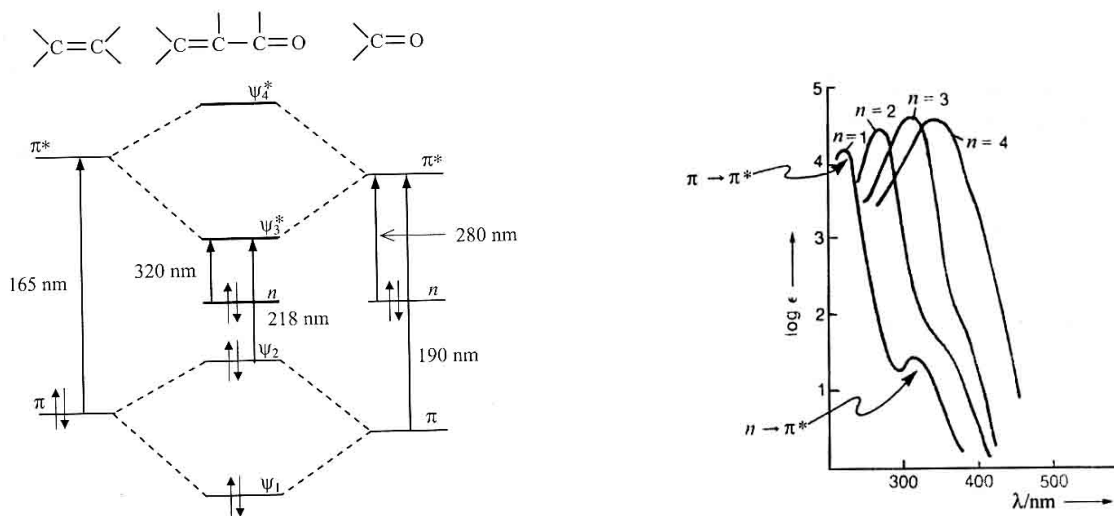
Slika 8. Smanjenje energijske razlike između najviše vezivne i najniže antivezivne orbitale u seriji poliena, sa povećanjem dužine lanca.



Slika 9. ApSORPCIONI SPECTAR dimetilpoliena $\text{CH}_3-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CH}_3$
 a) $n = 3$, b) $n=4$, c) $n = 5$

b) Konjugovana karbonilna jedinjenja

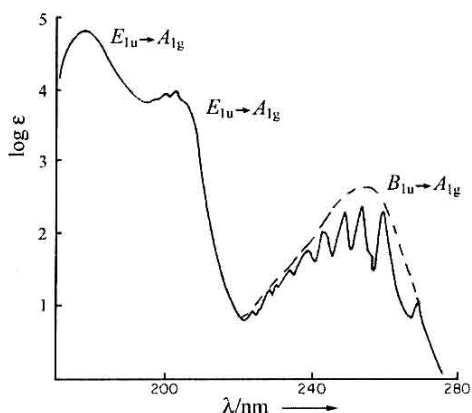
Vezivanje $>\text{C}=\text{O}$ grupe za $>\text{C}=\text{C}<$ izolovanu hromoforu vodi **batohromnom** i **hiperhromnom** efektu na trakama $\pi^* \leftarrow \pi$ i $\pi^* \leftarrow n$ prelaza, pri čemu je batohromni pomeraj $\pi^* \leftarrow \pi$ prelaza veći od batohromnog pomeranja $\pi^* \leftarrow n$ prelaza, jer se **energija n orbitala pri konjugaciji ne menja**.



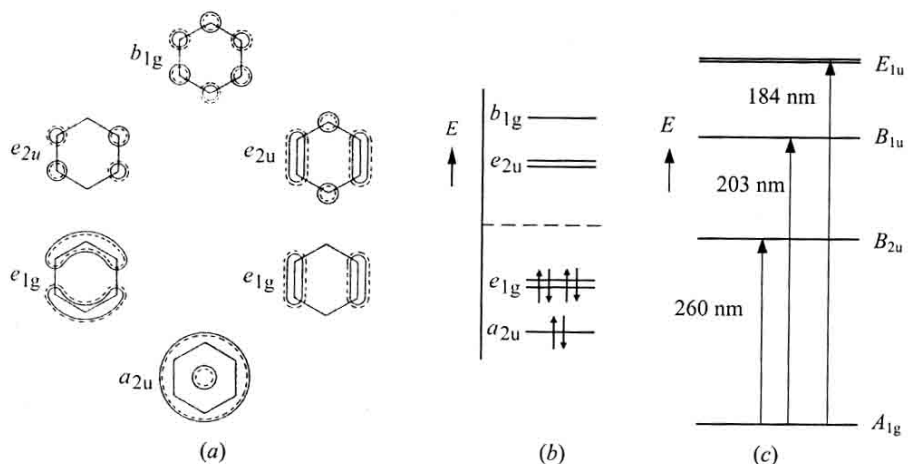
Slika 10. a) MO dijagram nivoa konjugovane C=O hromofore i etenske hromofore
 b) Batohromno pomeranje traka polienskih aldehida $\text{CH}_3-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CHO}$ sa produženjem konjugacije (tj. sa porastom broja n konjugovanih etenskih hromofora)

c) Aromatična jedinjenja

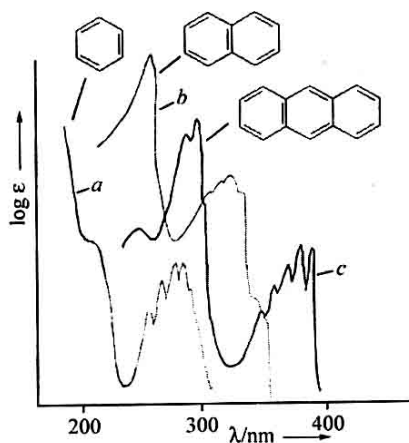
Benzen



Slika 11. a) Apsorpcioni spektar benzena



Slika 12. a) Molekulske orbitale benzena b) relativan raspored njihovih nivoa c) energijski nivoi elektronskih stanja benzena koja nastaju iz osnovne i prve pobuđene konfiguracije i prelazi



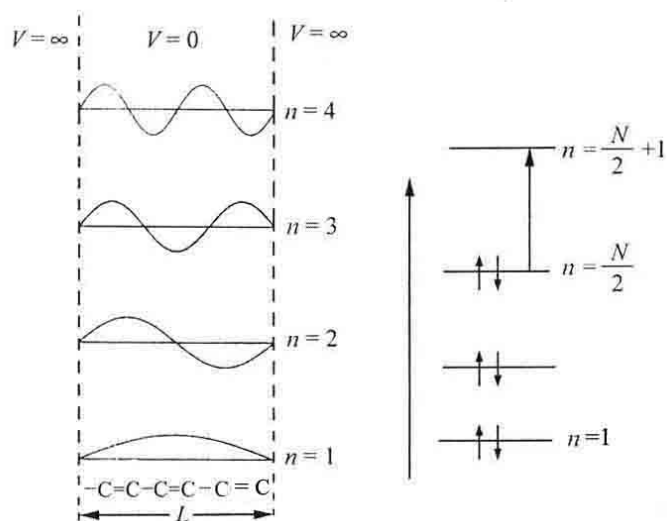
Sl. 13. Apsorpcioni spektri a) benzena b) naftalena i c) antracena, batohromni pomeraj sa porastom broja prstenova.

Korelacija dužine π elektronskog konjugovanog sistema i λ_{\max}

Slobodnoelektronski model- jednodimenziona potencijalna jama

Pretpostavka: π elektroni se kreću slobodno po dužini konjugovanog sistema (lanca) L , u okviru koga je njihova potencijalna energija konstantna, a izvan konjugovanog sistema je beskonačno velika, slika 14.

Kretanje čestice u jednodimenzionoj potencijalnoj jami



Sl. 14.

N = broj π elektrona
 d_o = dužina C–C veze

$$L = N d_o$$

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2} = \frac{n^2 h^2}{8ma^2}$$

Dužina jame a obeležena je sada sa L , a m je masa elektrona

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} = \frac{n^2 h^2}{8mN^2 d_o^2} \quad (1)$$

Energijska razlika koja odgovara prelazu sa nivoa $n = N/2$ na nivo sa $n = N/2 + 1$ je

$$\Delta E = E_{(N/2)+1} - E_{N/2} = \frac{(\frac{N}{2}+1)^2 h^2}{8mN^2 d_o^2} - \frac{(\frac{N}{2})^2 h^2}{8mN^2 d_o^2} = \frac{(N+1)h^2}{8mN^2 d_o^2} \quad (2)$$

Iz poslednjeg izraza može se izraziti λ_{\max} :

$$\lambda_{\max} = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{8mN^2d_0^2c}{(N+1)h} \quad (3)$$

Posle uvođenja brojnih vrednosti konstanti, kada se za dužinu C–C veze uzme $d_0 = 0,140 \text{ nm}$ dobija se

$$\lambda_{\max} = 64,7 \frac{N^2}{(N+1)} \text{ nm} \quad (4)$$

Zadatak

1. Neki polien ima apsorpciju u vidljivoj oblasti spektra, sa $\lambda_{\max} = 324 \text{ nm}$. Koliki broj dvostrukih veza ima ovo jedinjenje?

Rešenje

Na osnovu relacije (4)

$$324 \text{ nm} = 64,7 \frac{N^2}{(N+1)}$$

$$N = 6$$

Dati polien ima 3 dvostruke veze.

Elektronski spektri neorganskih jedinjenja

d-d prelazi

U slobodnim atomima elemenata (treće i viših perioda) **d orbitale** su degenerisane (3d, 4d, 5d,...). Pet d orbitala mogu primiti 10 elektrona.

Elementi **treće periode** u kojima se popunjavaju **3d orbitale** čine **prvu prelaznu seriju**, elementi **četvrte periode** u kojima se popunjavaju **4d orbitale** čine **drugu prelaznu seriju**, a **elementi pete periode** u kojima se popunjavaju **5d orbitale** čine **treću prelaznu seriju**.

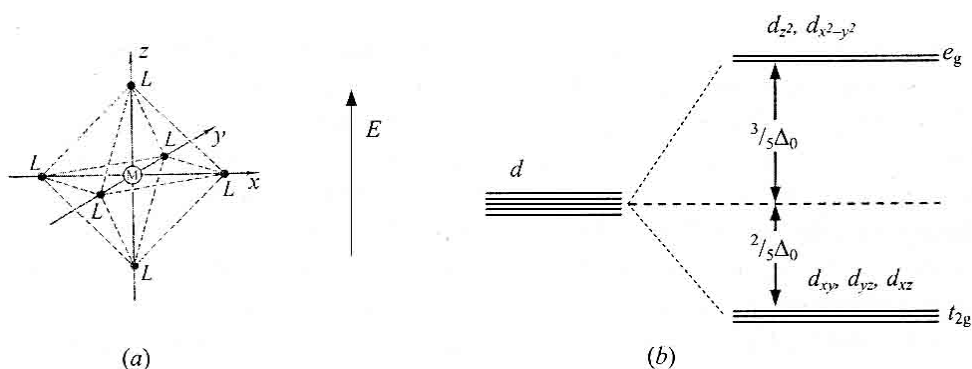
Ovi elementi lako grade **kompleksna jedinjenja**, tzv. **d-metal komplekse**.

Joni prelaznih metala u rastvoru postoje u vidu **kompleksnih jona**, koji se sastoje od centralnog jona metala i koordiniranih liganada (H_2O , Cl^- , NO_3^- , NH_3 , SCN^- ,...). Polje oko centralnog jona je ligandno polje koje više nije sferično. Stoga d orbitale više nisu degenerisane, već nastaje **cepanje** nivoa d orbitala koje zavisi od geometrije odnosno **simetrije ligandnog polja**. **Što je polje niže simetrije, broj nastalih nivoa je veći.**

U okviru svake koordinacije veličina cepanja zavisi u manjoj meri od prirode centralnog jona i njegovog naelektrisanja, a mnogo više od prirode liganda (π -donori, Cl^- i π -akceptori, CN^-)

Tako je npr. energija cepanja u oktaedarskom kompleksu $[\text{FeF}_6]^{3-}$ manja od energije cepanja u oktaedarskom kompleksu $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

Primer: oktaedarski kompleks, $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$, slika 15.



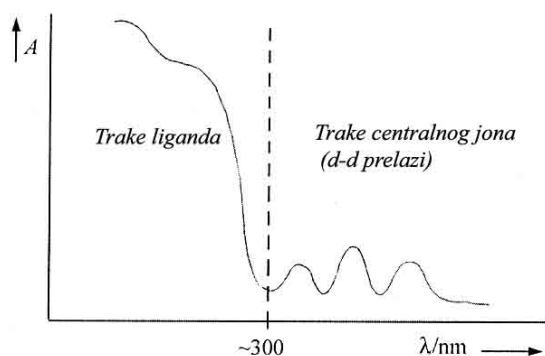
Slika 15. a) Oktaedarski kompleks, b) cepanje nivoa d orbitala jona metala u polju oktaedarske simetrije na dva seta, trostruko degenerisani set t_{2g} i dvostruko degenerisani set, e_g ; cepanje nivoa nije simetrično.

Δ_0 = energija cepanja, gde o označava oktaedar

d-d prelazi nastaju prelazima između d nivoa centralnog jona u kompleksu

Prelazi između dva seta orbitala javljaju se u vidljivoj (VID) oblasti i odgovorni su za boju velikog broja kompleksa prelaznih metala

dd prelazi kod oktaedarskog kompleksa su simetrijski zabranjeni ($g \leftarrow g$ je zabranjen). Međutim, zabranjeni prelaz postaje dopušten kada centar simetrije (inverzije) nestaje usled *asimetrične vibracije molekula*. Ovakvi prelazi zovu se **vibronski prelazi**.



Slika 16. Elektronski apsorpcioni spektar kompleksa prelaznog metala

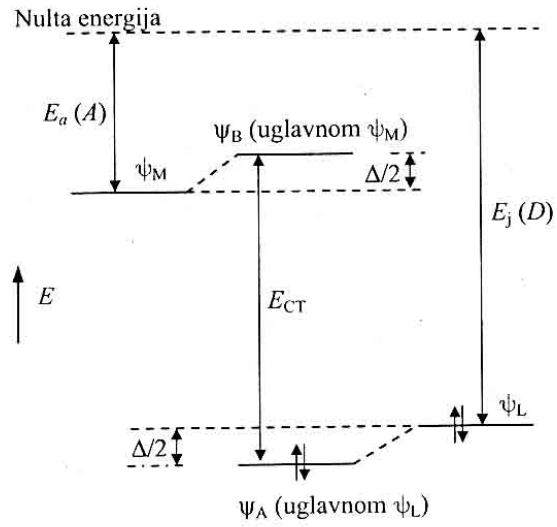
Prelazi sa prenosom naelektrisanja

Kod nekih jedinjenja (MnO_4^- jon, ljubičast) obojenost se pripisuje drugoj vrsti prelaza kod kojih se **elektron prenosi sa liganda u d orbitale centralnog jona (LMCT) Moguć je i obrnuti transfer, sa metala na ligand (MLCT).**

Objašnjenje na primeru MnO_4^- jona

Interakcija (preklapanje) popunjene orbitale atoma **kiseonika (liganda, donora e^-) Ψ_L** i prazne orbitale **metala (akceptora) Ψ_M** je slaba, pa se formiraju dve orbitale kompleksa MnO_4^- od kojih je jedna, Ψ_A , uglavnom sastavljena od kiseonikove orbitale Ψ_L , a druga, Ψ_B uglavnom od orbitale

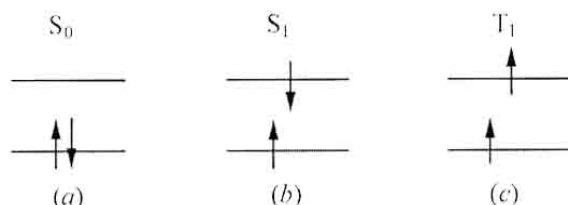
metala Ψ_M (Slika 17). Apsorpcijom fotona vrši se prelaz iz popunjene molekulske orbitale Ψ_A u praznu Ψ_B orbitalu, to je ligand-metal prelaz sa prenosom naelektrisanja (LMCT)



Slika 17. MO dijagram prelaza sa prenosom naelektrisanja (LMCT prelaza)

Fluorescentni i fosforescentni spektri

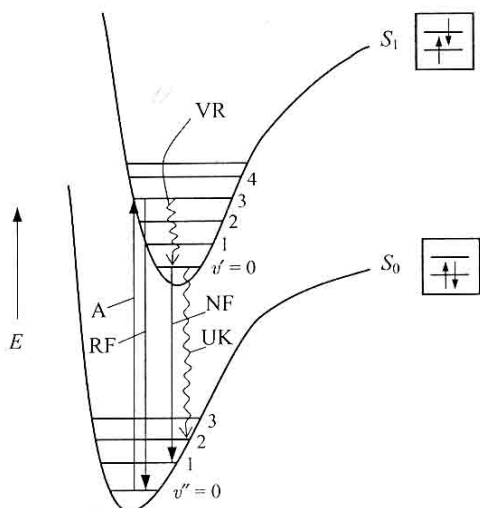
1. Fluorescentni spektri



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

Kod S stanja ukupan spin je nula. U slučaju T ukupan spin je 1. S_1 je singletno pobuđeno, a T_1 je tripletno pobuđeno stanje. Za svako singletno stanje S_1, S_2, \dots postoji odgovarajuće tripletno stanje T_1, T_2, \dots niže energije.

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



Slika 8.2. Mehanizam nastajanja fluorescencije. A – apsorpcija; RF – rezonantna fluorescencija; VR – vibraciona relaksacija, UK – unutrašnja konverzija; NF – normalna fluorescencija

Slika 2. Mehanizam nastanka fluorescencije; neradijativni procesi označeni su krivudavom strelicom \rightsquigarrow

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

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

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

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

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

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

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

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

Procesi a) i b) su **konkurentni**, a koji će biti verovatniji zavisi od **energijske razlike između stanja S_0 i stanja S_1** .

Ako je ova razlika mala proces UK dominira, jer se vibracioni nivoi stanja S_0 i stanja S_1 preklapaju. Ako je navedena energijska razlika velika, verovatnija je fluorescencija.

Molekuli ili grupe atoma u molekulu koji su odgovorni za fluorescenciju zovu se **fluorofore**.

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

ili

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

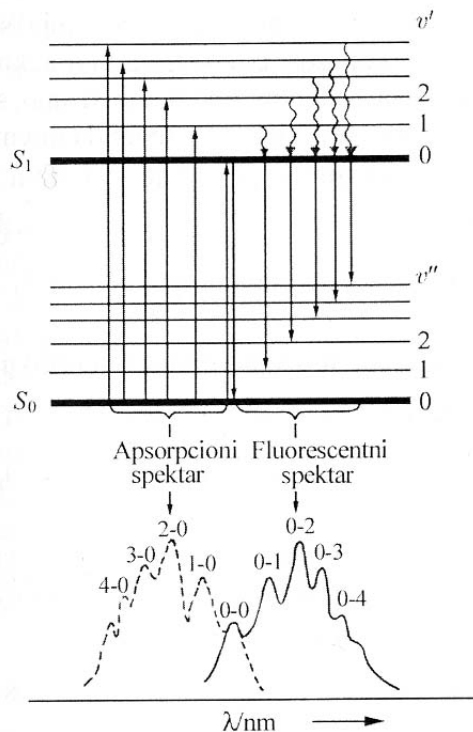
k_F = konstanta brzine fluorescencije

k_i = konstanta brzine neradijativnog procesa relaksacije

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

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

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



Slika 3. Poređenje apsorpcionog i fluorescentnog spektra.

2. Fosforescentni spektri

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

Mehanizam nastanka fosforescencije

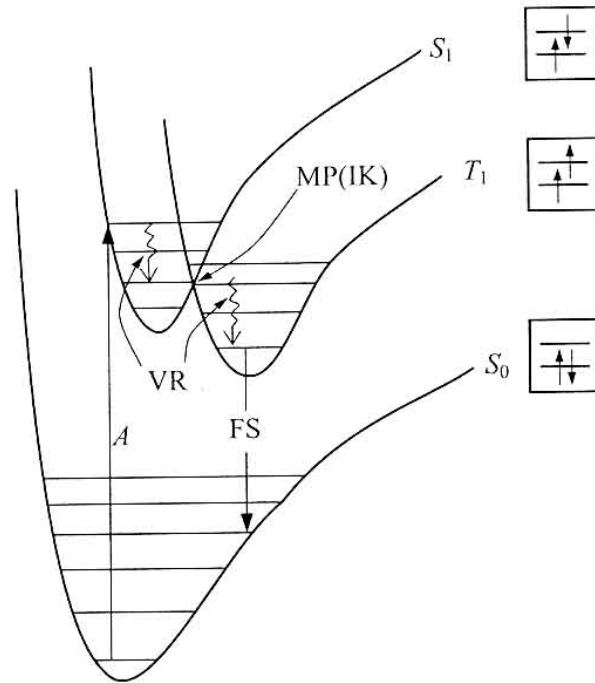
Molekul apsorbuje foton iz ULJ ili VID oblasti spektra i podvrgava prelazu $S_0 (v'' = 0) \rightarrow S_1$ (ili $S_2, S_3 \dots$), (na neki od vibracionih nivoa u S_1), Slika 1.

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

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

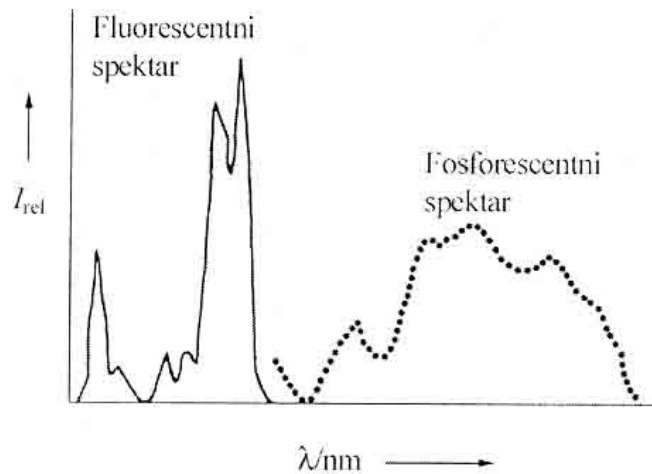
Prelaz $T_1 (v' = 0) \rightarrow S_0$ je **fosforescencija**, i može trajati od 0,01 s do nekoliko minuta pa čak i sati, i posle uklanjanja izvora pobuđivanja.

Fosforescencija se javlja ređe (kod manjeg broja molekula) od fluorescencije. Da bi fosforescencija bila moguća u molekulu treba da postoje bliska tripletna i singletna stanja kako bi se dogodila intersistemska konverzija. Drugi potreban uslov za fosforescenciju je da relaksacija iz $T_1 (v' = 0) \rightarrow S_0$ uz emisiju fotona bude verovatnija od neradijativnog procesa, a to je ispunjeno u uslovima smanjenog broja sudara, uglavnom na **niskim temperaturama, u zamrznutim rastvorima ili u čvrstom stanju.**



Slika 1. Mehanizam nastanka fosforescencije

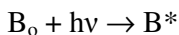
Spektar fosforescencije pomeren je ka većim λ u odnosu na spektar fluorescencije, jer je stanje T_1 energijski niže od S_1 .



Slika 2. Fluorescentni i fosforescentni spektar uporedo.

Fotohemijske reakcije

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



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

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

Pored ovih fizičkih procesa, apsorpcija svetlosti može prouzrokovati više vrsta hemijskih procesa, **fotohemijskih procesa**.

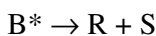
Fotohemijske reakcije su one koje nastaju apsorpcijom fotona (svetlosti).

Fotohemija se bavi studijom hemijskih reakcija nastali apsorpcijom fotona.

Osnovne vrste fotohemijskih reakcija su sledeće:

1. *disocijacija*

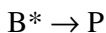
Pošto se B^* često formira u višem vibracionom nivou, molekul B^* može imati dovoljno vibracione energije da bi disosovao:



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

2. *izomerizacija*

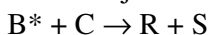
Vibraciono ekscitovani molekul B^* može da izomerizuje:



Mnoge cis-trans izomerizacije mogu biti izvršene fotohemijski.

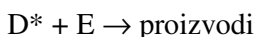
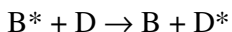
3. *bimolekulska hemijska reakcija*

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

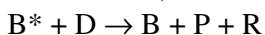


4. *fotosenzitizacija*

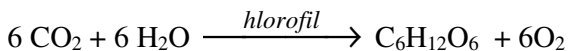
molekul B^* može da preda energiju u sudaru molekulu D, koji dalje učestvuje u nekoj hemijskoj reakciji:



Alternativno, može biti i reakcija tipa:

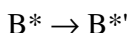


Vrsta B funkcioniše kao **fotohemijski katalizator**. Primer ovih reakcija je **fotosinteza**, koja zahteva 8 fotona po molekulu CO_2 :



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

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



tako da se daljim hemijskim reakcijama podvrgava vrsta $\text{B}^{*'}$

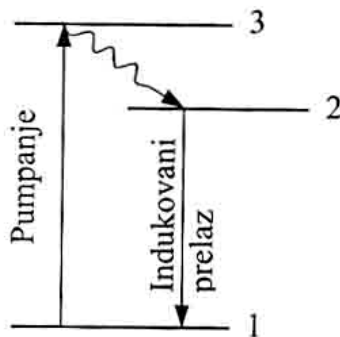
Podsetimo se da su kod unutrašnje konverzije oba stanja B^* i $\text{B}^{*'}$ singletna (ili oba tripletna), a kod intersistemske konverzije B^* je u singletnom a $\text{B}^{*'}$ u tripletnom stanju (ili obrnuto).

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

Laseri

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

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



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

Jedan od načina za postizanje stanja inverzne zaposednutosti je slučaj *lasera sa tri nivoa*, prikazan na slici 1. Inverzna populacija postiže se između nivoa 2 i osnovnog stanja 1. Pobuđivanjem aktivne sredine, procesom koji je nazvan *pumpanje*, molekuli prelaze na nivo 3 (intermedijerno stanje), a zatim vrlo brzo na nivo 2 neradijativnim procesom (predajom dela energije okolini u vidu toplote). Ako je vreme života molekula u stanju 2 duže nego u stanju 1, zaposednutost nivoa 2 raste u odnosu na osnovni nivo 1. *Prelaz 2→1 je stimulisana emisija* i dešava se mnogo sporije od prelaza 3→2. (U praksi, stanje 3 sastoji se iz više stanja, od kojih svako prelazi u stanje 2). Prelaz sa nivoa 1 na nivo 3 (pumpanje) se često postiže svetlošću nekog drugog lasera ili električnim pražnjenjem kroz ksenon.

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

Ramanska spektroskopija

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

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

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

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

Prema zakonu o održanju energije je:

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

odnosno

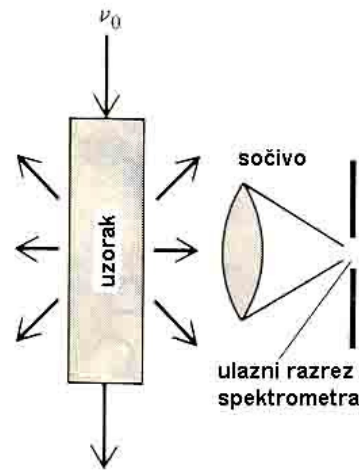
$$\Delta E = E_b - E_a = h(\nu_0 - \nu_R)$$

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

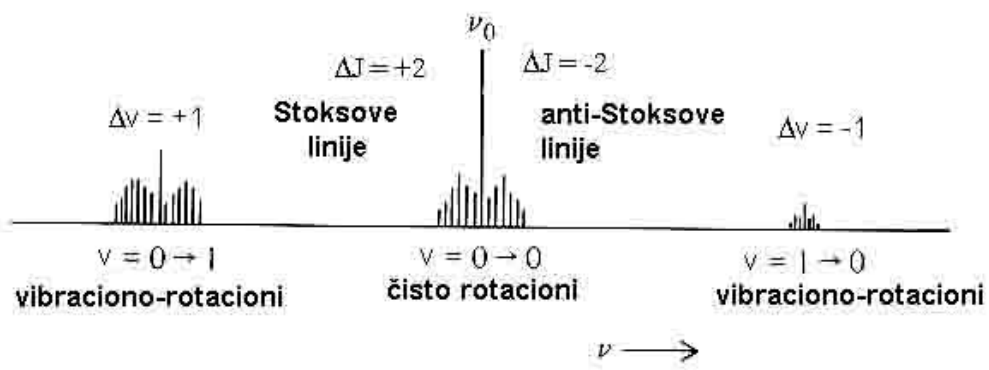
Razlika $\Delta E = E_b - E_a$ predstavlja razliku energija između dva stacionarna stanja molekula, tako da **merenje Ramanskog pomeraja daje informacije o razlikama molekulskih energijskih nivoa.**

U Ramanskoj spektroskopiji uzorak (gasovit, čvrst ili tečan) izlaže se monohromatskom zračenju određene frekvencije ν_0 , koja je u VID ili bliskoj UV oblasti. Linije dobivene Ramanskim efektom su slabe s obzirom da je samo 0,001 % upadnog zračenja rasejano, a samo 1% rasejanog zračenja je Ramanski rasejano. Zbog toga se koristi vrlo intenzivno **lasersko zračenje** kao ekscitujuće zračenje. Zračenje koje je rasejano pod pravim uglom u odnosu na laserski zrak

fokusira se ka ulaznom razrezu spektrometra koji snima *intenzitet I* u funkciji *frekvencije, I = f(ν)*, kao na slici 2, što predstavlja Ramanski spektar.



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



Slika 3. Ramanski spektar gasovitog dvoatomskog molekula.

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

Izborna pravila

Vibracioni Ramanski spektri

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

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

Drugim rečima, normalni mod je Ramanski aktivn ako se menja polarizabilnot molekula. Pošto je ovaj zahtev različit od onog za IC aktivnost, Raman spektar često dopušta da se nađu frekvencije traka koje su IC neaktivne. Svi dvoatomski molekuli, homonuklearni i heteronuklearni, imaju vibracioni Ramanski spektar.

2. Specifično selekciono pravilo za vibracione Ramanske spektre je

$$\Delta v = \pm 1 \text{ u harmonijskoj aproksimaciji i}$$

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

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

Vibraciono-rotacioni Ramanski spektri

$$\Delta J = 0, \pm 2$$

O grana za $\Delta J = -2$

Q grana za $\Delta J = 0$

S grana za $\Delta J = +2$

Čisto rotacioni Ramanski spektri

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

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

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

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

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

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

Za $\Delta J = -2$ je $E_b < E_a$, odnosno $\nu_o < \nu_R$, to su **anti-Stoksove linije** rotacionog Ramanskog spektra.

U slučaju anti-Stoksovih traka molekul predaje fotonu deo svoje energije, tako da rasejani foton odlazi sa većom energijom od one koje je imao pre sudara, tj. sa frekvencijom ν_R većom od ν_o .

U *rezonantnoj Ramanskoj spektroskopiji*, eksitaciona frekvencija ν_0 bira se tako da se podudara sa frekvencijom elektronskog apsorpcionog prelaza vrste koja se studira. Ovo vodi dramatičnom povećanju intenziteta Ramanski-rasejanog zračenja za one vibracione modove koji su lokalizovani u delu molekula koji je odgovoran za elektronsku apsorpciju na ν_0 .

* **Polarizabilnost molekula α**

Ako je jačina električnog polja E , molekul u električnom polju stiče dodatni, indukovani dipolni momenat veličine

$$\mu = \alpha E$$

koji je proporcionalan primenjenom električnom polju. Konstanta proporcionalnosti α naziva se polarizabilnost. Ovaj indukovani dipolni momenat je dodatni nekom permanentnom dipolnom momentu kojeg molekul može posedovati.

Električne osobine molekula

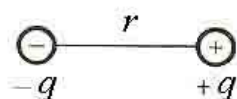


Fig. 1. Električni dipol

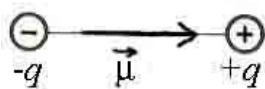


Fig. 2. Električni dipolni momenat

Električni dipolni momenat $\vec{\mu}$ je vektor usmeren *od negativnog ka pozitivnom* naelektrisanju, čiji je intenzitet

$$\mu = q r \quad (=) \text{ Cm} \quad (1)$$

a jedinica debaj 1D = $3,33564 \cdot 10^{-30}$ C m.

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 .

Polarni molekul je molekul koji poseduje *permanetni električni dipolni momenat*, dakle kod njih je $\mu \neq 0$. Permanentni električni dipolni momenat proističe iz parcijalnih naelektrisanja na atomima u molekulu, usled razlika u elektronegativnostima ili drugim svojstvima vezivanja. Centri pozitivnog i negativnog naelektrisanja su u ovakvim molekulima razdvojeni.

Nepolarni molekul nema permanentan električni dipolni momenat, tj. $\mu = 0$. Ovakav 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), molekul se *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

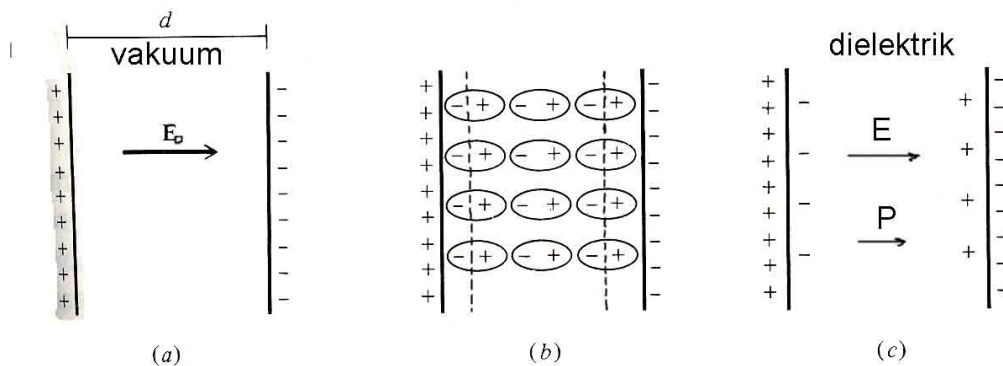
$$\alpha (=) \frac{Cm}{N} = C^2 m N^{-1}$$

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 3., jer su molekulski dipoli proizvoljno orjentisani, tako da je ukupni dipolni moment (dobiven kao vektorski zbir pojedinačnih vektora dipolnih momenata molekula) jednak nuli, tj. $\vec{\mu} = 0$.



Slika 3. Mala zapremina tečne vode je nepolarizovana.



Slika 4. Orijentacija dipola molekula dielektrika u kondenzatoru. Ukupno(efektivno) električno polje E u dielektriku je smanjeno u odnosu na električno polje E_0 u vakuumu. 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.

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 4. Ovo naelektrisanje dovodi do toga da je ukupno (*efektivno*) *električno polje E u dielektriku smanjeno (u odnosu na njegovu vrednost E_0 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_0 , predstavlja **relativnu permitivnost (dielektričnu konstantu)** datog dielektrika, ϵ_r :

$$\epsilon_r = \frac{C_d}{C_0} \quad (6)$$

Relativna permitivnost se takođe definiše i relacijom:

$$\epsilon_r = \frac{E_0}{E} \quad (7)$$

gde je E_0 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:

$$\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0 \quad (8)$$

gde je ϵ_0 **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 moment 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 4, 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):

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

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- 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 :

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

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

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

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

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

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

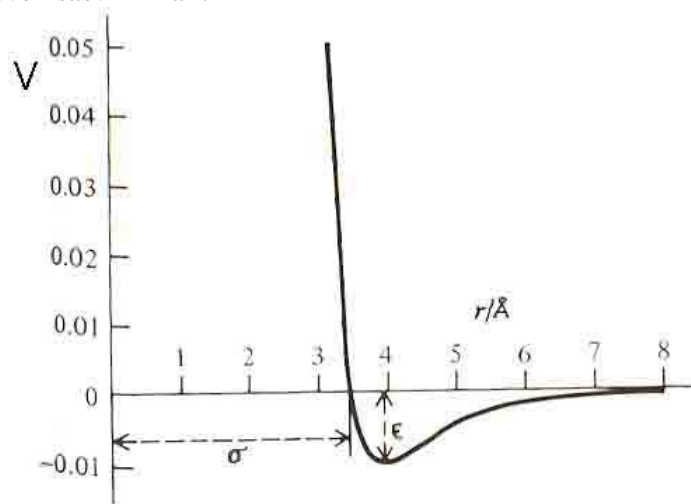
gde su $z_1 e$ i $z_2 e$ naelektrisanja jona. Sile između jona javljaju se u elektrolitičkim rastvorima, jonskim čvrstim supstancijama i rastopima soli. U ovom odeljku razmatraćemo samo neutralne molekule.

Ukupna (neto) **durog ranga privlačna potencijalna energija** 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. H₂O, HCN), *dominantan član* u van der Waals- ovom privlačenju je *disperziona energija*. Takođe, član V_{d-id} je uvek sasvim mali.



Slika 1. Potencijalna energija interakcije između dva molekula.

Dipol-dipol interakcija

Ako dva molekula 1 i 2 imaju permanentne električne dipolne momente μ_1 i μ_2 , potencijalna energija 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.

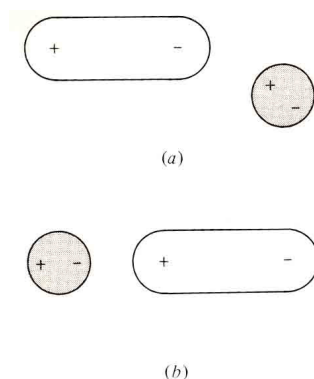
Dipol-indukovani dipol interakcija

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*, vidi sliku 2.

Dakle, generalno, privlačna interakcija između permanentnog dipolnog momenta jednog molekula i indukovanog dipolnog momenta drugog molekula 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 2. Molekul sa permanentnim dipolnim momentom indukuje dipolni momenat u susednom molekulu.

Disperzione sile-Londonove

Čak i ako nijedan od molekula nema permanentni dipolni momenat, postojaće privlačne interakcije između njih, Londonove. Ukoliko ne bi bilo tako, gasovi kao He ili N₂ ne bi kondenzovali do tečnosti.

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

Elektroni su u kontinualnom kretanju u molekulu. Raspodela 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.

Trenutni dipolni momenat jednog molekula proizvodi električno polje koje polarizuje drugi molekul tako da u drugom molekulu nastaje trenutni indukovani 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**:

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

gde σ predstavlja *međumolekulsko rastojanje na kome je $V=0$* , a ε je *dubina minimuma* krive $V = f(r)$. 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, slika 1.

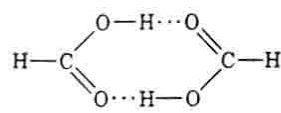
Za $r > \sigma$ dominantan je član privlačenja $-1/r^6$, i V opada kada r opada.

Vodonična veza

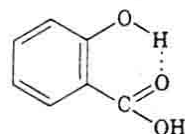
Pored članova $V_{\text{d-d}}$, $V_{\text{d-id}}$ i V_{disp} kod opisivanja ukupne privlačne potencijalne energije dva neutralna molekula postoji još jedno važno međumolekulsko privlačenje-**vodonična veza**.

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.

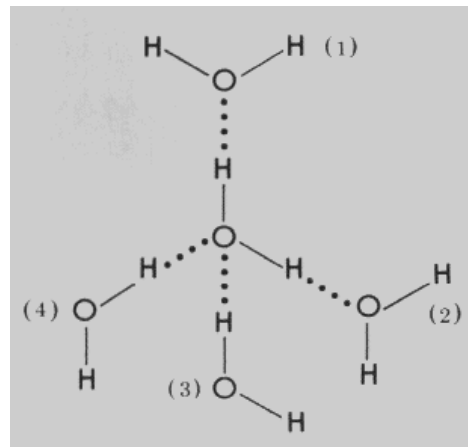
Neki od molekula kod kojih se javlja vodonično vezivanje su HF, H₂O, NH₃, CH₃OH, CH₃NH₂, CH₃COOH.



Dimer mravlje kiseline

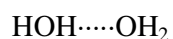


Salicilna kiselina



Slika 1. Primeri vodonične veze.

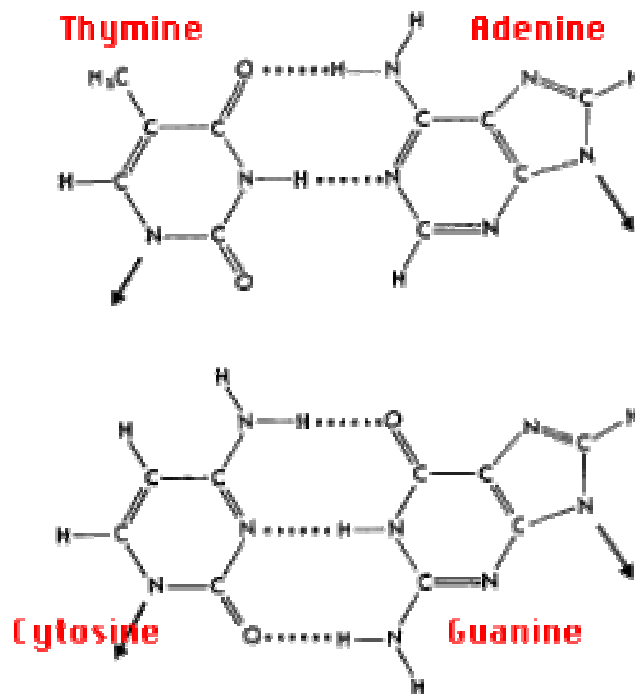
U molekulu vode svaka OH veza je jako polarna i mali pozitivni atom H sa jednog molekula H₂O je jako privučen negativnim kiseonikom sa susednog molekula H₂O. Ovakva vodonična veza piše se :



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 H_2O potiče od vodonične veze. Ova veza takođe drži zajedno sparene baze u DNA, odgovorna je za vezivanje većine substrata za enzime, pomaže vezivanju antitela za antigen, javlja se i kod proteina...

Vodonična veza intenzivno je 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.



DNA: Adenin (purinska baza) se uvek sparuje sa **timinom** (pirimidinskom bazom), a **citozin** (C) (pirimidinska baza) sa **guaninom** (purinskom bazom).

Magnetne osobine molekula

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

Magnetna susceptibilnost

Analogna veličina električnoj polarizaciji P je **magnetizacija, M**, koja predstavlja *srednji magnetni dipolni momenat 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.

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

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

gde je χ 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 m je

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

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:

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

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

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

gde je $A = N_a \mu_o \xi$, a $C = N_a \mu_o \frac{\mu_m^2}{3k}$. Permanentni magnetni momenat m može se izračunati na osnovu merenja susceptibilnosti, i 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 1 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 paramagnetnih supstancija je zapravo spinski magnetni momenat μ_s koji predstavlja rezultantu S magnetnih spinskih momenata nesparenih elektrona i ima vrednost

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

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

magnetnog momenta.

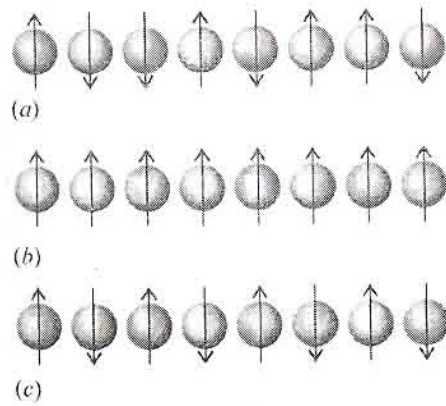
Sledi da je *spinski doprinos molarnoj magnetnoj susceptibilnosti*:

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

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, Fe₃O₄) pokazuju fazni prelaz u stanje u kome postoje oblasti (domeni) u kojima su spinovi (spinski magnetni momenti) paralelno orjentisani. Ovo kooperativno uređenje daje veoma jaku magnetizaciju i fenomen se zove **feromagnetizam**, a takve supstancije zovu se feromagnetici (slika 1 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 je izuzetno velika, znatno veća nego kod paramagnetnih supstancija. Posle isključivanja polja, kod ovih supstancija postoji izvesno zadržavanje orijentacije oblasti (remanencija).

Postoje supstancije kod kojih kooperativni efekat vodi naizmeničnoj orijentaciji spinova. Ovakvi materijali, kod kojih se elektronski spinovi se grupišu u antiparalelna uređenja zovu se **antiferomagnetici** (slika 1 c), odnosno spinovi formiraju uređenja sa niskom magnetizacijom dajući antiferomagnetnu fazu. Primer antiferomagnetika je FeO. Kod antiferomagnetnih supstancija postoje dakle oblasti sa antiparalelnom orijentacijom magnetnih momenata. Antiferomagnetni prelaz dešava se na tzv. **Nelovoj temperaturi** (Neel). Antiferomagnetna faza ima magnetizaciju jednaku nuli, jer se spinski magnetni momenti poništavaju.



Slika 1. a) Slučajna orijentacija spinskih magnetnih momenata **paramagnetika** u odsustvu polja, b) paralelna orijentacija momenata u domenu **feromagnetne** supstancije c) naizmenična orijentacija susednih momenata u domenu **antiferomagnetika**.

Čvrsto stanje – osobine

Čvrsto stanje može biti **kristalno** ili **amorfno**.

Kristalne čvrste supstancije generalno pokazuju **oštru tačku topljenja**; ispitivanja golim okom ili pomoću mikroskopa pokazuju **kristale koji imaju dobro razvijene površine i karakterističan oblik**. Difrakcija X-zraka pokazuje da kristalna čvrsta supstancija ima regularnu, **uređenu strukturu, sastavljenu od identičnih ponavljajućih jedinica koje imaju istu orijentaciju kroz ceo kristal**. Ove ponavljajuće jedinice su grupe atoma, molekula ili jona.

Amorfno čvrsto stanje nema karakterističan kristalni oblik. Pri zagrevanju omekšava i topi se u širem temperaturskom opsegu. Difrakcija X-zraka pokazuje neuređenu strukturu. **Staklo** je amorfna čvrsta supstancija dobivena hlađenjem tečnog stanja. Najčešće se staklo dobija iz rastopljenog SiO_2 koji sadrži različite količine metalnih oksida. Ono sadrži lance i prstenove sa Si-O vezama, a struktura je neuređena i iregularna.

Polimeri (makromolekuli), supstancije čiji se molekuli sastoje od velikog broja ponavljajućih jedinica (monomera) koje su vezane kovalentnom vezom, su često amorfne čvrste supstancije, mada mogu biti i kristalni, ili delimično kristalni-delimično amorfni.

U čvrstom stanju, **strukturne jedinice (atomi, molekuli, joni) stoje praktično nepokretno na svojim mestima**. Za razliku od njih, u tečnostima strukturne jedinice mogu da se pomeraju tako da je **stepen uređenosti u tečnostima mnogo manji nego u kristalnom čvrstom stanju**. Tečnosti imaju **uređenost kratkog ranga**, na taj način da molekuli u najbližem okruženju datog molekula teže da postignu pogodnu orijentaciju i međumolekulsko rastojanje, ali tečnosti nemaju uređenost dugog ranga, što znači da nema korelacije između orijentacija dva udaljena molekula i nema ograničenja njihovog međusobnog rastojanja.

Amorfno čvrsto stanje liči na tečno stanje po tome što **nema uređenost dugog ranga**.

Hemijske veze u čvrstom stanju

Kristali se dele na **jonske, kovalentne, metalne i molekulske**, prema prirodi hemijske veze i međumolekulskih sila u kristalu.

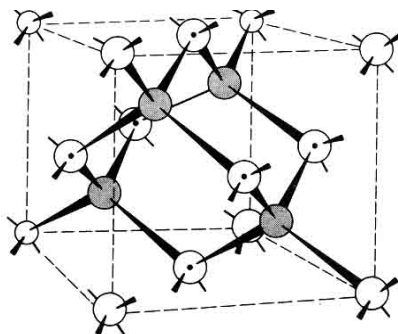
Jonski kristali se sastoje od pozitivnih i negativnih jona koji se drže zajedno Kulonovom privlačnom silom između suprotno naelektrisanih jona. Primeri su NaCl , MgO , CaCl_2 , KNO_3 .

Metalni kristali su sastavljeni od vezanih atoma metala. Neki od valentnih elektrona su delokalizovani kroz ceo metal.

Primeri su Na , Cu , Fe i različite legure.

Kovalentni kristali se sastoje od "beskonačne" mreže atoma koji se drže zajedno kovalentnim (polarnim ili nepolarnim) vezama. Individualni molekuli nisu prisutni.

Primeri su ugljenik u formi dijamanta (Slika 1) ili grafita, Si , SiO_2 , SiC .



Slika 1. Jedinična ćelija dijamanta, kovalentnog kristala. Osenčeni atomi nalaze se unutar jedinične ćelije, a “tačkasti” atomi leže na površinama jedinične ćelije

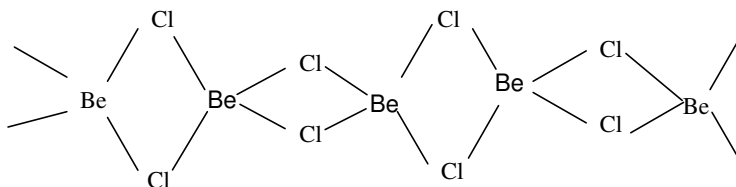
U **dijamantu**, svaki C atom vezan je sa četiri druga C atoma koja ga okružuju tetraedarski. Tako se dobija trodimenzionalna mreža koja se širi kroz ceo kristal.

Silicijum ima istu strukturu.

SiO₂ ima **trodimenzionalnu mrežu** u kojoj je svaki Si vezan sa četiri O u tetraedarskim uglovima, a svaki O je vezan sa dva Si atoma.

Kod mnogih kovalentnih kristala mreža je **dvodimenzionalna**. Primer je **grafit**. On se sastoji od slojeva heksagonalnih prstenova, u okviru sloja veze predstavljaju sredinu između jednostruke i dvostruke veze (kao kod benzena), a susedni slojevi drže se zajedno van der Waals-ovim silama.

Jednodimenzionalne mreže formiraju kovalentni kristali **BeCl₂** (Slika 2) i **BeH₂**.

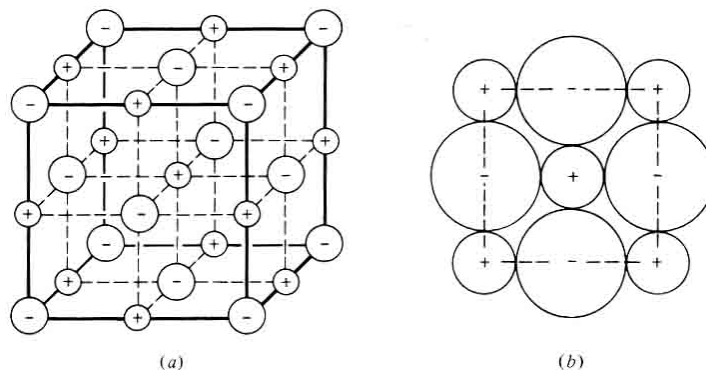


Slika 2. Struktura čvrstog **BeCl₂** – kovalentni kristal, jednodimenzionalna mreža. Četiri Cl atoma oko svakog Be su približno tetraedarski raspoređena

Primer kovalentnog kristala koji formira trodimenzionalnu mrežu su neki **sintetički polimeri**, npr. guma. Kovalentne veze između pojedinih lanaca povezuju ceo materijal u jedan ogromni molekul; to su umreženi polimeri; npr. pri vulkanizaciji sirovog kaučuka dodaje se sumpor, koji otvara dvostruke veze u polimernim lancima i umrežava susedne molekule (lance) vezama preko jednog ili više S atoma, ovo umrežavanje znatno povećava jačinu guma.

Kod jonskih, metalnih i kovalentnih kristala ceo kristal je jedan džinovski molekul - ne možemo razlikovati pojedinačne molekule.

Koordinacioni broj nekog atoma ili jona u čvrstoj supstanciji je broj najbližih suseda toga atoma ili jona. U **NaCl** na primer, (Slika 3.) svaki **Na⁺** okružen je sa 6 najbližih **Cl⁻** jona tako da je koordinacioni broj **Na⁺** jona 6. Kod metala koordinacioni broj je obično 8 ili 12.



Slika 3. a) Jedinična ćelija NaCl označena je debljim linijama b) pakovanje jona u NaCl

Molekulski kristali su sastavljeni od **individualnih molekula**, a atomi unutar svakog molekula drže se zajedno kovalentnim vezama. Relativno slabe **van der Waals-ove sile ili vodonične veze** drže molekule zajedno u kristalu.

Molekulski kristali dele se na **van der Waals-ove kristale**, u kojima su međumolekulska privlačenja dipol-dipol, dipol-indukovani dipol ili disperzione sile i na **vodonično-vezane kristale**, kod kojih su glavna međumolekulska privlačenja vodonične veze.

Primeri van der Waals-ovih kristala su: Ar, CO₂, HgCl₂, SnCl₄, C₆H₅NO₂

Primeri vodonično-vezanih kristala su: H₂O, HF, NH₃, amino kiseline.

Struktura kristala

Kristal je izgrađen od pravilno ponavljajuće strukturne jedinice, koja se zove strukturni motiv (ili bazis). Strukturni motiv se ponavlja u tri dimenzije dajući strukturu kristala. Strukturni motiv može biti jedan atom ili molekul, ili grupa atoma, molekula ili jona.

Svaki ponavljajući motiv ima istu strukturu i istu prostornu orijentaciju kao i bilo koji drugi uočeni motiv u kristalu. Takođe, on mora imati isti stehiometrijski sastav kao i kristal.

Kod NaCl, motiv se sastoji od jednog Na⁺ jona i jednog Cl⁻ jona.

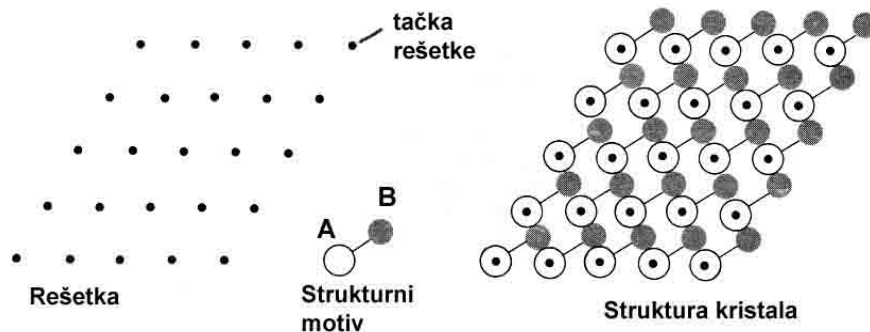
Kod Cu, motiv je samo jedan Cu atom. Kod Zn, motiv čine dva Zn atoma.

U dijamantu, motiv čine dva C atoma.

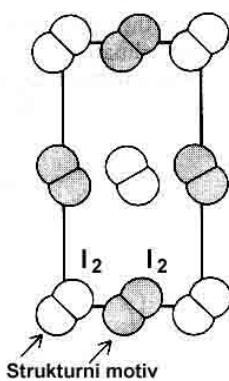
Prostorna rešetka

Prostorna rešetka je **trodimenzionalan, beskonačni niz tačaka; svaka tačka je na identičan način okružena svojim susedima. Svakoj tački prostorne rešetke pridružen je po jedan identičan strukturni motiv (Slika 4) i na taj način se gradi struktura kristala.**

Nije obavezno da se bilo koji od atoma motiva poklapa sa tačkom rešetke. Kod I₂ na primer, tačka rešetke nalazi se u centru molekula I₂, a strukturni motiv sačinjavaju dva molekula I₂, Slika 5.



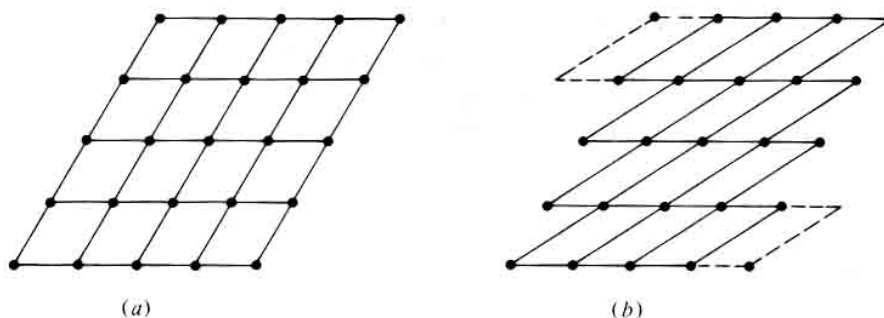
Slika 4. Struktura kristala dobija se pridruživanjem strukturalnog motiva svakoj tački rešetke (kao primer dat je motiv A-B izgrađen od atoma A i B). Na slici je prikazana dvodimenzionalna rešetka i hipotetična dvodimenziona struktura kristala.



Slika 5. Kristal I_2 ; strukturalni motiv čine dva molekula I_2 pridružena svakoj tački rešetke, ali tačka rešetke leži u centru jenog od ta dva molekula I_2

Jedinična ćelija

Prostorna rešetka kristala može se (imaginarno) podeliti na **identične paralelepipede** spajanjem tačaka rešetke pravim linijama. (Paralelepiped je geometrijsko telo koje ima 6 strana koje su sve paralelogrami). Svaki takav paralelepiped je **jedinična ćelija**. Ceo kristal se može (misleno) izgraditi čisto translatorskim premeštanjem jedinične ćelije. Postoji bezbroj različitih jediničnih ćelija kojima se može opisati ista rešetka, (dve jedinične ćelije kod dvodimenzionalne rešetke prikazane su na Slici 6 a i b) ali se u **kristalografiji jedinična ćelija bira tako da njene ivice imaju najkraće dužine** (tj. da ona ima najmanju moguću zapreminu) **i da ima maksimalan broj normalnih ivica** (što znači maksimalnu simetriju), odnosno da su uglovi između ivica što bliži pravom uglu.



Slika 6. Dva načina formiranja jediničnih ćelija u dvodimenzionalnoj rešetki sa Slike 4.

U dve dimenzije jedinična ćelija je paralelogram sa stranama dužina a i b i uglom γ između ovih strana.

U tri dimenzije **jedinična ćelija** je **paralelepiped** sa ivicama dužine a , b i c i uglovima α , β i γ , gde je α ugao između ivica b i c , γ je ugao između ivica a i b , i β je ugao između ivica a i c .

Jedinične ćelije klasifikuju se u **sedam kristalnih sistema**, prema rotacionim elementima simetrije koje poseduje jedinična ćelija, Tabela 1.

Tabela 1. Sedam kristalnih sistema

SISTEM	Suštinske simetrije	Primeri
Triklinični	Nema	Kalijum dihromat
Monoklinični	Jedna C_2 osa	Monoklinični sumpor
Ortorombični	3 normalne C_2 ose	Rombični sumpor
Romboedarski (trigonalan)	Jedna C_3 osa	Kalcit
Tetragonalan	Jedna C_4 osa	Beli kalaj
Heksagonalan	Jedna C_6 osa	Grafit
Kubični	4 C_3 ose u tetraedarskom uređenju	NaCl

Kubična jedinična ćelija, na primer, ima četiri C_3 ose u tetraedarskom uređenju. Triklinična ćelija nema rotacionu simetriju, tipično za nju je da su sve tri strane i sva tri ugla različita.

Suštinske simetrije (Tabela 1) znače **elemente koji moraju biti prisutni u jediničnoj ćeliji da bi ona pripadala određenom kristalnom sistemu.**

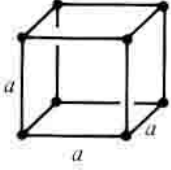
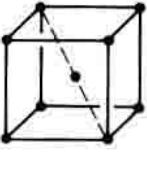
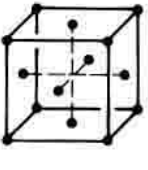
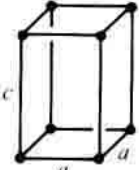
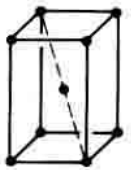
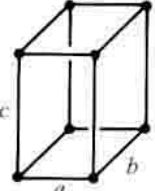
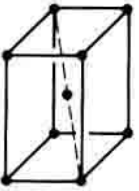
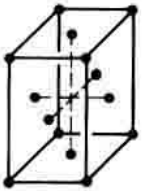
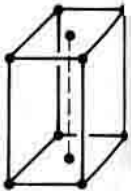
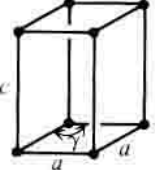
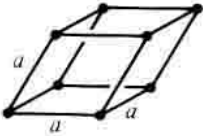
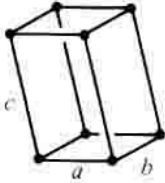
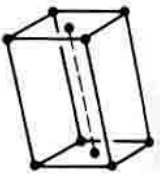
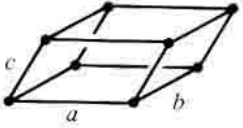
1848. Bravais je pokazao da postoji **14 različitih kristalnih rešetki** u tri dimenzije. Slika 7. ilustruje jedinične ćelije 14 Bravais-ovih rešetaka.

Jedinična ćelija koja ima tačke rešetke samo u uglovima naziva se **primitivna (P)**. Sedam Bravaisovih rešetaka ima primitivne jedinične ćelije.

Zapreminski centrirana (I, od nemačkog *innenzentrierte*) jedinična ćelija ima tačku rešetke unutar ćelije, u njenom centru, osim tačaka na vrhovima. Tri Bravaisove rešetke su sa zapreminski centriranom jediničnom ćelijom

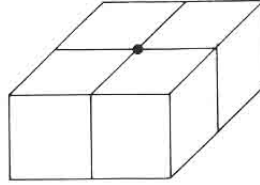
Površinski centrirana (F, *face*) jedinična ćelija ima tačke rešetke na centrima strana (6), osim tačaka rešetke na vrhovima. Dve Bravaisove rešetke su površinski centrirane.

Centrirana na krajevima, C- kada se tačke rešetke nalaze u centrima dveju suprotnih strana (čije su ivice a i b), slično je značenje za jedinične ćelije A i B.

Kristalni sistem	Primitivna jedin. ćelija	Zapreminski centrirana jedin. ćelija	Površinski centrirana	Centrirana na krajevima jedin. ćelija
kubični $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
tetragonalan $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
ortorombičan $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
heksagonalan $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$				
romboedarski $a = b = c$ $90^\circ \neq \alpha = \beta = \gamma < 120^\circ$				
monokliničan $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta > 90^\circ$				
trikličan $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$				

Slika 7. Jedinичne ćelije 14 Bravais-ovih rešetki

Svaka tačka u uglu jedinične ćelije podeljena je između 8 susednih jediničnih ćelija u rešetki, četiri u posmatranom nivou, a 4 odmah iznad ili ispod (Slika 8).



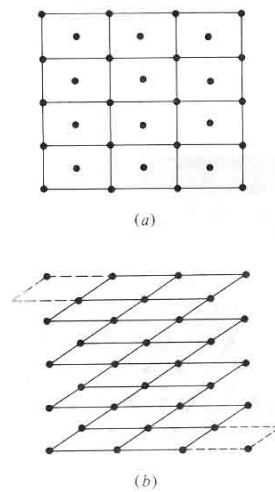
Slika 8. Prikazana tačka rešetke podeljena je između 4 jedinične ćelije prikazanog nivoa i 4 jedinične ćelije u nivou odmah iznad.

Otuda, **primitivna** jedinična ćelija ima $8/8 = 1$ tačku rešetke po jediničnoj ćeliji i jedan strukturni motiv po jediničnoj ćeliji.

Površinski centrirana (F) ima dodatno još 6 tačaka na centrima strana, svaku od njih dele po dve jedinične ćelije, tako da je broj tačaka rešetke po jednoj jediničnoj ćeliji jednak $8/8 + 6/2 = 4$, a takođe ima 4 strukturna motiva po jediničnoj ćeliji.

Zapreminski centrirana jedinična ćelija imaće $8/8 + 1 = 2$, dakle 2 tačke rešetke po jediničnoj ćeliji.

Primitivna jedinična ćelija se može koristiti za opis bilo koje kristalne strukture, ali pošto u mnogim slučajevima ova ćelija ima manju simetriju od ćelije centrirane rešetke, to je pogodnije koristiti centriranu rešetku, Slika 9.



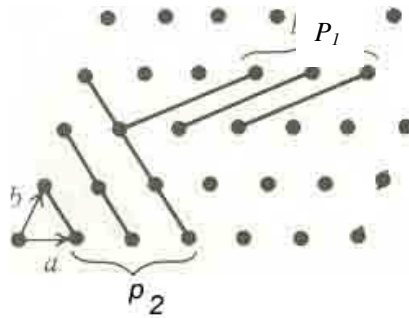
Slika 9 a) Dvodimenziona rešetka podeljena u centrirane jedinične ćelije b) ista rešetka podeljena u manje simetrične primitivne jedinične ćelije

Obeležavanje tačaka i ravni. Milerovi indeksi

Da bi označili položaj neke tačke u jediničnoj ćeliji, biramo koordinatni sistem sa početkom u uglu jedinične ćelije i ose koje se podudaraju sa a, b i c ivicama ćelije. Ove ose ne moraju da budu uzajamno normalne. Položaj neke tačke u ćeliji se označava dajući njene koordinate kao frakcije dužina a, b i c jedinične ćelije.

Na primer, tačka u koordinatnom početku je 000; tačka u centru jedinične zapreminski centrirane ćelije ima koordinate $1/2 \ 1/2 \ 1/2$; tačka u centru površine čije su ivice b i c je $0 \ 1/2 \ 1/2$.

Rastojanje tačaka rešetke u kristalu je važan kvantitativan aspekt njegove strukture i ispitivanja kristala metodama difrakcije. Međutim, ima mnogo različitih setova ravni (Slika 10) i potrebno je označiti ih.



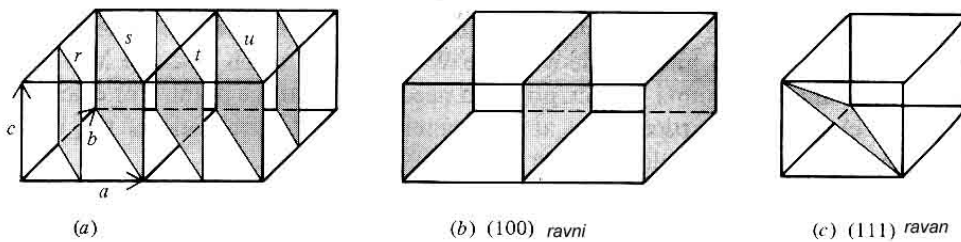
Slika 10. Setovi ravni p_1 i p_2 (samo dva od velikog broja mogućih) koje prolaze kroz tačke rešetke

Orjentacija kristalnih ravni opisuje se **Milerovim indeksima (hkl)**. Oni predstavljaju recipročne vrednosti odsečaka koje data ravan odseca na na kristalografskim osama, izražene malim celim brojevima (h k l)

Postupak određivanja Milerovih indeksa je

1. nalaze se presecci (odsecci) ravni na a, b i c osama kao umnošci dužina jedinične ćelije a, b, c
2. pišu se recipročne vrednosti ovih brojeva
3. ako se ne dobiju celi brojevi u koraku 2, tada se tri dobivena broja množe odgovarajućim faktorom kako bi se dobili celi brojevi.

Ovo će biti jasnije na sledećim primerima. Razmatramo ravni prikazane na Slici 11.



Slika 11. Odredjivanje Milerovih indeksa pojedinih ravni kristala

Primer 1. Osenčena ravan **r** seče a osu u $a/2$ i b osu u $b/2$, a leži paralelno c osi tako da je odsečak jednak ∞ . Korak 1 daje $1/2, 1/2, \infty$. Korak 2 daje $2, 2, 0$. Tako, Milerovi indeksi ove ravni su **(220)**.

Primer 2. Ravan označena sa **s** ima Milerove indekse **(110)**

Primer 3. Ravan **t** ima odsečke $\frac{3}{2}a, \frac{3}{2}b, \infty$, korak 2. daje $\frac{2}{3}, \frac{2}{3}, 0$

Milerovi indeksi su **(220)**

Primer 4. Ravan **u** ima odsečke $2a, 2b, \infty$, korak 2 daje $1/2, 1/2, 0$, a korak 3 daje Milerove indekse **(110)**

Zapažamo da veća vrednost Milerovog indeksa h date ravni znači da je odsečak na osi a bliže koordinatnom početku.

Ravni **s** i **u**, kao i beskonačan broj njima paralelnih ravni (od kojih su svake dve susedne na podjednakom rastojanju kao i ravni s i u) obrazuju **set ravni (110)**.

Za set ravni **(220)** smatra se da uključuje **(110)** ravni plus ravni koje se nalaze po sredini **(110)** ravni. Ravni **r, s, t, u, ...** obrazuju set **(220)**. Na slici 11. a) prikazan je set **(220)** ravni.

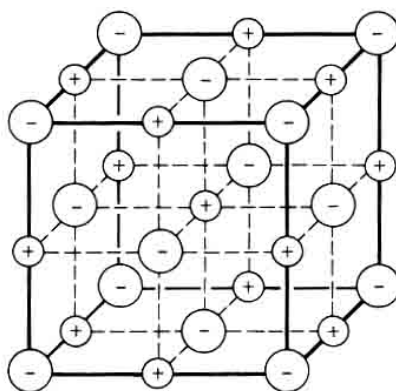
Pri određivanju Milerovih indeksa seta paralelnih ekvidistantnih ravni posmatraju se odsecci ravni najbližih koordinatnom početku, ali koje ne sadrže koordinatni početak.

Čvrsto stanje – nastavak

Jonski kristali

Veza Avogadrovog broja i gustine kristala

Sa **Z** ćemo označiti broj **formulskih jedinica** po jediničnoj ćeliji. (Formulska jedinica natrijum hlorida je NaCl).



(a)

Slika 1. Jedinična ćelija NaCl označena je debljom linijom

Kako odrediti broj Z za kristal NaCl ?

Natrijum hlorid pripada grupi **jonskih kristala** i ima **površinski centriranu kubnu rešetku** (PCK), vidi Sliku 1, gde je jedinična ćelija označena podebljanom linijom. Mnoga jedinjenja imaju strukturu NaCl tipa npr. LiCl, KCN, KF, NaCN, NaBr, MgO, CaO, CeN, AgBr, PbS.....

Strukturni motiv (bazis) sačinjavaju jedan Na^+ jon i jedan Cl^- jon, koji se pridružuju svakoj tački rešetke. U prethodnoj lekciji smo za PCK (ili ranija oznaka F) odredili da je broj strukturnih motiva po jediničnoj ćeliji jednak 4 ($8/8 + 6/2 = 4$), a na svaki strukturni motiv dolazi po jedan Na^+ i jedan Cl^- , odnosno po jedna jedinična formula NaCl, zaključujemo da je broj Z formulskih jedinica po jediničnoj ćeliji NaCl jednak 4, kod kristala tipa natrijum hlorida.

Broj Z kod NaCl možemo odrediti i na drugi način.

Kao što vidimo na Slici 1. ima 8 Cl^- jona u uglovima i 6 Cl^- jona na središtima strana kocke, tako da jedinična ćelija ima $8/8 + 6/2 = 4$ Cl^- jona. Dalje, ima 12 Na^+ jona na ivicama jedinične ćelije, svakog od njih deli po 4 jedinične ćelije i ima još jedan Na^+ u centru jedinične ćelije. Otuda ima $12/4 + 1/1 = 4$ Na^+ jona po jediničnoj ćeliji. Znači, ima 4 Cl^- jona i 4 jona Na^+ po jediničnoj ćeliji, a to znači 4 formulske jedinice NaCl po jediničnoj ćeliji, tj. $Z = 4$.

Jedan mol kristala ima N_A formulskih jedinica. Pošto jedna jedinična ćelija ima Z formulskih jedinica sledi da je N_A/Z broj jediničnih ćelija u jednom molu kristala. Zapremina pravougaone jedinične ćelije V data je proizvodom abc dužina njenih ivica. Molarna zapremina V_M je otuda

$$V_M = abc \frac{N_A}{Z}$$

Gustina kristala ρ je data izrazom

$$\rho = \frac{M}{V_M}$$

gde je M molarna masa. Otuda je

$$\rho = \frac{M Z}{a b c N_A} \quad \text{za } \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ \quad (1)$$

Na osnovu poslednje formule, pomoću difrakcije X zraka određuju se a , b , c i Z , i uz poznavanje gustine kristala (na datoj temperaturi) može se odrediti Avogadrova konstanta N_A . Ovaj metod određivanja N_A je jedan od najtačnijih. Obrnuto, znajući N_A može se odrediti na primer dužina ivice jedinične ćelije a kod kubne rešetke ($a = b = c$):

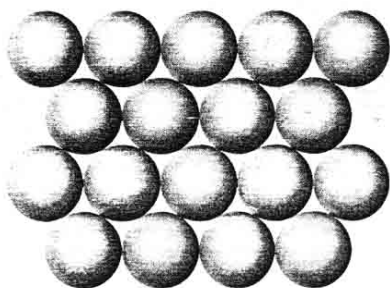
$$\rho = \frac{M Z}{a^3 N_A}$$

$$a = \sqrt[3]{\frac{M Z}{\rho N_A}} \quad (2)$$

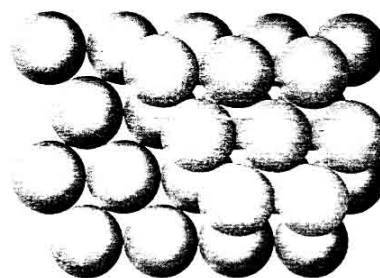
Metalni kristali

U metalima elektroni su delokalizovani preko niza identičnih katjona i vezuju ih zajedno u čvrstu celinu.

Kristalna struktura metala u mnogim slučajevima može se rastumačiti modelom u kome se sferični metalni katjoni pakuju zajedno na uređeni način.

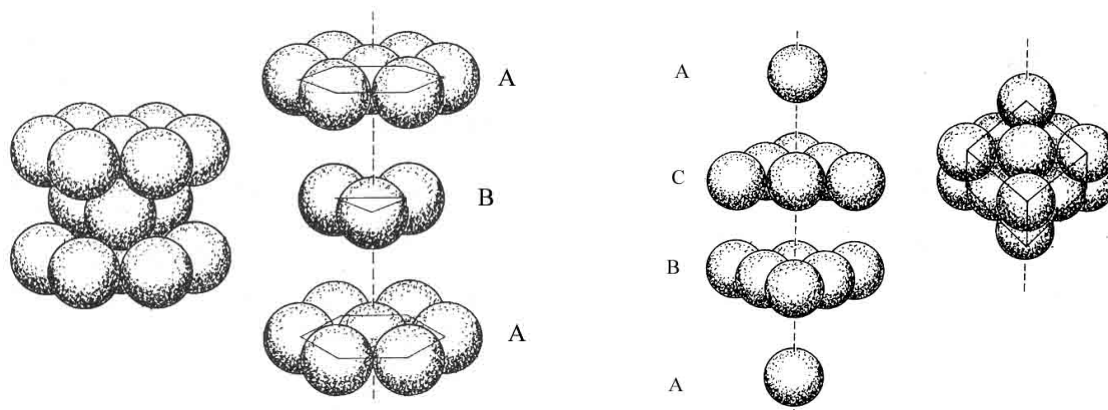


a)

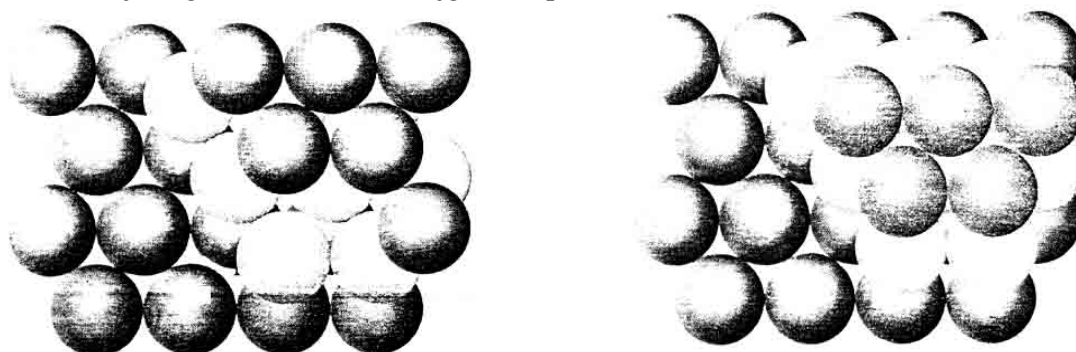


b)

Slika 2 a) prvi sloj A gusto (zbijeno) pakovanih sfera b) drugi sloj B gusto pakovanih sfera koje zaokupljaju šupljine prvog sloja, dva sloja su AB komponente strukture najgušćeg pakovanja



a) b)
Slika 3. a) treći sloj najgušće pakovanih sfera može da zaposeda ulegnuća (šupljine) koja su direktno iznad sfera prvog sloja, što daje **ABA** strukturu, koja odgovara **heksagonalnom** najgušćem pakovanju b) treći sloj leži u ulegnućima koja nisu iznad sfera u prvom sloju, rezultat je **ABC** struktura, koja odgovara **kubičnom** najgušćem pako



a) b)
Slika 4. a) ABA najgušće pakovanje (heksagonalno) i b) ABC najgušće pakovanje (kubično).

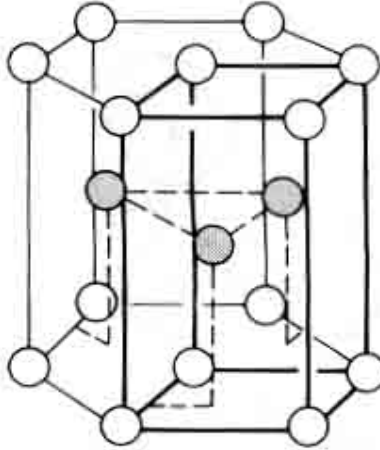
Najgušće pakovanje sfera, odnosno pakovanje koje daje minimalnu nezauzetu zapreminu, tako da prazan prostor zauzima 26% ukupnog prostora, a **popunjeno je 74 % ukupne zapremine**, postiže se na dva različita načina. To su **kubno najgušće pakovanje**, koje se odnosi na **površinski centriranu kubnu jediničnu ćeliju (PCK)** i **heksagonalno najgušće pakovanje**.

Neka je prvi sloj označen kao sloj A, kao na Slici 2.a) Umesto da se drugi sloj B dodaje direktno iznad prvog, on se može pridodati tako da se sfera drugog sloja smesti u šupljinu koju formiraju sfere prvog sloja (Slika 2 b). Treći sloj može se formirati na dva načina. Kod jednog, sfere su smeštene tako da reprodukuju prvi sloj (Slika 3. a i 4. a)) dajući ABA pakovanje (prvi i treći sloj se podudaraju). Kod drugog načina, sfere trećeg sloja nalaze se iznad šupljina u prvom sloju (Slika 3 b i 4b), odnosno sfere trećeg sloja nisu tačno iznad sfera prvog sloja, dajući ABC raspored slojeva.. Ponavljanje rasporeda ABA daje niz slojeva **ABABAB...**, i to je **heksagonalno najgušće pakovanje** Slika 3a. Ako se šema ABC ponavlja, dobija se sekvenca **ABCABC...**, tada je to **kubno najgušće pakovanje**, Slika 3b.

Kubno najgušće pakovanje odgovara **površinski centriranoj kubičnoj jediničnoj ćeliji (PCK)**, Slika 3b.

Strukturni motiv (bazis) kod kubnog najgušćeg pakovanja (PCK) je sačinjen od jednog atoma (u svakoj tački rešetke), a kod heksagonalnog bazis čine dva atoma koja se pridružuju svakoj tački rešetke (Slika 5).

Koordinacioni broj je 12 i kod heksagonalnog i kod kubičnog najgušćeg pakovanja.

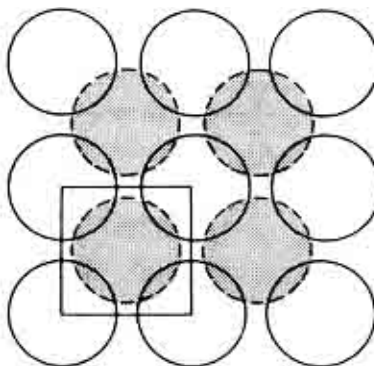


Slika 5. Heksagonalno pakovanje, jedinična ćelija obeležena je debljim linijama.

PCK struktura je veoma česta kod metala. Primeri su: Al, Cu, Au, Ag, Pb, Pt, Pd, Ni, Ca.

Heksagonalno najgušće pakovanje imaju metali Be, Mg, Cd, Co, Zn, Ti, Tl.

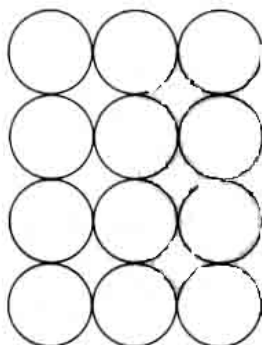
Mnogi metali imaju **strukture koje nisu najgušće pakovanje**. Takva je **zapreminski centrirana kubična rešetka (ZCK)**, sa jednom sferom u centru kocke koju formira 8 drugih sfera. **Koordinacioni broj ZCK strukture je 8**, pošto svaki atom dodiruje 4 atoma u sloju iznad njega i 4 u sloju ispod njega, i nijednog u njegovom sloju. Ova struktura ima 68 % popunjenog prostora. **Bazis predstavlja jedan atom (u svakoj tački rešetke)**. Na Slici 6. prikazano je pakovanje sfera kod ZCK rešetke. U prvom sloju sfere su uređene tako da su im centri razdvojeni rastojanjem koje iznosi $2/\sqrt{3}$ puta prečnik sfere = 1,15 x prečnik sfere. Sfere drugog sloja (osenčene sfere) nalaze se u šupljinama prvog sloja, dok su sfere trećeg sloja direktno iznad sfera prvog sloja. Primeri metala sa ZCK strukturom su Ba, Cs, Cr, Fe, K, Li, Mo, Mn, Rb, Na, Ta, W.



Slika 6. Formiranje ZCK rešetke

Kod strukture sa **prostom (primitivnom) kubičnom rešetkom** samo 52 % ukupne zapremine je zauzeto sferama.

U ovom slučaju formira se prvi sloj sfera, gde se svaka uočena sfera dodiruje sa još četiri susednih (Slika 7).



Slika 7. Prvi sloj kod formiranja proste kubične rešetke

Sledeći (drugi) sloj iznad prvog uočenog sloja dodaje se tako što je svaka sfera u tom drugom (gornjem) sloju tačno iznad jedne sfere u donjem sloju; tako se formira struktura koja ima prostu kubičnu prostornu rešetku. **Strukturni motiv** (bazis) kod proste kubične rešetke čini **jedan atom u svakoj tački rešetke**. Prosta kubična rešetka je veoma retka za metale, jedini poznati primer je polonijum, Po. **Koordinacioni broj je** u ovom slučaju **6**, jer se svaka uočena sfera dodiruje sa 4 sfere u jednom istom sloju, i sa još jednom sferom u sloju iznad tog sloja i još jednom sferom u sloju ispod.

Neki metali menjaju strukturu sa promenom temperature i pritiska. Na primer, Fe je PCK strukture kada je temperatura između 906 i 1401 °C, a iznad i ispod ovog ranga je ZCK, na pritisku od 1 atm.

Kod **metalnih kristala** takođe možemo pomoću formule (2) izračunati a , ukoliko znamo broj Z .

Kod **površinski centrirane kubične rešetke** (PCK) strukturni motiv se sastoji od jednog atoma, (dakle, po jedan atom se nalazi u svakoj tački rešetke) a broj strukturnih motiva po jediničnoj ćeliji PCK smo odredili u prethodnoj lekciji da iznosi 4, tako da je broj Z jednak 4. Sada je broj Z ujedno jednak i broju atoma po elementarnoj ćeliji (formulska jedinica je sam atom metala).

Primer 1.

Gustina srebra je $\rho = 10,5 \text{ g cm}^{-3}$, molska masa $M=107,87 \text{ g mol}^{-1}$, a kristalna rešetka je površinski centrirana kubična. Odrediti dužinu ivice jedinične (elementarne) ćelije a .

Rešenje

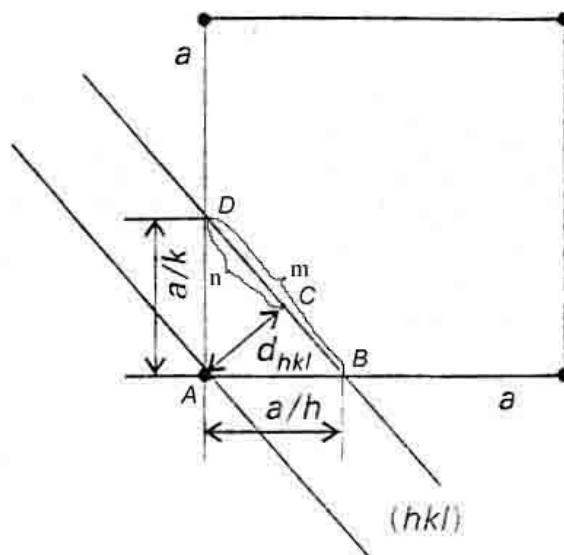
$$Z = 4$$

$$a = \sqrt[3]{\frac{M Z}{\rho N_A}} = \sqrt[3]{\frac{107,87 \text{ g mol}^{-1} \times 4}{10,5 \text{ g cm}^{-3} \times 6,02 \times 10^{23}}} = 4,086 \times 10^{-8} \text{ cm} = 0,41 \text{ nm}$$

Rastojanje ravni rešetke

Milerovi indeksi se koriste za izračunavanje rastojanja između ravni rešetke. Za kvadratnu rešetku (dve dimenzije) prikazanu na slici 8. može se pokazati da je rastojanje između (hk0) ravni dato izrazom (3):

$$\frac{1}{d_{hk0}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} \quad (3)$$



Slika 8. Izračunavanje rastojanja ravni kvadratne rešetke d_{hk0}

Izvođenje izraza (3)

Pitagorina teorema za trougao ABD daje

$$m^2 = \left(\frac{a}{k}\right)^2 + \left(\frac{a}{h}\right)^2 \quad (4)$$

Površina trougla ABC je

$$P_{ABC} = \frac{d(m-n)}{2} \quad (5)$$

a površina trougla ACD je

$$P_{ACD} = \frac{dn}{2} \quad (6)$$

Površina trougla ABD je jednaka $\frac{1}{2} \left(\frac{a}{h} \frac{a}{k}\right)$ a takođe je jednaka i zbiru površina prethodna dva trougla, odnosno

$$\frac{d(m-n)}{2} + \frac{dn}{2} = \frac{a^2}{2hk} \quad (7) \quad \text{a posle sređivanja izraz (7) postaje}$$

$$dm = \frac{a^2}{hk} \quad (8)$$

Kvadriranjem izraza (8) i izražavanjem m^2 preko izraza (4) dobija se

$$\left[\left(\frac{a}{k}\right)^2 + \left(\frac{a}{h}\right)^2\right] d^2 = \frac{a^4}{h^2 k^2}$$

odakle sledi

$$\frac{1}{d_{hk0}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2}$$

Proširenjem na tri dimenzije, **međusobno rastojanje ravni (hkl) kubične rešetke** dato je izrazom:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (9)$$

a odgovarajući izraz za ortorombičnu rešetku je generalizacija izraza (9):

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (10)$$

Bitno je primetiti da **ako se sva tri Milerova indeksa pomnože brojem n (uvećaju n puta)**, rastojanje ravni se **smanjuje za faktor n**, odnosno

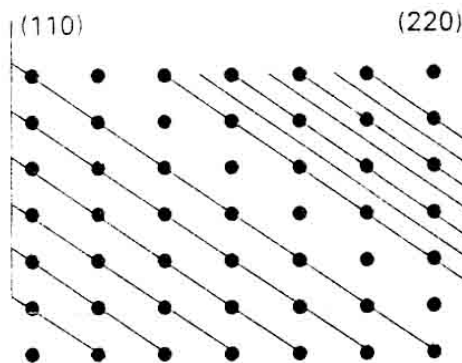
$$d_{nh, nk, nl} = \frac{d_{hkl}}{n} \quad (11)$$

što se može lako dokazati na sledeći način

$$\frac{1}{d_{nh, nk, nl}^2} = \frac{(nh)^2}{a^2} + \frac{(nk)^2}{b^2} + \frac{(nl)^2}{c^2} = n^2 \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right) = \frac{n^2}{d_{hkl}^2}$$

Sledi $d_{nh, nk, nl} = \frac{d_{hkl}}{n}$

Na slici 9. ilustrovano je značenje izraza (11)- vidi se da je međusobno rastojanje ravni (220) dva puta manje od međusobnog rastojanja ravni (110).



Slika 9. Međusobno rastojanje ravni (220) dva puta manje od međusobnog rastojanja ravni (110).

Primer 2.

Izračunati međusobno rastojanje (123) i (246) ravni u ortorombičnoj ćeliji sa dužinama ivica elementarne ćelije $a = 0,82 \text{ nm}$, $b = 0,94 \text{ nm}$ i $c = 0,75 \text{ nm}$.

Rešenje

Zadatak se rešava primenom izraza (10)

$$\frac{1}{d_{123}^2} = \frac{1^2}{0,82^2} + \frac{2^2}{0,94^2} + \frac{3^2}{0,75^2} = 22 \text{ nm}^{-2}$$

$$d_{123} = 0,22 \text{ nm}$$

Odmah se, na osnovu izraza (11) može izračunati d_{246}

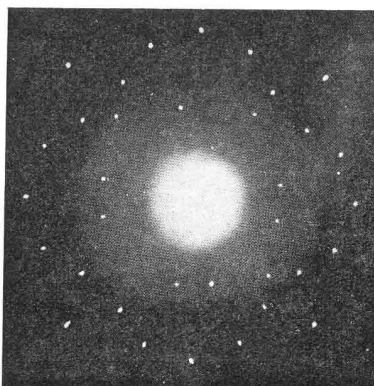
$$d_{246} = \frac{d_{123}}{2} = 0,11 \text{ nm}$$

Određivanje strukture kristala

Difrakcija X-zraka

Međuatomska rastojanja u kristalima su reda veličine $1 \text{ \AA} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$. Elektromagnetno zračenje talasnih dužina od 1 \AA pripada regionu X-zraka. Otuda, **kristali deluju kao difrakcione rešetke za X-zrake**. Prvi put je takav eksperiment realizovan 1912. (Max von Laue je sugerisao da ako λ zračenja postane mala koliko i rastojanje atoma u kristalu, trebalo bi da se pojavi difrakciona slika, to su eksperimentalno proverili Walter Friedrich i Paul Knipping). Stvorena je osnova za određivanje strukture kristala (a istovremeno potvrđena i talasna priroda X-zraka).

Podsetimo se da X-zraci nastaju bombardovanjem metala visokoenergijskim elektronima (jedan od načina). Sudarom upadnog elektrona sa elektronom iz unutrašnje ljuske atoma izbija se elektron unutrašnje ljuske atoma, a na njegovo upražnjeno mesto dolazi neki elektron (više energije) iz viših ljuski pri čemu se višak energije emituje kao foton X-zračenja. Ako je izbijeni elektron iz K ljuske X-zračenje se zove K-zračenje, a linije obeležavaju K_α , K_β ...

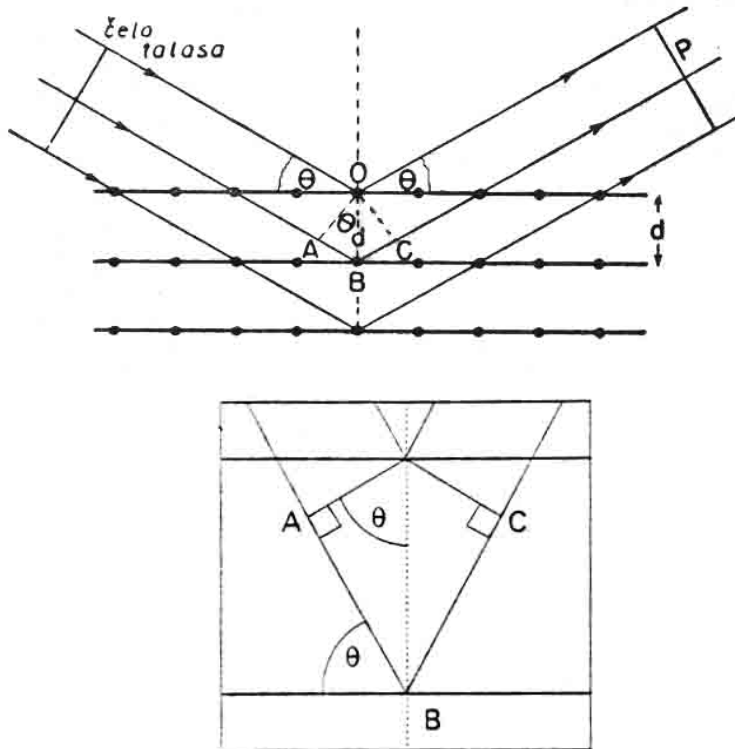


Slika 10. Difrakciona slika dobivena propuštanjem X-zraka kroz kristal bakarsulfata, von Laue.

Bragg-ov metod

Bragg-ova metoda koristi monohromatski snop X-zraka (tj. određene talasne dužine).

Fizičari Henri i Lorens Bragg protumačili su pojavu **rasejavanja X- zračenja** na kristalnoj rešetki kao **refleksiju sa ravni kristala**- kao da ove ravni predstavljaju ogledala. Tako kristal predstavlja mnoštvo **reflektujućih ravni** rešetke, koje su na međusobnom rastojanju d_{hkl} . Oni su u skladu sa ovim modelom postavili odgovarajući uslov neophodan za pojačavanje (konstruktivnu interferenciju) reflektovanog zračenja.



Slika 11. Izvođenje Bragg-ovog zakona prema modelu koji tretira svaku ravan rešetke kao reflektujuću za upadno zračenje.

Projekcije međusobno paralelnih ravni na ravan crteža su prave, Slika 11.

Putna razlika dva zraka koja su prikazana na Slici 11. je

$$AB + BC = 2d \sin\theta \quad (12)$$

gde je θ **ugao pod kojim zračenje pada u odnosu na posmatranu ravan** (odnosno skup paralelnih ravni), tj. ugao između upadnog snopa i ravni kristala. Pri refleksiji, odbojni ugao jednak je upadnom. Čestice koje čine kristal (atomi, joni, molekuli) rasejavaju zračenje u svim pravcima. Interesuje nas pod kojim uglovima dolazi do konstruktivne interferencije reflektovanog zračenja. Za mnoge uglove θ putna razlika nije celobrojni umnožak talasnih dužina i talasi interferiraju destruktivno. Međutim, **kada je putna razlika dva jednaka celobrojnom umnošku talasnih dužina**, tj.

$$AB + BC = n\lambda \quad (13)$$

reflektovani talasi su u fazi i interferiraju konstruktivno. Tako se svetle (pojačane) refleksije dobijaju kada ugao θ zadovoljava **Bragg-ov zakon**

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad n=1,2,3,\dots \quad (14)$$

refleksije sa $n = 2,3,\dots$ zovu se drugog reda, trećeg reda itd. One odgovaraju putnim razlikama od 2, 3, ... talasne dužine. U savremenom radu uobičajeno je da se Bragg-ov zakon piše kao

$$\lambda = 2d_{nh,nk,nl} \sin\theta \quad (15)$$

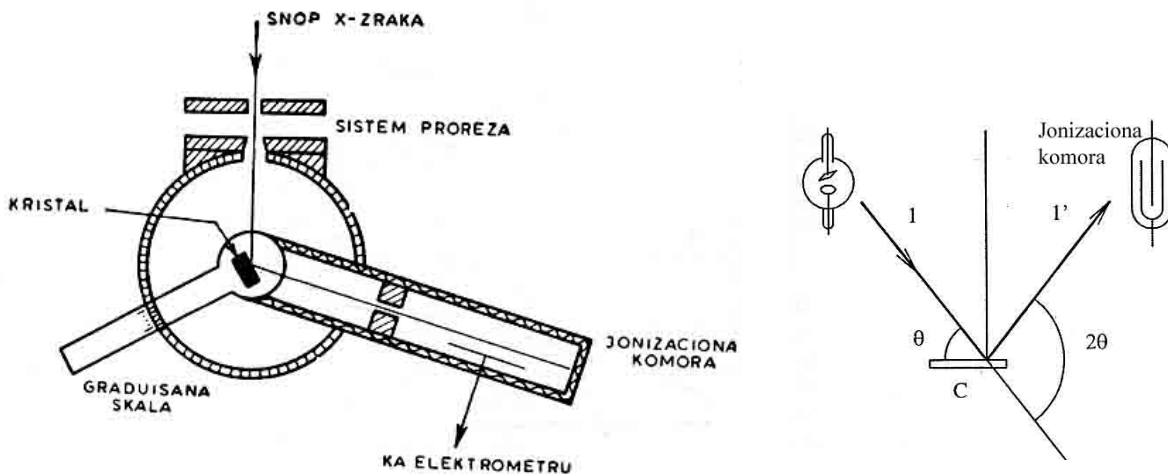
pri čemu se smatra da **refleksija n-tog reda potiče od (nh, nk, nl) ravni**

prema relaciji $d_{nh, nk, nl} = \frac{d_{hkl}}{n}$

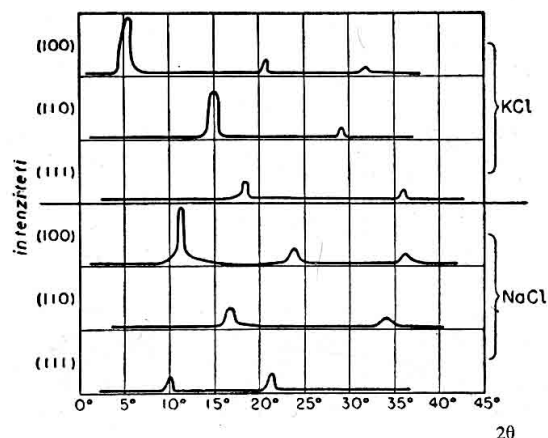
Termin **refleksija** se koristi da se označi intenzivan rasejani snop koji potiče od konstruktivne interferencije.

Aparatura koja koristi Bragg ov metod

Prvi kristali koji su proučavani Bragg ovom metodom bili su NaCl i KCl. Jedan kristal se postavlja u spektrometar, Slika 12. tako da monohromatski snop X zraka pada na jednu od značajnih ravni (100), (110) ili (111). (tj. na pljosan kristala koja je paralelna seriji ravni sa kojih želimo da dobijemo refleksiju). Reflektovani snop pada na detektor (jonizacionu komoru ili fotoploču). U eksperimentu, **pri obrtanju kristala za ugao θ , detektor mora da se okrene za ugao 2θ . Obrtanjem kristala, traže se uglovi θ koji, za određeno λ zadovoljavaju Bragovu jednačinu. Pri uglovima između pravca upadnog snopa i pljosni kristala θ koji zadovoljavaju Bragovu jednačinu dobija se porast struje u jonizacionoj komori ili zacrnenje na filmu.** Slika 13 prikazuje Bragg ove spektrometrijske podatke.



Slika 12. Šema Bragovog eksperimentalnog uređaja



Slika 13. Bragovi spektrometrijski podaci.

Primer 3.

Refleksija sa ravni (111) kubičnog kristala dobivena je za upadni ugao (ugao između upadnog snopa i ravni kristala) od $11,2^\circ$. Korišćena je K_α linija X zračenja bakra, talasne dužine 154 pm. Kolika je dužina ivice jedinične ćelije ?

Rešenje

Koristimo relaciju (15)

$$\lambda = 2d_{h,k,l} \sin\theta$$

$$d_{111} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$$

i relaciju (9) $\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$

iz koje dobijamo za zadate uslove

$$d_{111} = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

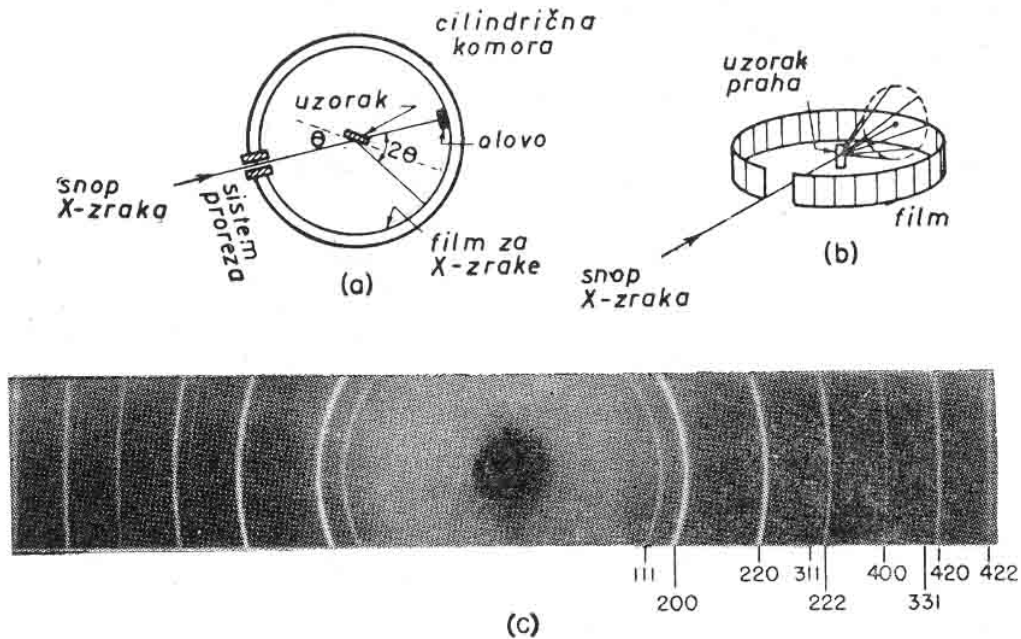
Otuda je

$$a = \sqrt{3} d_{111} = \frac{\sqrt{3} \lambda}{2 \sin \theta} = 687 \text{ pm}$$

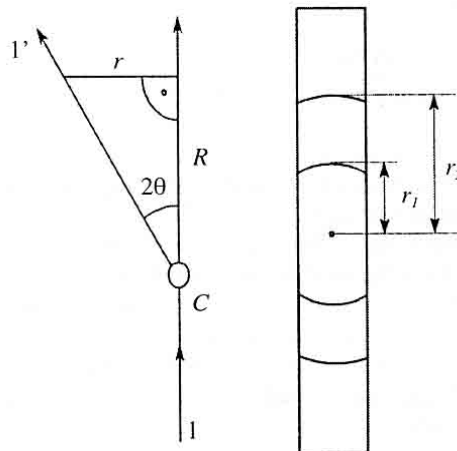
Postoji druga **varijanta** metode u kojoj je **kristal učvršćen, a koristi se kontinualno X-zračenje**. Tada će ravni kristala da “odaberu” onu komponentu zračenja čija talasna dužina, za određeno rastojanje ravni d i dati ugao θ između snopa i ravni, zadovoljava uslov za konstruktivnu interferenciju. To je **Laueova metoda**.

Metod kristalnog praha

Ovu metodu prvi su upotreбили Peter Debye i Paul Scherrer. Umesto jednog kristala koji ima određenu orijentaciju prema snopu X-zraka, upotrebljavaju se fino isitnjeni, sprášeni kristali u kojima kristalići imaju haotičnu orijentaciju. Koristi se **monohromatsko X zračenje**. **Za svaku seriju ravni mogu da se nađu kristalići koji su u odnosu na upadni snop usmereni tako da zadovoljavaju Bragov uslov, pri određenoj talasnoj dužini λ .**



Slika 14. Metoda kristalnog praha



Slika 15. Metoda kristalnog praha.

Za detekciju se koristi film, koji je cilindrično omotan oko uzorka, Slika 14. Ako je za odgovarajući tip ravni i za talasnu dužinu λ Bragov ugao θ , tada **difraktovani zrak gradi sa upadnim zrakom ugao 2θ** , Slika 14 i 15. Ugao 2θ može imati različite orijentacije oko pravca upadnog snopa, što odgovara različitim orijentacijama pojedinih kristalića. Stoga, za svaki niz mrežnih ravni,

reflektovani snopovi grade konus. Ovaj konus preseca cilindrični film oko uzorka i na njemu stvara tamne linije-lukove, koji su delovi koncentričnih krugova (čiji je centar u tački koju daje upadni nedifraktovani zrak, slike 14 i 15). **Svaka linija (luk) odgovara određenom tipu ravni.** Ako je R poluprečnik cilindrične komore, a r poluprečnik kruga

$$\frac{r}{R} = \operatorname{tg}2\theta \sim \sin2\theta \sim 2 \sin\theta$$

zamenom u Bragovoj jednačini (14) $2 \sin\theta$ sa $\frac{r}{R}$ dobija se

$$n\lambda = \frac{d_{hkl} r}{R}$$

odakle se može odrediti rastojanje između ravni d_{hkl} **ako je poznato λ .**

Podaci za rastojanja d_{hkl} često se bez daljeg izračunavanja koriste za **identifikaciju** čvrstih supstancija ili analizu čvrstih smeša. Postoje opširne tablice koje omogućavaju brzu identifikaciju. Difrakciona tehnika praha koristi se za identifikaciju uzoraka čvrstih supstancija putem **poređenja položaja difrakcionih linija i njihovih intenziteta sa velikom »bankom« podataka.** Tehnika se koristi i za početno određivanje dimenzija i simetrije jedinične ćelije, kako je objašnjeno u sledećem odeljku.

Indeksiranje refleksija

Neki tipovi jediničnih ćelija daju karakterističan i lako prepoznatljiv raspored linija. Na primer, za kubičnu rešetku sa jediničnom ćelijom ivice a rastojanje ravni d dato je izrazom

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

tako da su **uglovi** pri kojima (hkl) ravni daju konstruktivnu interferenciju (refleksiju), primenom Bragovog uslova dati izrazom

$$\sin\theta = (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \frac{\lambda}{2a}$$

Nađene vrednosti za $\sin\theta$ se na ovaj način označavaju indeksima, tj. indeksiranje znači **pripisivanje vrednosti (hkl) refleksijama, tj vrednostima $\sin\theta$.**

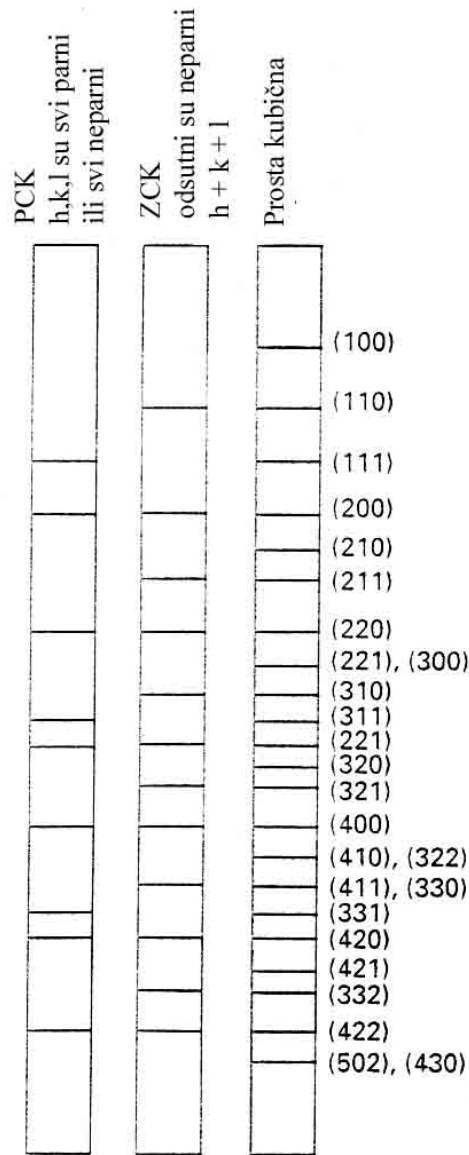
Refleksije se mogu predvideti zamenom vrednosti za h, k i l:

(hkl)	(100)	(110)	(111)	(200)	(210)	(211)	(220)	(300)	(221)	(310)...
$h^2 + k^2 + l^2$	1	2	3	4	5	6	8	9	9	10 ...

Zapažamo da zbir $h^2 + k^2 + l^2 = 7$ (i 15,...) **nedostaje** jer suma kvadrata tri cela broja ne može dati 7 (ili 15,...). Difrakciona slika sa ovakvim odsustvom vrednosti 7, 15,.. zbira $h^2 + k^2 + l^2$ karakteristika je **proste (primitivne) kubične rešetke.**

Dalje, može se pokazati da se **zapreminski centrirana kubična rešetka** prepoznaje po tome što su u njenoj difrakcionoj slici **odsutne** sve refleksije sa **neparnim** vrednostima zbira **$h + k + l$** .

Kod **površinski centrirane kubične rešetke prisutne** su samo refleksije kod kojih su indeksi **h, k, l** svi **parni** ili svi **neparni**, Slika 16.



Slika 16. Difrakcione slike dobivene metodom kristalnog praha za tri varijante kubične rešetke.

Metalna veza

Kristalna rešetka metala je veoma stabilna što znači da je i veza između atoma veoma jaka. Metalna veza može da se posmatra kao **posebna vrsta kovalentne veze**, a kristal metala kao veliki «molekul». Metalna veza može postojati samo u većim agregatima atoma (kakvi su kristali) dok obična kovalentna veza postoji u molekulima. Metalna veza nije prostorno usmerena, za razliku od kovalentne.

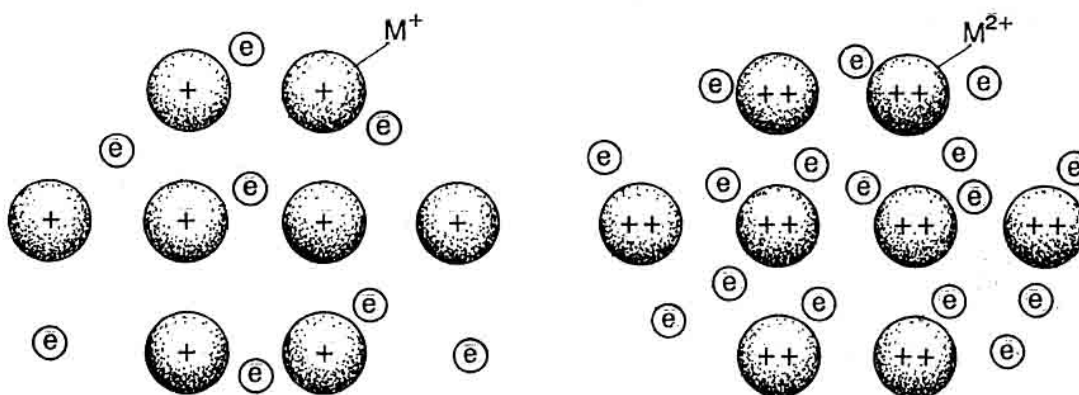
Prema Polingu, **metalna veza je u suštini kovalentna veza, sa tom razlikom što kod metala, zbog nedovoljnog broja valentnih elektrona, na jednu vezu dolazi manje od jednog elektronskog para**. Za stvaranje veze na raspolaganju stoji više orbitala nego što ima elektrona da ih popune. Zbog toga se ova veza može posmatrati kao delokalizovana jednostruka veza koja se stalno premešta između različitih parova atoma metala..

Fizička i hemijska svojstva metala vode zaključku da u njima postoje **pokretljivi elektroni**. Male energije jonizacije atoma metala i pojava fotoefekta su na primer dokaz da metali **lako otpuštaju elektrone**, dok su dobra provodljivosti toplote i elektriciteta dokazi za **veliku pokretljivost elektrona** kroz kristalnu rešetku metala.

Ova svojstva se mogu objasniti pomoću dva modela, prvi je **model elektronskog gasa** a drugi **model elektronskih traka**.

Model elektronskog gasa

Metalna veza uspostavlja se između jona M^{n+} i «slobodnih elektrona», koji čine tzv. «elektronski gas» koji se kreće između pozitivnih jona, Slika 16. Negativno naelektrisanje svih elektrona raspodeljenih po celoj rešetki drži pozitivne jone na ravnotežnom rastojanju.. Ovaj model je dosta uprošćen i nije uvek u saglasnosti sa eksperimentalnim podacima.



Slika 1. Metalna veza po modelu elektronskog gasa za jednovalentan i dvovalentan metal

Model elektronskih traka

Metal se posmatra kao **beskonačno veliki molekul** u kome su atomi toliko blizu jedan drugom da se njihove **atomske orbitale preklapaju**. One postaju zajedničke svim atomima, pa ih elektroni u parovima zauzimaju kao molekulske orbitale. Energije elektrona u pojedinim «molekulskim»

orbitalama u metalu se malo razlikuju, tako da one čine **traku energijskih nivoa-elektronsku traku**.

“Molekulske» orbitale nastale **preklapanjem atomskih orbitala istog tipa (1s, 2s...)** izgrađuju **odgovarajuću elektronsku traku**. Preklapanje s-orbitala daje s-traku, preklapanje p-orbitala daje p-traku itd., vidi Sliku 2. Elektronske trake mogu biti **potpuno popunjene, delimično popunjene ili nepopunjene**. Elektronske trake međusobno su odvojene **zabranjenim zonama**, koje ne sadrže dozvoljene energijske nivoe, pa se u njima ne mogu nalaziti elektroni.

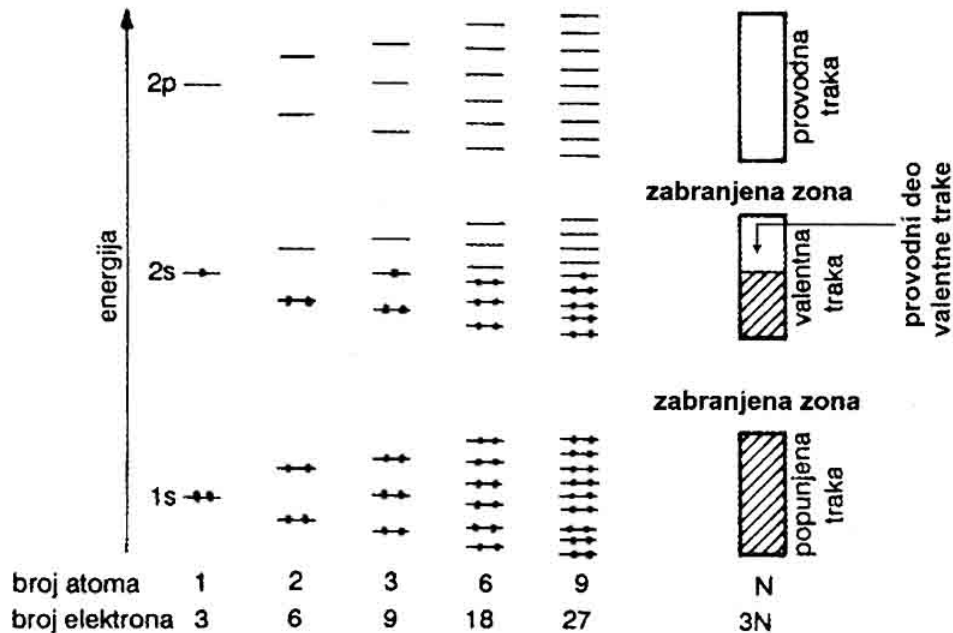
Elektronska traka koja je delimično popunjena zove se **valentna traka**. Najviši energijski nivo **popunjen elektronima na apsolutnoj nuli ($T= 0\text{ K}$)** zove se **Fermijev nivo**. Pri dovođenju energije ($T>0$) elektroni mogu prelaziti na slobodne nivoe u okviru valentne trake, čime se omogućuje kretanje elektrona kroz kristal.

Iznad valentne elektronske trake nalazi se nepopunjena traka, koja se zove **provodna traka**.

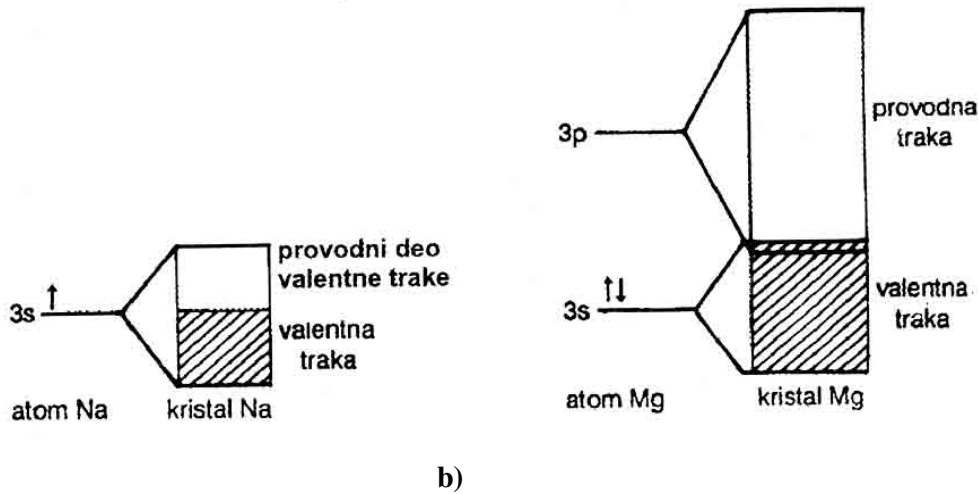
Ukoliko metal sadrži veći broj elektrona, trake su šire i može doći do **preklapanja valentne trake** (potpuno popunjene) i **provodne trake**, Slika 3 b). Ovo omogućuje **kretanje elektrona kroz provodnu traku pod uticajem električnog polja**. Što je redni broj metala veći ovo preklapanje je izraženije, zbog manje razlike u energijama s i p elektrona. Najbolji provodnici elektriciteta, među metalima su Ag, Au, Al i Cu.

Pomoću modela elektronskih traka mogu da se objasne **električna svojstva metala, a i drugih čvrstih supstanci**.

Prema sposobnosti provođenja električne struje čvrste supstance dele se na **provodnike** (metali), sa najvećom provodljivošću, **izolatore**, koji imaju visok električni otpor i malu provodljivost i **poluprovodnike**, koji su po veličini električnog otpora između provodnika i izolatora.



Slika 2. Model elektronskih traka-nastajanje elektronskih traka preklapanjem atomskih orbitala kod litijuma, $1s^2 2s^1$



Slika 3. a) Valentna traka Na b) preklapanje valentne i provodne trake kod Mg

Električna provodljivost metala se sa porastom temperature smanjuje. Objašnjenje: sa sniženjem temperature smanjuju se amplitude vibracija pozitivnih jona, tako da oni tada u manjoj meri ometaju kretanje elektrona i provodljivost metala raste. U blizini termodinamičke nule (0 K) mnogi čisti metali postaju **superprovodnici**, tj. imaju beskonačno mali električni otpor.

Poluprovodnici

Potpuno popunjena valentna i prazna provodna traka razdvojene su znatno **širom zabranjenom zonom nego kod metala (1 eV po atomu)**. Zato na sobnoj T mali broj elektrona ima dovoljnu energiju da iz valentne pređe u provodnu traku, i električna provodljivost je mala na sobnoj T. Sa porastom T raste broj elektrona koji prelaze u provodnu traku i raste provodljivost poluprovodnika. Tipični primeri su silicijum i germanijum.

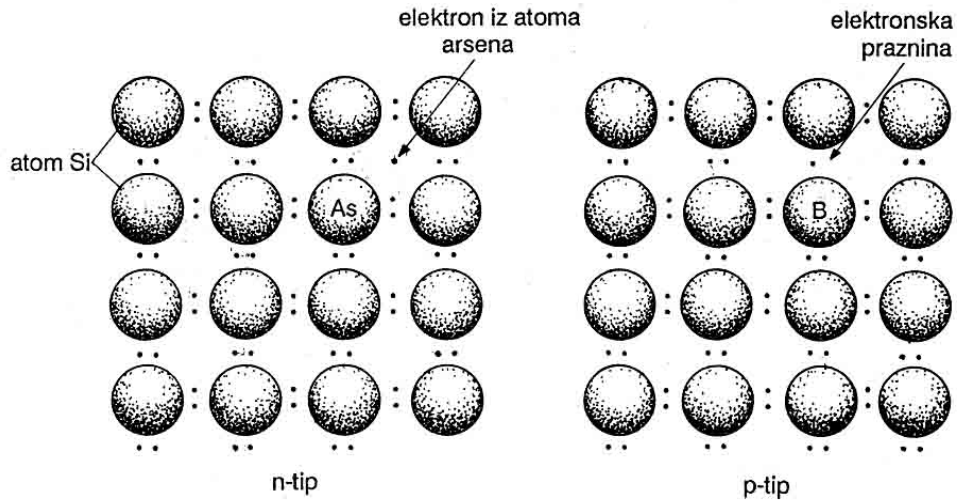
Dopiranjem primesama (arsen, bor) povećava se električna provodljivost poluprovodnika. Primease su atomi koji imaju veći (As) ili manji (B) broj elektrona od atoma poluprovodnika. Time se stvaraju **novi energijski nivoi u oblasti zabranjene zone, koji omogućavaju poluprovodnost i na sobnim temperaturama.**

U slučaju dopiranja arsenom, postoji **n-poluprovodljivost** (negativna), a u slučaju bora, **p-poluprovodljivost** (pozitivna).

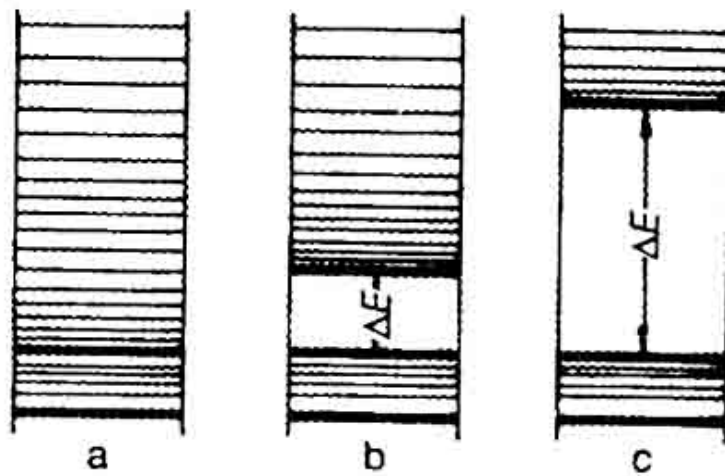
Kod **n-tipa** javljaju se **elektroni u provodnoj traci**, a kod **p-tipa** nastaje **praznina u prvobitno popunjenoj valentnoj traci.**

Izolatori

Širina zabranjene zone je velika, na primer ~ 6 eV po atomu kod dijamanta. Ni sa porastom temperature ne dolazi do prelaza elektrona iz valentne u provodnu traku, Slika 5.



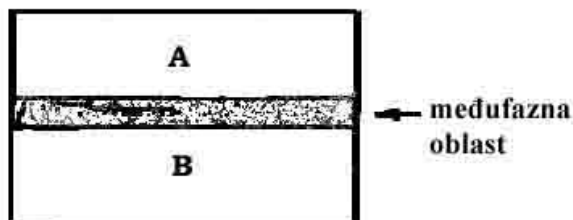
Slika 4. Poluprovodnik silicijum a) dopiran arsenom postaje poluprovodnik n-tipa, b) dopiran borom postaje poluprovodnik p-tipa



Slika 5. Shematski prikaz elektronskih traka a) metala, b) poluprovodnika c) izolatora

Adsorpcija

Adsorpcija je povećanje količine neke komponente u međufaznoj oblasti, u odnosu na njenu količinu u ostalom delu sistema. **Međufazna oblast** ima debljinu približno nekoliko molekulskih prečnika, slika 1. Supstancija na kojoj se vrši adsorpcija (tj. koja adsorbuje) zove se **adsorbens**, a supstancija koja se adsorbuje zove se **adsorbat**.



Slika 1. Faze A i B i međufazna oblast.

Adsorpcija gasova na čvrstim supstancijama

Razmatramo adsorpciju gasa na čvrstoj supstanciji. Neka je faza A sa slike 1 čvrsta faza, a B gasna faza. Unutar same faze molekuli imaju isto okruženje, dok u regionu na kontaktu faza A i B molekuli imaju drugačije molekulsko okruženje u odnosu na molekule unutar svake od faza. Trodimenziona oblast kontakta između faza A i B u kojoj molekuli interaguju sa molekulima obeju faza zove se međufazna oblast (međufazni region, površinski sloj). Međufazna oblast je prelazna oblast između faza A i B i nije homogena.

Neki od uobičajenih čvrstih adsorbenasa su: metali, metalni oksidi, silikagel, ugljenik, a najčešće korišćeni gasovi kao adsorbati su N_2 , H_2 , O_2 , He, CO, CO_2 , C_2H_6 , C_2H_4 .

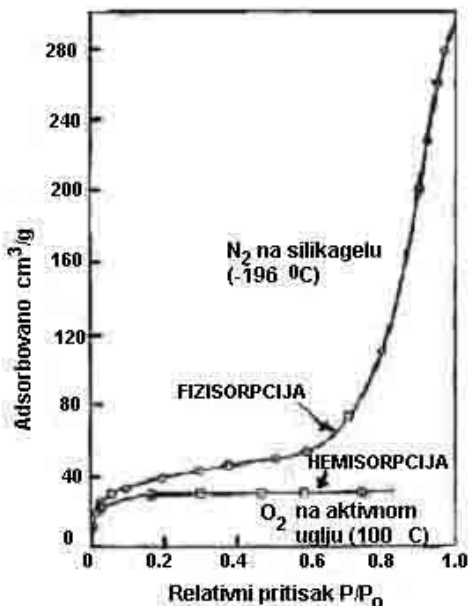
Razlikujemo dva osnovna tipa adsorpcije na čvrstim supstancijama: **fizičku i hemijsku adsorpciju** (skraćeno fizisorpcija i hemisorpcija). Oštra granica između njih se ne može uvek povući, odnosno postoje slučajevi kod kojih je teško definisati tip adsorpcije. Primer fizičke adsorpcije je adsorpcija N_2 na silikagelu (na $-196\text{ }^\circ\text{C}$), a adsorpcija O_2 na aktivnom uglju (na $100\text{ }^\circ\text{C}$) je primer hemijske adsorpcije.

Karakteristike **fizičke adsorpcije** su sledeće:

1. Sile između čvrstog adsorbensa i molekula adsorbata su slične *van der Waals-ovim silama*. Ove sile na kraju dovode do kondenzacije pare kada P postane jednak naponu pare tečnog adsorbata na temperaturi izoterme, P_0 (odnosno $P/P_0 = 1$)
2. Fizička adsorpcija *nije specifična*, što znači da se, na primer, N_2 može fizički adsorbovati na bilo kom adsorbensu ako je temperatura odgovarajuća, tj. dovoljno niska
3. Promene entalpije ΔH za fizisorpciju su obično znatno manje nego kod hemisorpcije i iznose od $(-4\text{ do }-40)$ kJ/mol
4. Fizisorpcija je *višeslojna*

5. Fizisorpcija je u opštem slučaju *reverzibilna*, tj. smanjenjem pritiska adsorbovani gas se desorbuje duž izotermske krive.

Tipična adsorpciona izoterma za fizisorpciju prikazana je na slici 2 (N_2 na silikagelu), Umesto ravnotežnog pritiska na apscisu se obično nanosi *relativni pritisak* P/P_0 . Obično je fizička adsorpcija neznatna sve dok relativni pritisak ne dostigne neku znatniju vrednost (oko 0,05). Za veće vrednosti P/P_0 adsorpcija naglo raste i na kraju dolazi do kondenzacije na površinama. Čak i pre nego što dođe do kondenzacije, na primer za relativne pritiske od oko 0,8, može na površini postojati *nekoliko slojeva adsorbata*.



Slika 2. Adsorpcione izoterme u slučaju hemisorpcije i fizisorpcije.

Karakteristike **hemijske adsorpcije** su sledeće:

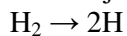
1. Nasuprot fizisorpciji, hemisorpcija je rezultat *mnogo jačih sila vezivanja* koje se mogu porediti sa onima koje dovode do stvaranja hemijskih jedinjenja. Adsorpcija se u ovom slučaju može smatrati stvaranjem neke vrste površinskog jedinjenja.
2. hemisorpcija je *specifična* (na primer N_2 se hemijski adsorbuje na Fe i Ca, ali ne na Ni, Zn...)
3. Promene entalpije ΔH za hemisorpciju su (-40 do -800) kJ/mol
4. hemisorpcija je *monoslojna*, tj. hemisorpcija je završena kada se površina adsorbensa prekrije adsorbovanim monomolekulskim slojem.
5. Hemisorpcija je uglavnom ireverzibilna. Da bi se adsorbovani gas uklonio, čvrsto telo (adsorbent) se mora zagrejati do visoke temperature i ispumpavati pri visokom vakuumu.

Primer adsorpcione izoterme za slučaj hemisorpcije dat je na slici 2.

Ponekad se iznad hemisorbovanog sloja stvara fizički adsorbovani sloj. Postoje i slučajevi kada isti sistem pokazuje fizisorpciju na jednoj, a hemisorpciju na drugoj temperaturi (npr. N_2 na Fe, na $-190\text{ }^\circ C$ gvožđe se fizički adsorbuje, a na $500\text{ }^\circ C$ se

hemijski adsorbuje uz stvaranje površinskog nitrida gvožđa). Hemijska adsorpcija je posebno važna u kontaktnoj (heterogenoj) katalizi. Primeri reakcije hemisorpcije su:

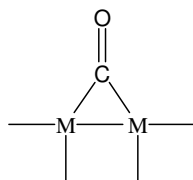
1. H_2 na metalu (M) je primer *disocijativne adsorpcije* kod koje se atomi vodonika adsorbuju



2. Etan C_2H_6 na metalu, takođe *disocijativna adsorpcija*. U zavisnosti od toga da li se raskida C—H ili C—C veza etana mogu nastati sledeće hemisorbovane strukture:



3. CO na metalnom oksidu je primer *nedisocijativne adsorpcije*, pri čemu nastaje npr. struktura:



Kod određivanja **adsorpcione izoterme** meri se *količina adsorbovanog gasa kao funkcija pritiska gasa, na određenoj temperaturi*. Za različite početne pritiske dobija se *broj molova adsorbovanog gasa, n*, kao funkcija ravnotežnog pritiska gasa P, na konstantnoj temperaturi. Često je izražavanje i preko *zapremine adsorbovanog gasa po gramu adsorbenta V (cm³/g)* u funkciji od ravnotežnog pritiska gasa P.

Langmuir-ova adsorpciona izoterma

Prvu osnovnu teoriju o adsorpciji gasova na čvrstim telima dao je Langmuir (1916 g). On je pretpostavio da 1. adsorbovani molekuli mogu pokrivati površinu sve dok se ne stvori potpun monomolekulski sloj, posle čega dalje ne dolazi do adsorpcije; 2. da nema međusobne interakcije adsorbovanih molekula i 3. da je površina adsorbenta uniformna. Ova izoterma opisuje **hemisorpciju**.

Ako je θ **frakcija površine adsorbenta koja je pokrivena adsorbovanim molekulima** u nekom trenutku. Tada je **brzina desorpcije** molekula sa površine srazmerna θ odnosno jednaka $k_d \theta$, gde je k_d konstanta pri stalnoj temperaturi. **Brzina adsorpcije** srazmerna je veličini površine koja još nije pokrivena, $(1-\theta)$, kao i brzini kojom molekuli udaraju o površinu, a koja je za datu temperaturu srazmerna pritisku gasa P. Stoga je brzina adsorpcije jednaka $k_a P(1-\theta)$. **Uravnoteži, brzina adsorpcije jednaka je brzini desorpcije:**

$$k_a P(1-\theta) = k_d \theta$$

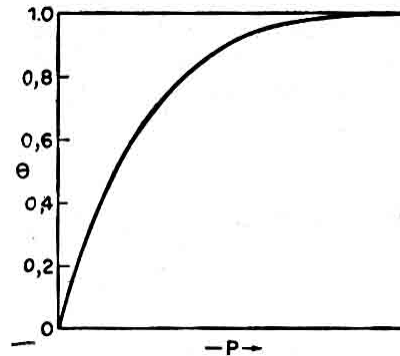
odnosno

$$\theta = \frac{k_a P}{k_d + k_a P}$$

Kada se uvede da je $k_a / k_b = b$ poslednji izraz postaje jednak:

$$\theta = \frac{bP}{1+bP}$$

Langmuir-ova izoterma prikazana je na slici 3.



Slika 3. Langmuir-ova adsorpciona izoterma

Često su od posebnog interesa dva granična slučaja Langmuir-ove adsorpcione izoterme.

Niski P, $\Theta \rightarrow bP$.

Pri **niskim pritiscima** bP je malo u odnosu na 1 tako da $(1 + bP)$ može da se aproksimira sa 1 tako da ceo izraz za Θ teži bP

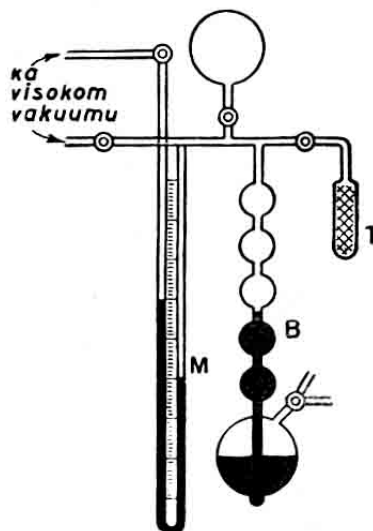
To znači da je zavisnost pokrivenosti od pritiska **linearna za niske pritiske** (što se i vidi ako pogledamo Langmuir-ovu izotermu u oblasti niskih P).

Drugi granični slučaj su **visoki pritisci**, kada je površina uglavnom zasićena i dalje povećanje pritiska ima mali efekat na količinu adsorbovanog gasa. Ovo odgovara **ravnoj oblasti izoterme**.

Visoki P, $\Theta \rightarrow 1$

Iz jednačine izoterme za visoke pritiske je bP mnogo veće od 1, izraz $(1 + bP)$ teži bP , odnosno Θ teži jedinici.

Langmuir-ova izoterma važi za većinu slučajeva hemisorpcije. U mnogim slučajevima eksperimentalne izoterme ne pokoravaju se Langmuir-ovom izrazu. Umesto da pri visokim P dođe do poravnjenja vrednosti za Θ , dobija se izoterma S oblika.



Slika 4. Volumetrijska metoda za ispitivanje adsorpcije gasova

Osnovne eksperimentalne metode za merenje adsorpcije gasova na čvrstim telima su *gravimetrijska i volumetrijska metoda*.

Gravimetrijska koristi tzv. adsorpcionu vagu kod koje se adsorbens nalazi u platinskoj posudi koja je okačena o spiralu od kvarcne niti. Adsorbat se nalazi na dnu staklene cevi u kojoj se nalazi i spirala sa posudom. Spirala je kalibrisana tako da bilo koja elongacija odgovara određenoj masi. Princip metode je da se adsorbat zagreva pomoću posebne peći i količina adsorbovanog gasa se direktno meri povećanjem mase adsorbenta (istezanjem opruge). Merenja se vrše za niz pritisaka da bi se dobila adsorpciona izoterma.

Kod volumetrijske metode (Slika 4) para adsorbata nalazi se u kalibrisanoj gasnoj bireti (B) i njen pritisak se meri pomoću manometra (M). Adsorbens se nalazi u termostatiranoj epruveti (T) koja je od adsorbata odvojena slavinom. Sve zapremine u aparaturi su kalibrisane. Kada se para upusti u deo sa adsorbensom, adsorbovana količina se može izračunati iz čitanja pritiska posle uspostavljanja ravnoteže. Niz merenja pri različitim pritiscima daje adsorpcionu izotermu.

Veličina θ može se izraziti kao odnos zapremine V adsorbata koja je adsorbovana na pritisku P i zapremine V_m koja je adsorbovana na pritisku formiranja monosloja, tj.

$$\theta = \frac{V}{V_m}$$

$$\frac{V}{V_m} = \frac{bP}{1+bP}$$

Ako $V_m b$ predstavlja konstantu c , dobija se

$$V = \frac{cP}{1+bP}$$

Freundlich-ova adsorpciona izoterma

Freundlich-ova izoterma opisuje **hemisorpciju**. Ona često bolje od Langmuir-ove opisuje eksperimentalnu krivu u oblasti **srednjih pritisaka**, ali ne važi za visoke pritiske. Ova izoterma data je izrazom:

$$V = k P^a \quad 0 < a < 1 \quad (k, a \text{ konstante})$$

Freundlich-ova izoterma se često koristi kod opisivanja adsorpcije komponenta iz rastvora na čvrstom adsorbensu, gde se koristi koncentracija c u izrazu, umesto pritiska P .

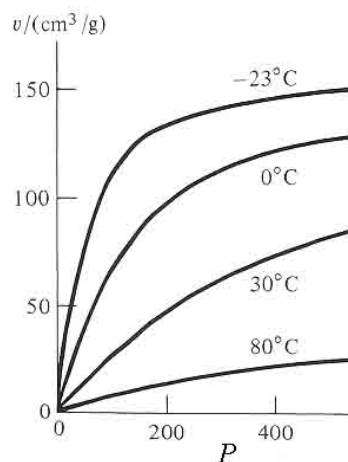
BET-izoterma

Ova izoterma je dobila naziv prema početnim slovima imena naučnika (Brunauer, Emmet i Teller) i dobro opisuje višeslojnu fizisorpciju. Ako je sa P^* označen napon pare adsorbata na temperaturi eksperimenta, a P je ravnotežni pritisak, izraz za BET ovu izotermu je

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c-1) P}{V_m c P_0} \quad (c \text{ je konstanta})$$

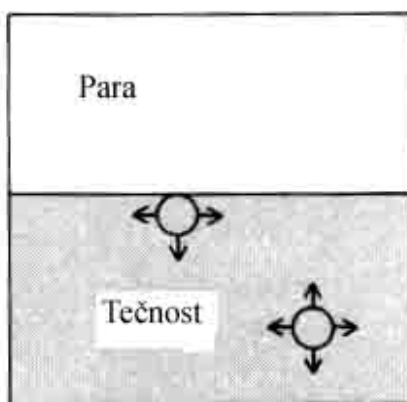
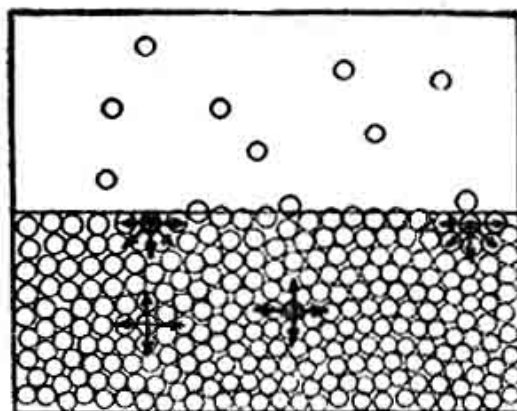
Zavisnost adsorpcionih izoterma od temperature

Adsorpcija je skoro uvek **egzotermna**, stoga porast temperature vodi smanjenju adsorbovane količine gasa, na datom pritisku, slika 5 (prema Le Chatelier ovom principu).



Slika 5. Zavisnost adsorpcionih izoterma od temperature

Osobine tečnosti



Slika 1. Granična površina između tečnosti i gasa.

Gasove karakteriše neuređeno kretanje molekula, u svim pravcima, a rastojanje između molekula je mnogo veće od dimenzija samog molekula. Međumolekulske interakcije u gasu su slabe.

U čvrstom stanju, sa druge strane, postoji uređenost, translatorska kinetička energija atoma, jona, molekula je zanemarljiva, oni osciluju oko svojih ravnotežnih položaja, u kojima ih drže jake međumolekulske odnosno međuatomske ili međujonske sile.

Kada se pritisak gasa povećava, njegova zapremina se smanjuje (gasovi su stišljivi), pa se smanjuje i rastojanje između molekula. U momentu kada međumolekulske sile postaju značajne, dolazi do prelaza gasa u tečno stanje.

Tečnosti predstavljaju kompromis između reda i nereda.

Kohezione sile unutar tečnosti su dovoljno jake da dovedu do kondenzovanog stanja, ali ne toliko jake da bi sprečile značajnu translatorsku energiju pojedinih molekula.

Po nekim osobinama tečnosti su slične čvrstom stanju, na primer oba stanja su nestišljiva, jer pritisak malo utiče na njihovu zapreminu. Koeficijent stišljivosti je za čvrste supstancije reda

veličine $10^{-6} - 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$, za tečnosti je 10^{-4} bar^{-1} , a za gasove je $1-10^{-2} \text{ bar}^{-1}$. Dalje, čvrsto i tečno stanje su slična po gustini, specifičnoj toploti, molarnoj zapremini. Kod oba stanja temperatura znatno utiče na termodinamička svojstva, dok je uticaj pritiska mali.

Po drugim svojstvima tečnosti su slične gasovima. One mogu slobodno da teku kao i gasovi i zauzimaju oblik suda u kome se nalaze. Zato se zajednički nazivaju **fluidima**.

Zbog navedene dvojnosti osobina tumačenje strukture tečnosti nije jednostavno i još uvek ne postoji jedinstvena teorija koja objašnjava strukturu i osobine tečnosti.

Prva grupa modela

Prema Frenkelovom modelu vakancija ili kvazirešetke, pretpostavljaju se **elementi analogni kristalnoj rešetki, u kojima postoje praznine, vakancije**. Sličan model je **kristaltni**, po kome su delići kristalne rešetke razdvojeni međuprostorom.

Druga grupa modela zasniva se na opisivanju tečnosti kao **neidealnih gasova**. Po najšire prihvaćenom **Ajringovom modelu** tečnost predstavljaju molekuli tečnosti među kojima se **haotično kreće mali broj vakancija**. Kada temperatura raste, raste i broj molekula u pari, a raste i koncentracija vakancija u tečnosti. **Molekul u tečnosti osciluje oko ravnotežnog položaja u strukturi koja je slična kristalnoj, i pri tome se ponaša slično čvrstom telu**. Ali, pri sudaru sa nekim od susednih molekula on primi energiju i počinje da vibrira intenzivno u određenom pravcu. Pri tome on može da odgurne susedni molekul i zauzme njegovo mesto, a pri tome se u stvari **vibracioni stepen slobode pretvara u translacioni**, što je slično ponašanju gasova u kojima se haotično kreće mali broj vakancija. Može se zamisliti da se tečnost sastoji od jednog dela koji se ponaša kao kristal, i drugog koji se ponaša kao gas.

U tečnostima se molekuli nalaze na međusobnim rastojanjima koja su reda veličine samih molekula. Privlačne i odbojne sile između molekula, zavisno od rastojanja, uravnotežuju se međusobno.

Difrakcija X zraka kod tečnosti daje difuzne i široke maksimume, kao da predstavljaju difrakcionu rešetku koja sa svega nekoliko zarez (gasovi ne pokazuju difrakcionu sliku, a kristali daju oštre maksimume, tj. ponašaju se kao difrakciona rešetka sa ogromnim brojem pravilno raspoređenih zarez). Ovo govori u prilog tome da u tečnostima postoji **uređenost kratkog dometa**. To znači da u tečnosti postoji grupa izgrađivačkih jedinica, atoma, molekula ili jona, koja je pravilno raspoređena kao u kristalu, ali na većim rastojanjima ova uređenost izostaje.

Podela tečnosti prema vrsti kohezivnih sila:

1. **jonske tečnosti**, kao što su rastopi soli,
2. **tečni metali**,
3. tečnosti koje se drže **vodoničnim vezama** (voda),
4. **molekulske tečnosti**, kod kojih kohezivne sile potiču od van der Waalsovih sila

U tečnostima pri ravnotežnim rastojanjima (koja su nešto veća od prečnika samih molekula) dominiraju privlačne, tj. kohezivne sile u ravnoteži između privlačnih i odbojnih sila.

Kao posledica **jakih kohezivnih sila** tečno stanje pokazuje osobine kao što su **unutrašnji pritisak, napon pare, površinski napon, viskoznost**.

Unutrašnji pritisak

To je osobina koja je posebno izražena u tečnostima, slabije u realnim gasovima, a ne postoji kod idealnih gasova.

Definiše se kao promena unutrašnje energije pri promeni zapremine, na konstantnoj temperaturi:

$$P_u = (dU/dV)_T$$

Napon pare

Molekuli se u tečnosti neprekidno kreću. Kada steknu dovoljnu energiju da savladaju kohezione sile okolnih molekula, oni odlaze u prostor iznad tečnosti. Broj molekula u ograničenoj zapremini iznad tečnosti sada raste, i sve je veća težnja da se molekuli u gasnoj fazi, pri sudaru sa površinom tečnosti vrate u nju.

Dinamička ravnoteža je uspostavljena kada se izjednači brzina isparavanja molekula iz tečnosti sa brzinom vraćanja molekula u tečnost. Stanje dinamičke ravnoteže se ne menja sve dok se ne promeni temperatura. **Konstantan pritisak pare iznad tečnosti je napon pare te tečnosti na određenoj temperaturi.**

Napon pare se brzo uspostavlja ako se neka mala količina tečnosti unese u evakuisani zatvoreni sud. Ako je međutim tečnost u otvorenom sudu, ona će isparavati sve dok sva tečnost se ne prevede u paru.

Ako je pritisak iznad tečnosti niži od napona pare, tečnost će isparavati sve dok se ne dostigne napon pare, odnosno uspostavi dinamička ravnoteža.

Ako je pritisak veći od napona pare, tada dolazi do kondenzacije pare sve do ponovnog uspostavljanja ravnoteže.

Napon pare zavisi od temperature, tj. **raste sa porastom temperature.**

Površinski napon

Prema definiciji faze kao dela sistema koji je u potpunosti homogen, materija se duboko u unutrašnjosti neke faze nalazi pod istim uslovima kao i materija na površini faze. Međutim, to nije potpuno tačno. Molekuli (ili joni) u unutrašnjosti faze su sa svih strana okruženi uniformnim poljem sila susednih molekula (ili jona) iste supstancije (Slika 1), dok su molekuli na samoj površini faze okruženi samo sa jedne strane susedima iste vrste, dok je sa druge strane potpuno drugačija okolina. Na primeru tečne i gasovite faze sa Slike 1, vidimo da su za jedan uočeni molekul u unutrašnjosti tečne faze sve sile privlačenja sa okolnim molekulima međusobno kompenzovane. To nije slučaj kod molekula na samoj površini tečnosti. Oni su okruženi sa jedne strane sebi istim molekulima tečne faze, a sa druge strane molekulima gasovite faze čija je koncentracija vrlo niska (u poređenju sa koncentracijom u tečnosti). Usled malog broja okružujućih molekula gasovite faze, interakcija molekula gasovite faze i molekula na površini tečnosti je zanemarljiva, i otuda za molekule na površini tečnosti postoji **rezultanta sila privlačenja koja deluje ka unutrašnjosti tečnosti (nisu sve sile međusobno kompenzovane). Stoga tečnosti teže da se “skupe” do minimalne površine.** Tako je jedna izolovana kap tečnosti loptastog oblika, jer lopta predstavlja trodimenzionalno telo sa minimalnim odnosom površina / zapremina.

Da bi se povećala neka granična površina, tj. da bi se doveli molekuli tečnosti iz unutrašnjosti na površinu, potrebno je izvršiti rad nasuprot kohezivnih sila u tečnosti. Iz toga sledi da površinski deo tečnosti ima veću slobodnu energiju nego glavnina tečnosti. Ovaj višak površinske slobodne energije opisuje se površinskim naponom γ .

Obeležićemo sa A veličinu granične površine između faza α i β . Broj molekula u međufaznom regionu proporcionalan je površini A . Zamislimo da povećavamo graničnu površinu za dA . Rad koji je potrebno uložiti za povećanje međufaznog regiona proporcionalan je dA . Neka konstanta proporcionalnosti bude γ . **Reverzibilan rad potreban za povećanje međufaznog regiona je otuda γdA .** Veličina γ zove se **površinski napon. Što su međumolekulske privlačne sile u tečnosti jače veći je rad potreban za dovođenje molekula iz unutrašnjosti tečnosti na površinu i veća je vrednost površinskog napona γ .**

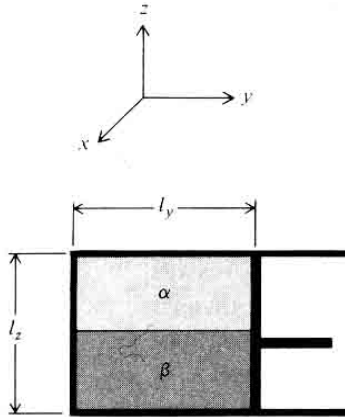
Pored rada γdA potrebnog za povećanje međufazne oblasti, potreban je i rad $-pdV$ koji se pridružuje bilo kojoj promeni zapremine, gde je P pritisak u glavnini svake faze, a V je ukupna zapremina sistema. Tako će rad izvršen nad zatvorenim sistemom faza α i β biti jednak

$$dw = -PdV + \gamma dA \quad (1)$$

Ovakva definicija γ odnosi se na zatvoreni dvofazni sistem sa ravnom (planarnom) međufazom.

Površinski napon γ ima dimenzije **rada (ili energije) podeljenog sa površinom**. SI jedinica površinskog napona je **$J/m^2 = N/m$**

Za većinu organskih i neorganskih tečnosti, γ na sobnoj temperaturi je u opsegu **(15-50) mN/m**, zbog jakih vodoničnih veza. Tečni metali imaju veoma visoke površinske napone, na primer Hg ima na 20 °C površinski napon 490 mN/m.



Slika 2. Dvofazni sistem na koji deluje klip

Veličina P u izrazu (1) je pritisak u svakoj **unutrašnjosti faza α i β sistema**. Međutim, **zbog površinskog napona pritisak P nije jednak pritisku klipa P_{klipa}** kada su sistem i klip u ravnoteži. Neka sistem bude pravouglata kutija dimenzija l_x, l_y, l_z , videti Sliku 2. Neka se klip pomeri za rastojanje dl_y u procesu vršenja rada dw nad sistemom, i neka klip ispoljava silu F_{klipa} na sistem. Rad izvršen od strane klipa je

$$dw = F_{klipa} dl_y \quad (2)$$

Pomoću jednačine (1) dobijamo

$$F_{klipa} dl_y = -PdV + \gamma dA \quad (3)$$

Zapremina sistema je $V = l_x l_y l_z$ a $dV = l_x l_z dl_y$. Granična površina između faza α i β je $A = l_x l_y$, tako je

$$dA = l_x dl_y$$

Tako dobijamo (zamenama dV i dA u jednačini (3))

$$F_{klipa} dl_y = -P l_x l_z dl_y + \gamma l_x dl_y$$

Odnosno posle skraćivanja sa dl_y

$$F_{\text{klipa}} = -P l_x l_z + \gamma l_x \quad (4)$$

Pritisak klipa P_{klipa} je

$$P_{\text{klipa}} = -F_{\text{klipa}} / A_{\text{klipa}}$$

tako da je

$$-P_{\text{klipa}} A_{\text{klipa}} = -P l_x l_z + \gamma l_x \quad (5)$$

gde je površina klipa kojom on pritiska faze α i β jednaka $A_{\text{klipa}} = l_x l_z$. *Pritisak je pozitivna veličina, a znak (-) potiče od toga što je sila kojom klip deluje u negativnom smeru y ose.

Deljenjem izraza (5) sa $A_{\text{klipa}} = l_x l_z$ dobijamo

$$P_{\text{klipa}} = P - \gamma / l_z \quad (6)$$

Prema III Njutnovom zakonu, kada telo A deluje na telo B nekom silom F tada telo B deluje silom $-F$ na telo A. Tako **sila kojom sistem deluje na klip** je $P l_x l_z - \gamma l_x$.

Dakle, postojanje međufazne oblasti prouzrokuje **silu γl_x kojom sistem deluje na klip** (i ona je suprotnog smera od sile koja odgovara pritisku P). Veličina l_x je dužina kontakta granične površine i klipa, tako da **površinski napon γ** predstavlja **silu po jedinici dužine**, koja deluje normalno na jedinicu dužine na površini tečnosti, kao rezultat postojanja međufaznog regiona.

Sledeća empirijska jednačina za zavisnost γ od temperature T opisuje ponašanje mnogih tečnosti

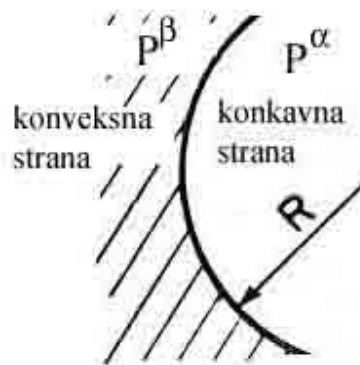
$$\gamma = \gamma_0 (1 - T/T_c)^{11/9} \quad (7)$$

gde je γ_0 empirijski parametar karakterističan za datu tečnost, T_c je kritična temperatura na kojoj nestaje tečnost-gas granična površina i prisutna je samo jedna faza. Pošto je $11/9$ blizu 1 izraz se može pisati u približnom obliku

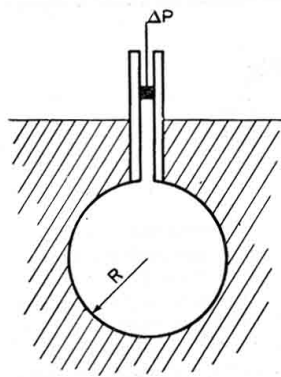
$$\gamma \approx \gamma_0 (1 - T/T_c) \quad (8)$$

generalno, **površinski napon opada sa porastom temperature.**

Zakrivljene granične površine Razlika pritisaka između zakrivljenih površina. Kapilarno povišenje



Slika 3. Pritisci na konkavnoj (P^α) i konveksnoj (P^β) strani zakrivljene granične površine dveju faza α i β , gde je α faza na konkavnoj strani. Može se pokazati da je $P^\alpha > P^\beta$.



Slika 4. Sferni mehur gasa u tečnosti

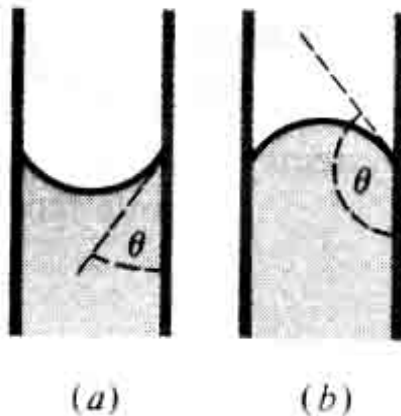
Može se pokazati da, kao direktna posledica površinskog napona, između dve strane bilo koje zakrivljene površine koja deli dve faze postoji razlika pritiska. Pritisak je veći sa konkavne nego sa konveksne strane krive površine, $P^a > P^b$, Slika 3. (odnosno pritisak je uvek veći unutar zakrivljene površine, od pritiska van nje)

Posmatramo Sliku 4, na kojoj je prikazan sferni mehur gasa poluprečnika R, na kraju kapilare u kojoj je klip. Može se pokazati da je pritisak P^a unutar gasovite lopte u tečnosti veći od pritiska tečnosti P^b , odnosno razlika pritiska je

$$P^a - P^b = 2\gamma / R \quad (9)$$

Ovaj izraz važi u opštem slučaju za razliku pritiska između dve faze koje su razdvojene zakrivljenom graničnom površinom, Slika 3. Ova razlika je od suštinskog značaja onda kada su poluprečnici R mali. Na primer za $R = 1 \text{ cm}$ razlika pritiska $P^a - P^b$ je 13,3 Pa, a za $R = 0,01 \text{ cm}$ ova razlika je 1333,22 Pa. Sa druge strane vidimo da kada $R \rightarrow \infty$ razlika pritiska teži nuli, što bi bio slučaj planarne granične površine.

Poslednja jednačina je osnova metode merenja površinskog napona pomoću kapilarnog povišenja, koji se može primeniti za tečnost-gas i tečnost-tečnost granice. Kapilarna cev se ubacuje u tečnost i meri visina do koje se tečnost podigne u kapilari, što omogućava izračunavanje γ . Zapazili ste verovatno da je granična površina voda-vazduh za vodu u staklenoj cevi (na primer bireti) zakrivljena. Oblik granične površine zavisi od relativnog odnosa adhezionih sila između tečnosti i stakla (cevi) i kohezionih sila unutar same tečnosti, Slika 5

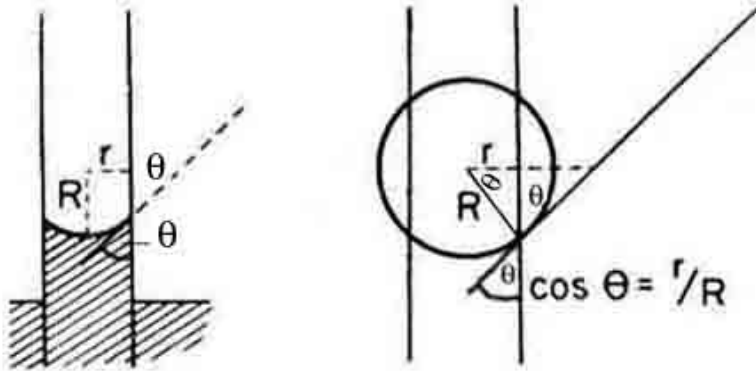


Slika 5. a) konkavan menisk b) konveksan menisk

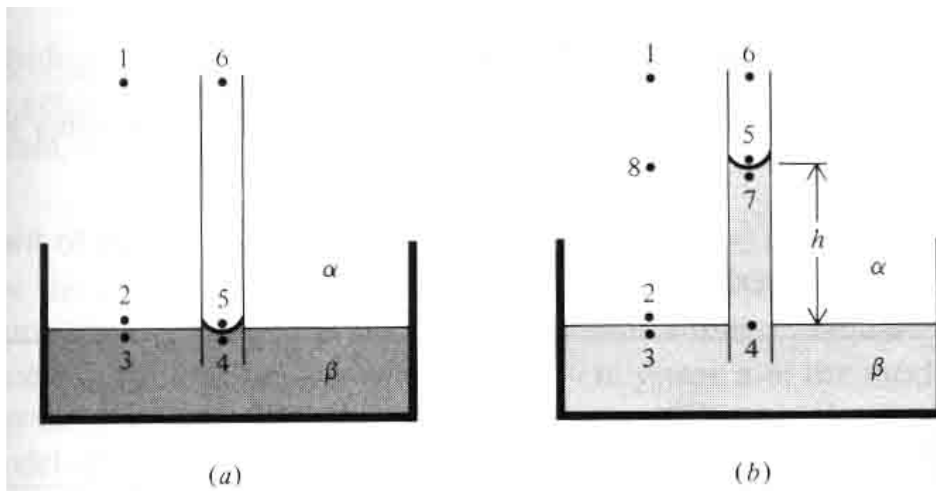
Takođe, od relativnih veličina ovih sila zavisi da li će se nivo tečnosti u staklenoj kapilari povišiti (u slučaju vode) ili sniziti (u slučaju žive). Ove sile određuju ugao kvašenja θ (ili kontaktni ugao), koji predstavlja ugao između površine tečnosti i zidova cevi, Slika 5 i Slika 6

Kada je $0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$ za tečnost kažemo da **kvasi** površinu, stvara se **konkavan menisk** (udubljen), Slika 5. Tada su **adhezione sile** tečnost-staklo **veće** od **kohezivnih sila** unutar tečnosti. **Pojava konkavnog meniska vodi kapilarnom povišenju.**

Kada je $90^\circ < \theta \leq 180^\circ$, stvara se **konveksan menisk** (primer je živa sa $\theta = 140^\circ$), Slika 5, adhezione sile su manje od kohezivnih. U ovom slučaju dobija se kapilarno sniženje



Slika 6. Ugao kvašenja θ i kapilarno povišenje



Slika 7. Kapilarno povišenje

Razmotrimo slučaj sa konkavnim meniskom, kada je $0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$.

Najpre posmatramo situaciju na slici 7, odmah nakon uranjanja kapilare u široku posudu sa tečnošću β .

Tačke 1 i 6 su na istoj visini u istoj fazi α (koja je gas ili para tečnosti β), tako je

$$P_1 = P_6$$

Dalje, tačke 2 i 5 su na istom rastojanju ispod tačaka 1 i 6 u fazi α , tako da je

$$P_2 = P_5.$$

Tačke 2 i 3 su malo iznad i malo ispod ravne granične površine izvan kapilare, pa je

$$P_2 = P_3. \text{ Sledi da je i}$$

$$P_3 = P_5$$

Zbog zakrivljenosti granične površine u kapilari, na osnovu jednačine $\Delta P = 2\gamma/R$ zaključujemo da je pritisak veći sa konkavne strane (P_5) nego sa konveksne (P_4)

$$P_4 < P_5 = P_3$$

Sledi **$P_4 < P_3$, pa će zbog toga fluid teći iz regiona većeg pritiska oko tačke 3 u oblast nižeg pritiska oko tačke 4, što upravo znači da će tečnost β da se penje u kapilarnu cev.**

Uslov **ravnoteže** prikazan je na slici 7 b. Sada je

$$P_1 = P_6$$

$$P_8 = P_5$$

$P_3 = P_4$ jer je faza β sada u ravnoteži. Takođe sledi

$$P_8 - P_3 = P_5 - P_4$$

$$P_2 = P_3$$

$$P_8 - P_2 = P_5 - P_4 = (P_5 - P_7) + (P_7 - P_4) \quad (10) \quad \text{kada smo dodali i oduzeli } P_7$$

$$\text{Smenama } P_2 - P_8 = \rho_a gh$$

$$P_4 - P_7 = \rho_\beta gh$$

$$P_5 - P_7 = 2\gamma/R \quad \text{gde je } R \text{ poluprečnik sfere, izraz 10 postaje}$$

$$-\rho_a gh = 2\gamma/R - \rho_\beta gh \quad \text{odakle dobijamo izraz}$$

$$\gamma = \frac{1}{2} (\rho_\beta - \rho_a) ghR \quad (11)$$

Na osnovu $r = R \cos\theta$ sledi relacija pomoću koje se **može odrediti površinski napon ako se izmeri kapilarno povišenje h** , gde je r poluprečnik kapilare

$$\gamma = \frac{1}{2} (\rho_\beta - \rho_a) gh \frac{r}{\cos\theta} \quad (12)$$

Kapilarno dejstvo smo susreli na primeru tečnosti koja kapne na odeću, pa se zatim proširi. Šupljine između vlakana u platnu deluju kao kapilare u kojima se voda kreće. Kada se proizvode vodootporna platna nanosi se sloj materijala (na primer polimer) koji pravi da kontakti ugao bude veći od 90° , tako da voda ne kvasi platno.

Stalagmometar Metoda težine kapi

Empirijska jednačina Harkinsa i Brauna koja povezuje težinu kapi mg koja pada iz cevi poluprečnika r sa površinskim naponom tečnosti je

$$\gamma = \frac{Fmg}{2\pi r} \quad (13)$$

gde je F korekcionni faktor, proporcionalan V/r^3 gde je V zapremina kapi

Ova jednačina se često koristi za određivanje površinskog napona **relativnom metodom, kada se koriste dve tečnosti površinskih napona γ_1 i γ_2** . Prema gornjoj jednačini, kada zapremine kapi dveju tečnosti nisu suviše različite tako da se korekcionni faktori smatraju jednakim, biće

$$\gamma_1 / \gamma_2 = m_1 / m_2$$

jer se koristi ista cev. Ako se zna površinski napon jedne tečnosti može se odrediti površinski napon druge, **na osnovu merenja mase kapi** m_1 za jednu tečnost i m_2 za drugu. Kapi se otkidaju sa kraja kapilare stalgmometra, pod istim uslovima. Modifikacija metode je da se **broje kapi obe tečnosti koje isteknu iz iste zapremine V stalgmometra**. Tako broj kapi n_1 prve tečnosti će biti

$n_1 = V/v_1$ gde je v_1 zapremina jedne kapi te tečnosti, a za drugu tečnost je

$n_2 = V/v_2$ gde je v_2 zapremina jedne kapi druge tečnosti

Uzevši u obzir vezu gustine tečnosti i njene zapremine, tj. $m_1 = \rho_1 v_1$ i $m_2 = \rho_2 v_2$ dobija se

$$\gamma_1 / \gamma_2 = (\rho_1 v_1) / (\rho_2 v_2)$$

$$\gamma_1 / \gamma_2 = \frac{\rho_1 n_2}{\rho_2 n_1} \quad (14)$$

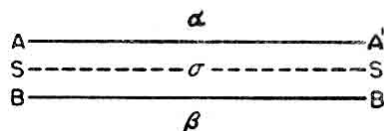
Ako se zna površinski napon jedne tečnosti, tada se može odrediti površinski napon druge tečnosti, na osnovu broja kapi obeju tečnosti koje odgovaraju zapremini V (koja istekne iz stalgmometra).

Gibsova adsorpciona izoterma

Podsetnik Adsorpcija je obogaćivanje međufazne oblasti nekom komponentom u odnosu na glavninu faze.

Neke supstancije, na primer **masne kiseline**, se **pozitivno adsorbuju** na graničnoj površini rastvor-para. Objašnjenje je sledeće. Masne kiseline sadrže polarnu hidrofilnu COOH grupu i nepolarnu hidrofobnu grupu (ugljovodonični ostatak). Radi se o vodenom rastvoru masne kiseline (masne kiseline zahvaljujući hidrofilnoj grupi pokazuju značajnu rastvorljivost u vodi, osim ako nepolarni ostatak nije predominantan). Ugljovodoničnom hidrofobnom ostatku kao da je “neugodno” u unutrašnjosti vode i potreban je mali rad za njegov prelazak iz unutrašnjosti rastvora na površinu. Molekuli masnih kiselina teže da se akumuliraju u površinskom sloju, gde su orjentisani polarnim krajevima ka polarnim molekulima vode u unutrašnjosti rastvora i interaguju sa njima, a njihovim nepolarnim krajevima usmereni tako da se “udaljavaju” od unutrašnjosti rastvora. **Rezultujuća pozitivna adsorpcija smanjuje površinski napon vode. Dakle, rastvorak koji teži da se akumulira na graničnoj površini tečnost-gas snižava površinski napon vodenog rastvora u odnosu na čistu vodu.** Za supstance koje značajno snižavaju površinski napon kaže se da su **površinski aktivne**, ili **surfaktanti**. Primeri su, osim masnih kiselina sapuni RCOO^-Na^+ , soli alkil sulfati $\text{ROSO}_2\text{O}^-\text{Na}^+$, soli alkil sulfonati $\text{RSO}_2\text{O}^-\text{Na}^+$

Sa druge strane, neke supstance **povećavaju površinski napon** vodenih rastvora u odnosu na vrednost za čistu vodu i **negativno se adsorbuju** na graničnoj površini tečnost-gas. Takvi su rastvorci na primer **jonske soli**. Međutim ova povećanja su mnogo manja od sniženja koja prouzrokuju masne kiseline i slična jedinjenja. Razlog ovom povećanju je u činjenici da rastvoreni joni zbog privlačenja jona i dipola vode teže da povuku molekule vode u unutrašnjost rastvora. Stoga su takvi rastvori u površinskom sloju siromašniji u rastvorku nego glavnina tečnosti.



Slika 8. Definicija površinske faze σ

U međufaznoj oblasti (oblast od površine AA' do površine BB') osobine sistema se kontinualno menjaju od čisto α -osobina kod AA' do čisto β osobina kod BB'. Same faze su homogene u glavnini sve do površina AA' odnosno BB'.

Bilo koja površina SS' u međufaznoj oblasti koja deli faze α i β paralelna površinama AA' i BB' je **površinska faza** i označava se sa σ (površinska faza je dvodimenzionalna tj. smatra se da nema debljinu već samo površinu, prema Gibbs-ovom pristupu).

A je površina površinske faze σ .

n_i^σ je **površinski višak komponente i** , koji može biti pozitivan, negativan ili nula, i definiše se kao razlika između ukupnog broja molova komponente i u međufaznoj oblasti od AA' do BB' i broja molova ove komponente koji bi bili prisutni u ovoj oblasti kada bi se faze α i β protezale sve do površinske faze SS' sa nepromenjenim osobinama glavnine tečnosti (kada bi bile homogene sve do razdelne površine), odnosno n_i^σ predstavlja **broj molova komponente i u površinskoj fazi**.

Površinska koncentracija i -te komponente Γ_i definiše se sledećim količnikom:

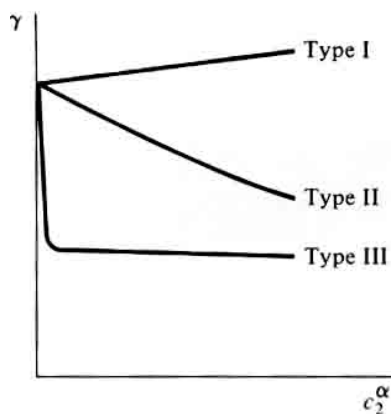
$$\Gamma_i^\sigma = \frac{n_i^\sigma}{A}$$

predstavlja broj molova komponente i po jedinici površine površinske faze, izražava se u mol m⁻²

Između promene površinskog napona i opsega adsorpcije postoji relacija koja se zove **Gibsova adsorpciona izoterma**:

$$\Gamma_2 = -\frac{c_2}{RT} \frac{d\gamma}{dc_2} \quad (15)$$

Γ_2 je **površinska koncentracija** komponente 2, a c_2 je koncentracija rastvorene komponente 2. Jednačina pokazuje da je površinska koncentracija pozitivna ukoliko se površinski napon smanjuje sa porastom koncentracije c_2 rastvorene supstancije i obrnuto. Ponašanje rastvorenih supstancija u razblaženim vodenim rastvorima može se klasifikovati u tri osnovna tipa, prikazana na Slici 9.



Slika 9. Tri tipa zavisnosti površinskog napona od koncentracije rastvorene supstancije, za vodene rastvore

Tip I - većina neorganskih soli i sukroza, ove supstancije u vodenom rastvoru dovode do sporog povećanja površinskog napona sa porastom koncentracije, slučaj **negativne adsorpcije**

Tip II većina organskih jedinjenja koja imaju neku rastvorljivost u vodi, obično ta jedinjenja sadrže polarni deo (OH ili COOH grupu) i nepolarni ugljovodonični ostatak, takve su masne kiseline. U ovom slučaju ove supstancije dovode do značajnog i stalnog smanjenja površinskog napona sa porastom koncentracije. Slučaj **pozitivne adsorpcije**

Tip III

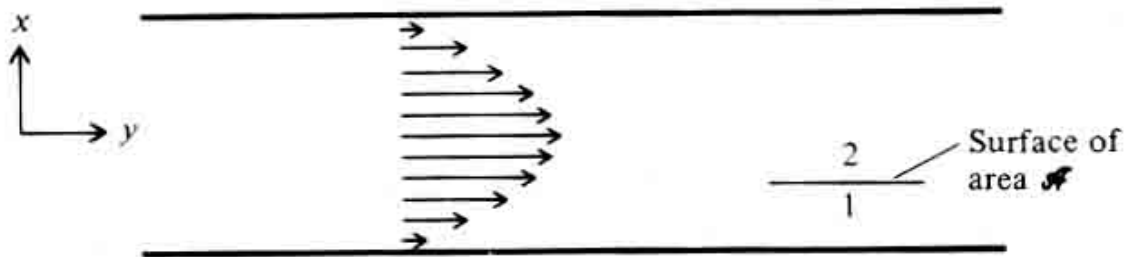
Soli organskih kiselina srednjih dužina lanaca (sapuni $\text{RCOO}^- \text{Na}^+$), soli alkil sulfati, soli alkil sulfonati, polioksoetilenska jedinjenja, kvaternarne amonijum soli ($\text{CH}_3)_3\text{RN}^+\text{Cl}^-$)
Veoma brzi pad površinskog napona praćen trenutnim uspostavljanjem ravnog dela, sa porastom koncentracije; slučaj **pozitivne adsorpcije**. (Uspostavljanje konstantnog površinskog napona javlja se kada se postigne kritična koncentracija micela)

Viskoznost tečnosti

Viskoznost je karakteristično svojstvo fluida koje se javlja pri njihovom proticanju. Neke tečnosti teku lakše od drugih. Pri fluidnom toku dolazi do pojave otpora proticanju unutar fluida i taj otpor se ispoljava kao viskoznost fluida. Njegovo poreklo razlikuje se kod tečnosti i gasova.

Viskoznost predstavlja otpor kojim se pojedini slojevi tečnosti suprotstavljaju kretanju jednog u odnosu na drugi. To je vrsta unutrašnjeg trenja.

Posmatrajmo tečnost koja teče između dve ravne paralelne ploče, Slika 10



Slika 10.

Eksperimenti su pokazali da je brzina v_y najveća na sredini između ploča a nadalje opada sve do nule na samim pločama (sloj koji je u dodiru sa pločom je nepokretan) Dužina strelica odgovara intenzitetu brzina.

Njutnov zakon viskoznosti definiše **koeficijent viskoznosti η**

$$F_y = - \eta A \frac{dv_y}{dx} \quad (16)$$

F_y je viskozna sila, A je površina slojeva koji su na međusobnom rastojanju dx i između kojih postoji razlika brzina dv_y . Sledi da je koeficijent viskoznosti brojno jednak sili koja između slojeva jedinične površine održava jedinični gradijent brzine. Viskozna sila teži da ubrza sporiji odnosno da uspori brži sloj fluida. Zakon važi samo za laminarno kretanje (slojevito), gde pojedini slojevi (lamine) klize jedan preko drugog.

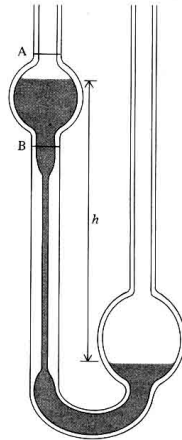
Iz jednačine (16) zaključuje se da je **SI jedinica za η** $\text{N s m}^{-2} = \text{kg s}^{-1} \text{m}^{-1}$ jer je $1\text{N} = 1 \text{kg m s}^{-2}$. Takođe koristi se i jedinica **poaz**, $1\text{P} = 0,1 \text{Pa s} = 0,1 \text{Nm}^{-2} \text{s}$.

Viskoznost se uobičajeno meri **Ostvaldovim viskozimetrom**, Slika 11. a merenje se bazira na **Poazejevoj jednačini**. Kada se tečnost koeficijenta viskoznosti η kreće kroz cev poluprečnika R i dužine l , pod dejstvom razlike pritiska na krajevima cevi $P_1 - P_2$ tada se može izvesti relacija koja povezuje ove veličine sa ukupnom zapreminom V koja istekne u vremenu t

$$V = \frac{(P_1 - P_2)\pi R^4 t}{8\eta l} \quad \text{Poazejeva jednačina} \quad (17)$$

$$\eta = \frac{(P_1 - P_2)\pi R^4 t}{8lV} \quad (18)$$

Izvođenje Poazejeve jednačine (Fizička hemija W. Moore) se zasniva na izjednačavanju vučne sile $F = \pi r^2 (P_1 - P_2)$, gde je r rastojanje od centra cevi i viskozne Njutnove sile unutrašnjeg trenja $F = -\eta 2\pi rl \, dv/dr$ jer je $2\pi rl$ površina omotača cilindra radijusa r . Pri stacionarnom protoku ove dve sile su jednake. Zatim se vrši integracija u granicama od r do R , odnosno od brzine v do brzine 0 (što odgovara $r = R$) i dobija izraz za brzinu v . Dalje se dobija zapremina tečnosti dV koja protekne kroz deo cilindra radijusa r i debljine dr u vremenu t $dV = 2r\pi l \, dr = 2r\pi v t \, dr$ a integracijom se dobija zapremina V , izraz 17.



Slika 11. Ostvaldov viskozimetar

U **Ostvaldovom viskozimetru meri se vreme** koje je potrebno da bi tečnost iz loptastog dela istekla kroz kapilaru. Obično se rade relativna merenja, sa dve tečnosti, pri čemu je viskoznost jedne poznata, tako da nije potrebno znati dimenzije kapilara i zapreminu loptastog dela. Za dve različite tečnosti, meri se vreme t_0 koje je potrebno da tečnost poznate viskoznosti η_0 , obično voda, istekne iz loptastog dela. Zatim se na isti način meri vreme t_x , potrebno da ista zapremina tečnosti nepoznatog koeficijenta viskoznosti istekne. Viskoznost nepoznate tečnosti η_x se dobija, na osnovu jednačine (18)

$$\eta_x / \eta_0 = \frac{\rho_0 t_x}{\rho_x t_0}$$

(gustina potiče iz izraza za hidrostatički pritisak $\Delta P = \rho gh$)

Viskoznost tečnosti eksponencijalno opada sa porastom temperature

$$\eta = A e^{B/RT} \text{ gde su A i B konstante za datu tečnost.}$$

Zavisnost viskoznosti od pritiska može se prikazati jednačinom

$$\eta = B \exp(P\Delta V_m / RT)$$

B je konstanta, a ΔV_m odgovara zapremini šupljina po molu tečnosti. Kada pritisak raste, broj šupljina se smanjuje, viskoznost raste. (Da bi došlo do proticanja treba da se stvori šupljina).

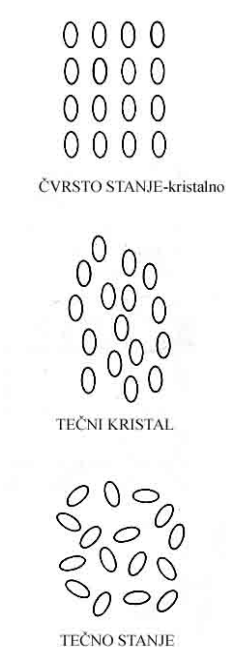
Tečni kristali

Supstancije čije su fizičke osobine jednake u svim pravcima zovu se **izotropne**, ukoliko to nije slučaj one su **anizotropne**.

Jedan kristal je generalno anizotropan. Međutim sprášena kristalna supstancija je izotropna, jer proizvoljne orijentacije sitnih kristala dovode do izotropije. Na primer, kristal NaCl je optički izotropan jer pokazuje isti indeks refrakcije duž svake ose. Ali on je anizotropan u odgovoru na mehaničko dejstvo. Različite ravni kristala mogu pokazivati različite katalitičke aktivnosti.

Gasovi i tečnosti su izotropne. Izuzetak su **tečni kristali**. Oni su **anizotropni**.

Tečni kristali teku kao tečnosti, ali imaju uređenost dugog ranga kao u čvrstim telima. U tečnim kristalima molekuli mogu da se kreću, međumolekulska rastojanja su iregularna, **međutim većina molekula ima istu prostornu orijentaciju, Slika 12.**



Slika 12. Orijehtacije i rastojanja molekula u čvrstim, tečnim supstancijama i tečnim kristalima

U nekim tečnim kristalima molekuli formiraju **slojeve**. Molekuli u datom sloju imaju istu **orijentaciju, ali pravac orijentacije varira na regularan način od sloja do sloja**. Takvi kristali pokazuju oštru zavisnost boje od temperature i koriste se kao indikatori temperature.

Na određenoj povišenoj temperaturi, tečni kristal prelazi u pravo tečno stanje, sa proizvoljnim orijentacijama molekula.

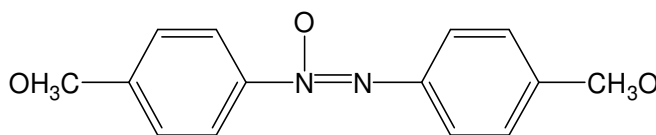
Primena **slabog električnog polja** menja orijentaciju molekula u tečnom kristalu i tako se podešava pojavljivanje supstancije (displejevi digitrona, satova).

Tečni kristali dakle pokazuju i svojstva tečnosti – mogu da teku, i svojstva kristala-nisu izotropni.

Oni predstavljaju *parakristalno* ili *mezomorfno stanje*, koje nastaje kada se kristalni oblik nekih supstancija ne topi direktno u tečnu fazu, već prvo prolazi kroz međustanje tečnog kristala, da bi na višim temperaturama se dobilo “pravo” tečno stanje.

Primeri tečnih kristala

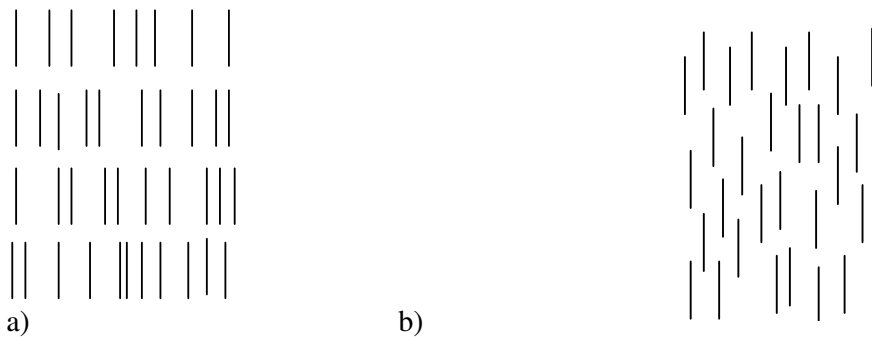
Para-azoksianizol, Slika 13. topi se na 84° u tečni kristal, koji je stabilan sve do 150° , kada prelazi u izotropnu tečnost.



Slika 13. Para-azoksianizol

Tečni kristali odnosno parakristalno stanje postoji u živim ćelijama. Delovi poprečno-prugastih mišićnih vlakana su primer tečno kristalnog stanja.

Tipični tipovi tečnih kristala su **smegmatično stanje**, u kome postoje dobro definisane ravni molekula, i **nematično stanje**, gde se gubi struktura ravni, ali se zadržava orijentacija molekula, slika 14.



Slika 14. a) smegmatično stanje i b) nematičko stanje tečnog kristala.

Koloidi

Disperzni sistemi se sastoje od *disperzne faze* koja je usitnjena i ravnomerno raspoređena u drugoj fazi koja se zove *disperziono sredstvo*.

U zavisnosti od **veličine čestica** disperzni sistemi dele se na:

grubo disperzne sisteme, sa česticama veličine $>100\text{nm}$, tu spadaju emulzije (mleko) i suspenzije **koloide**, čije su čestice u opsegu 1-100 nm
prave rastvore, veličina čestica odgovara veličini molekula i jona.

Druga podela je prema *agregatnom stanju* disperzne faze i disperzionog sredstva, a moguće su sve kombinacije različitih agregatnih stanja. Primeri disperznih sistema su: dim, pena, aerosol ... Pena je, na primer, disperzija gasa u tečnosti.

Čestice koloidnih sistema predstavljaju **agregate velikog broja atoma i molekula između kojih ne postoje hemijske veze** već slabe privlačne sile, kao što su van der Waals-ove. Ne mogu se videti optičkim mikroskopom.

Koloidno stanje je bolji naziv, i označava stanje u kome je veličina čestica dispergovane faze 1-100 nm.. Teorijski, svaka supstancija bi usitnjavanjem čestica mogla da se prevede u koloidno stanje. Dakle *koloidi su disperzni sistemi koji sadrže dispergovanu supstanciju u koloidnom stanju u odgovarajućem disperzionom sredstvu*.

Pojave na granici faza, tj. na granici između disperzne faze i disperzionog sredstva određuju osobine i ponašanje koloida, zbog velike površine koloidnih čestica (odnosno velikog odnosa površina-zapremina čestica) i velike slobodne površinske energije.

Koloidne čestice su iz tog razloga termodinamički nestabilne i imaju tendenciju da se u međusobnim sudarima spajaju u veće agregate, manje površine.

Koloidno stanje može se dobiti

1. uz utrošak određene energije za **usitnjavanje** čestica koje su veće od koloidnih ili **ukrupnjavanjem**, tj. agregacijom čestica čije su dimenzije veće od koloidnih putem nekih hemijskih reakcija; u oba slučaja koloidi se zovu **disperzoidi**
2. spontano- nastaju **micelarni koloidi**
3. **rastvaranjem pojedinačnih ogromnih molekula-makromolekula** čije dimenzije odgovaraju koloidnim česticama. Makromolekuli nastaju formiranjem kovalentnih veza između manjih strukturnih jedinica-monomera koje se ponavljaju u lancu makromolekula

Koloidni rastvori disperzoida

Sitnjenje neke supstancije do dimenzija koloidnih čestica može se postići

- mehanički** (mlevenje u posebnim mlinovima u prisustvu odgovarajućeg tečnog disperzionog sredstva)
- ultrazvučnim talasima** (visoke frekvencije),

-električnim lukom (dobijanje koloidnih rastvora metala propuštanjem jednosmerne struje između elektroda, pri čemu je katoda od metala koji treba da se disperguje ili se opiljci metala koji treba da se disperguje stave u disperziono sredstvo između elektroda, visoka temperatura luka dovodi do isparavanja metala, zatim se para pri hlađenju kondenzuje u tečnoj sredini do čestica koloidnih dimenzija, koloidni rastvori Ag, Au, Pt...)

-peptizacijom –peptizacija je pojava obrnuta koagulaciji koloidnih čestica; dodatak peptizatora u koagulirano koloid (elektroliti, površinski aktivne supstance) vodi formiranju čestica koloidnih dimenzija

Ukrupnjavanje

Spajanje većeg broja atoma ili molekula u veću česticu, koloidnu,

hemijom reakcijom -oksidoredukcijom, hidrolizom (na primer hidrolizom FeCl_3 može se dobiti sol $\text{Fe}(\text{OH})_3$)

smanjenjem rastvorljivosti –dodatkom male zapremine neke tečnosti u kojoj je rastvorljivost rastvorene supstance znatno manja nego u polaznom rastvaraču.

- promenom temperature (naglim hlađenjem)

Bitna klasifikacija koloida na osnovu **različitog afiniteta koloidnih čestica prema molekulima rastvarača**, je na **liofilne i liofobne**.

Ovi tipovi koloida razlikuju se po nizu fizičko-hemijskih osobina.

Liofobni- slični su po vrednostima površinskog napona i viskoznosti disperzionoj sredini,

-čestice se **lako vide pod ultramikroskopom**,

-u električnom polju čestice se kreću u određenom smeru

-čestice im se lako spajaju u veće agregate po dodatku male količine elektrolita, tj. **koagulišu**

-zagrevanjem ili hlađenjem ireverzibilno prelaze u čvrste ostatke

Liofilni- imaju manji površinski napon a veću viskoznost od disperzione sredine,

-čestice se **ne mogu videti pod ultramikroskopom**,

-u električnom polju kreću se u oba smera ili se ne kreću uopšte

-zagrevanjem ili hlađenjem daju polučvrste ostatke **-gelove**, koji se obrnutom fizičkom promenom **moгу vratiti** u koloidno stanje.

-imaju znatno **manju težnju ka koagulaciji** zbog postojanja solvatnog omotača; potrebne su znatno veće količine elektrolita da bi se taj omotač udaljio ili oštetiо.

Liofobni koloidi

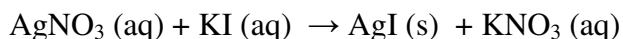
Struktura liofobne čestice

Adsorpcijom jona na svojoj površini koloidna čestica (zapravo njen deo koji se zove granula) postaje naelektrisana, što je jedan od glavnih uzroka stabilnosti koloida.

Čestice liofobnih koloida nemaju afinitet prema česticama disperzionog sredstva i *nisu solvatisane* molekulima rastvarača.

Strukturu liofobne koloidne čestice čini **jezgro**, (Sl. 1 i 2) koje se sastoji od velikog broja atoma ili molekula (može ih biti i do hiljadu) koji su nerastvorni u disperzionoj sredini. Jezgro ima kristalnu strukturu. Površina jezgra je velika i da bi takva čestica bila stabilna dolazi do **adsorpcije jona** iz rastvora na njoj-time se *smanjuje slobodna površinska energija*. **Iz rastvora se na površinu jezgra adsorbuju joni koji su u višku, a zajednički su sa komponentama jezgra**, vidi sliku 1 i 2 .

Na primer u reakciji formiranja koloida AgI

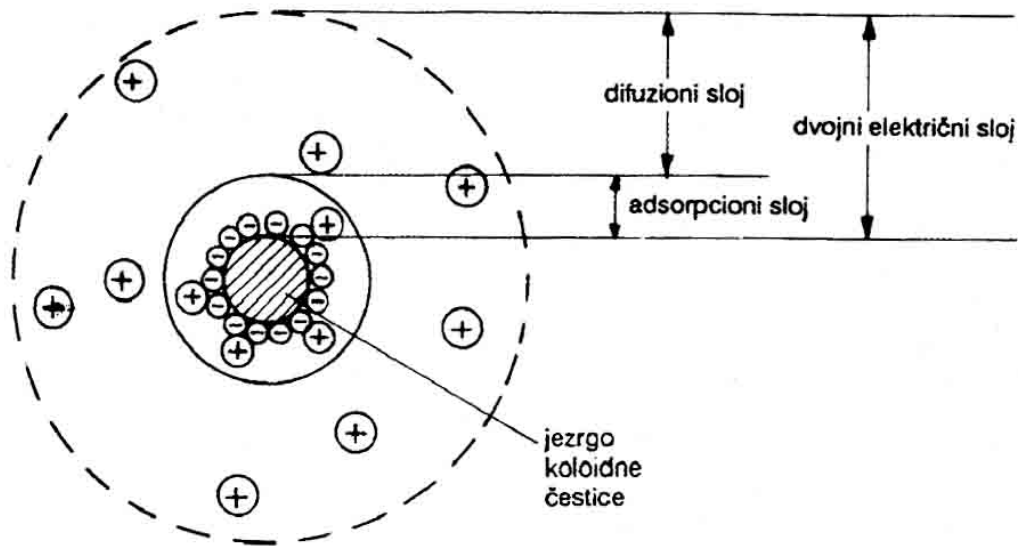


kada je AgNO_3 u višku u rastvoru, Slika 2 a), jezgro sastavljeno od m molekula **AgI**, adsorbuje iz rastvora n Ag^+ jona (koji su u višku i zajednički su sa jezgrom).

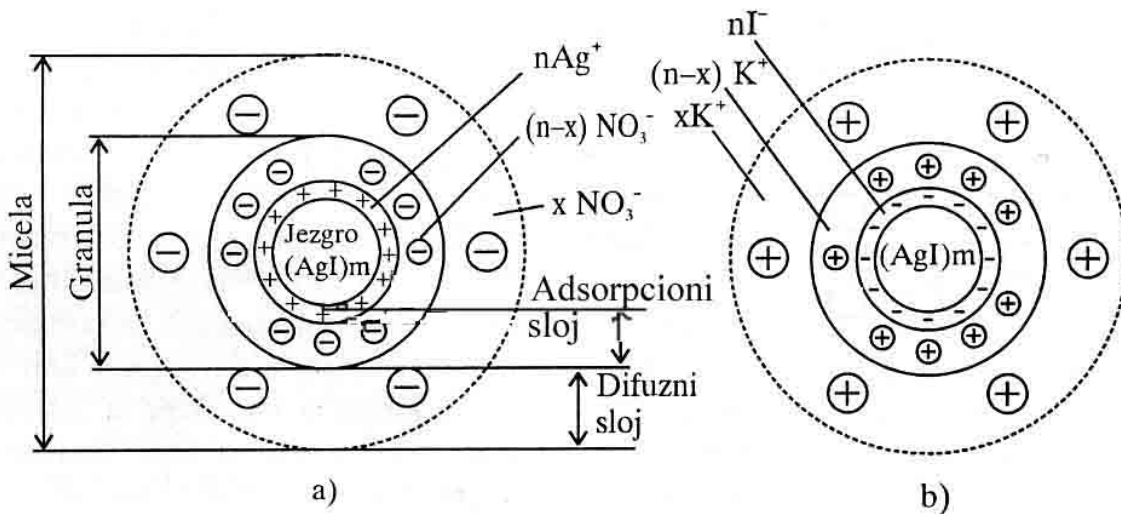
Joni Ag^+ adsorbovani na površini jezgra privlače iz rastvora suprotno naelektrisane jone NO_3^- kojih ima $(n-x)$ i zajedno sa njima formiraju **adsorpcioni sloj**. Ovako formirana čestica zove se **granula (jezgro + adsorpcioni sloj)**. U opisanom slučaju ona je pozitivno naelektrisana.

Ukoliko je KI u višku imamo slučaj sa Slike 2 b), granula je negativno naelektrisana.

Na adsorpcioni sloj nadovezuje se **difuzni sloj**. Formirana čestica je **micela**. Difuzni sloj obuhvata veću zapreminu od adsorpcionog sloja, u njemu se slobodno kreću joni čije je naelektrisanje suprotno naelektrisanju jona koji su adsorbovani na jezgrom. **Broj jona u difuznom sloju je takav da čini micelu elektroneutralnom (broj x)** Pri elektroforezi, u električnom polju se ne kreće cela micela jer je ona elektroneutralna, već samo njen deo sa adsorbovanim jonima koji je naelektrisan, a to je granula.



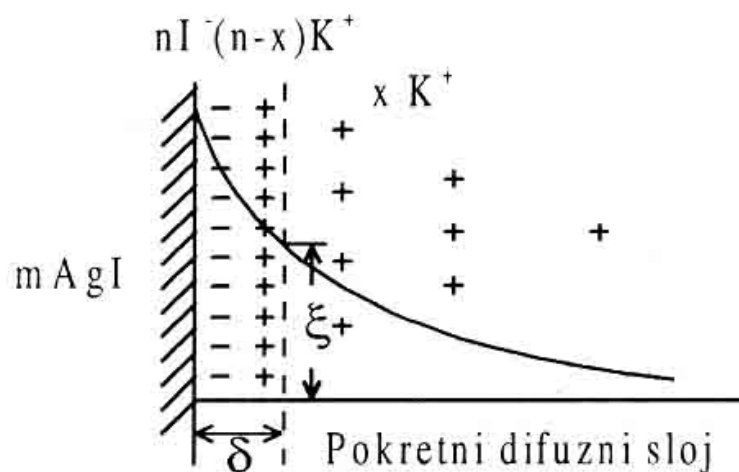
Slika 1. Shema liofobne koloidne čestice



Slika 2. Šema granule i micela sola AgI a) u višku AgNO_3 , granula je pozitivno naelektrisana, b) u višku KI, granula je negativno naelektrisana.

Razlika u naelektrisanju micela i granule je elektrokinetički ili zeta (ζ) potencijal, koji je 50-70 mV. Što je difuzioni sloj deblji to je ovaj potencijal veći, jače je međusobno elektrostatičko odbijanje čestica i koloid je stabilniji. Kada debljina difuzionog sloja postane nula, svi joni pređu u adsorpcioni sloj, micela se svodi na granulu –tada zeta potencijal postaje jednak nuli i granula postaje elektroneutralna, **postiže se izoelektrično stanje** odnosno izoelektrična tačka koloida. Tada **nema elektrostatičkog odbijanja među česticama**, sistem postaje nestabilan, dolazi do ukрупnjavanja čestica i njihovog **taloženja**. Debljina difuzionog sloja i zeta potencijal menjaju se u zavisnosti od koncentracije dodatog elektrolita.

Radialna raspodela naelektrisanja micela AgI prikazana je na slici 3.



Slika 3. Radialna raspodela naelektrisanja micela AgI i zeta potencijal

Do koagulacije (flokulacije) dolazi kada zeta potencijal padne na kritičnu vrednost oko 30 mV. To se postiže dodatkom elektrolita. Pozitivno naelektrisane čestice koaguliraju se anjonima, a negativne katjonima.

Liofilni koloidi

Stabilnost ovih koloida u najvećoj meri potiče od prisustva **solvatnog omotača** koji se vezuje za česticu preko njenih liofilnih grupa, a u manjoj meri od prisustva dvojnog električnog sloja.

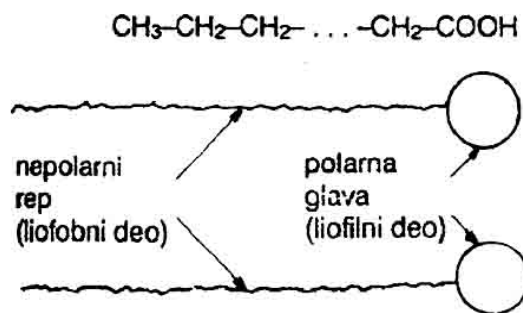
Čvrsti škrob, agar-agar, želatin, proteini pri rastvaranju u vodi vezuju molekule vode preko svojih liofilnih grupa, stvarajući solvatni omotač koji čini koloid stabilnim.

Koagulacija se u ovom slučaju postiže kada se ukloni solvatni omotač. To se može učiniti dodatkom organskih jedinjenja (alkohol, aceton) koja vezuju molekule vode iz solvatnog omotača. Takođe mogu se dodati velike količine elektrolita (tzv. isoljavanje), tada se čestica dehidriše i istovremeno se smanjuje njen zeta potencijal što dovodi do koagulacije. Isoljavanje je reverzibilno jer se dodatkom vode izoljeni materijal može ponovo vratiti u koloidno stanje. Koagulacija se može izazvati i zagrevanjem, čime se smanjuje solvatacija i smanjuje zeta potencijal.

Solvatni omotač sastoji se iz dva sloja. Prvi sloj su orjentisani dipoli rastvarača, čvrsto vezani za površinu čestice. Drugi sloj je difuzni sloj molekula čija je orjentacija narušena toplotnim kretanjem.

Micelarni koloidi

Linearni molekuli koji imaju polarnu grupu (na primer -COOH) na jednom kraju molekula, a nepolarnu grupu (na primer $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-$) na drugom kraju pri rastvaranju se grupišu i grade veće skupove koloidnih dimenzija, micela, Slika 4.

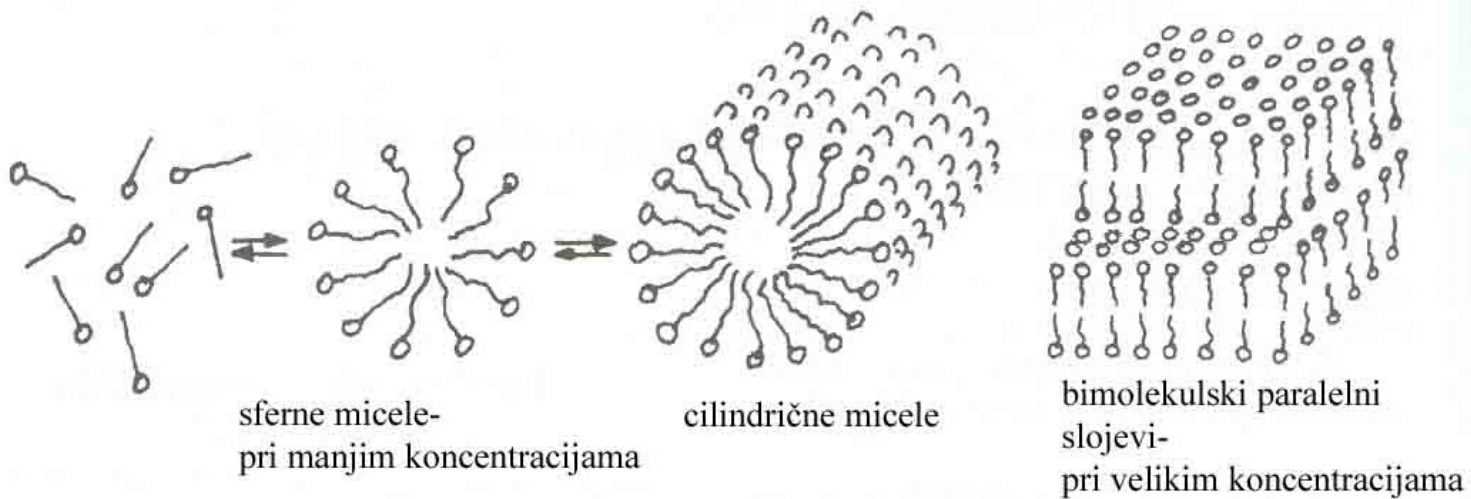


Slika 4. Molekuli koji grade micelu.

Polarni deo molekula ima veći afinitet prema polarnim rastvaračima (a nema afinitet prema nepolarnim). Zbog toga **polarni deo** molekula predstavlja njegov **liofilni deo u polarnim rastvaračima**. Sa druge strane, **nepolarni deo** biće **liofobni deo molekula, u polarnim rastvaračima**. Supstancije sa ovakvim molekulima su površinski aktivne. U vrlo razblaženim rastvorima ovakve supstancije grade prave rastvore, ali pri povećanim koncentracijama stvaraju micelarne koloidne rastvore (zbog formiranja micela), Slika 5. Molekuli se grupišu u micela tako da su polarni krajevi svih molekula okrenuti ka polarnom rastvaraču, a nepolarni ka unutrašnjem delu tako formirane micela, Slika 5. U nepolarnom rastvaraču situacija je obrnuta. Micela mogu biti sfernog oblika, sa porastom

koncentracije cilindručnog oblika, a pri veoma velikim koncentracijama mogu nastati bimolekulski paralelni slojevi micela između kojih se nalaze molekuli rastvarača.

Najpoznatiji micelarni koloidi su **sapuni i detergentsi**, a u biohemiji i farmakologiji **lipozomi i natrijum dodecil sulfat**.



Slika 5. Razni tipovi micela

Zajednička karakteristika svih micelarnih sistema je nagla promena fizičkih osobina pri određenoj koncentraciji, koja se zove kritična micelarna koncentracija (KMK). Pri toj koncentraciji površinski aktivne supstancije formiraju micelle, a razblaživanje ispod KMK dovodi do eliminisanja micela.

Makromolekuli

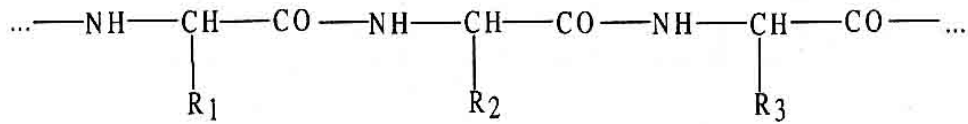
Makromolekuli ili polimeri su veoma dugački molekuli (slični lancima) koji nastaju povezivanjem kovalentnom vezom velikog broja (stotine ili hiljade) malih molekula, takozvanih monomera (pravilnije monomernih jedinica, ponavljajućih jedinica).

Stepen polimerizacije predstavlja broj monomernih jedinica u makromolekulu, a drugačije se može opisati odnosom M/M_0 (molarne mase polimernog lanca M i molarne mase monomera (M_0)).

*Izraz **polimer** izveden je od grčkih reči **poli** i **meros** što znači »mnogo delova«. Makromolekuli su svuda oko nas, i mogu biti **prirodni** i **sintetički**.*

Prirodni makromolekuli su na primer ugljeni hidrati, proteini, nukleinske kiseline kao i prirodni kaučuk kaučuk, prirodne smole, pamuk, vuna, svila.

Kod proteina (polipeptida) različite aminokiseline vezuju se peptidnim (amidnim) vezama $-CO-NH-$ u peptidne lance,



gde su sa R_1 , R_2 , R_3 , označeni bočni lanci aminokiselina.

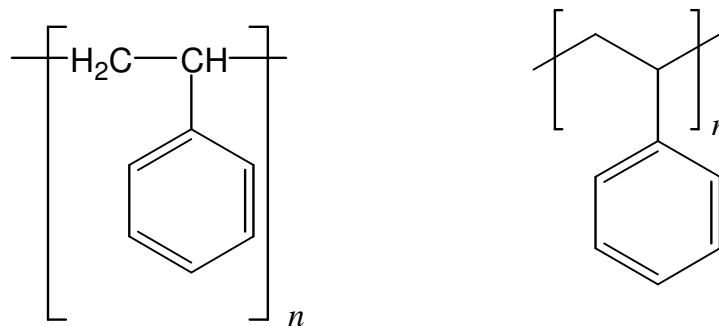
Slika 1. Struktura polipeptidnog lanca

Sintetičke polimere čovek je sintetisao u cilju dobijanja materijala boljih svojstava i niže cene od već postojećih. Broj sintetičkih makromolekula je ogroman.

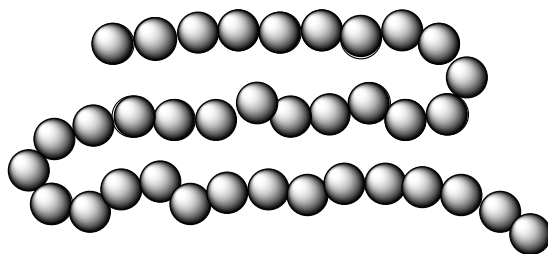
Struktura polimera

Ponavljajuća jedinica u linearnom polimeru je deo polimera takav da se ceo polimer može dobiti međusobnim povezivanjem velikog broja ovih jedinica.

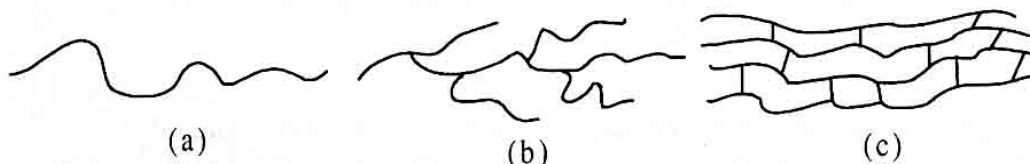
Struktura polimera crta se uobičajeno prikazivanjem samo jedne ponavljajuće jedinice koja se stavlja u zagradu sa donjim indeksom n . Ovaj indeks označava **broj ponavljajućih jedinica** u makromolekulu. To je prikazano na primeru polistirena, sintetičkog polimera Slika 2.



Slika 2. Dva načina prikazivanja strukture polistirena. Indeks n označava broj ponavljajućih jedinica u molekulu polimera.



Slika 3. Model linearnog polimera



Slika 4. Struktura polimera a) linearan, b) razgranat c) umrežen

Klasifikacija polimera

Polimeri se mogu klasifikovati na nekoliko načina. Pored klasifikacije na 1. **prirodne** i **sintetičke** dalje se mogu svrstati u sledeće tipove

2. Termoočvršćavajući i termoplastični

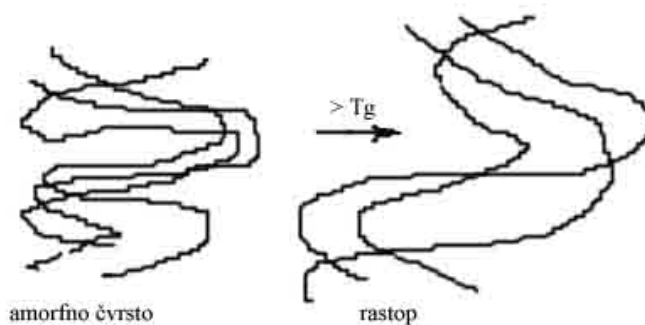
Termoočvršćavajući polimeri su stvrdnuti, stegnuti u **stalan oblik**, odnosno za vreme prerade pri povišenoj temperaturi očvršćavaju usled ireverzibilnog umrežavanja oligomera. Proizvodi koji nastaju više se ne mogu topiti ni menjati preradom dobiveni oblik. Termoplastični se razlikuju od termoočvršćavajućih u tome da pri zagrevanju omekšavaju u pokretno, tečljivo stanje kada se mogu oblikovati u korisne predmete. Pri hlađenju, termoplastike očvršćavaju i zadržavaju dati oblik. One mogu ponovo da omekšaju zagrevanjem i opet oblikuju.

Primeri termoočvršćavajućih polimera su fenol-formaldehidne smole, nezasićeni poliestri, epoksidne smole, a primeri termoplastičnih polimera su polietileni, polistiren, polipropilen, poli(vinil-hlorid), poli(metil-metakrilat).

3. Amorfni i kristalni

Amorfni polimeri su tvrdi, nesavitaljivi ispod oštro definisane temperature koja se zove **temperatura staklastog prelaza, T_g** . Iznad ove temperature amorfni polimer postaje mekan, gumast i fleksibilan i može se oblikovati. Temperatura T_g zavisi od hemijske prirode ponavljajućih jedinica.

Amorfni polimeri se sastoje od **proizvoljno zapletenih polimernih lanaca** koji su u stanju kretanja. Kada je polimer u čvrstom stanju lanci se kreću sporo. Sa dovođenjem toplote lanci se kreću brže. Kada se dovoljno energije dovede polimeru i **temperatura bude veća od T_g** molekulska kretanje značajno raste i lanci počinju da se **raspliću**. Ovo je prikazano na Slici 5.



Slika 5. Molekularne promene amornog polimera, proizvoljne zapletenosti pri zagrevanju. T_g je temperatura staklastog prelaza. Iznad ove temperature dešava se rasplitanje lanaca.

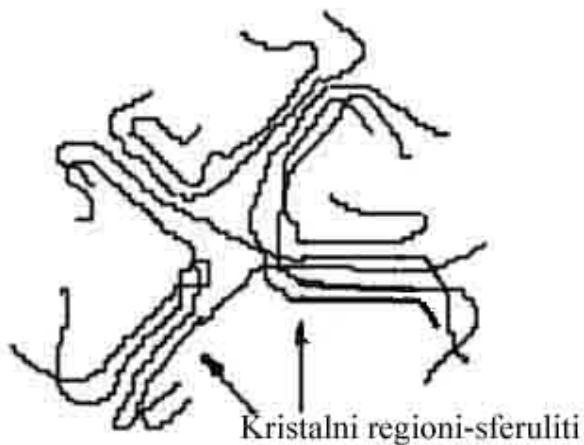
U blizini T_g dolazi do izraženih promena mehaničkih osobina amornog polimera.

Gume (ili elastomeri) su polimeri sa T_g **ispod sobne temperature**. Oni imaju osobine gume na **sobnoj temperaturi**, a to znači da se mogu istezati značajno u odnosu na njihovu polaznu dužinu i zatim vraćati nazad u polazno stanje. **Ispod T_g** , elastomeri **postaju kruti i gube njihovu gumielastičnost**. Elastomeri se umrežavaju da bi dobili permanentan oblik kako bi se sprečilo njihovo tečenje iznad T_g .

Kristalni

Kod kristalnih polimera hemijska struktura omogućava da se polimerni lanci međusobno drže i pakuju zajedno na organizovan način. Rezultujući **organizovani regioni ispoljavaju karakteristike kristala**. Ovi kristalni regioni zovu se i sferuliti, Slika 6. Formiranje velikih uređenih regiona je teško ostvarivo zbog dužine i fleksibilnosti lanaca, kao i zbog njihove neizbežne zapletenosti. Otuda, **kristaliničnost ne može nikada biti kompletna, i uvek je prisutan deo amornog materijala**. Iz tog razloga, kristalni polimeri često se zovu **semikristalni** (polukristalni). Većina polukristalnih polimera nisu više od 90 % kristalni, a stepen kristaliničnosti je često značajno manji. Stepem kristaliničnosti i morfologija kristalne faze ima važan uticaj na mehanička svojstva polimera.

Svaki polukristalni polimer ima **kristalnu tačku topljenja, T_m** , koja je **iznad temperature T_g** . Ispod tačke topljenja T_m nema dovoljno raspoložive energije da bi se kristalni regioni razrušili i tekli. Iznad T_m ovi kristali se tope i polimer teče.



Slika 6. Polukristalni polimer.

Posebna klasa polukristalnih polimera su polimeri-tečni kristali, koji zadržavaju visok stepen kristalne uređenosti u stanju rastopa.

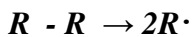
Sinteza polimera

Proces formiranja polimera iz monomera zove se polimerizacija. Dva su osnovna tipa procesa polimerizacije

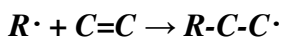
1. lančana polimerizacija
2. stupnjevita polimerizacija (kondenzaciona i adiciona)

Lančana polimerizacija

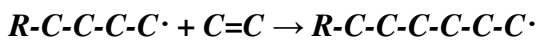
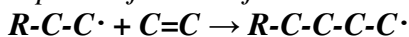
U fazi **inicijacije** formira se **aktivno mesto** u molekulu monomera. Kod slobodno-radikalske polimerizacije molekul inicijatora R-R se homolitički razlaže formirajući radikale:



Zatim dolazi do **adicije** kada se dvostruka veza monomera adira na aktivno mesto slobodnog radikala:

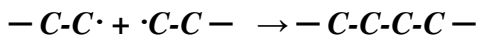


U **propagaciji** odnosno **fazi rasta lanca**, dvostruka veza se adira na aktivno mesto. Aktivno mesto se uspostavlja na kraju lanca:

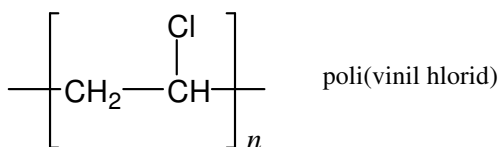
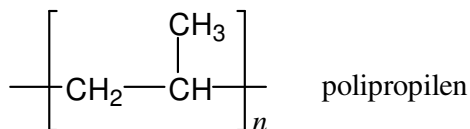


...

Terminacija, odnosno završna faza, podrazumeva **gubitak aktivnog mesta** na polimernom lancu čime se reakcija rasta zaustavlja:



Neki polimeri dobiveni lančanom polimerizacijom prikazani su na Slici 7, a ovoj grupi pripada i ranije prikazani polistiren



Slika 7. Neki polimeri dobiveni lančanom polimerizacijom

Stupnjevite reakcije polimerizacije

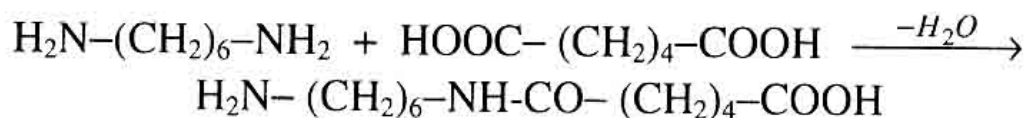
Kod stupnjevite reakcije polimerizacije ne postoje faze inicijacije, propagacije i terminacije kao što je to slučaj sa lančanim reakcijama polimerizacije. Polimerizacija zavisi isključivo od reakcija funkcionalnih grupa monomera. Na osnovu mehanizma stupnjevite reakcije polimerizacije se dele na **kondenzacione i adicione polimerizacije**.

Kondenzaciona polimerizacija

Polikondenzacije su stupnjevite polimerizacije koje se odvijaju kroz međumolekulsku kondenzaciju dve različite funkcionalne grupe, na primer hidroksilne i karboksilne ili amino i karboksilne, pri čemu nastaju nove grupe (estarska ili amidna) uz uklanjanje sporednih proizvoda – malih molekula kao što su voda ili alkohol.

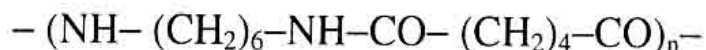
Ovde je ključno da se kao monomeri koriste molekuli koji **imaju dve ili više reaktivnih funkcionalnih grupa**.

Primeri su formiranje **poliestara** i **poliamida**. Najpoznatiji poliamid je najlon, koji nastaje kondenzacijom diamino jedinjenja, kao što je 1,6-diamino heksan i dikarboksilne kiseline, kakva je adipinska kiselina, Slika 8.



Slika 8.a). Kondenzaciona polimerizacija dobijanja najlona, prvi stupanj je nastanak dimera

Nastali dimer ima na jednom kraju amino grupu koja može dalje reagovati sa karboksilnom grupom kiseline kao monomerom, a takođe sadrži na drugom kraju COOH grupu preko koje može dalje reagovati sa diaminom kao monomerom

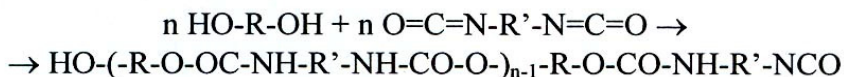


Slika 8. b. Opšta formula najlona

Adiciona polimerizacija

Poliadicije su stupnjevite reakcije polimerizacije koje se odvijaju kroz adiciju jedne funkcionalne grupe na drugu, na primer amino grupe na izocijanatnu grupu, ali za razliku od polikondenzacija bez uklanjanja malih molekula.

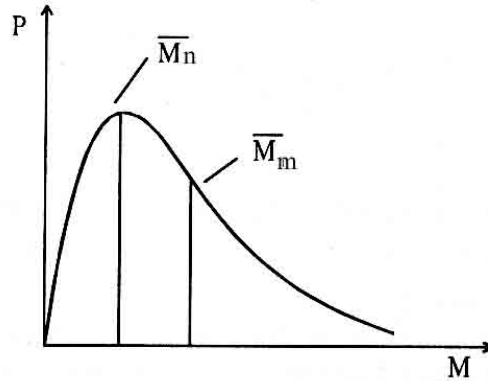
Primer je sinteza poliuretana, koji nastaju reakcijom adicije hidroksilne grupe na izocijanatnu grupu:



Molarna masa polimera

Prirodni makromolekul protein je **monodisperzan**, dakle lanci su istih dužina, postoji jedinstvena molarna masa.

Sintetički polimeri su **polidisperzni**, a to znači da se sastoje od lanaca različitih dužina, tj. molarnih masa. Postoji raspodela molekulskih masa, Slika 9.



Slika 9. raspodela molarnih masa i vrste srednjih molarnih masa makromolekula. P je verovatnoća nastajanja lanaca određene molarne mase

Vrste srednjih molarnih masa

1. Srednja brojna molarna masa $\bar{M}_n = \frac{1}{N} \sum N_i M_i$ (1)

N_i je broj molekula molarne mase M_i , a N je broj svih molekula u uzorku

Srednja brojna molarna masa određuje se osmometrijski i metodom brzine sedimentacije

2. Srednja masena molarna masa $\bar{M}_m = \frac{1}{m} \sum m_i M_i$ (2)

gde je m_i ukupna masa makromolekula molarne mase M_i , a m je totalna masa uzorka.

Srednja masena molarna masa određuje se preko rasejanja svetlosti

Kod monodisperznih sistema \bar{M}_n i \bar{M}_m su jednake, a kod polidisperznih sistema nisu i njihov količnik \bar{M}_m / \bar{M}_n predstavlja **indeks polidisperznosti**.

Sintetički polimeri se smatraju monodisperznim ako je vrednost ovog indeksa manja od 1,1. Kod tipičnih sintetičkih materijala ima vrednost oko 4, a kod komercijalnih polietilena dostiže vrednosti do 30.

Na osnovu relacija $n_i = m_i / M_i$ i $n_i = N_i / N_a$ gde je N_a Avogadrov broj, dobija se relacija

$$m_i = (N_i M_i) / N_a \quad (3)$$

odnosno

$$m = \sum m_i = \sum \frac{N_i M_i}{N_a} \quad (4)$$

Kada se m izraženo preko (4) ubaci u izraz (2) za srednju masenu molarnu masu dobija se sledeća forma izraza

$$\bar{M}_m = (\sum N_i M_i^2) / \sum N_i M_i \quad (5)$$

Pomoću $N_i = n_i N_a$ poslednja relacija dobija oblik

$$\bar{M}_m = (\sum n_i M_i^2) / \sum n_i M_i \quad (6)$$

a relacija (1) se prevodi u relaciju

$$\bar{M}_n = (\sum n_i M_i) / \sum n_i \quad (7)$$

Zadatak

1. Izračunati srednju brojnu i srednju masenu molarnu masu uzorka poli(vinil hlorida) na osnovu sledećih podataka

molarna masa/kg mol⁻¹ (M_i)	7,50	12,5	17,5	22,5	27,5	32,5
količina (broj molova) /mmol (n_i)	1,30	0,70	0,51	0,25	0,11	0,052

i odrediti indeks polidisperznosti uzorka. Ukupna masa uzorka je 37,6 g.

Rešenje

Ukupan broj molova u uzorku je $\sum n_i = 1,3 + 0,7 + 0,51 + 0,25 + 0,11 + 0,052 = 2,92$ mmol

$$\begin{aligned} \bar{M}_n &= (\sum n_i M_i) / \sum n_i = \\ &= \frac{1,3 \times 7,5 + 0,7 \times 12,5 + 0,51 \times 17,5 + 0,25 \times 22,5 + 0,11 \times 27,5 + 0,052 \times 32,5}{2,92} = 13000 \text{ g mol}^{-1} = 13 \text{ kg mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bar{M}_m &= (\sum n_i M_i^2) / \sum n_i M_i = \\ &= \frac{1,3 \times 7,5^2 + 0,7 \times 12,5^2 + 0,51 \times 17,5^2 + 0,25 \times 22,5^2 + 0,11 \times 27,5^2 + 0,052 \times 32,5^2}{37,6} = \\ &= 16000 \text{ g mol}^{-1} = 16 \text{ kg mol}^{-1} \end{aligned}$$

Indeks polidisperznosti je $\bar{M}_m / \bar{M}_n = 1,2$

Metode za određivanje molarnih masa polimera

Metode za određivanje molarnih masa polimera su:

1. masena spektrometrija
2. merenje osmotskog pritiska
3. određivanje viskoznosti rastvora polimera
4. metod rasejanja svetlosti
5. gel-propustljiva hromatografija
6. analiza terminalnih grupa
7. sedimentacija, ultracentrifuga

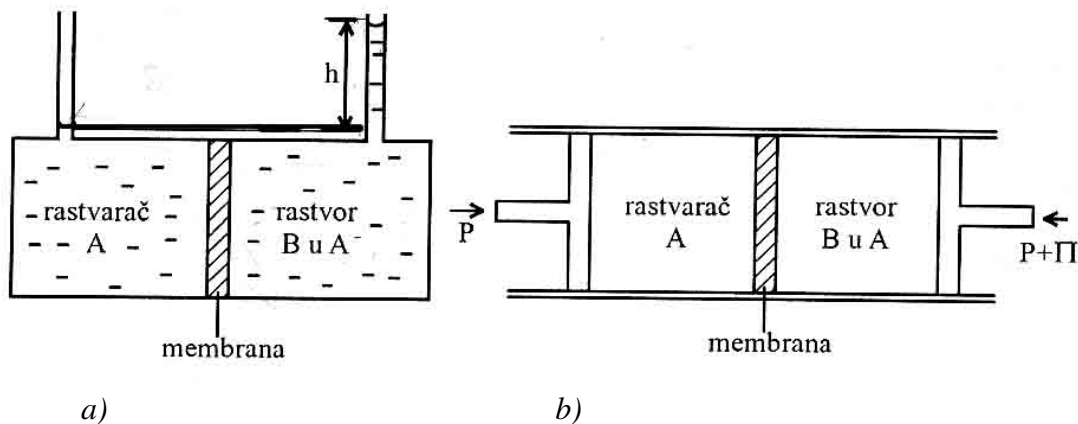
1. Masena spektrometrija

To je najdirektnija metoda za merenje molarnih masa. Problem isparavanja uzorka rešen je u novije vreme unošenjem uzorka u substrat koji isparavajući nosi sa sobom makromolekule u paru, u jonskom izvoru. Sasvim nova metoda masene spektrometrije je MALDI metoda (matrix-assisted laser-desorption ionization) pogodna za sintetičke polimere uske raspodele molarnih masa, tj. sa indeksom polidisperznosti manjim od 1,2).

2. Osmotski pritisak

Osmometrija se koristi za određivanje molarnih masa u opsegu $8000 - 100000 \text{ g mol}^{-1}$.

Podsetimo se da **osmoza** predstavlja pojavu **spontanog prolaska rastvarača kroz polupropustljivu membranu (koja dopušta prolaz rastvarača a ne dozvoljava prolaz rastvorka) u rastvor**, ili u opštem slučaju, prolaz rastvarača iz razblaženijeg u koncentrovaniji rastvor, Slika 10. Supstancija teče iz oblasti većeg u oblast manjeg hemijskog potencijala. Usled osmoze rastvarač ulazi u rastvor kroz membranu stvarajući pritisak koji se može meriti manometrom. Ovaj **pritisak, kojim treba delovati na rastvor da bi se sprečio ulazak rastvarača u rastvor kroz polupropustljivu membranu zove se osmotski pritisak, Π** , Slika 10. To je hidrostatički pritisak stuba tečnosti koji nastaje usled povećane zapremine rastvora, usled prodiranja rastvarača u rastvor.



Slika 10. Merenje osmotskog pritiska, a) shema aparature za merenje osmotskog pritiska b) ravnoteža pritiska pri osmozi- ako je pritisak na rastvarač P tada je pritisak na rastvor $P + \Pi$, kada je sistem u ravnoteži.

Kod idealnih rastvora (vrlo razblaženih, koncentracije do 1 %) zavisnost osmotskog pritiska Π od koncentracije rastvora c data je van't Hoff-ovom jednačinom

$$\Pi = c_B RT \quad (8)$$

c_B je molarna koncentracija rastvorka B u rastvoru koji je u membranskoj ravnoteži sa čistim rastvaračem

Polimerni rastvori pokazuju znatna odstupanja od ponašanja idealno razblaženog rastvora, čak i za vrlo niske koncentracije. Kod njih se koristi **McMillan – Mayer** izraz za osmotski pritisak **neidealnog, razblaženog dvo-komponentnog rastvora**

$$\Pi = RT (c_B / M_B + A_2 c_B^2 + A_3 c_B^3 + \dots) \quad (9)$$

gde je M_B molarna masa rastvorene supstancije, a c_B je sada **masena koncentracija** rastvorka B u rastvoru zapremine V

$$c_B = m_B / V \quad (10)$$

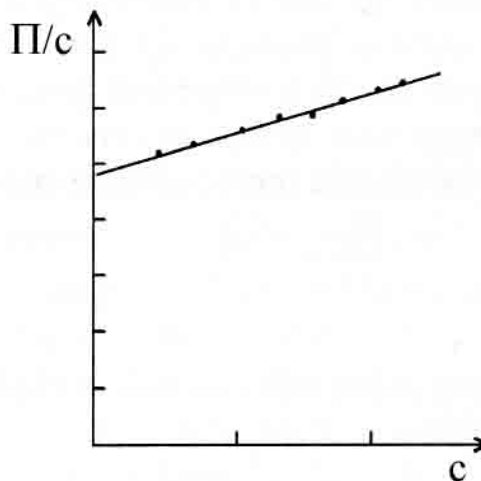
m_B je masa rastvorka B . Veličine A_2, A_3, \dots su povezane sa rastvorak-rastvorak međumolekulskim silama i zavise od temperature. U razblaženim rastvorima često je dovoljno da izraz (9) završava sa A_2 članom, tj.

$$\Pi / RT = c_B / M_B + A_2 c_B^2$$

odnosno

$$\Pi / c_B = RT / M_B + RT A_2 c_B \quad (11)$$

Za polimerne rastvore, meri se Π za nekoliko koncentracija (niskih) i crta grafik zavisnosti Π / c_B od c_B . Ekstrapolacijom dobijene prave na beskonačno razblaženje ($c_B = 0$) dobija se odsečak na ordinati jednak RT / M_B , odakle sledi M_B , slika 11.



Slika 11. Zavisnost Π / c_B od c_B

Sintetički polimeri najčešće sadrže lance različitih dužina (i molarnih masa) pa u izrazima (9) i (11) molarna masa predstavlja **srednju brojnu molarnu masu** M_n , koju smo prethodno definisali.

*Potvrda da je merenjem osmotskog pritiska polidisperznog polimera dobija srednja brojna molarna masa može se dobiti na osnovu relacija

$$c_B / M_B = m_B / (V M_B) = (n_B M_B) / (V M_B) = N / (N_a V) \quad i$$

$$c_B = \frac{\sum m_i}{V} = \frac{\sum n_i M_i}{V} = \frac{\sum N_i M_i}{N_a V} \times (\sum N_i / \sum N_i) = M_n \frac{N}{N_a V}$$

gde je $N = \sum N_i$, N_i je broj makromolekula i -te vrste čija je molarna masa M_i , tako da je

$$\Pi = RT (c_B / M_n + A_2 c_B^2)$$

3. Viskoznost rastvora polimera

Rastvori polimera imaju mnogo veću viskoznost od običnih rastvora.

Viskoznost rastvora η zavisi od koncentracije rastvora c i viskoznosti rastvarača rastvora prema sledećoj jednačini

$$\eta = \eta_o (1 + [\eta] c + \dots) \quad (12)$$

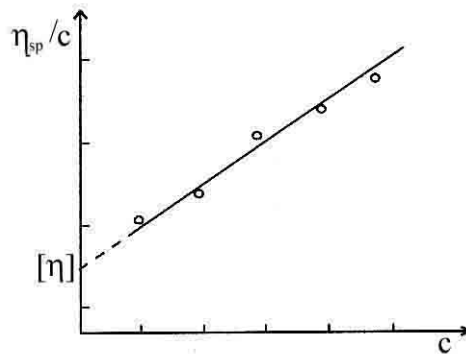
gde je c masena koncentracija, η_o viskoznost rastvarača, a $[\eta]$ je takozvana **unutrašnja viskoznost**.

Relativna viskoznost rastvora definiše se kao odnos koeficijenata viskoznosti rastvora i rastvarača η/η_o .

Specifična viskoznost rastvora η_{sp} definiše se kao $\eta_{sp} = \eta/\eta_o - 1$.

Grafik zavisnosti η_{sp}/c od koncentracije c je približno pravolinijska, kao što je prikazano na slici 12. Ekstrapolacijom ove zavisnosti za beskonačno razblaženje rastvora ($c=0$) dobija se unutrašnja viskoznost $[\eta]$ (prema izrazu (12) kao vrednost odsečka na ordinati).

$$[\eta] = (\eta_{sp}/c)_{c \rightarrow 0} \quad (13)$$



Slika 12. Zavisnost η_{sp}/c od koncentracije c rastvora makromolekula. Odsečak na ordinati dobiven ekstrapolacijom prave za $c=0$ predstavlja unutrašnju viskoznost $[\eta]$.

Na osnovu unutrašnje viskoznosti određuje se srednja viskozna molarna masa \bar{M}_v . Ove dve veličine međusobno su povezane jednačinom

$$[\eta] = K M_v^\alpha \quad (14)$$

gde su K i α empirijske konstante, koje zavise od oblika makromolekula, prirode rastvarača i temperature.

4. Metod rasejanja svetlosti

Ova metoda daje M_m .

U sudaru fotona i molekula može doći do rasejanja fotona, što znači da se **menja pravac kretanja fotona**. Najveći deo rasejanih fotona ne menja frekvenciju ni energiju i to je Rejljevo rasejanje (Rayleigh). (Mala frakcija rasejanih fotona razmenjuje energiju sa molekulom u toku sudara, a rezultujući porast ili smanjenje energije rasejanih fotona je Ramanov efekat).

Kada svetlost interaguje sa elektronskim oblakom u makromolekulu indukuje se trenutni dipolni moment koji osciluje u fazi sa upadnom svetlošću. Rasejana svetlost, koja ima istu talasnu dužinu kao upadni zrak, će se rasprostirati u svim pravcima.

Intenzitet rasejane svetlosti I_s proporcionalan je **molarnoj masi M** i **koncentraciji makromolekula c** , a obrnuto srazmeran četvrom stepenu talasne dužine

$$I_s \cdot M c \propto \alpha^2 / \lambda^4 \quad (15)$$

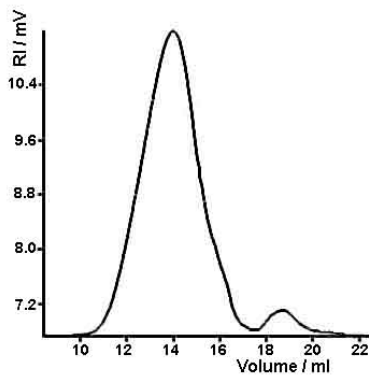
gde je α polarizabilnost polimera. Tako, za datu koncentraciju polimera, uzorci većih molarnih masa rasejavaju više svetlosti nego oni nižih molarnih masa.

5. Gel-propusna hromatografija (GPC)

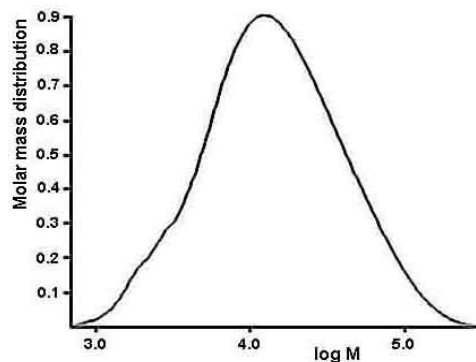
Ova metoda je možda najpopularnija. Ona je relativna tehnika koja zahteva kalibraciju pomoću polimernih uzoraka poznatih molarnih masa. Kada se jednom izvrši kalibracija, GPC može dati raspodelu molarnih masa kao isrednje molarne mase za 30-ak minuta.

Kod GPC metode, makromolekuli se razdvajaju na osnovu njihove veličine. Uzorak se ubacuje u **hromatografsku kolonu** koja sadrži porozni materijal. Ova hromatografija funkcioniše kao molekularno sito. Osnova metode je da se **molekuli različitih veličina propuštaju se kroz pore kolone različitim brzinama**.

Kada uzorak prolazi kroz kolonu, veliki molekuli su suviše veliki da bi ulazili u male pore i zato izlaze prvi. Manji molekuli izlaze kasnije prodiru u pore materijala (gela) kojim je kolona punjena i tako se duže zadržavaju u kolon i odno imaju duže vreme eluiranja. Pre ispitivanja datog polimernog uzorka izvrši se kalibracija pomoću serije polimernih standarda poznatih molarnih masa i dobije se zavisnost $\log M$ od zapremine eluenta (mobilne faze). Na osnovu ove zavisnosti određuje se raspodela molarnih masa uzorka kao i srednje molarne mase, M_n i M_m .



a)



b)

Slika 13. a) hromatogram dobiven GPC metodom, signal spektrofotometrijskog detektora prema zapremini eluenta b) Relativna količina pojedinih makromolekula molarnih masa M_i prema $\log M$, odnosno raspodela molarnih masa (G.Ciric-Marjanovic, sopstvena istraživanja polianilina, neobjavljeni rezultati)

6. Analiza terminalnih grupa

Ova analiza vrši se spektrofotometrijskim metodama, titracijom ili NMR spektroskopijom.

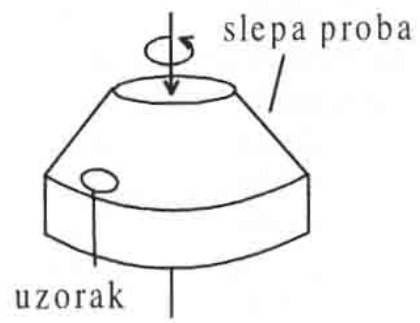
Ako su terminalne grupe polimernog lanca poznate i hemijski se razlikuju od ostalih funkcionalnih grupa u polimeru, moguće je odrediti M_n hemijskom analizom ili spektroskopski, određivanjem sadržaja terminalnih grupa.

7. Sedimentacija molekula polimera u rastvoru

Slično molekulima u gasu koji u zemljinom gravitacionom polju pokazuju ravnotežnu raspodelu prema Bolcmanovom zakonu raspodele (koncentracija molekula opada sa porastom visine) i molekuli rastvorka u rastvoru pokazuju raspodelu. U rastvoru postoji neto strujanje molekula rastvorka nadole, sve dok se ne dostigne ravnoteža. **Sedimentacija znači transport mase od površine prema dnu. Brzina sedimentacije zavisi od jačine polja, mase i oblika čestica.** Sferni molekuli imaju veću brzinu sedimentacije od izduženih. Kada se uspostavi ravnoteža, čestice su raspoređene u opsegu visina prema Bolcmanovoj raspodeli. **Određivanje raspodele molekula u stanju sedimentacione ravnoteže je drugi način za određivanje molarnih masa.**

Sedimentacija je spora u gravitacionom polju i može se ubrzati zamenom gravitacionog polja centrifugalnim poljem. To se postiže u **ultracentrifugi**, uređaju koji okreće rastvor polimera veoma velikom brzinom. U sedimentaciji ultracentrifugom makromolekuli u rastvoru su pod dejstvom centrifugalne sile koja je 100 000 puta veća od gravitacione.

Suprotno od kivete sa uzorkom stavlja se kiveta sa slepom probom, Slika 14, sedimentacija se dešava u radijalnom pravcu. Usled sedimentacije komponenti većih molarnih masa, formira se pokretan granični sloj iza koga je samo čist rastvarač. Koncentracija rastvorka prati se obično spektrofotometrijski ili se kretanje graničnog sloja prati preko gradijenta indeksa prelamanja.



Slika 14 . rotor ultracentrifuge

Atomsko jezgro. Radioaktivnost.

Protoni i neutroni u jezgru uzajamno interaguju jakim **nuklearnim silama**; ove sile su kratkog dometa, deluju na rastojanju $< 10^{-13}$ cm, između svih parova nuklearnih čestica: protona i protona (p-p), protona i neutrona (p-n) i neutrona i neutrona (n-n). Ove sile su privlačne i istog su intenziteta u svim navedenim slučajevima parova čestica. Između dva protona postoje i odbojne sile, ali su one oko 100 puta slabije od privlačnih nuklearnih sila.

Proton je čestica mase $m_p = 1,6724 \times 10^{-27}$ kg i pozitivnog naelektrisanja od $1,6 \times 10^{-19}$ C. Simbol za proton je **p**.

Neutron ima masu $m_n = 1,6748 \times 10^{-27}$ kg, a naelektrisanje nula-to je neutralna čestica. Uobičajeni simbol za neutron je **n**. Slobodan neutron je nestabilan i spontano se transformiše u proton, elektron i antineutrino. Slobodnih neutrona u prirodi nema, jer je vreme poluraspada slobodnog neutrona oko 10 minuta. Pod vremenom poluraspada podrazumeva se vremenski interval u toku koga polovina svih čestica prisutnih na početku tog intervala pretrpi datu transformaciju. Neutroni i protoni imaju zajednički naziv **nukleoni**.

Pozitron je čestica mase jednake mase elektrona, obeležava se simbolom e^+ . Njegovo naelektrisanje je jednako elementarnom naelektrisanju, ali pozitivnog znaka. Pozitroni se emituju u procesu **beta plus (β^+) raspada**.

Neutrino ima masu mirovanja nula i nema naelektrisanja; obeležava se simbolom **v**. Stabilan je i kada jednom nastane više ne interaguje sa materijom. Emituje se u procesu **β^+ raspada** nestabilnog jezgra.

Antineutrino, $\bar{\nu}$, ima naelektrisanje nula, masu mirovanja nula i kreće se brzinom svetlosti. Neutrino i antineutrino međusobno predstavljaju antičestice.

Atomsko jezgro ima prečnik $\sim 10^{-15}$ m. Njegove najvažnije karakteristike su sledeće:

1. Ukupan broj nukleona-maseni broj (A).
2. Ukupan broj protona-redni (atomski) broj (Z).
3. Ukupan broj neutrona N ($N=A-Z$).
4. Energija veze po nukleonu; to je srednja energija potrebna za odvajanje jednog nukleona od jezgra.

Moglo bi se očekivati da je ukupna masa jezgra $M(Z,N)$ jednaka:

$$M(Z,N) = Z m_p + N m_n$$

Međutim, stvarna masa jezgra manja je od ove vrednosti za iznos $\Delta M(Z,N)$ koja se naziva **defekt mase**. Defekt mase pomnožen sa c^2 daje **ukupnu energiju veze jezgra $W(Z,N)$** :

$$\Delta M(Z,N) \cdot c^2 = W(Z,N)$$

Znači, prilikom formiranja jezgra tolika energija se emitovala, odnosno, da bi se jezgro rastavilo na slobodne nukleone, potrebno je uložiti energiju $\Delta M(Z,N) c^2$ na savladavanje privlačnih nuklearnih sila. **Energija veze po nukleonu $B(Z,N)$** dobija se deljenjem ukupne energije veze jezgra sa brojem nukleona:

$$\frac{W(Z, N)}{Z + N} = B(Z, N)$$

5. Stabilnost jezgra.

Ako je u početnom jezgru (jezgro-roditelj) ukupna energija veća od energije u krajnjem jezgru (jezgro-potomak), odnosno ukoliko je ukupna energija veze u početnom jezgru manja nego u krajnjem, tada dolazi do spontanog **raspada jezgra**, takvo jezgro je nestabilno.



Slika 1.

Prema zakonu o održanju energije, energiju raspada odnose čestice koje se emituju u raspadu; energija raspada jednaka je energiji emitovanog zračenja.

Nestabilno jezgro se može okarakterisati:

- vremenom poluraspada ($T_{1/2}$), koje predstavlja vreme u toku kojeg polovina svih jezgara prisutnih u početnom trenutku pretrpi raspad
- vrstama zračenja emitovanih pri raspadu
- energijama emitovanih zračenja
- relativnim intenzitetima emitovanih zračenja

Vrste radioaktivnih raspada

Pojava nestabilnosti jezgara naziva se **radioaktivnost**. Transformacije koje trpe radioaktivni izotopi zovu se **radioaktivni raspad**.

Izotopi su jezgra nekog elementa koja imaju isti redni broj Z , a različit broj neutrona, odnosno N . U pogledu hemijskog ponašanja oni predstavljaju iste atome. Poznato je 270 stabilnih izotopa. Izotop se označava oznakom:



a dovoljno ga je označiti i oznakom:



Postoje sledeće vrste radioaktivnih raspada:

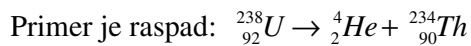
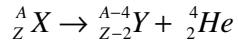
1. **Alfa raspad**
2. **Beta raspad: beta-minus, beta-plus i elektronski zahvat**
3. **Spontana fisija**
4. **Gama raspad**

Alfa raspad, beta raspad i spontana fisija praćeni su emisijom odgovarajućih čestica, tzv. **radioaktivnog zračenja**. Pri ovim raspadima dolazi do stvaranja izotopa drugog elementa,

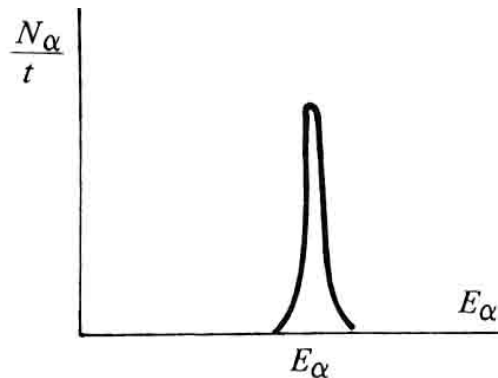
tzv. **transmutacije elemenata**. U svakom radioaktivnom raspadu menja se broj protona u jezgru, a broj elektrona u atomu se ovome odmah prilagođava. Dakle, svaki raspad daje atom izotopa drugog elementa. Gama raspad je praćen emisijom fotona i ne predstavlja pravi raspad, jer u njemu jezgro ne trpi nikakvu promenu osim energetske.

Alfa raspad

Alfa čestica je jezgro atoma helijuma, ${}^4\text{He}$, koje sadrži 2 protona i 2 neutrona. Pri alfa raspadu emituje se α čestica, pri čemu se maseni broj jezgra smanjuje za 4, a redni broj se smanjuje za 2. Drugim rečima, element se pomera za dva mesta ulevo u Periodnom sistemu:



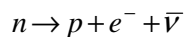
Najveći deo energije alfa raspada odnosi sama α čestica, pa je energija zračenja praktično jednaka energiji raspada. Energija α zračenja je 4–10 MeV, a brzina $v \sim 0,05c$, gde je c brzina svetlosti. Ovo zračenje ima oko 100 puta manju prodornost od β zraka. Ono se kroz gasove kreće pravolinijski. Energija α zračenja je precizno definisana, spektar ovog zračenja je linijski (Slika 2.)



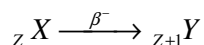
Slika 2 . Spektar α zračenja.

Beta-minus raspad

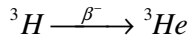
Beta-minus (β^-) čestica je elektron, odnosno elektroni su beta-minus zraci. Pri ovom raspadu, neutron se transformiše u proton, koji ostaje u jezgru, a jezgro napuštaju elektron i antineutrino:



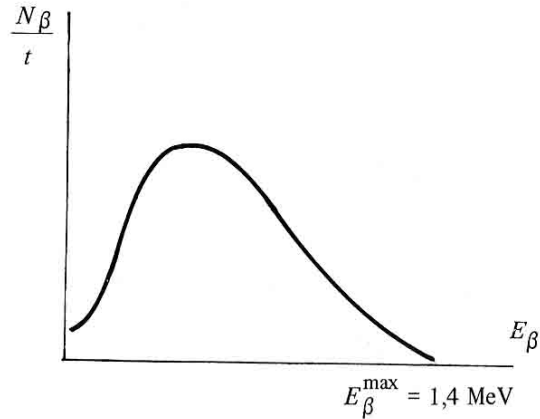
Pri ovom raspadu redni broj izotopa raste za jedan, odnosno:



Primer beta-minus raspada je raspad tricijuma:



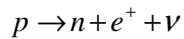
Spektar β^- zračenja je kontinualan jer energiju raspada dele elektron i antineutrino, ali ne uvek na isti način (Slika 3.). Maksimalna energija u spektru ovog zračenja je ~ 5 MeV, a brzine β^- čestica su $(0,3-0,99)c$.



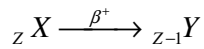
Slika 3. Spektar β^- zračenja iz raspada ${}^{24}\text{Na}$.

Beta-plus raspad (pozitronski)

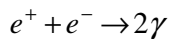
U jezgrima podložnim ovoj vrsti raspada jedan proton raspada se na neutron, koji ostaje vezan u jezgru, pozitron (β^+ čestica, e^+) koji napušta jezgro i čini pozitronsko zračenje i neutrino koji se ne zapaža:



Pri beta-plus raspadu redni broj izotopa smanjuje se za jedan:



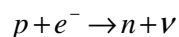
Prolazeći kroz materiju pozitroni se susreću sa slobodnim elektronima i nestaju u procesu **anihilacije** u kojoj pozitron i elektron daju dva gama zraka:



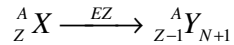
Energija svakog gama fotona je 511 keV.

Elektronski zahvat (EZ)

U elektronskom zahvatu, jedan od atomskih elektrona, obično iz K ljuske, biva zahvaćen od strane jednog protona iz jezgra. Proton se pri tome transformiše u neutron, a iz jezgra se emituje samo neutrino:

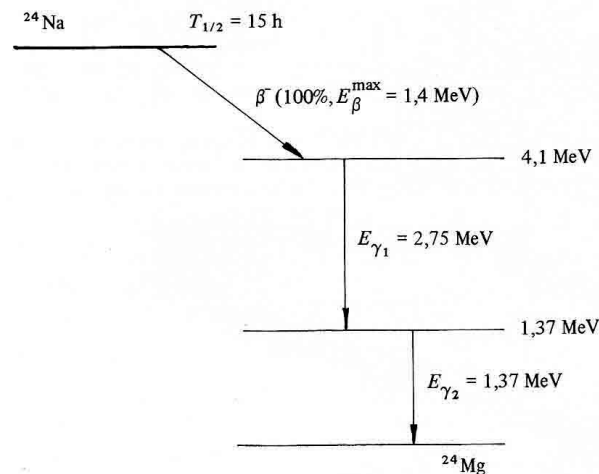


Upraznjeno mesto elektrona popunjava neki od elektrona iz viših nivoa, pri čemu nastaje prateće X_K zračenje. Elektronski zahvat je konkurentski proces β^+ raspadu, u oba slučaja redni broj se smanjuje za jedan. Pri elektronskom zahvatu izotop X transformiše se u izotop Y prema:

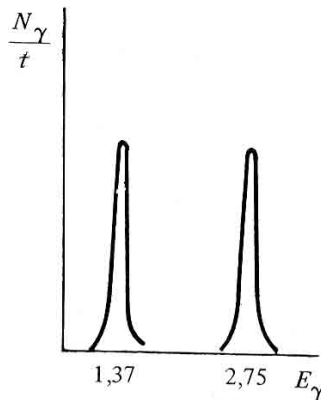


Gama raspad

Posle α ili β raspada, jezgro potomak može da se nalazi u nekom od svojih pobuđenih stanja. Iz pobuđenog stanja jezgro potomak se praktično trenutno deekscituje (vraća u osnovno stanje) emisijom gama-fotona odgovarajućih energija. Gama zračenje je oko 100 puta prodornije od β zračenja. Gama zruci ne skreću u električnom polju, a energije su im u intervalu (10^4 – 10^{12}) eV. Većina α i β raspada praćena je emisijom γ -zračenja. Na slici 4 prikazana je šema raspada izotopa ${}^{24}\text{Na}$, a zračenja koje emituje izvor ${}^{24}\text{Na}$ imaće spektre kao na slikama 3 i 5.



Slika 4. Shema raspada izotopa ${}^{24}\text{Na}$.



Slika 5. Spektar gama zračenja iz raspada ${}^{24}\text{Na}$.

Spontana fisija

Spontana fisija se javlja kod teških jezgara. To je proces cepanja teškog jezgra na dva lakša jezgra koja se zovu **fisioni fragmenti**. Cepanje se ne vrši na dva podjednaka fragmenta, već postoji određena verovatnoća da mase fragmenata stoje u određenom odnosu. Pri fisiji se oslobađa energija, posle fisije svaki nukleon je za oko 1 MeV čvršće vezan u fisionom fragmentu nego u početnom jezgru. Prilikom svake fisije oslobodi se oko 250 MeV. Ovu energiju nose fisioni fragmenti u vidu kinetičke energije, 2–3 oslobođena **neutronska** kao i **γ -zračenje**. Oslobođeni neutroni omogućavaju razvoj i održavanje lančanih reakcija u reaktorima.

Zakon radioaktivnog raspada

Zakon radioaktivnog raspada govori o tome koliki će broj atoma početnog radioizotopa ostati neraspadnut u izvoru po isteku vremena t od početka posmatranja. Ovaj zakon može se napisati u diferencijalnom obliku:

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N \quad (1)$$

gde je λ **konstanta raspada**, čija je jedinica s^{-1} , a N je broj radioaktivnih jezgara. Konstanta raspada govori o tome kolika je verovatnoća raspada jezgra u jedinici vremena.

Integracijom ove jednačine u granicama vremena od $t=0$ do t i broja radioaktivnih jezgara od N_0 do N_t , gde je N_0 **broj radioaktivnih jezgara prisutnih u početnom trenutku** ($t=0$), a N_t **je broj jezgara polaznog radioizotopa koji ostaje neraspadnut nakon isteka vremena t** :

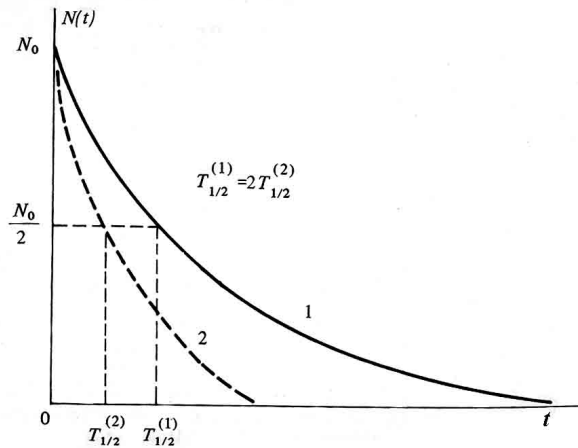
$$\int_{N_0}^{N_t} \frac{dN}{N} = -\lambda \int_0^t dt$$

$$\ln \frac{N_t}{N_0} = -\lambda t$$

dobija se sledeći oblik zakona radioaktivnog raspada:

$$N_t = N_0 e^{-\lambda t} \quad (2)$$

koji je grafički prikazan na Slici 6.



Slika 6. Grafički prikaz zakona radioaktivnog raspada.

Period vremena na čijem kraju je broj neraspadnutih jezgara (N_T) jednak polovini broja radioaktivnih jezgara prisutnih na početku, tj. $N_T = N_0/2$, naziva se **vreme (period) poluraspada** i obeležava se sa $T_{1/2}$, slika 6. Uvođenjem $N_T = N_0/2$ za $t = T_{1/2}$ u izraz (2) dobija se:

$$\frac{N_0}{2} = N_0 e^{-\lambda T_{1/2}}$$

$$\frac{1}{2} = e^{-\lambda T_{1/2}}$$

$$\ln 2 = \lambda T_{1/2}$$

$$T_{1/2} = \frac{0,693}{\lambda}$$

Sada se zakon radioaktivnog raspada može napisati u obliku:

$$N_t = N_0 e^{-\frac{t \ln 2}{T_{1/2}}} \quad (3)$$

Aktivnost radioaktivnog uzorka

Broj raspada u jedinici vremena naziva se **aktivnost (A)** datog radioaktivnog uzorka:

$$A = -\frac{dN}{dt}$$

Na osnovu jednačine (1) sledi:

$$A = \lambda N \quad (4)$$

gde je N broj prisutnih radioaktivnih jezgara. Kombinacijom izraza (4) i (2) dobijamo:

$$A(t) = \lambda N(t) = \lambda N_0 e^{-\lambda t} = A_0 e^{-\lambda t}, \text{ gde je } A_0 = \lambda N_0.$$

odnosno:

$$A(t) = A_0 e^{-\lambda t}$$

A_0 je početna aktivnost; to je broj raspada u prvoj sekundi od početka posmatranja, tj. od momenta kada je u radioaktivnom izvoru bilo N_0 radioaktivnih atoma. Jedinice za aktivnost su

1. **Bekerel (Bq)**: aktivnost od 1 Bq znači da se u jednoj sekundi dešava jedan raspad
2. **Kiri (Ci)**: aktivnost od 1 Ci ima onaj izvor u kome se u jednoj sekundi dešava $3,7 \cdot 10^{10}$ raspada.

$$1 \text{ Ci} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ Bq}$$

Zadatak

1,00 g uzorka ^{226}Ra prisutno je u početnom trenutku i emituje $3,7 \cdot 10^{10}$ alfa čestica u sekundi. Izračunati konstantu radioaktivnog raspada λ i period poluraspada $T_{1/2}$. Odrediti aktivnost posle 999 godina od početnog trenutka.

Rešenje

$$N_0 = \frac{m}{M} N_a = \frac{1,00 \text{ g} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ atoma / mol}}{226 \text{ g / mol}} = 2,66 \cdot 10^{21} \text{ atoma}$$

$$\lambda = \frac{A_0}{N_0} = \frac{3,7 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}}{2,66 \cdot 10^{21}} = 1,39 \cdot 10^{-11} \text{ s}$$

$$T_{1/2} = \frac{0,693}{\lambda} = 5,0 \cdot 10^{10} \text{ s} = 1600 \text{ godina}$$

$$A = A_0 e^{-\lambda t} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1} \cdot e^{-1,39 \cdot 10^{-11} \text{ s}^{-1} \cdot 3,15 \cdot 10^{10} \text{ s}}$$

$$A = 2,4 \cdot 10^{10} \text{ rasp / s}$$

Nuklearne reakcije

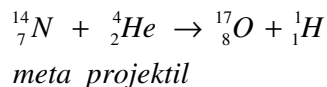
Nuklearna reakcija je proces u kome atomsko jezgro reaguje sa nekim drugim jezgrom, sa elementarnom česticom ili γ -fotonom. Dejstvo čestica na atomsko jezgro- metu zove se bombardovanje, a čestica kojom se vrši bombardovanje zove se projektil.

Mehanizam nuklearnih reakcija po Borovom modelu je sledeći:

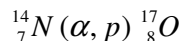
1. faza traje 10^{-20} s, upadna čestica gubi svoju energiju u sudarima sa nukleonima- formira se prelazno, složeno jezgro koje je u pobuđenom stanju.
2. faza traje 10^{-12} s, u međusobnim sudarima nukleona dešava se da jedan od njih primi dovoljnu kinetičku energiju tako da savladava energiju veze i izlazi iz jezgra. Pri tome se emisijom jedne ili više čestica, ili γ - kvanta pobuđeno složeno jezgro oslobađa viška energije. Ono prelazi na niži energetski nivo- formira se novo jezgro koje može biti stabilno ili radioaktivno.

Način pisanja nuklearnih reakcija sličan je prikazivanju hemijskih reakcija. Na levoj strani jednačine pišu se komponente koje stupaju u reakciju (jezgro mete i projektil), a na desnoj

strani proizvodi nuklearne reakcije (nastalo jezgro i čestica odnosno γ -zrak koji su pri reakciji izbačeni). Na primer, prva nuklearna reakcija, koju je otkrio Raderford 1919. godine, bila je bombardovanje jezgra ${}^{14}_7N$ alfa česticama, pri tome se stvara stabilno jezgro ${}^{17}_8O$ i izbacuje proton 1_1H :



Ova reakcija se piše u skraćenom obliku na sledeći način:



Važno je istaći da u nuklearnoj reakciji ostaje **nepromenjen ukupan broj protona i neutrona** (na levoj i na desnoj strani jednačine).

Kao **projektili** u nuklearnim reakcijama koriste se:

1. naelektrisani projektili:

α -čestice (jezgra helijuma, 4_2He)

protoni (jezgra vodonika, 1_1H ili **p**)

deuteroni (jezgra deuterijuma, 2_1H ili **d**)

2. neutroni

nuklearne reakcije sa neutronima su (n, γ), (n,p), (n, α), (n,f)

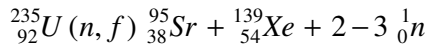
Pozitivno maelektrisani projektili moraju da savladaju potencijalnu barijeru koju stvaraju Kulonove odbojne elektrostatičke sile, da bi ušli u pozitivno naelektrisano jezgro mete. Zbog toga se vrši ubrzavanje pozitivnih projektila u **akceleratorima**, dejstvom električnog i magnetnog polja. Kod neutrona-naelektrisanih projektila, nema potencijalne barijere za ulazak u jezgro.

Nuklearna reakcija tipa **(n, γ)** nastaje zahvatom (apsorpcijom) termalnih neutrona u jezgru atoma mete i prati je emisija γ -kvanta. Pri tome ne dolazi do promene rednog broja atoma mete i proizvod reakcije, pošto ima iste hemijske osobine, ne može da bude odvojen od atoma mete.

Nuklearna reakcija tipa **(n,p)** nastaje zahvatom brzih neutrona ($E_n > 1$ MeV) od strane jezgra mete; praćena je emisijom protona i dovodi do smanjenja rednog broja za jedinicu. U ovom slučaju nastaje hemijski element različit od polaznog koji se može hemijski odvojiti.

Nuklearna reakcija tipa **(n, α)** nastaje zahvatom brzih neutrona i praćen je emisijom α čestice. Proizvod koji nastaje ima redni broj manji za dva u odnosu na redni broj mete.

Nuklearna reakcija **(n,f)** naziva se **fisija**. Nastaje zahvatom neutrona u jezgru izotopa ${}^{235}_{92}U$ (fisibilnog materijala koji se nalazi u prirodnom uranijumu, sa zastupljenošću 0,7 %). Ovu reakciju karakteriše cepanje teškog jezgra mete ${}^{235}_{92}U$ na **dva fragmenta-dva lakša radioaktivna jezgra. Zbir rednih brojeva fragmenata jednak je rednom broju mete.** Proces fisije ima statistički karakter-postoji oko 40 načina cepanja jezgara ${}^{235}_{92}U$ pri čemu postoji verovatnoća da nastane oko 300 različitih radioaktivnih produkata fisije. Najveći prinosi odnose se na jezgra sa masenim brojevima oko 95 i 140, odnosno najverovatnije je cepanje ${}^{235}_{92}U$ na sledeće fragmente:



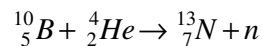
Reakciju fisije prati oslobađanje nuklearne energije od oko 200 MeV i prosečno 2-3 brza neutrona srednje energije od oko 2 MeV po nuklearnoj fisiji. Radom nuklearnog reaktora nastaje veliki broj fisionih radionuklida. Neki od njih sa većim praktičnim značajem su: ${}_{55}^{137}\text{Cs}$ (T=30 god), ${}_{53}^{131}\text{I}$ (T=8,1 d), ${}_{56}^{140}\text{Ba}$ (T=12,8 d), ${}_{38}^{90}\text{Sr}$ (T=25 god).

Prirodna radioaktivnost

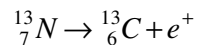
Na Zemlji postoji ukupno oko 330 izotopa (90 hemijskih elemenata). Od toga, stabilnih izotopa je 270, a ostali su nestabilni-prirodno radioaktivni. Zračenja koja nastaju raspadom ovih prirodno radioaktivnih izotopa čine prirodnu radioaktivnost u našoj okolini. Njihovi periodi poluraspada su veliki, tj. tempo raspada je spor. Elementi sa rednim brojem od 84-92 uopšte nemaju stabilnih izotopa i formiraju tri prirodna radioaktivna niza, koja počinju izotopima ${}^{235}\text{U}$, ${}^{238}\text{U}$ i ${}^{232}\text{Th}$.

Veštačka radioaktivnost

Veštački radioizotopi proizvode se različitim nuklearnim reakcijama. Prvi put je veštačka radioaktivnost dobivena 1933. god. kada su Frederic Joliot i Irena Curie- Joliot bombardovali α česticama (polonijuma) mete B, Al i Mg. Primetili su da se nastala emisija pozitrona nastavlja i po prestanku bombardovanja:



β^+ emisijom nastalog radioaktivnog proizvoda ${}_{7}^{13}\text{N}$ nastaje stabilan izotop ${}_{6}^{13}\text{C}$:



Detekcija radioaktivnog zračenja

Radioaktivno zračenje pri prolasku kroz materiju interaguje sa njom tako da atome materije jonizuje ili ekscituje. Na osnovu **jonizacije** ili **ekscitacije** atoma materije vrši se detekcija radioaktivnog zračenja. U celom procesu detekcije razlikuju se tri etape a) dospevanje zračenja na detektor, b) delovanje zapremine detektora c) indikacija o detektovanom zračenju.

- a) Zračenje koje pada na detektor može biti čestično (fisioni fragmenti, alfa čestice, protoni, beta čestice, neutroni ili fotoni-gama zračenje). Najčešće, detektor je selektivno osetljiv na jedno zračenje, pa dobija naziv: **detektor za alfa, beta ili gama-zračenje**.
- b) Efikasna (osetljiva) zapremina detektora se sastoji od materije koja se nalazi u specifičnom stanju: pod električnim ili magnetnim poljem, u specifičnom hemijskom stanju i slično. Nakon prolaska zračenja dolazi do energetske promene i stvaranja indikacije o zračenju. Efikasna zapremina može biti u gasnom, tečnom ili čvrstom agregatnom stanju, pa odatle sledi i druga klasifikacija detektora: **gasni, tečni ili čvrsti detektori**.
- c) Indikacija je krajnji rezultat mehanizma detekcije i sastoji se u nekoj fizičkoj promeni: pojavi naelektrisanja, svetlosti, toplote, boje; kristalizaciji, kondenzaciji ili nekoj promeni hemijske ili biološke strukture.

Od gasnih detektora sa električnom indikacijom najpoznatiji su: jonizacione komore (impulsne i integralne strujne), proporcionalni brojači, Gajger-Milerovi i halogeni brojači, elektrolučni (varnični) brojači i gasni scintilacioni brojači. Predstavnici tečnih brojača su: tečni scintilacioni brojači i Čerenkovljevi brojači, a čvrstih: scintilacioni α , β i γ detektori, scintilaciona stakla, kristalni detektori i poluprovodnički detektori.

Primene radioaktivnih izotopa

Najvažnije primene radioaktivnih izotopa su u nauci (istraživanjima), medicini (nuklearnoj medicini), i poljoprivredi.

Radioaktivni obeleživači u nauci

- a) Molekuli ili ćelije mogu se markirati tako što se radioaktivni izotop ugrađuje u molekul za vreme njegove sinteze ili već sintetisani molekul razmeni neki od svojih stabilnih atoma odgovarajućim radioaktivnim izotopom. Najčešće korišćeni radioaktivni izotopi kao obeleživači su: tricijum 3H , ^{14}C i ^{32}P , čiji su stabilni izotopi prisutni u ćelijskim delovima.
- b) Obeležavanjem supstancija i unošenjem obeležene supstancije u organizam može se pratiti raspodela radioaktivnosti u pojedinim organima ili tkivima i na taj način dobiti bitni podaci o raspodeli biološki aktivnih supstancija u organizmu. Na primer, kod izučavanja metabolizma proteina koriste se aminokiseline obeležene sa 3H ili ^{14}C . Ovi obeleživači koriste se i kod izučavanja drugih fundamentalnih biohemijskih procesa.
- c) Eritrociti mogu da se obeleže izotopom ^{51}Cr (u epruveti), a zatim se unose u krvotok i na osnovu brzine opadanja radioaktivnosti može se izračunati dužina života eritrocita.
- d) Izučavanje transporta hemijskih elemenata, npr. kalcijuma iz hrane u mleko, ili ugradnja fosfora iz hrane u koštano tkivo, transport joda...
- e) izučavanje sinteze DNA

Radioaktivni izotopi u medicini

U medicini radioaktivni izotopi se mogu koristiti za postavljanje dijagnoze. Na primer za ispitivanje poremećaja štitne žlezde, koja akumulira jod, koriste se radioaktivni izotopi ^{123}I i ^{131}I . Raspodela radioaktivnog joda u tkivu štitne žlezde ispituje se pomoću fotoskenera. Dalje, radioaktivni izotopi koriste se za lokalizaciju nekih tipova tumora mozga i drugih organa, kao i za ispitivanje funkcije organa. Radioimunološkom analizom određuju se koncentracije antigena i ispituju reakcije antigen-antitelo.

U poljoprivredi, primenom radioaktivnih izotopa proučava se brzina apsorpcije pojedinih komponenti iz tla u biljkama.