

UNIVERZITET U NOVOM SADU
Prirodno-matematički fakultet
Institut za fiziku

Природно-математички факултет
Радна заједница заједничких послова

Пријем: 9.5.1989.			
Орг. јед.	Бр. ј.	Бр. ј.	Курсност
03	10/33		

INTERAKCIJA SVETLOSTI SA METALOM
- SELEKTIVNA APSORPCIJA OBOJENIH METALA -

- DIPLOMSKI RAD -

Mentor:
Dr Slobodan Carić

Student:
Ivanka Voganjac

Novi Sad, april 1989.



P R E D G O V O R

Još od davnina metali imaju značajnu ulogu u ljudskom životu. U ranijim epohama ponajviše zbog svojih mehaničkih, a docnije i zbog električnih, toplotnih i drugih svojstava. Gotovo da nema danas oblasti u kojima nisu zastupljeni. Moderna tehnika i tehnologija zahteva i nove vrste materijala, pa i "nove" metale i legure koje treba da imaju niz različitih osobina. Na ove zahteve može se odgovoriti samo dobrim poznavanjem prirode metala. Jedan od mnogobrojnih načina, koje nudi savremena nauka, je i izučavanjem optičkih pojava budući da se otkrivanjem detalja mehanizma interakcije elektromagnetnih talasa sa metalom može dobiti potpunija slika o prirodi njihovih svojstava odnosno njihovoj unutrašnjoj građi.

U ovom radu smo dotakli samo osnovna pitanja interakcije svetlosti sa metalom, ograničivši se na uži optički deo spektra. Pored najopštijih karakteristika metala i legura, datih u uvodnom delu, pokušali smo u ograničenom dometu da damo neke odgovore na pitanja o prirodi visoke karakteristike metala, transparentije alkalnih metala u UV oblasti i posebno selektivne refleksije obojenih metala i njihovih legura. Eksperimentalni deo ovog rada predstavlja ilustraciju razmatranja datih u drugom delu, a pošto nismo bili u mogućnosti da ispitujemo alkalne metale, snimani su samo refleksioni spektri obojenih metala (Au, Cu, Ag) i legura (Cu+Zn i Cu+Sn).

Na ovom mestu želela bih ujedno i da se zahvalim profesoru dr Slobodanu Cariću i mr Svetlani Lukić, kao i drugima na korisnim sugestijama i pomoći koju su mi pružili prilikom izrade ovog rada.

Novi Sad, april 1989.

Voganjac Ivanka

S A D R Ž A J

	Str.
I UVOD	
1. OPŠTE OSOBINE METALA	2
2. STRUKTURA METALA	3
3. LEGURE	5
OPTIČKE OSOBINE METALA	7
II TEORIJSKI DEO	9
1. ZONSKA STRUKTURA METALA	9
2. INTERAKCIJA SVETLOSTI SA METALOM	15
2.1 Klasična - Maksvelova teorija optičkih svojstava metala	15
2.2 Drude-Lorenc-Cener-ova teorija optičkih svojstava metala	19
2.3 Kvantna teorija interakcije svetlosti sa metalom .	23
III EKSPERIMENTALNI DEO	27
1. OSNOVI TEORIJE DIFUZNE REFLEKSIJE	28
2. SNIMANJE REFLEKSIONIH SPEKTARA	31
a) APARATURA	31
b) UZORCI	33
c) REZULTATI	33
3. INTERPRETACIJA REZULTATA	43
4. ZAKLJUČAK	47
LITERATURA	48

I

U V O D

1. OPŠTE OSOBINE METALA

Metali imaju niz fizičkih svojstava koja ih odvajaju od ostalih materijala u čvrstom stanju. Dobri su provodnici elektriciteta i toplote, obasjani svetlošću neprovidni su i reflektuju svetlost svih talasnih dužina. U mehaničkom pogledu većina se odlikuje izuzetnom kovnošću i plastičnošću što ukazuje da oni ne pružaju velik otpor deformaciji ali kohezione sile pri tome ostaju tako jake da su metali otporni na kidanje. Metali, takođe, mogu emitovati valentne elektrone bilo pod uticajem svetlosti - fotoefekat, bilo pod uticajem toplote - termoelektronska emisija. Sve ove i mnoge druge osobine metala posledica su slobodnih, kolektiviziranih valentnih elektrona zajedničkih za sve metalne jone.

Od svih poznatih elemenata u PSE 67 su metali. Oni zauzimaju levi i srednji deo dok su na desnoj strani nemetali. Granica između njih nije oštra već je čine elementi tzv. metaloidi (sl. 1).

Sve elemente periodnog sistema, a time i metale možemo, prema načinu izgradnje elektronskog omotača, podeliti u dve klase: normalni (prosti) elementi i prelazni (složeni) elementi.

Elementi u kojima su svi slojevi, osim možda poslednjeg, redovno popunjeni od početka do kraja ili u kojima postoji potpuno "propušten" sloj nazivaju se normalnim elementima. Oni, pak, elementi kod kojih nastaje popunjavanje ranije "propuštenih" slojeva nazivaju se prelaznim /1/.

Na primer, posle ^{18}Ar sa konfiguracijom $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ trebalo bi, prema opštoj shemi, da počne popunjavanje 3d sloja sa deset mesta. Međutim, sledeća dva elementa ^{19}K i ^{20}Ca preskaču 3d sloj i popunjavaju 4s sloj. Od ^{21}Sc počinje popunjavanje propuštenog 3d sloja sve do ^{29}Cu kod

koga je omotač popunjen pravilno. Svi prelazni elementi su metali i možemo ih podeliti na tri grupe: metali koji izgrađuju d-sloj i to 3d (grupa Fe), 4d (grupa Pd) i 5d (grupa Pt); metali koji izgrađuju 4f sloj - lantanidi i 5f sloj - aktinidi.

Grupa	I a	II a	III a	IV a	V a	VI a	VII a	VIII	IB	II b	III b	IV b	V b	VI b	VII b	0		
1. perioda (2)	¹ H 1s															² He 1s		
2. perioda (8)	³ Li 2s	⁴ Be 2s																
3. perioda (8)	¹¹ Na 3s	¹² Mg 3s																
4. perioda (18)	¹⁹ K 4s	²⁰ Ca 4s	²¹ Sc 3d 4s	²² Ti 3d 4s	²³ V 3d 4s	²⁴ Cr 3d 4s	²⁵ Mn 3d 4s	²⁶ Fe 3d 4s	²⁷ Co 3d 4s	²⁸ Ni 3d 4s	²⁹ Cu 3d 4s	³⁰ Zn 3d 4s	³¹ Ga 3d 4s 4p	³² Ge 3d 4s 4p	³³ As 3d 4s 4p	³⁴ Se 3d 4s 4p	³⁵ Br 3d 4s 4p	³⁶ Kr 3d 4s 4p
5. perioda (18)	³⁷ Rb 5s	³⁸ Sr 5s	³⁹ Y 4d 5s	⁴⁰ Zr 4d 5s	⁴¹ Nb 4d 5s	⁴² Mo 4d 5s	⁴³ Tc 4d 5s	⁴⁴ Ru 4d 5s	⁴⁵ Rh 4d 5s	⁴⁶ Pd 4d 5s	⁴⁷ Ag 4d 5s	⁴⁸ Cd 4d 5s	⁴⁹ In 4d 5s 5p	⁵⁰ Sn 4d 5s 5p	⁵¹ Sb 4d 5s 5p	⁵² Te 4d 5s 5p	⁵³ I 4d 5s 5p	⁵⁴ Xe 4d 5s 5p
6. perioda (32)	⁵⁵ Cs 6s	⁵⁶ Ba 6s	⁵⁷ La* 5d 6s	⁷² Hf 4f 5d 6s	⁷³ Ta 4f 5d 6s	⁷⁴ W 4f 5d 6s	⁷⁵ Re 4f 5d 6s	⁷⁶ Os 4f 5d 6s	⁷⁷ Ir 4f 5d 6s	⁷⁸ Pt 4f 5d 6s	⁷⁹ Au 4f 5d 6s	⁸⁰ Hg 4f 5d 6s	⁸¹ Tl 4f 5d 6s 6p	⁸² Pb 4f 5d 6s 6p	⁸³ Bi 4f 5d 6s 6p	⁸⁴ Po 4f 5d 6s 6p	⁸⁵ At 4f 5d 6s 6p	⁸⁶ Rn 4f 5d 6s 6p
7. perioda	⁸⁷ Fr 7s	⁸⁸ Ra 7s	⁸⁹ Ac** 6d 7s	104 Ku —														

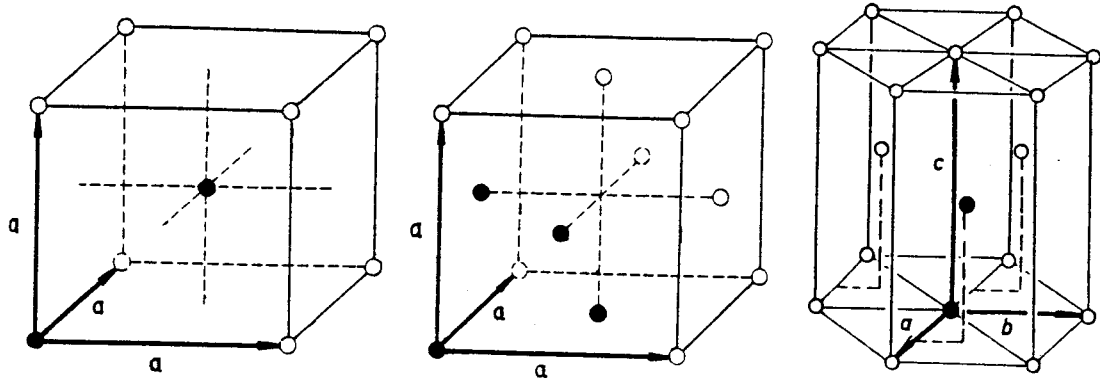
*Lantanidi	⁵⁸ Ce 4f 6s	⁵⁹ Pr 4f 6s	⁶⁰ Nd 4f 6s	⁶¹ Pm 4f 6s	⁶² Sm 4f 6s	⁶³ Eu 4f 6s	⁶⁴ Gd 4f 5d 6s	⁶⁵ Tb 4f 6s	⁶⁶ Dy 4f 6s	⁶⁷ Ho 4f 6s	⁶⁸ Er 4f 6s	⁶⁹ Tm 4f 6s	⁷⁰ Pb 4f 6s	⁷¹ Lu 4f 5d 6s
**Aktinidi	⁹⁰ Th 6d 7s	⁹¹ Pa 5f 6d 7s	⁹² U 5f 6d 7s	⁹³ Np 5f 7s	⁹⁴ Pu 5f 7s	⁹⁵ Am 5f 7s	⁹⁶ Cm 5f 6d 7s	⁹⁷ Bk 5f 6d 7s	⁹⁸ Cf 5f 7s	⁹⁹ Es 5f 7s	¹⁰⁰ Fm 5f 7s	¹⁰¹ Md 5f 7s	¹⁰² No 5f 7s	¹⁰³ Lr 5f 6d 7s

Slika 1: Periodni sistem elemenata

2. STRUKTURA METALA

Za metale je karakteristično kristalno stanje. Osnovna sila koja, prema Drude-ovom modelu (P. Drude 1900 g.) drži atome metala u kristalnoj rešetki je uzajamno delovanje metalnih jona i zajedničkog elektronskog gasa. Pri kondenzovanju u čvrsto stanje atomi metala disociraju na pozitivne jone i valentne elektrone koji postaju zajednički za sve metalne jone i čine tzv. elektronski gas. Metalna veza zato nije usmerena i dozvoljava međusobni razmeštaj atoma na takav način da je os-

tvareno najbolje popunjavanje prostora. Svi metali izuzev njih devet (Mn, Sn, Ga, In, Hg, Pa, U, Np, Pu) kristališu u heksagonalnoj kompaktno pakovanoj (hcp), kubnoj površinski centriranoj (fcc) i kubnoj zapreminski centriranoj (bcc) strukturi (sl. 2).



a) bcc

$$\text{KB} = 8 \quad ; \quad (0,0,0), \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$$

68%

b) fcc

$$\text{KB} = 12 \quad (0,0,0), \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$$

$$\left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right), \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$$

74%

c) hcp

$$\text{KB} = 12 \quad (0,0,0), \left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}\right)$$

74%

Slika 2: a) ^{ZAPR.} ~~bcc~~ centrirana kubna struktura (koordinacioni broj, koordinate atoma, gustina pakovanja; b) površinski centrirana kubna struktura; c) heksagonalno kompaktno pakovana struktura.

Prema kvantnomehničkom pristupu modeliranju stanja elektrona u kondenzovanim materijalima, karakteristika svih kristalnih supstanci je postojanje dozvoljenih i zabranjenih zona, odnosno intervala energija koje elektroni u kristalu mogu imati. Kao što će se videti kasnije, ovo je

posledica periodičnosti kristalne strukture. Popunjenost energetskih nivoa u zonama i širine zabranjenih zona odgovorni su za električne i mnoge druge fizičke osobine čvrstih tela. Ako je broj elektrona u kristalu takav da su zone ili potpuno popunjene ili potpuno prazne tada se elektroni ne mogu kretati u električnom polju i kristal se ponaša kao izolator. Ako su dozvoljene zone delimično popunjene elektroni se mogu ubrzavati i prelaziti pod dejstvom električnog polja na slobodne nivoe (energije) unutar zone. Ovakvi kristali su provodnici što je upravo slučaj sa metalima.

Za metale je karakteristično i to da dolazi do preklapanja energetskih zona nastalih od pojedinačnih atomskih nivoa izolovanih atoma. Preklapanje, tj. hibridizacija s i p zona javlja se kod svih metala dok kod prelaznih metala postoje i d zone koje se preklapaju sa hibridizovanim sp zonama. Kao što će se videti ove d zone mogu uticati na optičke osobine pojedinih metala (Au, Cu).

3. LEGURE

Osobine slične osobinama čistih metala imaju i legure. Legure su materijali koji se sastoje iz dva ili više metala ili metala i nemetala. Za njih je bitno da imaju metalni karakter, tj. fizička svojstva slična metalima. Opšta podela legura je na dve glavne grupe: čvrsti rastvori i intermetalna jedinjenja /2/.

Mnogi metali se u tečnom stanju uzajamno rastvaraju bilo da se potpuno mešaju, bilo da svaki metal rastvara izvesnu ograničenu količinu drugog metala. Da bi nastao čvrst rastvor metali ne smeju biti suviše različiti po hemijskim osobinama, a takođe i po veličini atoma. Čvrsti rastvori zovu se još i supstitucionim rastvorima jer su atomi jednog metala zamenjeni

ili supstituisani atomima nekog drugog metala. Ako su atomi rastvorenog metala raspoređeni bez ikakvog reda takav rastvor se naziva neuređenim. U legurama kao uređenim čvrstim rastvorima atomi rastvorenog metala zamenjuju atome osnovnog metala (rastvarača) u položajima koji se pravilno periodički ponavljaju. Zbog toga pri određenom odnosu atoma jedne i druge komponente nastaje nova struktura definisana posebnom elementarnom ćelijom.

Intermetalna jedinjenja (metalidi, intermedijatne faze) su jedinjenja između dva metala. Sile vezivanja između metalnih jona u nekom intermetalnom jedinjenju nisu čisto metalne prirode. Već prema vrsti elemenata koji grade metalno jedinjenje, može se karakter privlačnih sila pomerati od metalne ka jonskoj ili kovalentnoj vezi. Postoji i mogućnost da se u rešetki intermetalnog jedinjenja pojave različite sile vezivanja. Iz toga sledi da se osobine intermetalnog jedinjenja nalaze između osobina metala i osobina nemetala, pri čemu prelazi nisu oštri već sasvim postepeni /3/.

Hjum-Roteri-jeve faze (W.Hume - Rothery 1926. g.) koje se delom ubrajaju i u intermetalna jedinjenja /2/, su legure čija struktura varira u zavisnosti od sastava odnosno broja valentnih elektrona po atomu. To su uglavnom legure bakra, srebra i zlata sa metalima II, III i IV B grupe periodnog sistema ali mogu sadržavati i druge metale. Najvažnije faze su one koje se javljaju u sistemu Cu+Zn i obzirom na to da su korišćene u ovom radu, malo ćemo se zadržati na njima.

Sve do 35 at% Zn u bakru mesing, kako se još zove legura bakra i cinka, postoji u obliku tzv. α -faze sa površinski centriranom kubnom rešetkom bakra u kojoj su atomi Cu statistički zamenjeni atomima Zn. Daljim povećanjem koncentracije Zn menja se struktura prelazeći u β -fazu, zapreminski centriranu kubnu rešetku sa atomima Zn u centru, a zatim i u ostale faze, kao što je dato u tabeli 1. Strukturna promena legure u sistemu Cu+Zn nastaje onda kada koncentracija valentnih elektrona po atomu dostigne neku graničnu vrednost.

U čistom bakru postoji jedan (4s) valentan elektron po atomu. Dodavanjem cinka povećava se broj valentnih elektrona po atomu jer svaki atom Zn u-nosi po dva (4s) valentna elektrona. Pre nego što je postignut odnos 1:1 kubna površinski centrirana rešetka α -faze ne prima više atome cinka jer ne može postojati sa koncentracijom 1,5 e po atomu te nastaje nova β -faza. Nova struktura i nova faza nastaju pri nekoj drugoj koncentraciji elektrona po atomu:

at % Zn	0 - 35	45 - 50	60 - 65	78 - 85	98 - 100
FAZA	α (Cu,Zn)	β (Cu,Zn)	γ (Cu ₅ Zn ₈)	ϵ (Cu,Zn ₃)	η (Zn,Cu)
STRUKTURA	fcc	bcc	složena kubna	heksagon. neuređen.	
BROJ ELEKT. PO ATOMU	$1 < e/a < 1,5$	1,5	1,68	1,75	$1,75 < e/a < 2$

Tabela 1, /4/: Legure bakra i cinka (mesing)

4. OPTIČKE OSOBINE METALA

Optičke osobine metala kao što su refleksiona moć, apsorpcija, indeks prelamanja i druge posledica su interakcije elektromagnetnog zračenja optičkog dela spektra sa elektronima u metalu. Optički deo spektra zauzima dijapazon od uslovne granice IR ($\lambda = 2 \text{ mm}$ $\nu = 1,5 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$), preko vidljivog dela do uslovne granice UV ($\lambda = 10^{-8} \text{ m}$ $\nu = 3 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$). Različita metalna svojstva pa i optička vezana su za prisustvo velikog broja slobodnih, provodnih elektrona ($10^{24} - 10^{25} \text{ m}^{-3}$). Prisustvo slobodnih naelektrisanja onemogućava održanje električnog polja u unutrašnjosti metala. Proizvoljne potencijalne razlike bilo da su nastale postavljanjem izvesnog napona ili stvorene prodiranjem elektromagnetnog talasa, izjednačavaju se odmah pomeranjem ovih elektrona. Svetlost koja padne na metal biva apsorbovana i odmah potom reemitovana. Refleksiona moć metala je zato vrlo visoka. Načelno govoreći optičke osobine (refleksiona moć, propustljivost, indeks prelamanja ...) ne bi trebalo da zavise od talasne dužine odnosno frekvencije. Međutim, elektronska struktura različitih

metala može biti veoma različita te i ove osobine postaju zavisne kako od elektronske strukture tako i od talasne dužine svetlosti.

Počevši od svetlosti velikih talasnih dužina (IR) pa prema kraćim (UV) optičke osobine se menjaju od visoke refleksije, preko selektivne refleksije, transparentije do fotoefekta. Dugotalasno zračenje deluje na metal tako da se u njegovom sporopromenljivom električnom polju slobodni elektroni ubrzavaju i s obzirom na to da su naelektrisane čestice emituju tzv. sekundarno zračenje. Većina metala i u vidljivom delu spektra snažno reflektuje svetlost svih talasnih dužina. Izuzetke predstavljaju obojeni metali (Au, Cu, Ag) kao i njihove legure, kod kojih dolazi do selektivne apsorpcije odnosno refleksije. Plemeniti metali imaju popunjene d-zone niže od Fermijevog nivoa za energiju koja odgovara energiji fotona zelene i plave svetlosti. Apsorpcijom svetlosti ovih talasnih dužina elektroni bivaju prebačeni iznad Fermijevog nivoa i reflektovana svetlost biće crvene odnosno žute boje. Dalje prema UV oblasti frekvencija oscilovanja polja je toliko velika da elektroni ne uspevaju da ga prate. Zračenje prolazi praktično nesmetano kroz metal i on postaje transparentan. Transparentiju metala u bliskoj UV oblasti otkrio je Vud (Wood 1933. g.) kod alkalnih metala. Na kraju, moguća je takva interakcija pri kojoj dolazi do emisije elektrona iz metala, tj. do fotoefekta. Da bi nastao fotoefekat energija fotona mora biti najmanje jednaka izlaznom radu φ karakterističnom za svaki metal. Ako je energija veća od izlaznog rada, elektron napušta metal sa nekom kinetičkom energijom datom poznatom Ajnštajnovom (A. Einstein 1905. g.) jednačinom za fotoefekat $mv^2/2 = h\nu - \varphi$.

Legure su po optičkim osobinama slične čistim metalima. S obzirom da su dobri provodnici imaju takođe visoku refleksionu moć. Ipak, selektivna apsorpcija legure u odnosu na legirani metal biće unekoliko izmenjena. Legiranjem, kao što smo rekli, povećava se broj valentnih elektrona te dolazi do podizanja Fermijevog nivoa u odnosu na čist metal. Selektivna apsorpcija će nastati sada pri višim frekvencijama, tj. energijama upadnih fotona. Mesing je zato žute boje za razliku od crvenog bakra.

II

TEORIJSKI DEO

1. ZONSKA STRUKTURA METALA

Na mnoga pitanja, koja nameću eksperimentalne činjenice, može se odgovoriti polazeći od zonske teorije elektronskih stanja u čvrstim telima. Stanja elektrona u kristalima, odnosno njihove energije, čine manje ili više široke energetske trake ili zone, međusobno odvojene intervalima tzv. zabranjenih energija. Osnovna ideja nastajanja ovih energetskih zona sastojala bi se u sledećem.

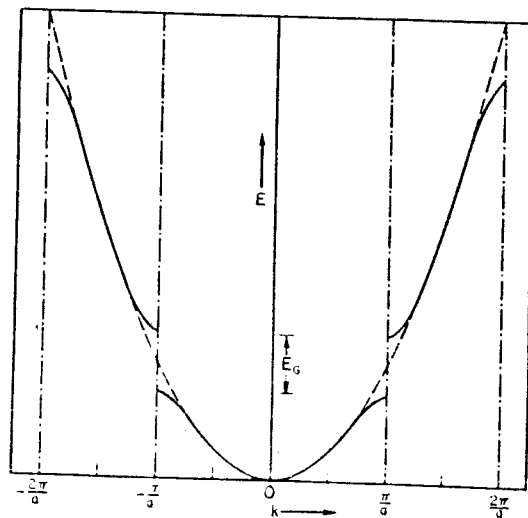
U izolovanim atomima elektroni se nalaze u stacionarnim stanjima opisanim talasnim funkcijama, lokalizovanim u malom delu prostora oko jezgra. Ovakvim stanjima elektrona odgovaraju strogo definisane energije. Međusobnim približavanjem atoma, pri kondenzovanju u čvrsto telo, stanja elektrona moraju se menjati usled dejstva okolnih atoma. Ova promena ogleda se u prekrivanju talasnih funkcija. Stepem prekrivanja talasnih funkcija zavisice od dejstva okolnih atoma (tj. jona i elektrona) pa prema tome logično sledi da će se talasne funkcije spoljašnjih elektrona preklapati u znatno većoj meri nego talasne funkcije unutrašnjih elektrona, budući da su mnogo više izložene dejstvu okolnih atoma (jona). Prekrivanje talasnih funkcija, odnosno njihova izmena perturbujućim dejstvom okruženja, ima za posledicu i izmenu u energetskoj strukturi elektrona u kristalima. Energetski nivoi, strogo definisani u atomu, u kristalu se šire u zonu sastavljenu od veoma bliskih energetskih nivoa. Na taj način možemo govoriti o s-zonama, nastalim preklapanjem talasnih funkcija s elektrona, p zonama itd. Broj energetskih nivoa u zoni određen je brojem atoma kondenzovanih u čvrsto telo pošto svaki atom "unositi" po jedan energetski nivo.

Prekrivanje talasnih funkcija omogućuje premeštanje elektrona sa atoma na atom odnosno njihovu delokalizaciju a to znači da talasne funkcije, kojima opisujemo ponašanje elektrona u kristalu, moraju imati drugačiji oblik od talasnih funkcija elektrona u atomu. Periodičnost kristalne rešetke, odnosno pravilna periodična raspodela atoma (motiva) ukazuje da potencijal takođe mora biti periodičan. Kako je on odgovoran za ponaša-

nje elektrona u kristalu talasne funkcije i verovatnoće nalaženja elektrona takode moraju biti periodične funkcije sa periodom kristalne rešetke. Navedene pretpostavke predstavljaju polaznu osnovu za matematičko modeliranje elektronskih stanja u kristalima, koja i u ovom slučaju nalazimo rešavanjem Šredingerove jednačine. Rezultat koji se dobija za talasne funkcije je sledeći:

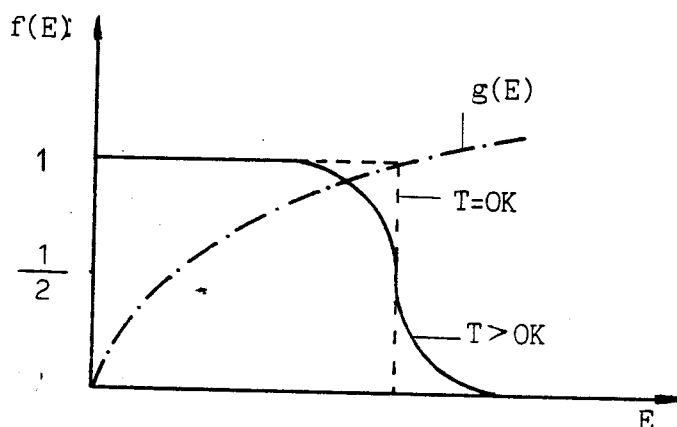
$$\psi_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_k(\vec{r})$$

Funkcije ovog oblika, poznate kao Blohove funkcije (Bloch 1928. g.), u stvari nam kažu da se elektroni u kristalu ponašaju kao progresivni talasi, kako se obično kaže, modulisani u "ritam" rešetke periodičnom funkcijom $u_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r} + \vec{d})$. Drugačiji oblik funkcija, kao rezultat Šredingerove jednačine, ne zadovoljava polazne pretpostavke odnosno fizičke uslove. Kako za svaku talasnu funkciju, kao svojstvenu funkciju, dobijamo svojstvenu vrednost odnosno energiju $E(k)$ vidimo da, na osnovu rešenog, postoje dozvoljene odnosno zabranjene energije. Priroda nastajanja energetske procepa, tj. zabranjenih zona leži u Bragovskoj refleksiji (npr. /6/). Za talasne vektore koji ispunjavaju Bragov uslov $|\vec{k} + \vec{g}|^2 = k^2$, gde je $\vec{g} = n \cdot 2\pi/\vec{d}$ vektor recipročne rešetke, što u jednodimenzionom slučaju postaje $k = \pm 1/2 \cdot g$ ($g = \pm 2n\pi/a$), nastaje skok u energijskom spektru. Ovoj graničnoj vrednosti talasnog vektora odgovaraju dva stanja opisana stojećim talasima sa različitim vrednostima energije. Energetski nivoi sve do graničnog pri $k = \pm \pi/a$ predstavljaju prvu zonu Brilluena, za $k = \pm 2\pi/a$ drugu itd. (sl. 3).



Slika 3. Energija elektrona u jednodimenzionom slučaju. Isprekidana linija se odnosi na slobodne elektrone.

U rešenjima Šredingerove jednačine za kristal ne postoje prosti kvantni brojevi kao u slučaju slobodnih atoma (izuzev spinskog). S obzirom da u energetskej zoni postoji veliki broj skoro neprekidno raspoređenih energetskih nivoa bio bi potreban ogroman broj kvantnih brojeva da bi njima okarakterisali svaki pojedini nivo. Zato se način popunjavanja energetskih nivoa u kristalu, u saglasnosti sa Paulijevim principom, daje krivom gustine stanja. Gustina stanja predstavlja broj energetskih nivoa po jedinici energetskog intervala $g(E)$ i srazmerna je $E^{1/2}$ za slobodne elektrone dok za zonske pada prema granici zone. Verovatnoća popunjavanja ovih energetskih nivoa data je Fermijevom f-jom $f(E) = (e^{E-E_f/kT} + 1)^{-1}$ koja daje verovatnoću nalaženja elektrona na energetskom nivou sa energijom E i može biti prikazana kao na slici 4.



Slika 4: Fermijeva funkcija raspodele $f(E)$ i gustina stanja $g(E)$.

Energija E_f ili Fermijeva energija predstavlja poslednji popunjeni nivo na apsolutnoj nuli budući da su svi nivoi do tog popunjeni. Očigledno da gustinu popunjenih stanja možemo dobiti kao $N(E) = f(E) \cdot g(E)$.

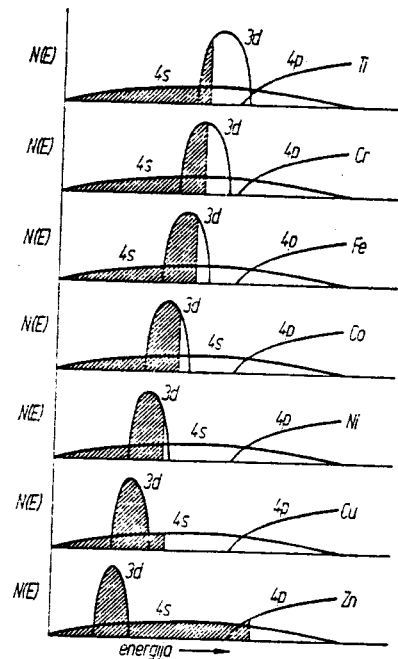
Nastajanje dozvoljenih i zabranjenih zona karakteristično je za sve kristalne supstance. Međutim, popunjenost energetskih zona može biti kriterijum na osnovu koga razlikujemo pojedine kristalne supstance. Za metale je upravo karakteristično to da energetska zona nastala od valentnih ele-

ktrona, nije sasvim popunjena. O ovome svedoči velika električna provodljivost tj. pokretljivost elektrona, moguća upravo zato što postoje nezaузete energije unutar zone, koje elektroni mogu zauzimati ubrzavajući se u električnom polju. Zonska struktura različitih metala ima niz razlika koje, što ćemo videti, mogu bitno uticati na optičke osobine koje nas ovde zanimaju.

Alkalni metali su jednovalentni metali sa valentnim ns elektronima. Ovaj ns nivo se u kristalu širi u ns zonu koja, u principu, treba da bude popunjena do polovine. Međutim, već kod Na postoji preklapanje 3s i 3p zone, nastale širenjem narednog višeg nivoa, tako da elektroni popunjavaju samo mali deo široke hibridizovane sp zone. Ovakvo preklapanje odnosno hibridizovanje zona karakteristično je za metale. * Za zemno-alkalne metale, koji su dvovalentni sa popunjenim poslednjim ns nivoima, moglo bi se očekivati da nisu provodnici jer je zauzeto svih $2N$ stanja, u s zoni, stvorenoj od N atoma. Međutim, upravo zbog hibridizacije s i p zone, ova sp zona samo je delimično popunjena te su i ovi metali provodnici.

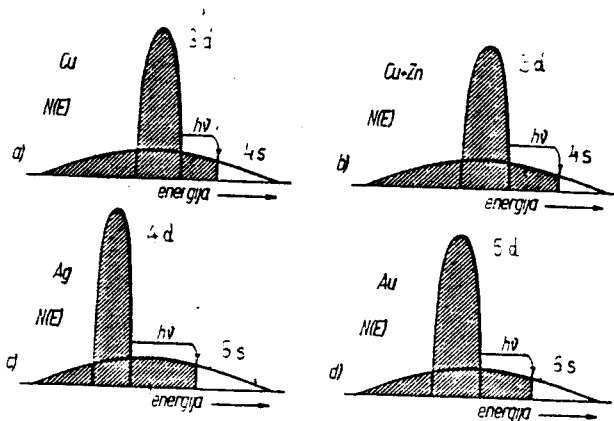
Kod prelaznih metala posebnu ulogu imaju $(n - 1)d$ zone koje se preklapaju sa ns i np zonama. Međutim, dok s atomski nivoi daju široku energetsку zonu relativno male gustine stanja, zona koju daju d atomski nivoi ima veliku gustinu stanja jer je mnogo uža a nastala je od pet nivoa (podnivoa) po atomu. Osim toga, usled tendencije $(n - 1)d$ nivoa da budu sve stabilniji kako se ide od početka serije prelaznih elemenata prema kraju, to se d-zona povlači prema donjem rubu s zone, istovremeno postajući sve uža (sl. 5). Zbog hibridizacije sp i d zona, elektroni koji ih popunjavaju idu do određenog nivoa koji je zajednički i za sp i za d zonu, odnosno Fermijev nivo se kod prelaznih metala nalazi u d zoni.

* Strogo govoreći, na osnovu teorijskih razmatranja zonske strukture, preklapanje zona nije obavezno u svim pravcima kristalne rešetke.



Slika 5. Gustina stanja i njihova popunjenost za seriju prelaznih elemenata

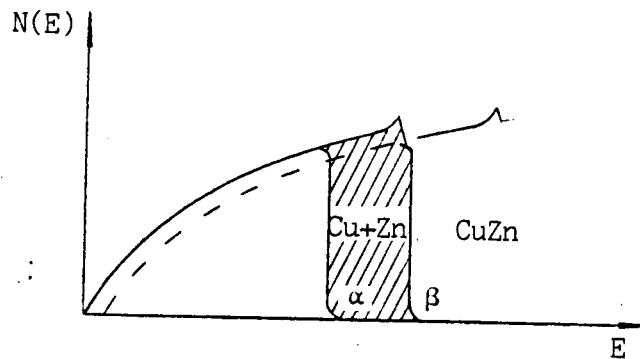
Plemeniti metali: $^{29}\text{Cu}(\dots 4s^1 3d^{10})$, $^{47}\text{Ag}(\dots 5s^1 4d^{10})$ i $^{79}\text{Au}(\dots 6s^1 5d^{10})$ imaju popunjene d zone koje se nalaze niže od Fermijeveg nivoa u sp zoni što ima bitnog uticaja na njihove optične osobine. Naime, apsorpcijom fotona odgovarajućih energija mogu se elektroni iz d-zone pobuditi na nivoe iznad Fermijeveg.* Ovo je uzrok pojave obojenosti plemenitih metala o čemu će biti reči kasnije. Gustina energetskih nivoa ovih metala i njihovu popunjenost možemo prikazati kao na slici 6.



Slika 6. Gustina stanja i njihova popunjenost za a) bakar, b) mesing, (Cu+Zn), c) srebro i d) zlato.

* Preklapanje pojedinih zona, mada stvara jedinstvenu oblast unutar koje elektron može slobodno da se kreće pod dejstvom električnog polja, ne znači da su početne zone time izgubile sva svoja kvantna svojstva, kao recimo što su radijacioni prelazi između zona.

Legure plemenitih metala takođe imaju selektivne osobine. Najpoznatije su legure bakra sa cinkom i kalajem. Legiranjem bakra menja se i njegova elektronska struktura. Naime, kako je Zn dvovalentan metal sa konfiguracijom $3d^{10}4s^2$, svaki atom Zn koji zameni atom Cu u kristalnoj rešetki unosi po još jedan s elektron "viška". Ovi elektroni popunjavajući sp zonu pomeraju Fermijev nivo prema višim energijama. Sve do koncentracije 35at% Zn, mesing postoji u α -fazi, kristališe kao bakar i gustina nivoa je kao kod bakra (sl. 7). Kada Fermijev nivo dostigne određenu vrednost tada sistem Cu+Zn prelazi u β -fazu sa drugačijom kristalnom strukturom.



Slika 7: Pomeranje Fermijevog nivoa usled povećanja koncentracije Zn u leguri (Cu+Zn).

Struktura β -faze sada pruža veći broj energetskih nivoa i Fermijev nivo laganije se kreće prema višim energijama. Pomeranje Fermijevog nivoa prema višim energijama rezultira promenom u selektivnoj apsorpciji legure u odnosu na legirani metal. Naime, za pobuđivanje elektrona iz d zone na nivoe iznad Fermijevog, kod mesinga, potrebna je veća energija nego kod bakra što izaziva promenu boje reflektovane svetlosti. Slično važi i za bronzu tj. sistem Cu + Sn.

2. INTERAKCIJA SVETLOSTI SA METALOM

Poznato je da se metali odlikuju neprovidnošću i veoma visokom refleksijom ili metalnim bljeskom, zbog čega ih već na prvi pogled bez velike greške možemo prepoznati među drugim supstancama. Odgovor na to kakva je priroda interakcije svetlosti sa metalom, koja za posledicu ima ove osobine, pokušala je najpre dati klasična elektrodinamika na osnovu Maksvelovih jednačina i delimično u tome uspela. Međutim, postoje i druge optičke osobine koje su eksperimentalno konstatovane, kao što je transparentija alkalnih metala u bliskoj UV oblasti. Objašnjenje ove pojave ne može dati klasična Maksvelova teorija pa je problemu trebalo prići sa druge strane, što je uradio Cener (Zener 1933. g.) na osnovu Drude-Lorenc-ove (P. Drude 1900. g, H. Lorentz 1909. g. /1/, /15/) teorije slobodnih elektrona u metalu. Ova teorija pokazuje zavisnost optičkih osobina (refleksija, indeks prelamanja) od talasne dužine svetlosti i daje odgovor na pitanje zašto se javlja transparentija alkalnih metala. Ipak ni ova teorija nema opšti karakter, odnosno ne opisuje ponašanje svih metala u širokom spektru zračenja. Ona ne objašnjava pojavu boje kod obojenih metala i legura. Odgovor na ova pitanja mora se tražiti polazeći od kvantne prirode interakcije svetlosti sa metalom. Osnove ovih teorija dajemo u daljem tekstu.

2.1. Klasična - Maksvelova teorija optičkih svojstava metala

Prostiranje elektromagnetnog talasa kroz metal može se, slično kao u slučaju dielektrika, opisati pomoću Maksvelovih jednačina. S obzirom na to da su metali provodnici, u sistem jednačina, pored dielektrične konstante ϵ i magnetne permeabilnosti μ , koje karakterišu materijalne sredine, mora biti uključena i električna provodljivost σ . Maksvelove jednačine su tada

$$\text{rot } \vec{H} = \frac{\epsilon}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \frac{4 \pi \sigma_0}{c} \vec{E}$$

2.1.1.



$$\text{rot } \vec{E} = - \frac{\mu}{c} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \quad 2.1.2.$$

Rešavanjem ovih jednačina za električni vektor elektromagnetnog talasa u metalu dobija se izraz (za z pravac):

$$E = E_0 e^{i \omega (t - \frac{\hat{n}}{c} z)} = E_0 e^{i \omega (t - \frac{n}{c} z)} e^{-\frac{\omega}{c} k z} \quad 2.1.3.$$

U njemu, za razliku od dielektrika, figuriše kompleksni indeks prelamanja, odnosno kompleksna dielektrična konstanta:

$$\hat{n} = n - ik \quad 2.1.4.$$

$$\hat{\epsilon} = \epsilon - i \frac{4 \pi \sigma_0}{\omega} \quad 2.1.5.$$

a za komponente indeksa prelamanja dobijaju se izrazi:

$$n^2 = \frac{\mu}{2} \left[\sqrt{\epsilon^2 + \left(\frac{4 \pi \sigma_0}{\omega} \right)^2} + \epsilon \right] \quad 2.1.6.$$

$$k^2 = \frac{\mu}{2} \left[\sqrt{\epsilon^2 + \left(\frac{4 \pi \sigma_0}{\omega} \right)^2} - \epsilon \right] \quad 2.1.7.$$

Komponenta n se naziva glavni indeks prelamanja i predstavlja faktor koji brzinu svetlosti u metalu redukuje u poređenju sa vrednošću u vakuumu i u graničnom slučaju kada σ teži nuli prelazi u poznati izraz $n = \sqrt{\epsilon \mu}$.

S druge strane amplituda elektromagnetnog talasa se pri prostiranju duž z pravca sa talasnom dužinom $\lambda = \frac{\lambda_0}{n}$ (λ_0 je talasna dužina u vakuumu) smanjuje kao:

$$\frac{E(t, z + \lambda)}{E(t, z)} = e^{-\frac{\omega}{c} k \lambda} = e^{-\frac{2 \pi}{n} k} \quad 2.1.8.$$

te k preuzima ulogu indeksa gašenja (atenuacije). Srodnost k sa apsorpcionim koeficijentom κ proizilazi iz činjenice da se κ odnosi na slabljenje intenziteta zračenja $I(z)$ koji je proporcionalan kvadratu amplitude vektora

ra \bar{E} . Dakle

$$\frac{I(z)}{I(0)} = e^{-\kappa z} = e^{-\frac{2\omega}{c} \kappa z} \quad 2.1.9.$$

pa je apsorpcioni koeficijent

$$\kappa = \frac{4\pi k}{\lambda_0} \quad 2.1.10.$$

Recipročna vrednost koeficijenta apsorpcije naziva se dubinom prodiranja ili dubinom skin sloja i predstavlja onu dubinu prodiranja u kojoj se intenzitet zračenja smanji za faktor e:

$$\delta = \frac{\lambda_0}{4\pi k} \quad 2.1.11.$$

Neke vrednosti za dubinu skin sloja za bakar ($\sigma_0 = 6 \times 10^5 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, tj. $\sigma_0 = 5,14 \times 10^{17} \text{ s}^{-1}$ u esj na sobnoj temperaturi /9/) date su u tabeli

Tabela 1 /9/

λ	10^{-2} m	1 m	100 m	10^4 m
$2\pi\delta$	$2,4 \times 10^{-6} \text{ m}$	$2,4 \times 10^{-5} \text{ m}$	$2,4 \times 10^{-4} \text{ m}$	$2,4 \times 10^{-3} \text{ m}$

Dubina prodiranja svetlosti, kao što se vidi, mnogo je manja od upotrebene talasne dužine i metalne folije debljine reda talasne dužine, po pravilu, praktično su neprozračne. O optičkim osobinama metala obično se sudi na osnovu reflektovane svetlosti.

Optika metala se formalno podudara sa optikom prozračnih odnosno neprovodnih sredina ako u svim izrazima, koji opisuju optičke pojave, "običan" indeks prelamanja n zamenimo kompleksnim \hat{n} . Koeficijent refleksije, kao odnos intenziteta reflektovanog i upadnog zračenja, pri normalnom upadu svetlosti, dat je stoga izrazom:

$$R = \frac{|\hat{n} - 1|^2}{|\hat{n} + 1|^2} = \frac{(n - \mu)^2 + k^2}{(n + \mu)^2 + k^2} \quad 2.1.12.$$

Za metale je električna provodljivost σ_0 reda veličine $10^5 - 10^6 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ (ili u esj $10^{16} - 10^{17} \text{s}^{-1}$) dok ϵ ne odstupa mnogo od jedinice. Zbog toga je

$$\epsilon^2 \ll \left(\frac{4 \pi \sigma_0}{\omega} \right)^2 \quad 2.1.13.$$

pa je

$$n = k = \sqrt{\frac{\mu \sigma_0}{\omega}} \quad 2.1.14.$$

Za optičke frekvencije je $\mu \approx 1$ i koeficijent refleksije dobija jednostavniji oblik:

$$R = 1 - \sqrt{\frac{\nu}{\sigma_0}} \quad 2.1.15.$$

Ova tzv. Hagen-Rubens-ova relacija, zasnovana na klasičnoj elektrodinamici, predviđa visoku refleksiju elektromagnetnog zračenja za vrlo velik opseg frekvencija, od UV pa do IR i dalje. Eksperimentalni podaci, pak, potvrđuju ispravnost ovog izraza samo do frekvencija približno 10^{13}s^{-1} ($\lambda \sim 10^{-5} \text{m}$) dakle, za IR oblast. Naime, električna provodljivost u Maksvelovim jednačinama je električna provodljivost koja važi za konstantna polja. Prema tome, realno je očekivati da će saglasnost sa teorijom postojati samo za talase velikih talasnih dužina, tj. niskih frekvencija jer se tada električno polje svetlosnog talasa može smatrati relativno konstantnim. Za optičke osobine metala u vidljivom i UV delu spektra potrebna je teorija koja će uzimati u obzir inercione efekte elektrona. Naime, usled svoje inercije elektroni za ove frekvencije svetlosti ne mogu u potpunosti slediti brzo promenljivo polje i električna provodljivost a time i optičke osobine (veli-
čine) postaju zavisne od frekvencije.

2.2. Drude-Lorenc-Cenerova teorija optičkih svojstava metala

Za objašnjenje tih činjenica, ne treba se ograničiti čisto fenomenološkom elektromagnetnom teorijom već se mora dublje prodreti u proces interakcije elektromagnetnih talasa sa delovima materije. Takvu teoriju postavio je Cener (Zener 1933. g.) na osnovu Drude-Lorenc-ove teorije slobodnih elektrona.

Elektroni u metalu nisu vezani za čvorove kristalne rešetke i mogu se slobodno kretati kroz metal. Ako na takve elektrone deluje električno polje oni počinju da se kreću u pravcu polja. Pri tome dolazi do sudara elektrona sa fononima i elektroni gube usmerenu brzinu dobijenu od polja. Vreme između dva sudara naziva se vreme relaksacije (τ) a put koji elektroni u proseku pređu srednji slobodan put (l). Kao posledica ovih sudara javlja se električni otpor u metalu koji utiče na smanjenje sile električnog polja. Električno polje elektromagnetnog talasa je periodično i kretanje elektrona u tom polju može se opisati Njutnovom jednačinom kretanja:

$$m \ddot{\vec{x}} = e\vec{E} - R \dot{\vec{x}} \quad 2.2.1.$$

Rešenje ove jednačine daje nam pomeranje elektrona tj. put koji elektron pređe pod dejstvom električnog polja:

$$\vec{x} = - \frac{e}{m(\omega^2 + i\gamma\omega)} \vec{E} \quad 2.2.2.$$

gde je $\gamma = R/m$ frekvencija sudara elektrona. Na osnovu dobijenog rezultata može se izraziti kompleksna dielektrična konstanta $\hat{\epsilon} = \epsilon - i \frac{4\pi\sigma}{\omega}$. Kako je

$$\hat{\epsilon} = 1 + \frac{4\pi|\vec{P}|}{|\vec{E}|} \quad 2.2.3.$$

a vektor električne polarizacije

$$\vec{P} = N e \vec{x} \quad 2.2.4.$$

gde je N koncentracija elektrona, za dielektričnu konstantu, a time i za indeks prelamanja dobija se izraz:

$$\hat{\epsilon} \equiv \hat{\epsilon}(\omega) = 1 - \frac{4\pi Ne^2}{m(\omega^2 + i\gamma\omega)} = \hat{n}^2 \quad 2.2.5.$$

Formule za optičke veličine n i k , a preko njih i za R na ovaj način su date kao:

$$n^2 - k^2 = 1 - \frac{4\pi Ne^2}{m} \cdot \frac{1}{\omega^2 + \gamma^2} \quad 2.2.6.$$

$$2nk = \frac{4\pi Ne^2}{m\omega} \frac{\gamma}{\omega^2 + \gamma^2} \quad 2.2.7.$$

Posmatrajmo idealan metal kod koga je srednji slobodan put l beskonačan, odnosno frekvencija sudara nula. Rešetka takvog metala ne može dobiti energiju od elektrona te ne može apsorbovati elektromagnetno zračenje ($k = 0$). Kompleksni indeks prelamanja je u tom slučaju

$$\hat{n}^2 = \hat{\epsilon} = 1 - \frac{4\pi Ne^2}{m\omega^2} \quad 2.2.8.$$

Ponašanje metala zavisi od toga kakva će biti veličina $\frac{4\pi Ne^2}{m\omega^2}$, tj. od frekvencije svetlosti. Za velike frekvencije $\frac{4\pi Ne^2}{m\omega^2} < 1$ pa je indeks prelamanja realan i manji od jedinice. Metal je transparentan tj. ima osobine dielektrika. Ako je $\frac{4\pi Ne^2}{m\omega^2} > 1$ indeks prelamanja je imaginaran i metal potpuno reflektuje svetlost. S obzirom da je metal prozračan za $\epsilon > 0$ apsolutno reflektuje za $\epsilon < 0$ može se odrediti granična frekvencija svetlosti pri kojoj metal postaje providan. Uslov početka prozračnosti je dakle $\epsilon = 0$, te je granična frekvencija:

$$\omega_0 = \left(\frac{4\pi Ne^2}{m}\right)^{1/2} \quad 2.2.9.$$

Uzimajući u obzir ovu graničnu frekvenciju, komponente indeksa prelamanja 2.2.6. i 2.2.7. možemo prepisati kao:

$$n^2 - k^2 = \epsilon = 1 - \frac{\omega_0^2}{\omega^2 + \gamma^2} \quad 2.2.10.$$

$$2nk = \frac{4\pi\sigma}{\omega} = \frac{\omega_0^2 \gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)} \quad 2.2.11.$$

S obzirom na ovu graničnu frekvenciju možemo posmatrati tri različite oblasti frekvencija.

- I $\omega \ll \gamma$. Ovo je obična niskofrekventna oblast. Imaginarni deo \hat{n}^2 je velik u poređenju sa realnim, koji je negativan i veći od jedinice. Dielektrična konstanta (obična) je negativna i metal snažno reflektuje. Koeficijent apsorpcije skoro uopšte ne zavisi od frekvencije i proporcionalan je provodljivosti. Ovo je oblast u kojoj važi Hagen-Rubensova relacija 2.1.15.
- II $\gamma \ll \omega \ll \omega_0$. Ovo je tzv. oblast relaksacije. Imaginarni deo \hat{n}^2 postaje manji od realnog mada je ovaj još uvek negativan i velik. Refleksija je u ovoj oblasti još uvek velika. Smanjenje imaginarnog dela znači smanjenje slabljenja elektromagnetnog talasa a takođe i apsorpcije. Naime, vreme relaksacije je mnogo duže od perioda oscilovanja svetlosti tako da elektroni mogu napraviti više "krugova" pre nego što se sudare sa rešetkom (fononom). Smanjuje se broj sudara, a time i apsorpcija.
- III $\omega_0 \ll \omega (\gg \gamma)$. U ovoj oblasti realan deo \hat{n}^2 postaje pozitivan i metal je transparentan. Frekvencija oscilovanja elektromagnetnog talasa je mnogo veća od frekvencije sudara elektrona. Elektroni skoro uopšte (ili vrlo malo) uspevaju da prate brzo promenljivo polje i zračenje prolazi kroz metal praktično bez interakcije.

Transparentiju kod alkalnih metala prvi je otkrio Vud (Wood 1933. /16/) u UV području spektra. Poređenje izračunatih vrednosti za graničnu (prekidnu) talasnu dužinu i izmerenih dato je u tabeli 2.

	Li	Na	K	Rb	Cs
$\lambda_{o\text{ cal}} / \text{\AA} /$	1550	2090	2870	3220	3620
$\lambda_{o\text{ exp}} / \text{\AA} /$	1550	2100	3150	3400	-

Tabela 2 /8/.

Teorija optičkih osobina na osnovu modela slobodnih elektrona u dobroj je saglasnosti sa eksperimentalnim podacima u niskofrekventnim oblastima. Još bolja saglasnost sa eksperimentom za vidljivii UV deo spektra postiže se kada se u račun uzmu i unutrašnji, vezani elektroni koji imaju neke sopstvene periode oscilovanja i čiji uticaj dolazi do izražaja baš pri frekvencijama svetlosti bliskim sopstvenim frekvencijama /10/. Formule za optičke konstante u ovom slučaju date su kao:

$$n^2 - k^2 = 1 - \frac{4\pi Ne^2}{m} \frac{1}{\omega^2 + \gamma_0^2} + \sum_k \left[\frac{4\pi N_k e^2}{m} \cdot \frac{\omega_k^2 - \omega^2}{(\omega_k^2 - \omega^2)^2 + \gamma_k^2 \omega^2} \right] \quad 2.2.12.$$

$$2nk = \frac{4\pi Ne^2}{m} \frac{\gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma_0^2)} + \sum_k \left[\frac{4\pi N_k e^2}{m} \cdot \frac{\omega \gamma_k}{(\omega_k^2 - \omega^2)^2 + \gamma_k^2 \omega^2} \right] \quad 2.2.13.$$

2.3 Kvantna teorija interakcije svetlosti sa metalom

Visoku reflektivnost metala kao i transparentiju alkalnih metala mogla je da sa zadovoljavajućim uspehom objasni klasična teorija. Međutim, selektivne osobine, kakve imaju plemeniti metali i njihove legure, mogle su biti objašnjene samo pomoću kvantne teorije, čiju ideju ćemo samo u osnovama ovde dati.

S kvantne tačke gledišta interakcija elektromagnetnog zračenja sa elektronima u metalu nastaje putem emisije i apsorpcije fotona. Pri tome može doći do prelaza elektrona iz niže u višu dozvoljenu zonu ili do elektronskih prelaza unutar dozvoljene zone kao i "podzone" dozvoljene zone /11/.

Za nastanak kvantnih prelaza moraju biti zadovoljeni zakoni održanja energije i impulsa. Da bi elektron potpuno apsorbovao foton i pri tome prešao u stanje sa višom energijom, energija fotona mora biti jednaka razlici energija ova dva stanja:

$$h\nu = E(k') - E(k)$$

2.3.1.

S druge strane, zakon održanja impulsa zahteva da razlika kvaziimpulsa odnosno talasnih vektora elektrona pre i posle interakcije bude jednaka talasnom vektoru fotona (sa tačnošću do vektora recipročne rešetke \vec{G}).

$$\vec{k}' - \vec{k} = \vec{q} + \vec{G}$$

2.3.2.

Da bi prelaz bio dozvoljen moraju oba uslova biti ispunjena istovremeno.

Kada su energije fotona relativno niske odnosno kada je promena energije elektrona mala u poređenju sa oblašću pada vrednosti, f - je Fermijeve raspodele kT može se računati da elektron dobija energiju praktično neprekidno. U interakciji sa zračenjem učestvuju elektroni iz okoline Fermijevog nivoa. S obzirom da slobodni elektron ne može apsorbovati foton već ga samo rasejati, jer nisu istovremeno ispunjena oba zakona održanja, da bi došlo

do apsorpcije potrebno je učešće fonona. Ovo je u suštini slučaj koji je opisan klasičnom Drude-Lorenz-ovom teorijom.

Kada je energija fotona mnogo veća od oblasti pada vrednosti f -je Fermijeve raspodele kT , kvantni prelazi mogu se odvijati iz provodne zone u višu dozvoljenu zonu ili unutar jedne zone pri čemu se elektroni sa nivoa dublje u Fermijevoj raspodeli pobuđuju na nivoe iznad Fermijevog, potpuno apsorbovavši foton (kažemo da se Fermi površina uzburkava). Poslednji slučaj naziva se selektivnom apsorpcijom. Primer takve apsorpcije je već pomenuti slučaj bakra, zlata, srebra i njihovih legura. S obzirom na postojanje hibridizovanih, potpuno popunjenih d zona, koje leže niže od Fermijevog nivoa, fotonima koji imaju energiju jednaku razlici nivoa u d zoni i nivoa odmah iznad Fermijevog ostvaruje se pobuđivanje elektrona.

Prema različitim izvorima, maksimum d zone kod Cu se nalazi oko 2 - 3 eV (620 - 420 nm) ispod Fermi nivoa. Apsorpcijom fotona ovih energija ostvaruje se kvantni prelaz iz d zone. Sve do talasnih dužina koje odgovaraju ovim prelazima, bakar snažno reflektuje svetlost, jer zračenje koje se apsorbuje biva odmah reemitovano usled oscilovanja elektrona pod dejstvom električnog polja elektromagnetnog talasa. Kada se talasna dužina smanji do granične, koja odgovara kvantnom prelazu, nastaje oštar pad u refleksionom spektru.

Daljim smanjenjem talasne dužine refleksija ponovo raste sve dok se ne postigne energija potrebna za prelaz iz provodne zone u višu dozvoljenu zonu / g /. Granična talasna dužina u slučaju bakra pripada zelenom delu spektra te bakar izgleda crven s obzirom da ove talasne dužine reflektuje.

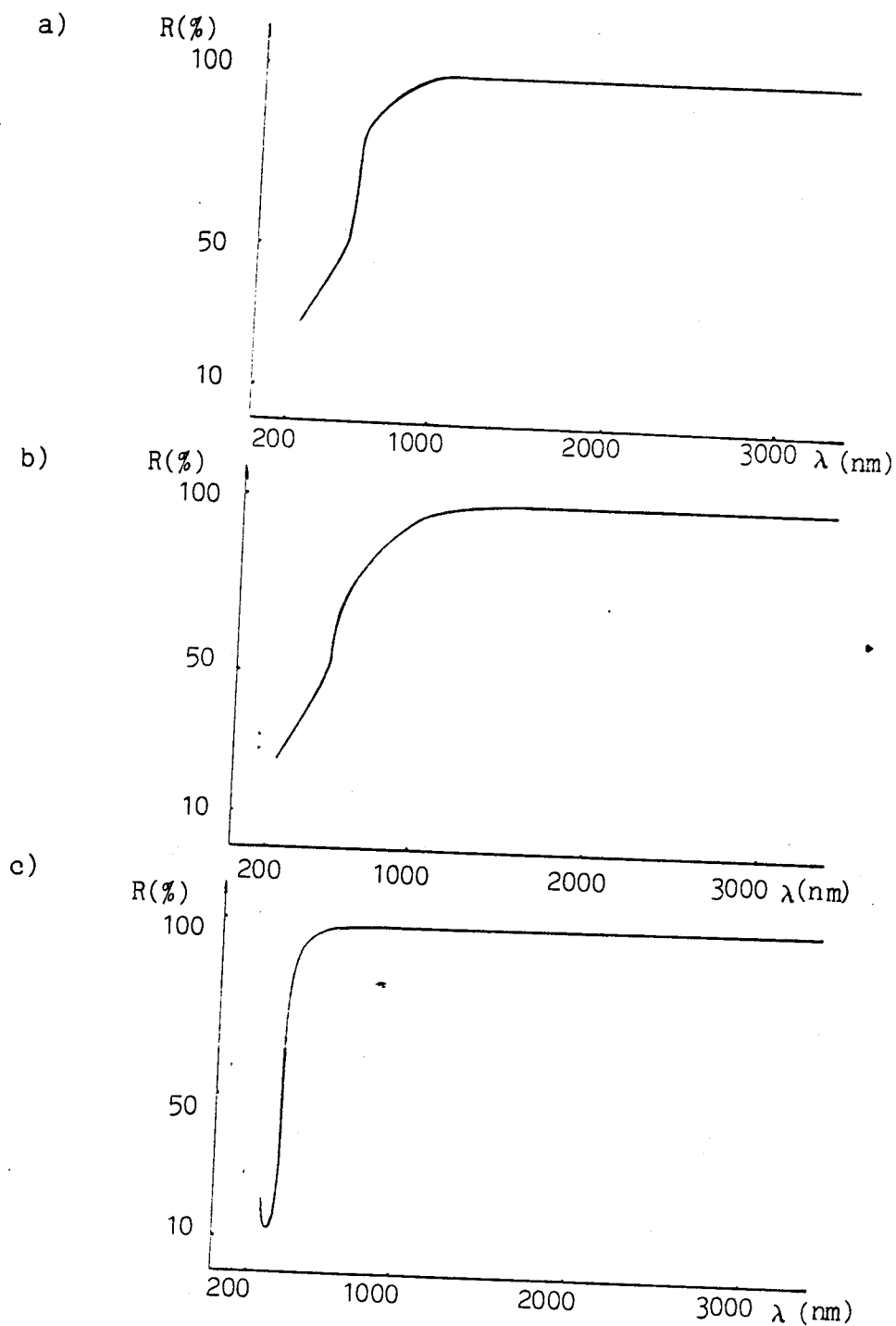
Zlato i srebro imaju takode popunjene d zone i po jedan valentan s elektron. Kod zlata se d zona nalazi oko 2.6 eV ispod Fermi nivoa. Talasna dužina koja odgovara ovim energijama (477 nm) je iz plavog dela spektra te je zlato žute boje. Srebro u celom vidljivom delu spektra snažno reflektuje svetlost pa je beličasto-sivkaste boje. Razlog tome je što je kod njega d zona oko 5 eV ispod Fermi nivoa što odgovara svetlosti iz bliske UV oblasti (~ 250 nm).

Legure plemenitih metala takođe selektivno apsorbuju odnosno reflektuju svetlost. Već opisana legura bakra i cinka je crvenkasto-žute boje. Razlog leži u pomeranju Fermi nivoa dodavanjem Zn na već opisan način. U zavisnosti od koncentracije Zn Fermijev nivo će biti više ili manje pomeren prema većim energijama. Ovo pomeranje nije veliko i reda je veličine desetog dela eV. Za pobuđivanje elektrona potrebni su fotoni većih energija tj. kraćih talasnih dužina nego kod bakra, odnosno oni iz plavo-zelenog dela spektra.

Neki od rezultata, dobijeni metodom regularne refleksije pri normalnom upadu svetlosti dati u tabeli 3 i grafički prikazani na slici 8, ilustruju gore rečeno.

Ag		Cu		Au	
λ /nm/	R_{reg} /%/	λ /nm/	R_{reg} /%/	λ /nm/	R_{reg} /%/
4040	99.5	4200	98.7	4130	99.2
2100	98.0	1030	94.5	1070	98.0
1000	98.1	660	77.7	870	97,0
578	97.0	541.1	65.1	680	85.3
546	96.3	520	51.2	589.3	81.5
491.6	94.3	365.6	37.0	520	53.0
435.8	90	312.9	30.0	361.1	37.7
302	12	253.6	25.0	257.3	27.6
265.3	20.4				

Tabela 3 /14/.



Slika 8: Refleksioni spektri za a) zlato, b) bakar, c) srebro, dobijeni ogledalskom refleksijom pri normalnom upadu svetlosti (na osnovu rezultata iz tabele 3.)

III

EKSPERIMENTALNI DEO

Cilj ovog eksperimenta je bio da se pokaže opisana pojava smanjenja refleksije odnosno pada u refleksionom spektru obojenih metala i njihovih legura, kao posledice selektivne apsorpcije. Pošto su nam, prema teoriji, poznati delovi spektra u kojima se očekuje pad reflektance nismo snimali refleksione spektre duž celog optičkog područja spektra već samo u delovima gde se pad očekuje, odnosno u crvenom i bliskom UV (za Ag).

Za snimanje refleksivnog spektra odlučili smo se za metodu difuzne refleksione spektroskopije s obzirom da nam je ova metoda bila na raspolaganju. Neke osobine ove metode biće opisane kao i aparatura koju smo koristili. Osnovni zahtev ove metode je da uzorci budu u obliku praha radi postizanja dominacije difuzne refleksije. Međutim, metali sa kojim smo radili (Cu, Ag, Au) i legure (Cu+Zn, i Cu+Sn) veoma su meki pa smo, da bi izbegli teškoće pri njihovom spravljanju, pokušali da radimo sa masivnim metalom obrađenim tako da zadovolje uslove metode. To smo postigli matiranjem metala i legura abrazivom.

S obzirom da nismo imali mogućnosti da radimo sa uzorcima visoke čistoće odnosno strogo određenog sastava, što se tiče legura, radili smo sa tzv. tehničkim metalima koji se koriste za različite namene. Ovakvi metali i legure mogu sadržavati razne dodatne elemente u sasvim malim procentima (radi postizanja odgovarajućih mehaničkih i drugih osobina) a takođe i razne nečistoće i defekte. Njihova struktura je zrnasta (polikristalna) sa većim ili manjim zrnima što zavisi od uslova očvršćavanja tj. livenja i hlađenja rastopa. Sve ove okolnosti mogu dovesti do fluktuacija eksperimentalnih rezultata oko neke srednje vrednosti koju bi imao čist metal.

1. OSNOVI TEORIJE DIFUZNE REFLEKSIJE

Svetlost reflektovana sa ma koje sredine sastavljena je u načelu iz dva ekstremna dela - regularne i difuzne refleksiije. Regularna (ogledalska) refleksija nastaje na glatkim površinama i reflektanca (refleksiona moć) pri normalnom upadu svetlosti data je izrazom:

$$R = \frac{(n - 1)^2 + n^2 k^2}{(n + 1)^2 + n^2 k^2} \quad 1.1$$

gde su n i k indeks prelamanja i apsorpcije, a u funkcionalnoj zavisnosti od talasne dužine.

Drugi proces, difuzna refleksija, nastaje na mat (hrapavim) površinama. Dominantnu ulogu ima u slučaju kada je veličina delića sredine reda veličine talasne dužine upadnog zračenja. Difuzna refleksija se odlikuje izotropnom raspodelom kao rezultatom višestrukog odbijanja i apsorpcije na gusto pakovanim česticama dovoljno debelog sloja. Reflektanca je u ovom slučaju data izrazom:

$$R = \frac{1 - \left[k / (k + 2s) \right]^{1/2}}{1 + \left[k / (k + 2s) \right]^{1/2}} \quad 1.2$$

R - reflektanca beskonačno debelog uzorka

k - koeficijent apsorpcije

s - koeficijent rasejanja sredine

Fenomenološka teorija Kubelke i Munka (1931 g.) predstavlja osnovu za povezivanje karakteristika sredine i difuzno refleksionih spektara. Ona se bazira na sledećim pretpostavkama:

1. Lambertov zakon kosinusa se smatra važećim (ogledalski reflektovano

zračenje se zanemaruje)

2. Delići ozračenog sloja su statistički ravnomerno raspoređeni i mnogo su manjih dimenzija od ukupne debljine ispitivanog sloja.
3. Sloj se difuzno ozračuje.

Veličina koja direktno povezuje refleksione i apsorpcione osobine je reemisiona funkcija ili funkcija Kubelke-Munka i jedna u nizu bitnih relacija dobijenih iz ove teorije je

$$F(R_{\infty}) \equiv \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2 R_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad 1.3$$

Koeficijent rasejanja, s , u opštem slučaju zavisi od veličine zrna i talasne dužine zračenja. Međutim, na osnovu mnogih eksperimenata /12/ pokazano je da je on neprekidno f -ja od λ , bliska konstanti ili bar monotona f -ja u dosta širokim intervalima te je na osnovu merenja difuzne reflektance (R_{∞}) moguće odrediti ponašanje apsorpcionog koeficijenta.

S obzirom da je merenje apsolutne vrednosti reflektance praktično nezivodljivo, uobičajeno je da se radi relativnom metodom u kojoj se dobijene vrednosti obračunavaju u odnosu na neki "beli standard". Pod ovim terminom se podrazumevaju supstance koje u širokom optičkom intervalu imaju reflektancu približno jednaku jedinici.

U praksi se reflektovano zračenje kvantitativno karakteriše intenzitetom struje za ispitivanu supstancu (I_u) i za beli standard (I_s), odnosno iz njihovog odnosa može se naći veličina koja karakteriše difuznu reflektancu uzorka.

$$r_{\infty} = \frac{R_{\infty} u}{R_{\infty} s} = \frac{I_u}{I_s} \quad 1.4$$

Reemisiona f -ja se praktično izračunava kao

$$F(r_{\infty}) = \frac{(1 - r_{\infty})^2}{2r_{\infty}} \quad 1.5$$

Da bi iz reemisione f-je korektno moglo da se analizira ponašanje apsorpcionog koeficijenta, eksperimenti moraju ispunjavati uslove koji slede iz osnovnih pretpostavki fenomenološke K-M teorije. Neki od tih uslova su sledeći: 1) mora se obezbediti dominacija difuzne refleksije nad ogledalskom, što se postiže smanjenjem dimenzija čestica kod slabih apsorbera ili mešanjem (razblaživanjem) sa belim standardom kod jakih apsorbera; 2) Obezbeđivanje difuznog ozračivanja nije strogo neophodno te postoje tri različite varijante ozračavanja i detekcije koje daju uglavnom identične rezultate: ozračava se difuzno Ulbrihtovom kuglom a preuzima normalno na površinu uzorka R_d^0 , uzorak se ozračava pod uglom 45° a normalno preuzima ${}_{45}R_0$ i uzorak se ozračava normalno a difuzno preuzima ${}_{0}R_d$. 3) Što se debljine preparata tiče potrebno je obezbediti odsustvo transparentije i praksa pokazuje da minimalna vrednost nije manja od 2 mm. 4) Presovanje uzorka mora se tako izvesti da površina bude ravna ali bez sjaja što je kod nas moglo samo da se aproksimira obradom površine masivnog metala.

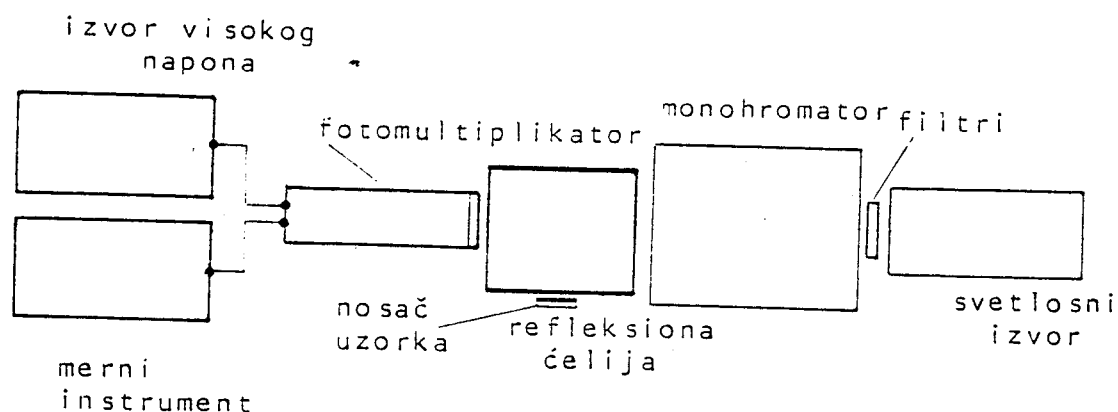
2. SNIMANJE DIFUZNO - REFLEKSIONOG SPEKTRA

a) APARATURA

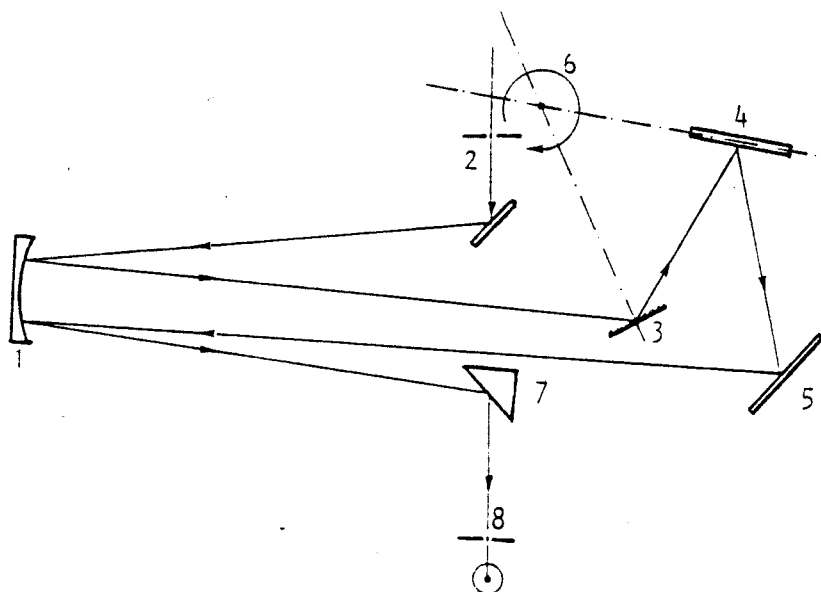
Difuzni refleksioni spektri snimljeni su pomoću sistema čija je blok shema data na slici 9. .Kao svetlosni izvor za UV oblast (do 380 nm) korišćena je vodonična lampa a u oblastima većih talasnih dužina sijalica sa volframovim vlaknom.

Monohromatizacija svetlosti postignuta je pomoću monohromatora SPM - 2 (ZEISS, Jena) sa rešetkom (jer je rezolucija ravnomernija u odnosu na prizmu) i sa kvarcnom optikom (slika 10). Otvor izlazne pukotine monohromatora tokom snimanja je bio 0.35 mm .

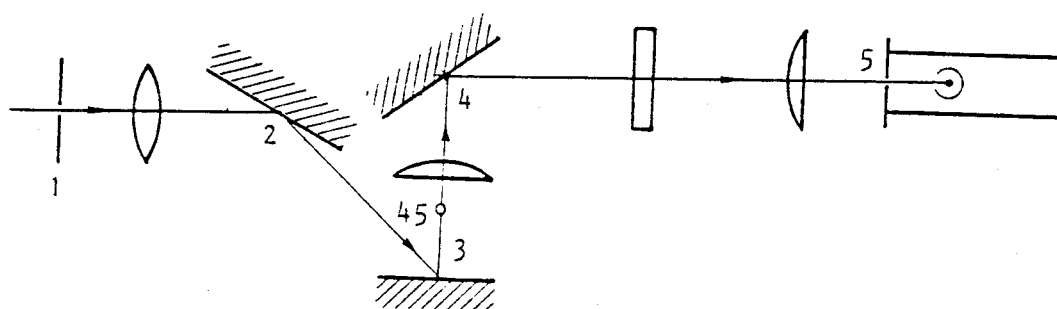
Pri snimanju spektara između svetlosnog izvora i monohromatora sukcesivno su postavljani filtri (da bi se odstranio spektar II reda) u zavisnosti od talasnog područja (OG - 5 za IR, WG - 5 za vidljivu i UG - 1 za UV oblast)



Slika 9: Blok shema spektrometra



Slika 10: Optička shema monohromatora SPM-2. 1 - parabolično ogledalo, 2 - ulazna pukotina, 3 - refleksijsna rešetka, 4 - Vudsvortovo ogledalo, 5 - autokolimaciono ogledalo, 6 - zajednička obrtna osa za rešetku i Vudsvortovo ogledalo, 7 - refleksijsna prizma, 8 - izlazna pukotina.



Slika 11: Optička shema refleksijsne ćelije R45/0: 1 - ulazna dijafragma, 2 - ogledalo, 3 - uzorak, 4 - ogledalo, 5 - detektor.

Refleksiona ćelija, korišćena kao adapter za snimanje difuzno refleksionog zračenja bila je geometrije tipa $45^{\circ}R_0$, slika 11.

Za merenje inteziteta difuzno rasejane svetlosti korišćen je foto multiplikator EMI - 9529 B. Radni napon od 1 kV izvora visokog napajanja (model 2o5 - o3, BERTAN ASSOCIATES) za fotomultiplikatorsku cev je izabran kao naj optimalniji odnos između osetljivosti i tamne struje fotomultiplikatora.

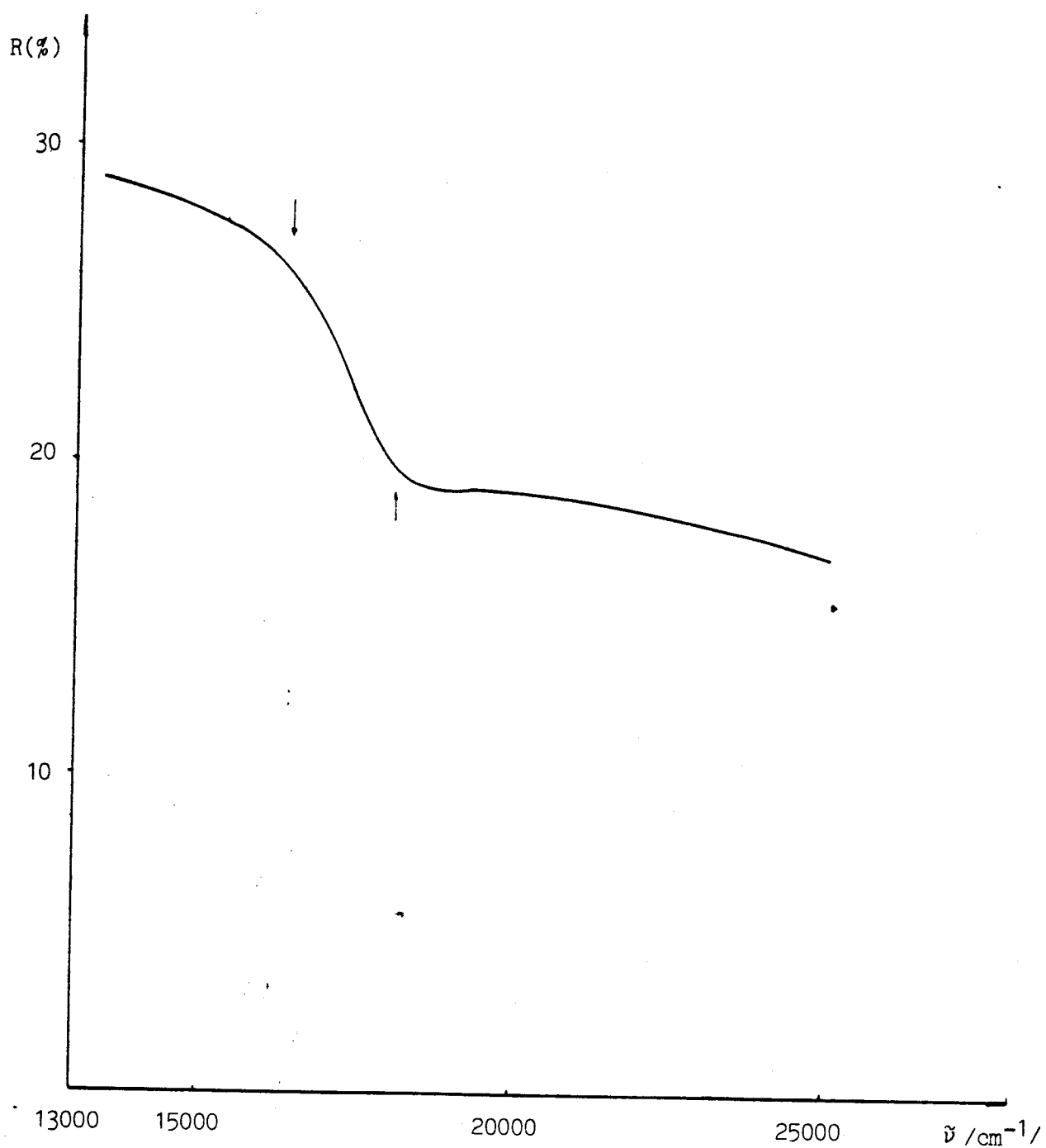
Struja fotomultiplikatora je merena univerzalnim mernim instrumentom tipa DC microvoltmeter PM - 2436/06 PHILIPS.

b) UZORCI

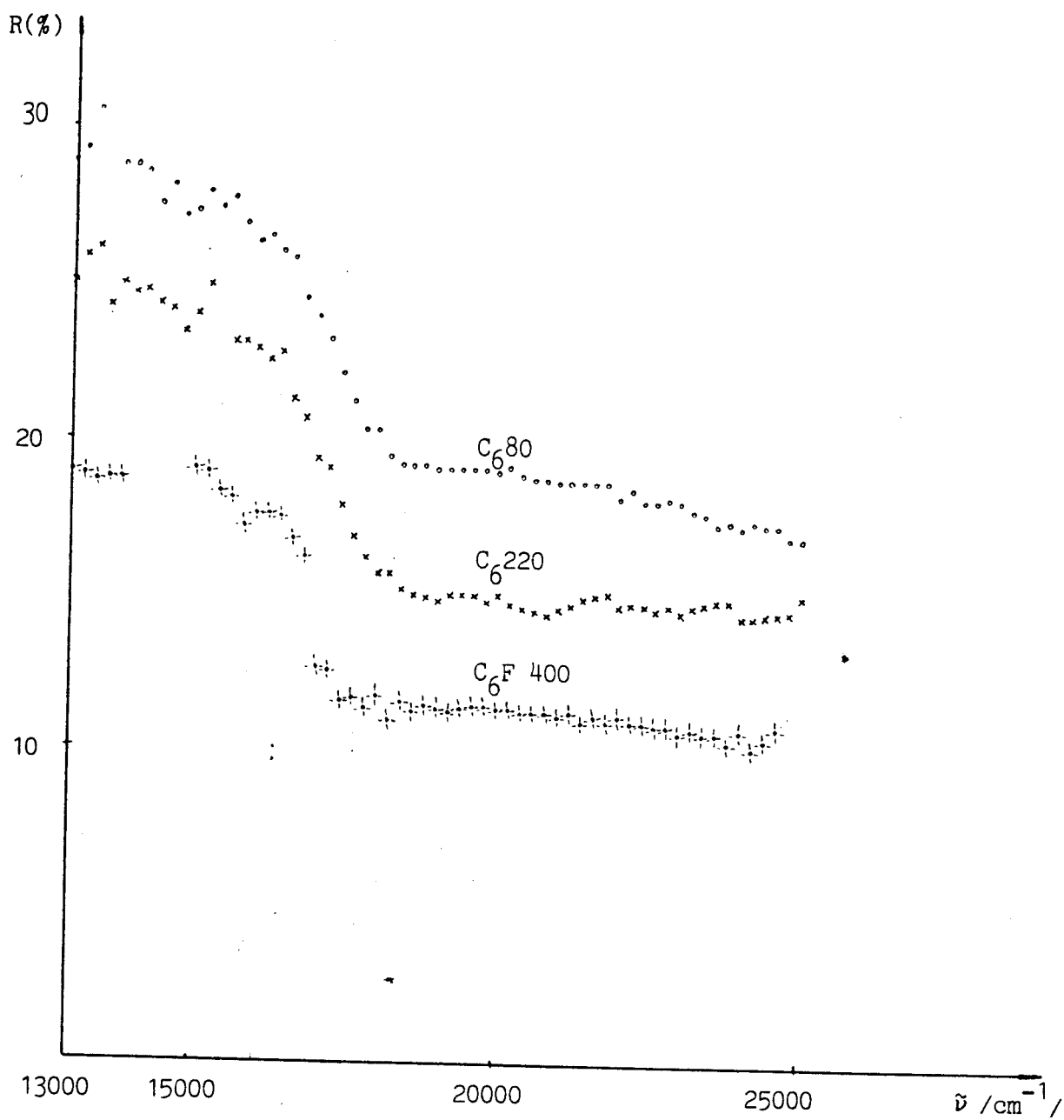
Snimanje difuzno refleksionih spektara rađeno je za Cu, Ag, Au, mesing (Cu+Zn) i bronzu (Cu+Sn). Uzorci su proizvoljno izabrani tj. nisu postavljeni zahtevi u pogledu njihove čistoće već su uzeti kao tehnički metali. Vrsta i količina mogućih primesa i nečistoća nije nam poznata. Pošto su dosta meki nisu korišćeni u obliku praha već su, da bi se barem aproksimativno zadovoljili uslovi metode, matirani abrazivom različite granulacije. Kao abraziv korišćen je karborundum (THE CARBORUNDUM COMPANY LTD. MANCHESTER), sa oznakama C_6F 400, C_6 220 i C_6 80 sukcesivno sa povećanjem veličine zrna. Matiranje je rađeno ručno. Zlato nije matirano.

c) REZULTATI

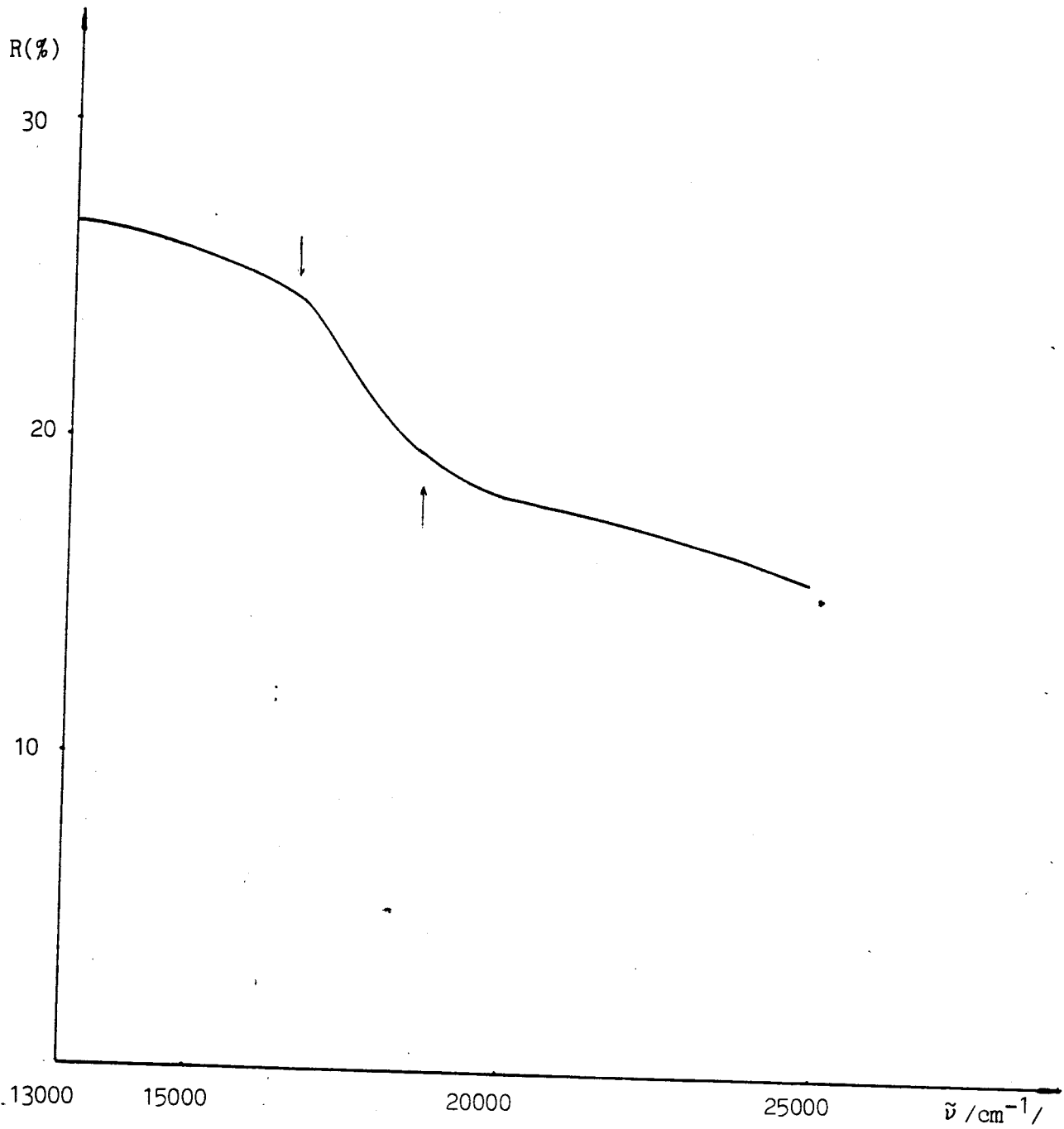
Rezultati koje smo dobili prikazani su na graficima 1 - 9.



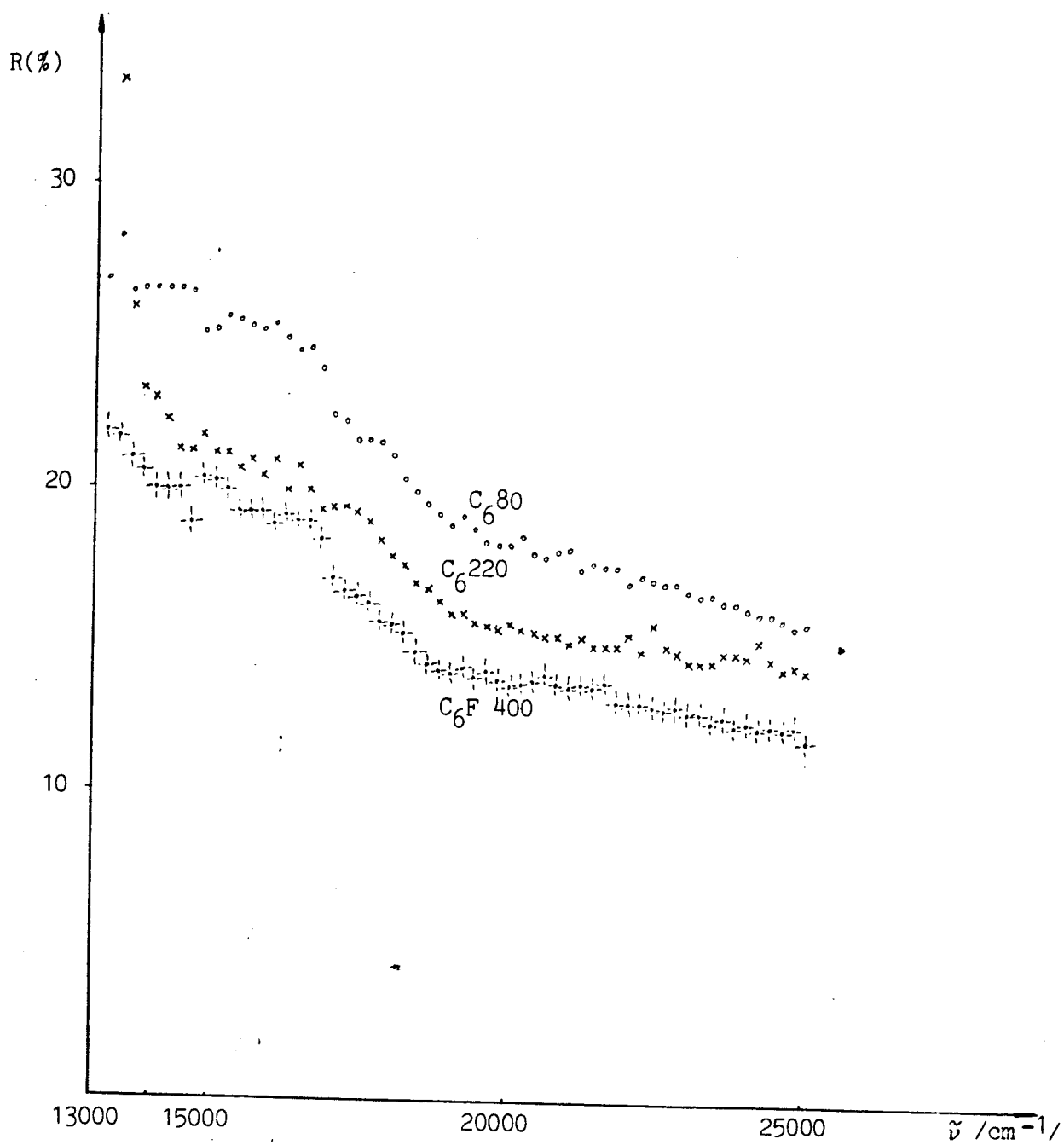
Grafik 1: Refleksioni spektar ($r = r_{uz}/r_{stand}$) bakra za uzorak matiran abrazivom - karborundum C₆80. kriva je dobijena aproksimativno, praćenjem tendencije eksperimentalnih tačaka. Pad u refleksionom spektru uočava se počevši od 16400 cm⁻¹ (609 nm) do 17050 cm⁻¹ (586 nm).



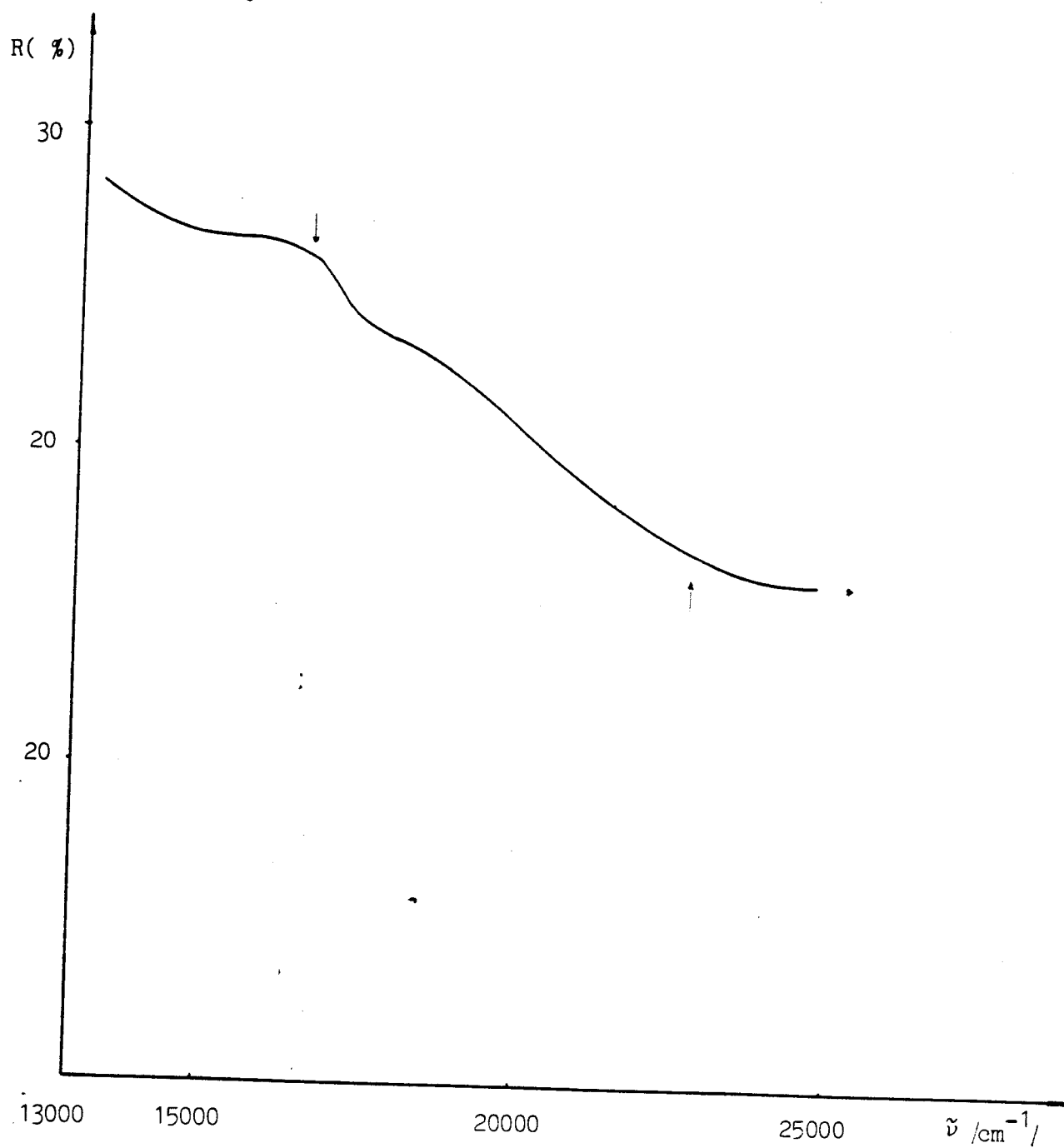
Grafik 2: Refleksioni spektri ($r = r_{\text{uz}}/r_{\text{stand}}$) bakra za uzorak matiran karborundumom različite granulacije i to $C_6 F 400 < C_6 220 < C_6 80$.



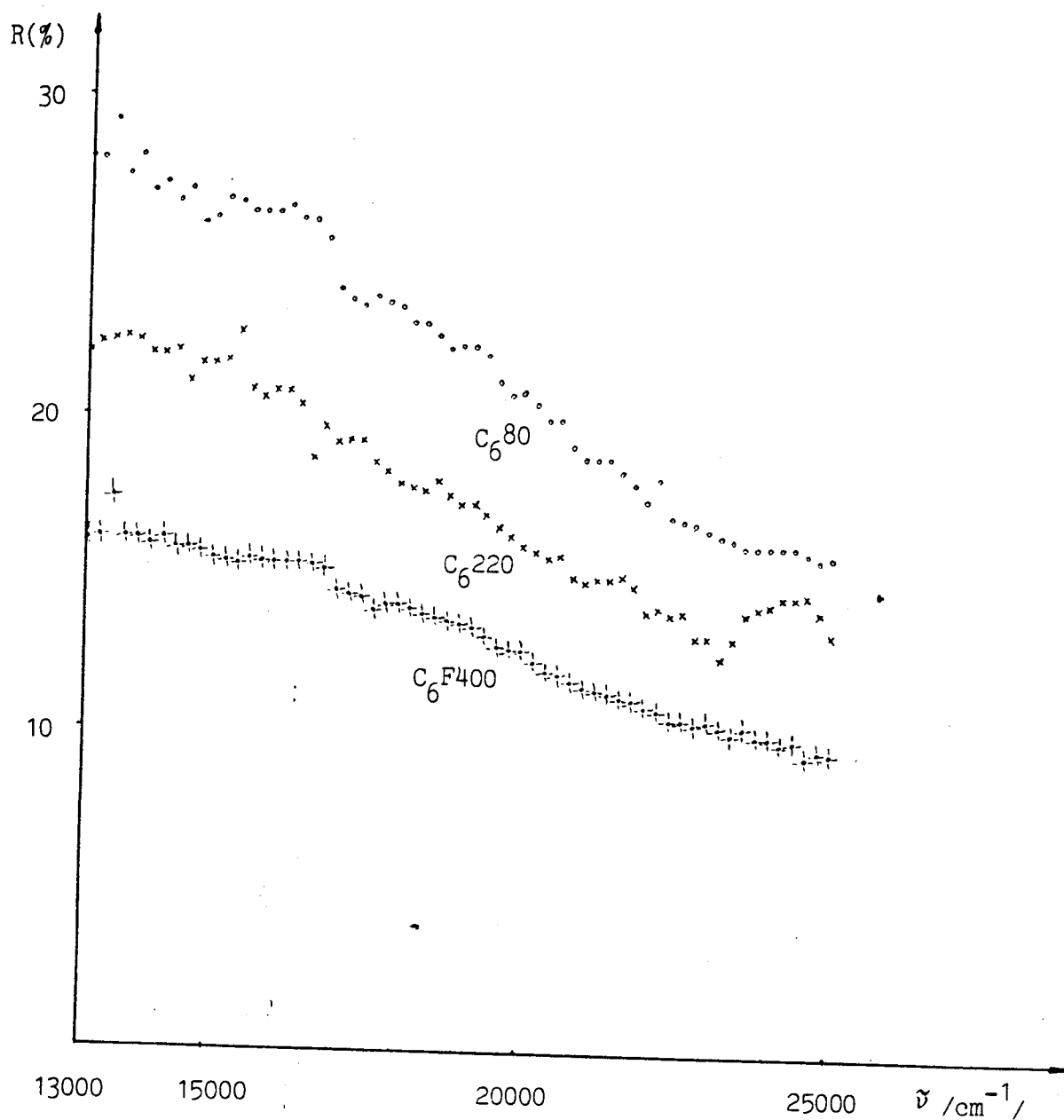
Grafik 3: Refleksioni spektar ($r = r_{uz}/r_{stand}$) bronze (Cu + Sn) za uzorak matiran abrazivom - karborundum C₆₈₀. Kriva je dobijena aproksimativno, praćenjem tendencije eksperimentalnih tačaka. Pad u refleksionom spektru uočava se počevši od 16500 cm⁻¹ (606 nm) pa do 18600 cm⁻¹ (537 nm).



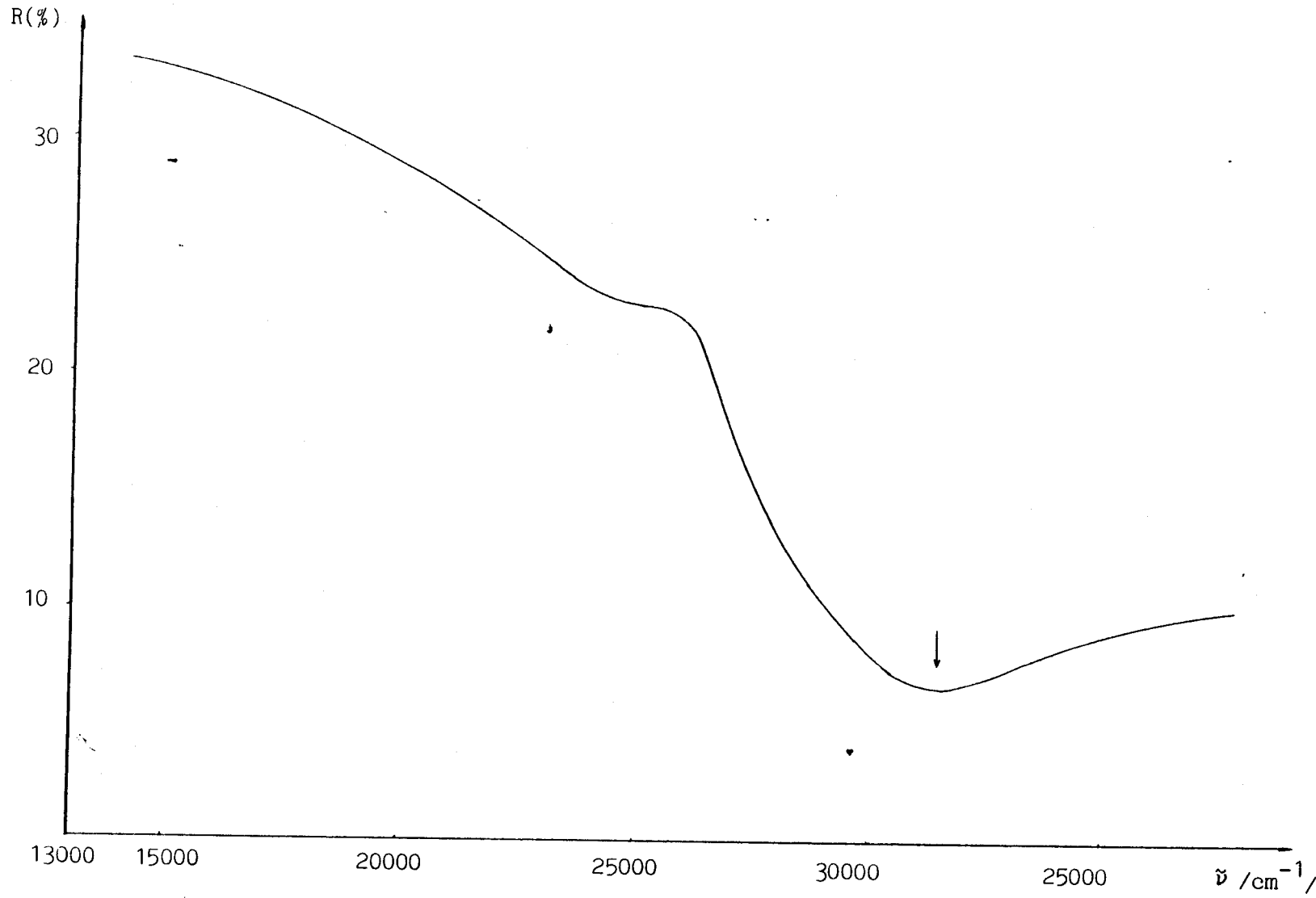
Grafik 4: Refleksioni spektri ($r = r_{uz}/r_{stand}$) bronzе (Cu + Sn) za uzorak matiran karborundumom različite granulacije i to $C_6 F 400 < C_6 220 < C_6 80$.



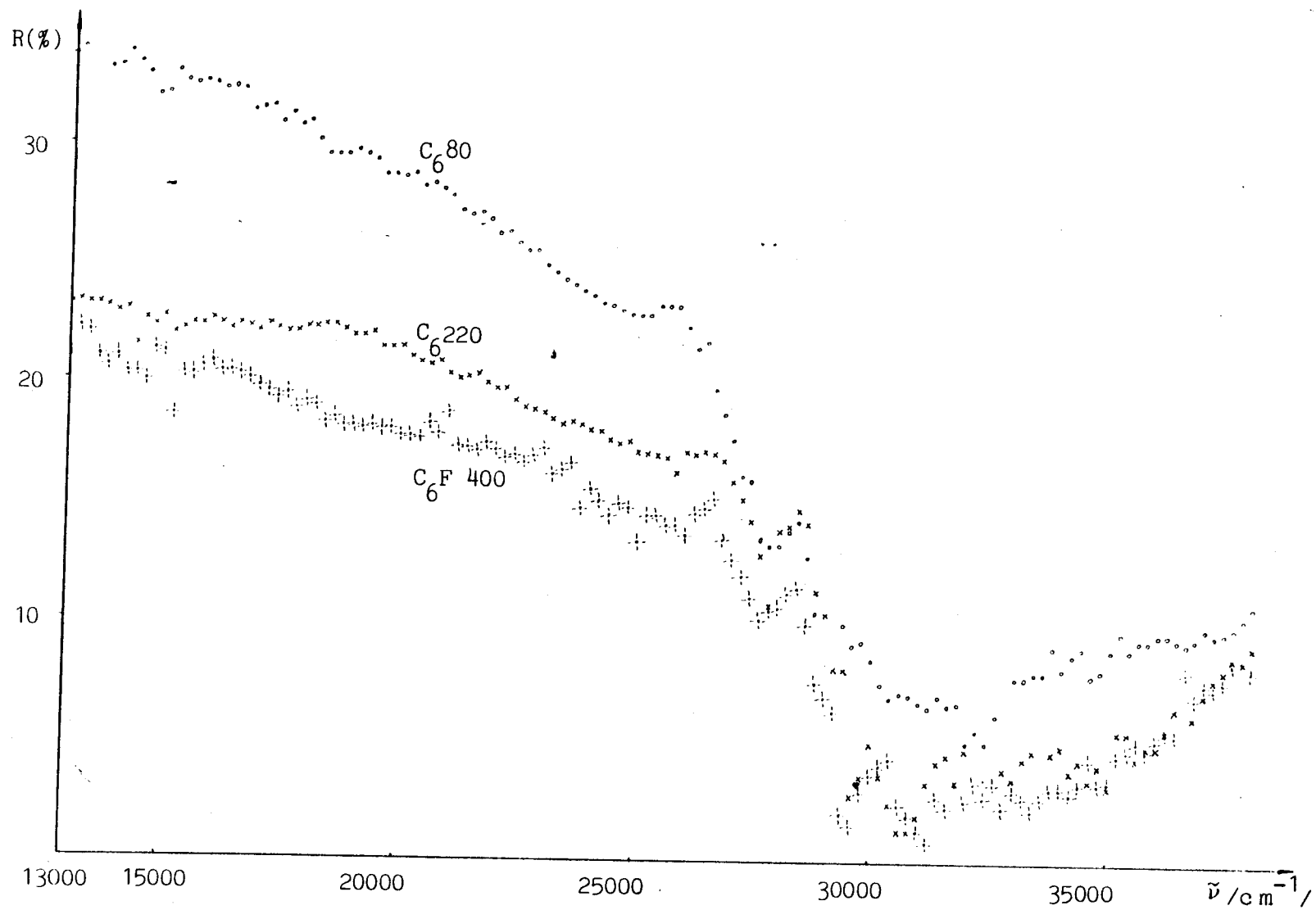
Grafik 5: Refleksioni spektar ($r = r_{uz}/r_{stand}$) mesinga (Cu + Zn) za uzorak matiran abrazivom - karborundum C₆₈₀. Kriva je dobijena aproksimativno, prateći tendenciju eksperimentalnih tačaka. Pad u refleksionom spektru uočava se počevši od 16600 cm^{-1} (602 nm) pa do 22800 cm^{-1} (438 nm).



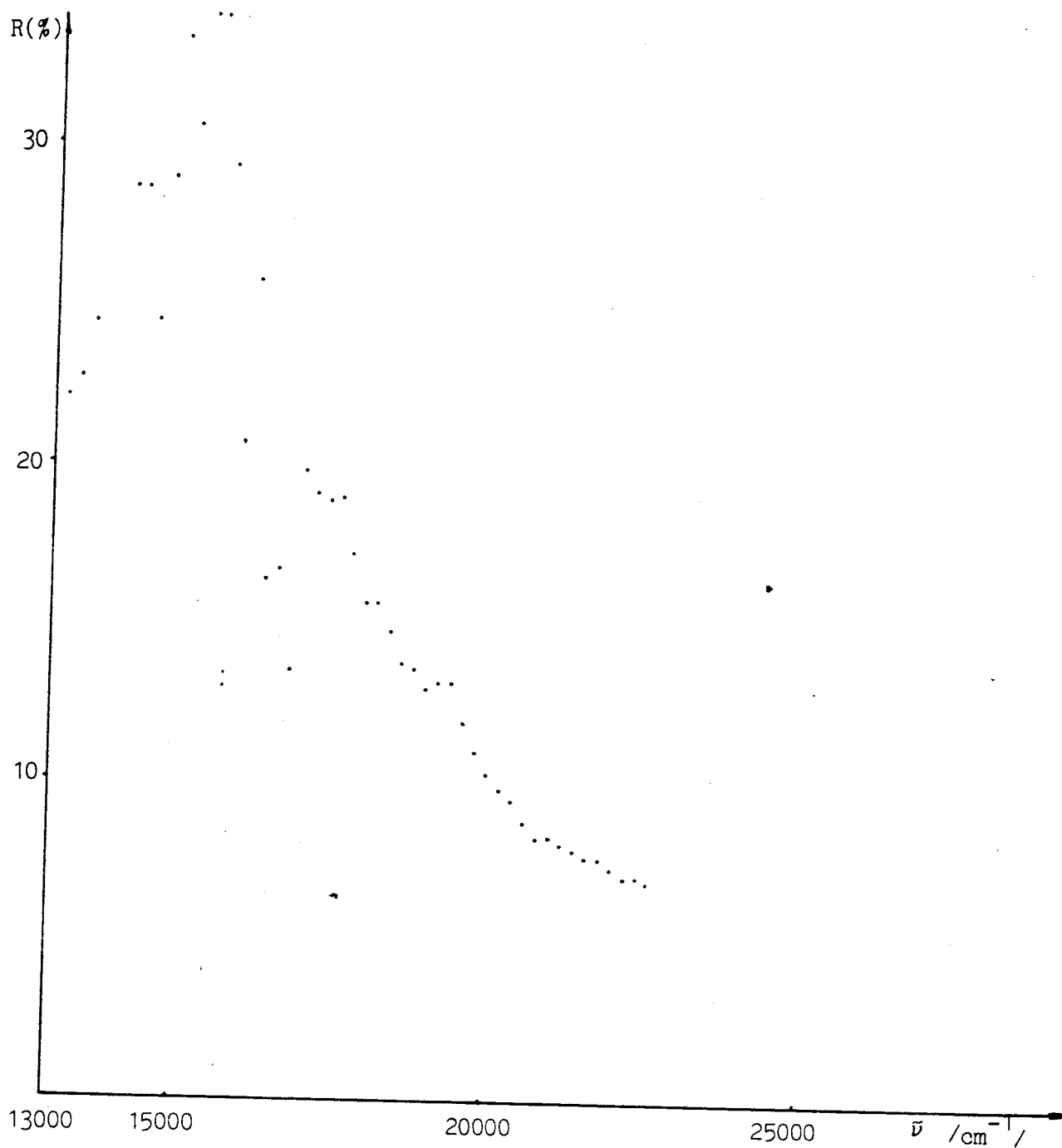
Grafik 6: Refleksioni spektri ($r = r_{\text{uz}} / r_{\text{stand}}$) mesinga (Cu + Zn) za uzorak matiran karborundumom različite granulacije i to $C_6 F 400 < C_6 220 < C_6 80$.



Grafik 7: Refleksioni spektar ($r = r_{uz}/r_{stand}$) srebra za uzorak matiran abrazivom - karborundum C₅80. Kriva je dobijena aproksimativno, praćenjem tendencije eksperimentalnih tačaka. Minimum krive uočava se na 31150 cm $^{-1}$ (321 nm).



Grafik 8: Refleksioni spektri ($r = r_{uz} / r_{stand}$) srebra za uzorak matiran karborundumom različite granulacije i to $C_6 F 400 < C_6 220 < C_6 80$.



Refleksioni spektar ($r = r_{uz}/r_{stand}$) zlata. Uzorak nije obrađen.

3. INTERPRETACIJA REZULTATA

Kao što se prema teorijskim razmatranjima očekivalo za sve uzorke sa kojima smo radili javlja se pad u refleksionom spektru, kao posledica selektivne apsorpcije. Granična talasna dužina od koje počinje pad u refleksionom spektru odnosno apsorpcija, predstavlja talasnu dužinu zračenja one energije koja odgovara razlici energija gornje granice d-zone i Fermijevog nivoa (tačnije slobodnog nivoa u okolini Fermijevog). Ova talasna dužina može, u načelu, poslužiti za određivanje zonske strukture metala /20/ i prema tome za identifikaciju pojedinih metala. Ipak, rezultati koje smo dobili nisu dovoljno pouzdani za to iz više razloga koje ćemo ovde navesti.

Sa grafika 1, 3 i 5 za bakar, bronzu i mesing uočavamo da je najoštiji pad u refleksionom spektru bakra pa bronzu dok je za mesing dosta blag. S druge strane, granične talasne dužine određene metodom tangente, za ove uzorke su sledeće: 609 nm (2.04eV) za bakar, 606 nm (2.05eV) za bronzu i 602 nm (2.06eV) za mesing. Kao što se vidi, granična talasna dužina, za ova tri uzorka je približno ista, u okviru eksperimentalne greške, te ih na osnovu ovako određene granične talasne dužine ne možemo razlikovati, mada se oni jasno daju razlikovati po boji (bakar je tipične crvenkaste boje, bronza crvenkasto-žute dok je mesing zeleno - žut) Ovo bismo mogli objasniti na sledeći način.

Bakar se industrijski može dobiti dosta čist (99-99,9%) pa je kod njega pad reflektance oštar i budući da počinje u bliskom crvenom delu spektra, sve talasne dužine do granične on reflektuje te je crvene boje. Što se legura tiče, njihov sastav odnosno količina kalaja i cinka nam nisu poznate, ali na osnovu toga što im je početak apsorpcije kao i kod bakra, možemo zaključiti da je udeo bakra u ovim legurama velik. Naime, kao što smo već kazali, pomeranje Fermijevog nivoa kod legura nije veliko (reda desetog dela eV) i zavisi od koncentracije rastvorenog metala te na osnovu toga možemo pretpostaviti da je koncentracija bakra u njima visoka. S druge strane ove legure mogu sadržavati pored bakra i kalaja odnosno cinka i neke druge elemente i nečistoće, što može manje ili više uticati

na popunjavanje energetskih nivoa a samim tim i na refleksione spektre. Pretpostavljamo da je ovo uzrok blažem padu reflektance kod legura, zbog čega ih i možemo razlikovati po boji.

Srebro (grafik 7) takođe ima blag pad reflektance ali minimum koji se uočava na 321 nm, dosta se dobro slaže sa poznatim eksperimentalnim rezultatima (/14/, /10/, /13/). Blag pad reflektance kod ovog uzorka može biti posledica prisustva izvesne količine bakra (pa i cinka) koji se obično dodaje srebru.

Rezultati koje smo dobili za zlato (grafik 9) daleko su lošiji od rezultata dobijenih za ostale uzorke. Ovo se moglo očekivati s obzirom na to da nije bilo matirano te nije zadovoljavalo uslove metode. Iako nismo mogli u delu spektra u kome se očekuje visoka refleksija, odrediti tendenciju eksperimentalnih tačaka, u delu spektra u kome dolazi do apsorpcije tendencija pada refleksionog spektra se ipak uočava.

Iz teorije difuzne refleksije proizilazi da spektri dobijeni ovom metodom treba da budu glatke krive. Refleksioni spektri koje smo u ovom eksperimentu dobili imaju izvesna odstupanja (grafici 2,4, 6 i 9). U delu spektra od 13000 cm^{-1} do oko 16000 cm^{-1} uočavaju se izvesni pikovi. Ovi pikovi, s obzirom na prirodu pojave, ne bi trebalo da se jave a kako se javljaju kod svih uzoraka možemo ih smatrati artefaktom. Ove tačke smo zanemarili prateći samo tendenciju eksperimentalnih rezultata.

U delu spektra, u kome se javlja selektivna apsorpcija, takođe postoje odstupanja ali su ona naročito uočljiva kod srebra. Prilikom kristalizacije metala, može se desiti da na površini metala budu izdvojena pojedina zrna drugog metala (primese) što može uticati na refleksione spektre. Takođe se na površini metala može stvoriti sloj oksida koji može ostati čak i pored obrade (skidanja i čišćenja površine metala pre matiranja). Srebro sa kojim smo radili je srebro koje koriste zlatari, a dobijeno je od raznih komada ovog metala presovanih između valjaka, tako da u ovom slučaju možemo skoro sasvim sigurno tvrditi da nečistoće u ovom

uzorku potiču od oksida. Ove nečistoće kao i razni defekti koji postoje u ovakvom srebru naročito dolaze do izražaja u apsorpcionom delu spektra.

Spektri prikazani na graficima 2, 4, 6 i 8 dobijeni su matiranjem uzorka abrazivom različite granulacije i pokazuju zavisnost intenziteta reflektovanog zračenja od veličine zrna uzorka (odnosno finoće hrapavosti površine). Sa grafika se vidi da intenzitet reflektovanog zračenja raste sa povećanjem veličine zrna. Ovakva zavisnost javlja se kod jako apsorbujućih materijala kod kojih je dubina prodiranja zračenja u uzorak manja od talasne dužine svetlosti /12/. Ovo je, kao što smo u teorijskom delu kazali, upravo slučaj sa metalima. Razlog smanjenju reflektance sa smanjenjem veličine čestica leži u povećanju srednje dubine prodiranja svetlosti u uzorak, tako da se povećava prividna apsorpcija.

* * *

Ovakav eksperiment, u samoj svojoj osnovi, ima izvesne nedostatke koji proizvode nemogućnost kvantitativne analize i pouzdane primene rezultata za određivanje zonske strukture ispitivanih metala.

Prva i osnovna mana ovakvog eksperimenta je samo aproksimativno zadovoljavanje uslova metode, postignuto matiranjem masivnog komada metala (pločice). Nameće se pitanje da li se dobijene vrednosti reflektance odnose na celokupan masivni metal ili samo na difuzni sloj (s obzirom na to da je dubina prodiranja svetlosti u uzorak mala). Ovo zato što ranija ispitivanja pokazuju da se sva stanja metala koja imaju provodljivost različitu od provodljivosti masivnog metala, razlikuju i po optičkim svojstvima (folije, različito obrađene površine - slojevi) /25/.

Druga mana je ta što se teorija difuzne refleksione spektroskopije odnosi na slabe apsorbere. Ova mana se kod praškastih uzoraka jako apsorbujućih materijala otklanja razblaživanjem belim standardom, što u našem slučaju nije bilo moguće. Zbog toga ne možemo sa sigurnošću tvrditi da je postignuta izrazita dominacija difuzne refleksije u odnosu na regularnu po-

gotovo s obzirom na to da je regularna refleksija relativno jača što je koeficijent apsorpcije veći, što važi za metale sa kojima smo radili.

Pošto je matiranje rađeno ručno moguće je da nije postignuta idealna ujednačenost veličine zrna na površini metala. Takođe se sigurno mogu naći i zrna čije površine stoje u odnosu na upadni zrak svetlosti tako da je zadovoljen uslov regularne refleksije tako da regularno reflektovano zračenje dospeva do detektora zajedno sa difuznim.

Nepoznavanje tačnog sastava legura kao i vrsta primesa i u legurama i u čistim metalima smanjuje mogućnost preciznijeg tumačenja dobijenih rezultata i na osnovu njih zonske strukture ovih uzoraka.

Ipak, pored svih nedostataka ovog eksperimenta, moguće je konstatovati da dobijeni rezultati makar ilustrativno potvrđuju teoriju što je i bio osnovni cilj ovog eksperimenta.

4. ZAKLJUČAK

U ovom radu su ispitivani metali Cu, Au, Ag i legure bronza (Cu + Sn) i mesing (Cu + Zn) sa ciljem da se ilustruje pojava obojenosti ovih metala. Dobijeni rezultati u načelu potvrđuju teorijsko objašnjenje pojave selektivne apsorpcije (refleksije), kao posledice prelaza elektrona iz popunjene d-zone na nivoe bliske Fermijevom u hibridizovanoj sp-zoni, što se ogleda u obojenosti ovih metala, i pored očiglednih nedostataka ovakvog eksperimenta.

Poređenje eksperimentalnih podataka iz raspoložive literature i rezultata ovog eksperimenta, moglo se uraditi jedino u pogledu položaja početaka apsorpcije ali ne i u pogledu intenziteta reflektovanog zračenja, s obzirom da su prvi dobijeni metodom regularne (ogledalske) refleksije. Ovakva poređenja pokazuju da naši rezultati ulaze u okvire eksperimentalnih podataka iz literature.

S obzirom na odstupanja eksperimentalnih rezultata od uobičajenih rezultata dobijenih metodom difuzne refleksione spektroskopije (nisu glatke krive), ovakav način izvođenja eksperimenta je vrlo aproksimativan i ne obezbeđuje potrebne uslove za egzaktno tumačenje rezultata. Tumačenje dobijenih rezultata moglo se uraditi samo uz pretpostavke o mogućim uzrocima koji dovode do odstupanja i razlika u poređenju sa poznatim rezultatima.

Mogućnosti primene ovakvog eksperimenta, bez obzira na nedostatke, za eventualnu grublju identifikaciju metala i legura, morale bi se proveriti sa metalima visoke čistoće i tačnog sastava legura.

L I T E R A T U R A

- / 1/ С.В. Вонсовский, М.И. Кацнельсон, КВАНТОВАЯ ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА, „НАУКА“ МОСКВА 1983.
- / 2/ Drago Grdenić: Molekule i kristali, Školska knjiga, Zagreb 1973.
- / 3/ Herman Šuman: Metalografija, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1981. god.
- / 4/ Ćirilo Jelačić: Hemijska veza i struktura molekula, Tehnička knjiga, Zagreb, 1982. god.
- / 5/ M. Ali Omar: Elementary Solid State Physics, Addison-Wesley Publishing Company inc., Reading, Massachusetts, USA, 1975.
- / 6/ Д.Ж. Займан, ПРИНЦИПЫ ТВЕРДОГО ТЕЛА, „МИР“ МОСКВА 1974.
- / 7/ А.А. Абрикосов, ВВЕДЕНИЕ В ТЕОРИЮ НОРМАЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ „НАУКА“, МОСКВА 1972.
- / 8/ Charles Kittel: Uvod u fiziku čvrstog stanja, Savremena administracija, Beograd, 1970.
- / 9/ А.В. Соколов, ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЙ
ЛИТЕРАТУРЫ, МОСКВА 1961.
- / 10/ Г.С. Ландсберг, ОПТИКА, ГОС. ИЗД. ТЕХНИКО-ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ
ЛИТЕРАТУРЫ, МОСКВА 1954.
- / 11/ В.В. Горбачев, Л.Г. Спицына, ФИЗИКА ПОЛУПРОВОДНИКОВ И МЕТАЛЛОВ
„МЕТАЛЛУРГИЯ“ МОСКВА 1982.

- /12/ Wendlandt W.W. and Hecht H.G.: Reflectance Spectroscopy, I.Wiley and Sons, New York, 1966.
- /13/ Max Garbuny: Optical Physics, Academic Press, New York and London, 1965.
- /14/ G.Kortüm: Reflexionsspektroskopie, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New York, 1969.
- /15/ F.Seitz: The Modern Theory of Solids, McGraw-Hill Book Company, Inc New York and London, 1940.
- /16/ R.W.Wood: Physical Optics, The Macmillan Company, New York, 1934.
- /17/ У.ХАРРИСОН: ТЕОРИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА, "МИР", МОСКВА 1972.
- /18/ Д.В СИВУХИН: ОБЩИЙ КУРС ФИЗИКИ-ОПТИКА, "НАУКА",
МОСКВА 1980
- /19/ ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ 1. ЭЛЕКТРОНЫ, ПОД РЕДАКЦИЕЙ ДЖ.ЗАЙМАНА,
"МИР", МОСКВА 1972.
- /20/ Р.ВЕЙСС: ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА, АТОМИЗДАТ, МОСКВА 1968
- /21/ F.Abelés: Optical Properties of Solids, North-Holland Publishing Company - Amsterdam London, 1972.
- /22/ Ч. УЭРТ, Р. ТОМСОН: ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА, "МИР", МОСКВА 1966.
- /23/ F.C.Brown: The Physics of Solids, W.A.Benjamin, Inc. New York
Amsterdam, 1967.

- /24/ Я.И.ФРЕНКЕЛЬ: ВВЕДЕНИЕ В ТЕОРИЮ МЕТАЛЛОВ
ГОС. ИЗД. ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
МОСКВА. 1958
- /25/ Lukić R.Svetlana, Elektronski spektri i kristalna struktura hidrant-
nih izomera kompleksa Cu (II) - nitrata sa S-metiltio-
semikarbazonom salicilaldehida, Magistarski rad, Beograd,
1987.
- /26/ ФИЗИЧЕСКИЙ ЭНЦИКЛОПЕДИЧЕСКИЙ СЛОВАРЬ, ГОС. НАУЧНОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
"СОВЕТСКАЯ ЭНЦИКЛОПЕДИЯ" МОСКВА 1962.
- /27/ Carić dr Slobodan: Uvod u fiziku čvrstog stanja (II deo), Novi Sad, 1977.

