

Одеса 23.03.1979 г.  
Леонид

Ф. С. Гарин

Л. Неструев

Ф. Г. Гарин

Одеса 10 (десет) ~~одеса 9~~ <sup>паг 10</sup>

Природно-математички факултет

Радна заједница заједничких послова

МОВАДА

Р.	22.	III	1979
Ср.ј.д.	Број	Документ	Вредност
03	10/31		

УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ

ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ

• ИНСТИТУТ ЗА ФИЗИКУ

PRODANOV JOVAN

МОГУЋНОСТИ ОДРЕДЈИВАЊА КОНФИГУРАЦИЈЕ  
СПОЉАШЊИХ ЕНЕРГИЈСКИХ НИВОА НА ОСНОВУ  
ДИФУЗНЕ РЕФЛЕКСИЈЕ НА КРИСТАЛНОМ ПРАХУ

(ДИПЛОМСКИ РАД)

НОВИ САД

1979.

*Zahvaljujem se prof. Dr. Slobodanu Cariću, koji je bio mentor ovog rada, na pomoći i veoma korisnim sugestijama koji su doprineli uspešnoj realizaciji ovog rada.*

*Posebno se zahvaljujem asistentu mr. Dragoslavu Petroviću čije su zalaganje i pružena pomoć daleko prevazilazili njegove oficijelne obaveze.*

## S A D R Ž A J

I	U V O D	1
	1.1. INTERAKCIJA UPADNOG ZRAČENJA I MATERIJE	1
	1.2. REFLEKSIONA - TRANSPARENTNA SPEKTROFOTOMETRIJA	2
II	TEORIJSKI DEO	4
	A. FENOMENOLOŠKE TEORIJE APSORPCIJE I RASEJANJA GUSTO PAKOVANIH ČESTICA	4
	A.1. KUBELKA-MUNK-OVA TEORIJA	5
	2.1. EKSPONENCIJALNO REŠENJE PO KUBELKA-MUNKU	6
	2.2. HIPERBOLIČNO REŠENJE PO KUBELKA-MUNKU	14
	B. EKSPERIMENTALNO ISPITIVANJE KUBELKA-MUNKOVE TEORIJE	19
	2.3. OPTIČKA GEOMETRIJA MERNOG UREDJAJA	19
	2.4. METOD RAZREDJIVANJA	21
	2.5. ZAVISNOST KUBELKA-MUNKOVE FUNKCIJE OD VELIČINE ZRNA	22
	C. CEPANJE d-NIVOA U LIGANDNOM POLJU	23
	2.6. TALASNA FUNKCIJA d-ORBITALA	23
	2.7. KOORDINACIONA JEDINJENJA - LIGANDI - TEORIJA KRISTALNOG POLJA	25
	2.8. CEPANJE d-NIVOA ZA SLUČAJ OKTAEDARSKOG POLJA	26

2.9. CEPANJE d-NIVOA ZA SLUČAJ POLJA KVADRATNO-PLANARNE KOORDINACIJE	28
D. BELA TELA	31
III EKSPERIMENTALNI DEO	32
3.1. UZORCI	32
3.2. INSTRUMENTI KORIŠĆENI PRI MERENJIMA	34
3.3. ADAPTER ZA MERENJE NA NISKIM TEMPERATURAMA	40
3.4. PRIPREMANJE UZORAKA	41
3.5. SKLOP APARATURE PRI SNIMANJIMA	42
3.6. TIPOVI I REZULTATI MERENJA	43
IV DISKUSIJA	
4.1. BELE SUPSTANCE	
4.2. DETEKCIJA I KVANTITATIVNO ORDEĐIVANJE ELEKTRONSKIH PRELAZA	
4.3. UTICAJ NISKE TEMPERATURE NA SPEKTRE	
V ZAKLJUČAK	
VI LITERATURA	

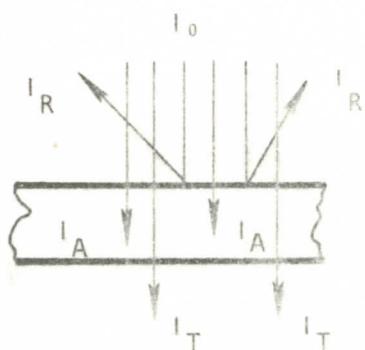
# I U V O D

## 1. Cilj ovog diplomskog rada bio je višestruk.

Pre svega trebao je da sistematizuje osnovne teorijske postavke refleksione spektroskopije i da na pogodnim uzorcima eksperimentalno pokaže analogiju sa apsorpcionom spektroskopijom. Takođe je bilo potrebno razraditi praktičnu metodologiju refleksione spektralne analize na niskim temperaturama (do temperature tečnog azota) i utvrditi ponašanje klasičnih belih standarda u ovim uslovima. Konačno, eventualno pozitivno dobijene rezultate za ispitane uzorce bilo je moguće primeniti za određivanje energetskih nivoa i delimične elektronske konfiguracije.

### 1.1. INTERAKCIJA UPADNOG ZRAČENJA I MATERIJE

Neka na supstancu debljine  $d$  pada snop monohromatskog zračenja intenziteta  $I_0$ . Tada se u opštem slučaju dešavaju tri efekta:



- zračenje se reflektuje na površini supstance (intenzitet reflektovanog zračenja je  $I_R$ )
  - zračenje se apsorbuje unutar supstance (intenzitet apsorbovanog zračenja je  $I_A$ )
  - zračenje prolazi kroz supstancu (intenzitet propuštenog zračenja je  $I_T$ ).
- Pri tome važi uslov  $I_A + I_T + I_R = I_0$  (Draper-ov zakon), ili

$$\frac{I_R}{I_0} + \frac{I_A}{I_0} + \frac{I_T}{I_0} = 1$$

gde je sa  $I_A/I_0 = A$  obeležena apsorpciona moć, sa  $I_R/I_0 = R$  - refleksiona moć i sa  $I_T/I_0 = T$  - transparencija.

Kod odredjene supstance sve tri veličine zavise od talasne dužine upadnog zračenja, temperature i stanja u kome se supstanca nalazi.

## 1.2. REFLEKSIONA - TRANSPARENTNA SPEKTROFOTOMETRIJA

Snimanja u okviru ovoga rada podeljena su na osnovu korišćenih metoda u dve grupe:

1. snimanja refleksionih spektara metodom refleksione spektrofotometrije
2. snimanja transparentnih spektara metodom transparentne spektrofotometrije.

Snimanja refleksionih spektara uzoraka (na osnovu difuzno reflektovanog zračenja od strane uzorka) baziraju na osnovnoj pretpostavci da intenzitet transparentnog zračenja  $I_T \Rightarrow 0$ , a otuda i  $T \Rightarrow 0$ , te da je tada jedina direktno merljiva veličina  $I_R$ .

Tako se metodom refleksione spektroskopije vrše snimanja difuzno reflektovanog zračenja na neprovidnim (vrlo debelim) uzorcima u obliku praha i na uzorcima sa ispucanom ili vrlo neravnim površinom (uzorci od kože, štofa, celuloze,...). Snimanja u okviru transparentne spektrofotometrije baziraju na osnovnoj pretpostavci da intenzitet reflektovanog zračenja  $I_R \Rightarrow 0$ , a otuda i  $R \Rightarrow 0$ , te da je direktno merljiva veličina  $I_T$ .

Tako se metodom transparentne spektrofotometrije vrše snimanja na uzorcima koji su providni ili uzorcima koji se mogu rastvoriti u nekom indiferentnom rastvaraču do čistog rastvora.

Krajnji cilj u oba tipa snimanja je da se odredi apsorpcioni spektar supstance (uzorka) koji je posledica određene elektronske konfiguracije i na osnovu kojeg se ista može odrediti.

U tom cilju u prvom slučaju vrši se Kubelka - Munkova obrada refleksionog spektra, što kao rezultat daje funkciju  $F(R_\infty)$ , tj. apsorbancu uzorka, a u drugom slučaju određuje se ekstincija  $E = -\log T$ , koja takođe predstavlja apsorbancu, ali dobijenu iz neutralnog rastvora.

Ovaj je rad imao kao jedan od zadataka da pokaže analogiju između refleksionih i apsorpcionih spektara, tj. K-M obrade refleksionih spektara i ekstinkcije i da ukaže na činjenicu da su snimanja putem refleksione spektrofotometrije i transparentne spektrofotometrije ustvari samo dva pristupa istom problemu, a čija je razlika u metodi rada uslovljena stanjem uzorka koji se ispituju.

## II TEORIJSKI DEO

### A FENOMENOLOŠKE TEORIJE APSORPCIJE I RASEJANJA GUSTO PAKOVANIH ČESTICA

Da bi se na osnovu rezultata merenja difuzne remisije i transmisije svetlosti mogle objasniti i izračunati neke bitne kvalitativne i kvantitativne fizičke osobine ispitivanih uzoraka, javila se potreba za teorijom koja bi omogućila što jednostavniji i jasniji pristup problemu.

Postoje dva osnovna pristupa pri rešavanju ovog problema, a to su:

- a. teorija kontinuma; po kojoj se uzorak posmatra kao homogeni kontinum, a kao osnovna svojstva ozračenog sloja se uzimaju koeficijent apsorpcije i koeficijent rasejanja svetlosti koji ujedno i figurišu u konačnim jednačinama,
- b. teorija diskontinuma; po kojoj se uzorak posmatra kao skup slojevitih delova čija je debljina obično odredjena veličinom čestica. Apsorpcija i rasejanje svetlosti ovih čestica koriste se kao optičke konstante

Dalje izlaganje biće ograničeno samo na teorije kontinuma.

Prvi rezultati na ovom polju potiču od Šustera (Schuster). Metod Šustera je takav da on deli polje zračenja na dva suprotna toka, u negativnom x-pravcu (I) i u pozitivnom x-pravcu (J) (izazvanog rasejanjem).

Polazeći od jednačine transporta zračenja<sup>1</sup>, dobija se

sistem od dve simultane diferencijalne jednačine oblika

$$\begin{aligned} -\frac{dI}{d\tau} &= (k + s)I - sJ \\ +\frac{dJ}{d\tau} &= (k + s)J - sI \end{aligned} \quad (1)$$

gde je  $k \equiv \frac{2a}{a+\sigma}$  i  $s \equiv \frac{\sigma}{a+\sigma}$  ( $a$  - koeficijent apsorpcije,  $\sigma$  - koeficijent rasejanja), a  $\tau$  je debљina sloja. Uz uslov  $\tau \rightarrow \infty$  što je zadovoljeno za svaki netransparentan uzorak, rešavenjem jednačina (1) dobija se

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

gde je  $R_\infty$  - reflektanca netransparentnog, (dovoljno debelog) uzorka.

Ova jednačina (2) je remisiona funkcija za difuzno rasejanje svetlosti.

#### A.1. KUBELKA - MUNK-OVA TEORIJA (K-M TEORIJA)

Posle Šustera niz autora je radilo, a rade i danas, na teoriji difuzne remisije i transmisije (Judd, Gurevič, Ingile i dr.) uglavnom se oslanjajući na Šusterove postavke i jednačine. Tako postoji dosta teorija iz ove oblasti. Međutim, kako se pokazalo, sve te teorije samo su specijalni slučajevi teorije K-M.

K-M teorija je najopštija teorija difuzne remisije i transmisije i trenutno kao takva ima najveću primenu u praksi.

Pretpostavke koje čine osnovu K-M teorije su:

1. Lambertov zakon kosinusa se smatra važećim, što znači da se eventualno ogledalski rasejano zračenje zanemaruje.
2. Delići sloja treba da su statistički ravnomerno

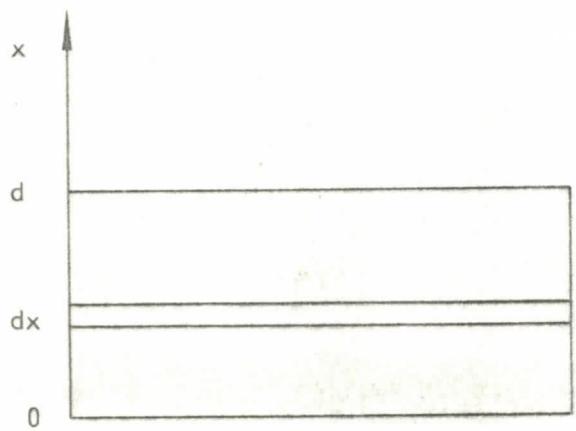
rasporedjeni i mnogo tanji od debljine ispitivanog uzorka.

### 3. Sloj se difuzno ozračuje.

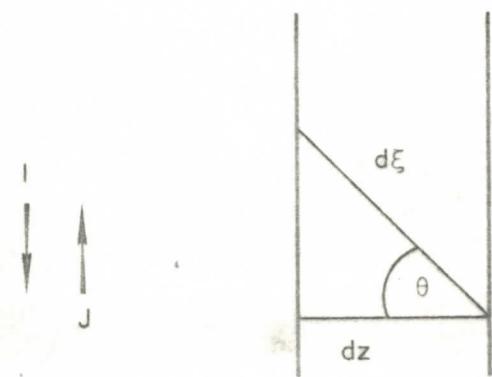
Pod ovim uslovima K-M teorija vodi odnosima koji su pristupačni eksperimentalnom ispitivanju i koji se u praksi mogu kvalitativno, a pod odgovarajućim ostvarenim uslovima i kvantitativno dokazati.

#### 2.1. EKSPONENCIJALNO REŠENJE PO KUBELKA - MUNKU

Na sloj debljine  $d$  (slika 1.), koji ima osobinu da apsorbuje i rasejava zrake, nailazi u negativnom  $x$ -pravcu difuzno monohromatsko zračenje intenziteta  $I_{x=d}$ . Tok zračenja u negativnom  $x$ -pravcu označen je sa  $I$ , a u pozitivnom  $x$ -pravcu (izazvan rasejanjem) sa  $J$ . Pretpostavlja se, takodje, da je širenje sloja u  $yz$  ravni mnogo veće od debljine sloja  $d$ , tako da se efekti na granicama sloja mogu zanemariti.



Slika 1.



Slika 2.

Na slici 2. prikazan je podsloj sloja  $d$  debljine  $dx$ . Na njega nailazi difuzno zračenje  $I$  i zbog toga je sloj  $dx$  ozračen u svim mogućim pravcima prema  $x$ -pravcu. U tom slučaju du-

žina puta unutar sloja  $dx$  za neki pravac zračenja pod uglom  $\theta$  iznosi  $d\xi = dx/\cos\theta$ . Ako se ugaona distribucija intenziteta zračenja koje nailazi na sloj  $dx$  označi sa  $\partial I/\partial\theta$ , relativan intenzitet u pravcu  $\theta$  je izražen kao  $\frac{1}{I_0} \frac{\partial I}{\partial\theta} d\theta$ , pri čemu  $I_0$  označava celokupnu jačinu zračenja u poluprostoru. Da bi se mogla izračunati srednja vrednost dužine puta zračenja u okviru sloja  $dx$ , mora se izvršiti integracija preko svih uglova  $\theta$  od 0 do  $\pi/2$ . Tako se za tok zračenja  $I$  dobija

$$\overline{d\xi}_I = dx \int_0^{\pi/2} \frac{1}{I_0 \cos\theta} \frac{\partial I}{\partial\theta} d\theta \equiv u dx \quad (3)$$

i analogno za tok zračenja  $J$  sledi

$$\overline{d\xi}_J = dx \int_0^{\pi/2} \frac{1}{J_0 \cos\theta} \frac{\partial J}{\partial\theta} d\theta \equiv v dx \quad (4)$$

Izotropna ugaona raspodela difuznog zračenja okarakterisana je time da poseduje u svim pravcima isti intenzitet. U odnosu na neku ravan koja je pogodjena difuznim zračenjem ova ugaona raspodela data je kao

$$\frac{\partial I}{\partial\theta} = 2 I_0 \sin\theta \cos\theta$$

odnosno (5)

$$\frac{\partial J}{\partial\theta} = 2 J_0 \sin\theta \cos\theta$$

Ako se ove vrednosti iz (5) unesu u jednačine (3) i (4), dobija se

$$u = \int_0^{\pi/2} 2 \sin\theta d\theta = 2$$

$$v = \int_0^{\pi/2} 2 \sin\theta d\theta = 2$$

Prema tome za difuzno ozračenje sloja  $dx$  važi uslov

$$\overline{d\xi}_I = \overline{d\xi}_J = 2dx,$$

tj. da je srednja dužina puta difuznog zračenja unutar sloja  $dx$  duplo veća od geometrijske debljine sloja.

Označimo za odgovarajući medijum koeficijent apsorpcije sa  $k$ , a koeficijent rasejanja sa  $s$ . U okviru sloja  $dx$  se tada pod navedenim uslovima zračenja apsorbuje deo  $2dxkI$ , a deo  $2dxsI$  se gubi rasejanjem unazad. Tok zračenja  $J$  gubi rasejanjem u negativnom  $x$ -pravcu deo  $2dxsJ$ . Tako se promena intenziteta toka zračenja  $I$  (u negativnom  $x$ -pravcu) u sloju elementa  $dx$  može definisati kao

$$-dI = -kI^2dx - sI^2dx + sJ^2dx \quad (6)$$

Analogno razmišljanje dovodi do toga da se promena intenziteta toka zračenja  $J$  u sloju elementa  $dx$  može definisati kao

$$dJ = -kJ^2dx - sJ^2dx + sI^2dx \quad (7)$$

Zamenom  $2k = K$  i  $2s = S$  iz (6) i (7) se mogu dobiti osnovne simultane diferencijalne jednačine koje opisuju postupak apsorpcije i rasejanja.

Oblik ovih jednačina je:

$$-\frac{dI}{dx} = -(K + S)I + SJ \quad (8.a.)$$

$$+\frac{dJ}{dx} = -(K+S)J + SI \quad (8.b.)$$

Jednačine (8.a.) i (8.b.) su identične sa jednačinama (1). Smenom

$$\frac{S + K}{S} = 1 + \frac{K}{S} \equiv a$$

prevodimo jednačine (8.a.) i (8.b.) u oblik pogodan za rešavanje, a to je:

$$-\frac{dI}{Sdx} = -aI + J \quad (9.a.)$$

$$+\frac{dJ}{Sdx} = -aJ + I \quad (9.b.)$$

Ako se jednačina (9.a.) podeli sa I, a jednačina (9.b.) sa J, i zatim se medjusobno saberi, dobija se (uzimajući u obzir da ja  $J/I \equiv r$ ):

$$\frac{dr}{Sdx} = r^2 - 2ar + 1 \quad (10.a.)$$

ili

$$\int \frac{dr}{r^2 - 2ar + 1} = Sf dx \quad (10.b.)$$

Ako se integriše duž cele debljine sloja i iskoriste granični uslovi za  $x = 0$ , refleksija podlage,

$$\left[ \frac{J}{I} \right]_{x=0} = R_g \quad (11.a.)$$

i refleksija uzorka, za  $x = d$ ,

$$\left[ \frac{J}{I} \right]_{x=d} = R \quad (11.b.)$$

Integriranje izraza (10.b.) putem raščlanjavanja na parcijalni razlomak daje

$$\ln \frac{(R - a - \sqrt{a^2 - 1})(R_g - a + \sqrt{a^2 - 1})}{(R_g - a - \sqrt{a^2 - 1})(R - a + \sqrt{a^2 - 1})} = 2Sd \sqrt{a^2 - 1} \quad (12)$$

Uz uslov  $d = \infty$ , tj. za beskonačno debeo sloj, ili što je fizički ostvareno u slučaju netransparentnog sloja konačnih dimenzija refleksija podloge  $R_g = 0$  i

$$(-a - \sqrt{a^2 - 1})(R_\infty - a + \sqrt{a^2 - 1}) = 0 \quad (13)$$

Raščlanjavanjem prethodne jednačine (13) prema  $R_\infty$  dobija se

$$\begin{aligned} R_\infty &= \frac{1}{a + \sqrt{a^2 - 1}} = a - \sqrt{a^2 - 1} = 1 + \frac{K}{S} - \sqrt{\frac{K^2}{S^2} + 2 \frac{K}{S}} = \\ &= \frac{S}{S + K + \sqrt{K(K + 2S)}} \end{aligned} \quad (14)$$

$R_\infty$  je difuzna refleksiona moć netransparentnog (dovoljno debeleg) uzorka. Prema jednačini (14),  $R_\infty$  je jedino funkcija od  $K/S$ , tj. zavisi od odnosa koeficijenata apsorpcije i rasejanja, ali ne i od njihovih apsolutnih vrednosti.

Raščlanjavajući, međutim, jednačinu (14) po  $K/S$  može se doći do oblika

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \equiv F(R_\infty) \quad (15)$$

Jednačina (15) identična je jednačini (2), i ona predstavlja remisionu funkciju za difuzno rasejanje koja je danas poznata kao K-M funkcija. K-M funkcija (15) važi samo uz uslov da je koeficijent rasejanja čestice uzorka  $S$  blago monotona (sporo rastuća) funkcija od talasnog broja, pa se u dobroj aproksimaciji može pretpostaviti i da je  $S \approx \text{const}$ . Uz ovaj uslov funkcija  $F(R_\infty)$  predstavlja apsorbancu uzorka, jer je tada ona samo funkcija od koeficijenta apsorpcije. Veličina  $R_\infty$  u jednačini (15) koja inače predstavlja reflektancu uzorka, može se odrediti merenjem u odnosu na beli standard čija je reflektanca  $R = 1$  i na osnovu relacije

$$R_{\infty} = \frac{I_u S_s}{I_s S_u} \quad (16)$$

u kojoj je  $I_u$  - intenzitet zračenja difuzno reflektovanog od uzorka za dato pojačanje na instrumentu  $S_u$ ,  $I_s$  - intenzitet zračenja difuzno reflektovanog od standarda za dato pojačanje na instrumentu  $S_s$ .

Uzimajući u obzir izraz (15) i smene

$$a = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{R_{\infty}} + R_{\infty} \right) \quad (17)$$

i

$$b = \sqrt{a^2 - 1} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{R_{\infty}} - R_{\infty} \right) \quad (18)$$

mogu se odgovarajućim transformacijama dobiti još neke jednacine pogodne za analizu.

Tako se uvrštavanjem (17) i (18) u izraz (12) uz uslov da je sloj d "beskonačne debljine", dobija se

$$\ln \frac{(R - 1/R_{\infty})(R_g - R_{\infty})}{(R_g - 1/R_{\infty})(R - R_{\infty})} = Sd \left( \frac{1}{R_{\infty}} - R_{\infty} \right) \quad (19)$$

ili rastavljeno po  $R$ ,

$$R = \frac{\frac{1}{R_{\infty}}(R_g - R_{\infty}) - R_{\infty}(R_g - 1/R_{\infty}) \exp\{Sd(1/R_{\infty} - R_{\infty})\}}{(R_g - R_{\infty}) - (R_g - 1/R_{\infty}) \exp\{Sd(1/R_{\infty} - R_{\infty})\}} \quad (20)$$

Difuzna refleksija jednog ovakvog sloja zavisi, dakle, od refleksije podloge  $R_g$ , od difuzne refleksione moći  $R_{\infty}$  istog ali "beskonačno debelog" sloja i od produkta  $Sd$  koji se naziva

moć rasejanja.

Ako se odabere idealno crna podloga, onda je  $R_g = 0$  i  $R = R_0$ , pa se izraz (19) rastavi po  $Sd$  i dobija se

$$\ln \frac{1 - R_0 R_\infty}{1 - R_0 / R_\infty} = Sd(1/R_\infty - R_\infty) \quad (21)$$

Merenjem  $R_\infty$  i  $R_0$  može se prema jednačini (21) izračunati "moć rasejanja"  $Sd$ , odnosno pri poznatoj vrednosti debeline sloja  $d$  i koeficijent rasejanja  $S$

$$S = \frac{2,303}{d} \frac{R_\infty}{1 - R_\infty^2} \log \frac{R_\infty(1 - R_0 R_\infty)}{R_\infty - R_0} \quad (22)$$

Koristeći jednačinu (14) može se odrediti i koeficijent apsorpcije  $K$

$$K = \frac{2,303}{2d} \frac{1 - R_\infty}{1 + R_\infty} \log \frac{R_\infty(1 - R_0 R_\infty)}{R_\infty - R_0} \quad (23)$$

Za granični slučaj  $K = 0$ , tj. kod uzoraka koji ne apsorbuju, jednačina (20) vodi neodredjenom izrazu tako da se na osnovu nje vrednosti difuzne refleksije ne mogu odrediti. U tom slučaju polazi se ponovo od diferencijalnih jednačina (8.a.) i (8.b.) koje za ovaj slučaj glase

$$-\frac{dI}{dx} = -SI + SJ$$

$$\frac{dJ}{dx} = -SJ + SI$$

Integracija dovodi do rešenja oblika

$$R = \frac{(1 - R_g)Sd + R_g}{(1 - R_g)Sd + 1}$$

ili za slučaj crne podloge ( $R_g = 0$ ) sledi

$$R = R_0 = \frac{Sd}{Sd + 1} \quad (24)$$

Za granični slučaj  $S = 0$ , tj. za uzorke koji ne rasjajavaju zrake, jednačina (20) takođe vodi neodredjenom izrazu. I u ovom slučaju polazi se od diferencijalnih jednačina (8.a.) i (8.b.) koje za ovaj slučaj glase

$$- \frac{dI}{dx} = - KI$$

i

$$\frac{dJ}{dx} = - KJ$$

Integraljenje dovodi do rešenja

$$R = R_g e^{-2Kd} \quad i \quad R_\infty = 0, \quad (25)$$

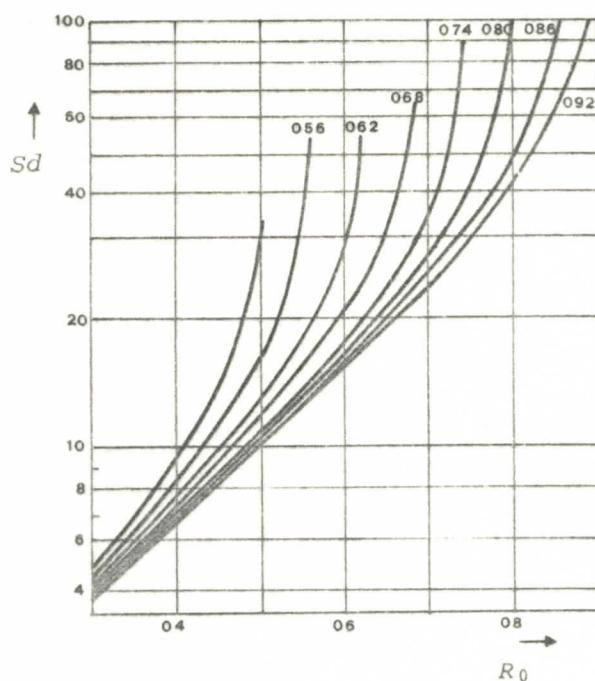
ili za slučaj crne podloge  $R_g = 0$ ,  $R = R_0 = 0$ .

Medjutim, slučaj da moć difuzne refleksije bude jednak nuli,  $R_\infty = 0$ , se ne može ostvariti u praksi zbog minimalnog (bar molekularnog) rasejanja prodirućeg zračenja. Na ovome se bazira i nemogućnost ostvarenja apsolutno crne boje.

Takođe se u praksi ne može ostvariti moć difuzne refleksije jednak jedinici,  $R_\infty = 1$ , zbog uvek prisutnih zagonjenja uzorka, što neophodno vodi povećanju apsorpcije, a što isključuje i postojanje apsolutno bele boje.

Jednačine (19), (20) i (21) povezuju veličine  $R$ ,  $R_\infty$ ,  $R_0$ ,  $R_g$ ,  $Sd$  jednu sa drugom. Da bi se moglo upotrebiti neophodno je da se izmerene vrednosti unesu u neku od datih jednačina i da se izvrši razvoj po nepoznatoj. Ovaj proces je zbog složenosti samih jednačina veoma komplikovan, pa se pokazalo kao korisno da se jednačine prikažu u vidu delova rešenja grafički ili putem tabela, tako da se tražena veličina može direktno očitati uz pomoć izmerenih parametara.

Na slici 3. kao primer gore navedenog prikazan je dijagram za direktno očitavanje vrednosti "moći rasejanja". Na njemu je "moć rasejanja"  $S_d$  naneta kao funkcija od  $R_0$  - refleksije ispred crne podloge za razne vrednosti  $R_\infty$  kao pa-



Slika 3.

rametra u logaritamskom odnosu. Ako je uz to poznata i debljina sloja  $d$ , može se odrediti i koeficijenat rasejanja  $S$ .

## 2.2. HIPERBOLIČNO REŠENJE PO KUBELKA - MUNKU

Kubelki je uspelo da nadje eksplicitna rešenja u hiperboličnom obliku svih interesantnih varijabli. On polazi od jednačine (10.b.) za koju je poznato da opšte rešenje integrala glasi

$$\int \frac{dr}{r^2 - 2ar + 1} = - \frac{2}{\sqrt{4a^2 - 4}} \operatorname{Ar} \left[ \begin{matrix} \operatorname{th} \\ \operatorname{cth} \end{matrix} \right] \frac{2r - 2a}{\sqrt{4a^2 - 4}} =$$

$$= \frac{1}{b} \operatorname{Ar} \left[ \begin{matrix} \operatorname{th} \\ \operatorname{cth} \end{matrix} \right] \frac{a - r}{b} \quad (26)$$

pri čemu je  $b \equiv \sqrt{a^2 - 1}$ . U daljem radu u jednačini (26) figuriše  $\operatorname{arcth}$ . Ovo sledi iz uslova, što se može i dokazati (Kortüm<sup>1</sup> str. 119), da je argument  $(a - r)/b \geq 1$ , što se poklapa sa uslovom za korišćenje  $\operatorname{arcth}$ , a koji glasi  $-1 \geq x \geq 1$ .

Potraži se odredjeni integral izraza (26) u granicama debljine sloja d i uz (11.a.) i (11.b.) dobija se

$$\int_0^R \frac{dr}{r^2 - 2ar + 1} = \frac{1}{b} (\operatorname{arcth} \frac{a-R}{b} - \operatorname{arcth} \frac{a-R_g}{b}) \quad (27)$$

Na osnovu relacije  $\operatorname{arcth}x - \operatorname{arcth}y = \operatorname{arcth} \frac{1-xy}{x-y}$  može se iz (27) dobiti

$$Sd = - \frac{1}{b} \operatorname{arcth} \frac{b^2 - (a - R)(a - R_g)}{b(R_g - R)} \quad (28)$$

a iz toga i

$$R = \frac{1 - R_g(a - b \operatorname{cth} bSd)}{a + b \operatorname{cth} bSd - R_g} \quad (29)$$

Jednačina (28) identična je sa jednačinom (19).

Pri idealno crnoj podlozi,  $R_g = 0$ ,  $R = R_0$ , izrazi (28) i (29) prelaze u oblik

$$Sd = - \frac{1}{b} \operatorname{arcth} \frac{1 - aR_0}{bR_0} \quad (28.a.)$$

$$R_0 = \frac{1}{a + b \operatorname{cth} b Sd} = \frac{\operatorname{sh} b Sd}{a \operatorname{sh} b Sd + b \operatorname{ch} b Sd}$$

(29.a.)

Jednačine (29.a.) i (28.a.) identične su sa jednačinama (20) za  $R_g = 0$  i (21).

Ovim postupkom moguće je dalje izvesti niz jednačina rešenih preko hiperboličnih funkcija, za koje se pokazuje da imaju analognu jednačinu u okviru eksponencijalnog rešenja po K-M. Ova istovetnost rešenja, dobijena na dva različita načina, ujedno i dokazuje ispravnost K-M teorije.

Radi lakše upotrebe u praksi, na sledećoj strani data je tabela svih korisnih jednačina.

Često se, međutim, umesto ovih izvedenih i relativno tačnih jednačina koriste "približne jednačine" koje najčešće zadovoljavaju praktične potrebe. Ovo važi posebno za uslove "minimalne moći rasejanja"  $Sd \approx 0$ , ili pri minimalnoj apsorpciji.

Ove približne jednačine mogu se izvesti ukoliko se izvrši razvoj u red hiperboličnih funkcija, pa se viši članovi reda odbace. Najpraktičnije jednačine refleksione spektroskopije (28.a.), (29.a.), (30) i (31), ukoliko se uzme samo prvi član reda, dobijaju sledeći oblik

$$R_0 \approx \frac{Sd}{aSd + 1} \approx \frac{Sd}{Sd + 1}$$

$(a \rightarrow 1)$   
 $(Sd \rightarrow 0)$

(29.b.)

$$T \approx \frac{1}{aSd + 1} \approx \frac{1}{Sd + 1}$$

$(a \rightarrow 1)$   
 $(Sd \rightarrow 0)$

(30.b.)

$$Sd \approx \frac{R_0}{1 - R_0 a} \approx \frac{R_0}{1 - R_0}$$

$(a \rightarrow 1)$

(28.b.)

$$\frac{Sd}{(a+1)} \approx \frac{1-T}{T} \quad (31.b.)$$

gde je

$$T = \frac{\frac{I(x=0)}{I(x=d)}}{}$$

propustljivost sloja (transparencija).

T A B E L A 4.

$$R = f(Sd, R_g, R_\infty) = \frac{1 - R_g(a - b \operatorname{ctgh} b Sd)}{a + b \operatorname{ctgh} b Sd - R_g} \quad (29)$$

$$R_0 = f(Sd, R_\infty) = \frac{1}{a + b \operatorname{ctgh} b Sd} = \frac{\sinh b Sd}{a \sinh b Sd + b \cosh b Sd} \quad (29.a.)$$

$$T = f(Sd, R_\infty) = \frac{b}{a \sinh b Sd + b \cosh b Sd} \quad (30)$$

$$Sd = f(R, R_g, R_\infty) = \frac{1}{b} \operatorname{Ar ctgh} \frac{b^2 - (a-R)(a-R_g)}{b(R_g - R)} \quad (28)$$

$$Sd = f(R_0, R_\infty) = \frac{1}{b} \operatorname{Ar ctgh} \frac{1 - aR_0}{bR_0} \quad (28.a.)$$

$$Sd = f(T, R_\infty) = \frac{1}{b} (\operatorname{Ar sinh} \frac{b}{T} - \operatorname{Ar sinh} b) = \frac{1}{b} (\operatorname{Ar sinh} \frac{b}{T} + \ln R_\infty) \quad (31)$$

$$R_0 = f(T, R_\infty) = a - \sqrt{T^2 + b^2} \quad (32)$$

$$T = f(R_0, R_\infty) = \sqrt{(a - R_0)^2 - b^2} \quad (33)$$

$$R_\infty = f(R_0, T) : a = \frac{1 - R_0^2 - T^2}{2R_0} \quad (34)$$

$$R = f(R_0, R_g, R_\infty) = \frac{R_0 - R_g(2aR_0 - 1)}{1 - R_0 R_g} \quad (35)$$

$$R_0 = f(R, R_g, R_\infty) = \frac{R - R_g}{1 - R_g(2a - R)} \quad (36)$$

$$R_\infty = f(R, R_0, R_g) : a = \frac{1}{2} \left( R + \frac{R_0 - R + R_g}{R_0 R_g} \right) \quad (37)$$

$$R = f(R_0, R_g, T) = R_0 + \frac{T^2 R_g}{1 - R_0 R_g} \quad (38)$$

$$T = f(R, R_0, R_g) = \sqrt{(R - R_0)(\frac{1}{R_g} - R_0)} \quad (39)$$

Pri korišćenju jednačina priloženih u tabeli 4. potrebno je pridržavati se nekih pretpostavki koje potiču od početnih zamisli K-M i to:

- a. Matrica rasejavajućih čestica mora biti ista kao i medijum iz kojeg zračenje pada na površinu sloja tako da ne bi nastali dodatni gubici refleksije zbog razlike u indeksima prelamanja.
- b. Veći delići sloja moraju da poseduju takvu funkciju raspodele svojih uglova naspram makroskopske površine da i na površini dodje do "idealno" difuzne refleksije.
- c. Rasejavajuće čestice moraju biti homogeno raspoređene unutar celog sloja, tako da S i K budu konstantne duž cele debljine sloja.

Često se dešava u praksi da je gustina sloja praha neravnomerna. Za ovaj slučaj i koeficijent apsorpcije (K) i koeficijent rasejanja (S) su funkcije od položaja (x). S(x) i K(x) nisu unapred poznate, ali se mogu za konkretne slučajeve izračunati refleksija i propustljivost tih nehomogenih slojeva. Najjednostavniji slučaj iz ove grupe je za  $K(x)/S(x) \approx \text{const}$ , tj. kada su S i K isto zavisni od položaja x. Za ovakav sloj "moć rasejanja" nije  $S_d$ , već je data kao

$$P = \int_0^d S(x) dx.$$

Tako za ovaj slučaj sve jednačine iz tabele 4. ostaju iste, samo se umesto  $S_d$  zamenjuje  $P$ .

U ovom radu pretpostavlja se važenje gore navedenog uslova (c), pa složeniji slučajevi nehomogenosti sloja neće biti uzeti u razmatranje s obzirom da prevazilaze domen rada.

#### B. EKSPERIMENTALNO ISPITIVANJE KUBELKA - MUNKOVE TEORIJE

Da bi se u praksi ispitala valjanost K-M teorije mora se najpre ispitati do koje se mere mogu ispuniti preduslovi postavljeni u teoriji i da li je uopšte moguće konstruisati odgovarajući merni uredjaj.

#### 2.3. OPTIČKA GEOMETRIJA MERNOG UREDJAJA

Jednačine K-M teorije izvedene su uz osnovnu pretpostavku da se koristi difuzno zračenje. Za prijem difuzno reflektovanog zračenja potrebna je integracija preko polusfere prostora iznad uzorka. Konstrukcija mernog uredjaja na potpuno takvom principu je teško ostvarljiva. Radi toga su izvedeni specijalni merni uredjaji koji ograničavaju snimanje na uslove pri kojima se uzorak difuzno ozračuje a odgovor usmereno preuzima i obrnuto, ili se čak usmereno i ozračuje i preuzima.

Tako su konstruisana tri principijelno različita uređaja:

- a. Spektralni fotometar sa refleksionim dodatkom za ozračavanje pod uglom od  $45^\circ$ , a vertikalno preuzimanje ()
- b. Spektralni fotometar sa fotometričnom kuglom (Ul-

bricht-ovom kuglom), za difuzno ozračenje, a vertikalno preuzimanje ( $d^R_0$ ).

- c. Spektralni fotometar sa fotometričnom kuglom, za vertikalno ozračavanje, a difuzno preuzimanje ( $o^R_d$ ).

Nizom eksperimenata je pokazano da se rezultati merenja difuzno reflektovanog zračenja, putem svake od ovih metoda, dobro slažu i da je njihovo podudaranje u granicama dozvoljenih grešaka metoda. Na taj način je utvrđena praktična nezavisnost merenja od optičke geometrije uredjaja. Ovo ujedno znači da sva tri tipa merenja uglavnom daju rezultate na koje se zadovoljavajućom aproksimacijom može primeniti K-M teorija.

Medjutim, ovaj se zaključak ne može generalno uopštiti. Za vrednosti reflektance  $R_\infty < 0,6$  samo je geometrija  $d^R_0$  davala vrednosti na koje se može striktno primeniti K-M teorija<sup>1</sup>. Geometrije  $o^R_d$  i  $45^R_0$  daju rezultate koji pokazuju rastuće odstupanje od K-M teorije. Ova činjenica dovodi u sumnju ispravnost K-M teorije za slučaj povećane apsorpcije (smanjenje refleksije).

Odstupanje u rezultatima objašnjava se činjenicom da u praksi nikada ne postoji samo difuzna refleksija, već postoje i ogledalski delovi površinske refleksije. Intenzitet ogledalski reflektovanog zračenja zavisi od geometrije merenja (za staklo pri vertikalnom ozračenju deo ogledalske refleksije iznosi 4%, a pri difuznom ozračenju čak 9,2%) (Kortüm, str. 177). Uticaj ogledalske refleksije za visoke vrednosti  $R_\infty$  se stvarno može zanemariti, što je i prepostavka K-M teorije, ali se za male vrednosti  $R_\infty$  ne može zanemariti, što i dovodi do odstupanja od K-M teorije.

Razlike u rezultatima mogu nastati (čak i kod uredjaja iste geometrije merenja) zbog eventualnih razlika u veličini efektivne površine detektora i odstojanju od uzorka, tj. razlika u veličini obuhvaćenog ugla prijema.

## 2.4. METOD RAZREDJIVANJA

Metod razredjivanja sastoji se u tome da se prah uzorka, čiju reflektancu treba snimiti, razredi sa nekim indiferentnim neapsorbujućim standardom ( $MgO$ ,  $BaSO_4$  i dr.). Cilj ove metode je da se omogući primena K-M teorije i za male vrednosti reflektance  $R_\infty$ , odnosno da se eliminiše velika ogledalska refleksija ili poveća "refleksiona moć" kod jako apsorbujućih uzorka.

Razredjivanju se može pristupiti na više načina:

1. Uzorak se izdrobi sa viškom standarda i meša se dok mešavina ne postane homogena.

U slučaju da se organski čisti uzorci izdrobe na neorganskim standardima, dolazi do molekularno-disperzionalne adsorbcije uzorka na površini standarda (heterogena smeša).

2. Vrši se adsorbcija uzorka, rastvorenog u indiferentnom rastvaraču, na standardu.
3. Vrši se adsorbcija uzorka iz gasnog stanja na standardu.

U sva tri slučaja dobija se isti spektar refleksije molekularno-disperzionalne adsorbovanog elementa, ako je površina standarda dovoljno velika da bi omogućila molekularno-disperzionalnu adsorbciju. Spektar pri ovom snimanju zavisi od stepena razredjivanja.

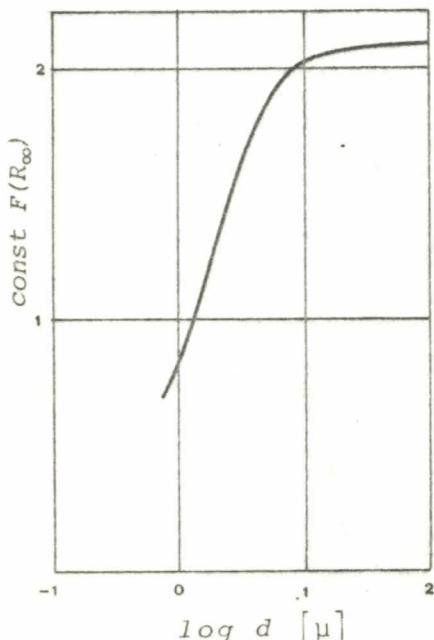
Metodom razredjivanja ostvareni su sledeći uslovi:

- a. Koeficijenti rasejanja mešavine su dati samo koeficijentima sredstva za razredjivanje. Pošto se ovi uvek mogu meriti, mogu se i koeficijenti apsorbacije  $K_R$  izračunati iz K-M teorije.
- b. Pri relativnom merenju u odnosu na čisto sredstvo za razredjivanje, eliminuše se eventualna odstupanja od izotropne raspodele rasejanja, tako da je merenje nezavisno od geometrije mernog uredjaja.

- c. Moć refleksije sredstva za razredjivanje se može lako izmeriti u odnosu na klasičan beli standard, tako da je moguć preračun relativnih rezultata mernja u absolutne vrednosti. To je važno za sve kvantitativne obrade K-M teorije.
- d. Regularni delovi refleksije nisu bitni pri merenju razredjenog uzorka, naspram čistog sredstva za razredjivanje
- e. Ako se element koji treba ispitati adsorbuje molekularno-disperzionalno na višku standarda (kao što je to slučaj kod organskih elemenata), tada nastaje i zavisnost koeficijenta apsorbcije od veličine zrna, t. zavisnost K-M funkcije od veličine zrna.

## 2.5. ZAVISNOST KUBELKA-MUNKOVE FUNKCIJE OD VELIČINE ZRNA

Zavisnost K-M funkcije od veličine zrna prikazana je na grafiku na slici 5.



Slika 5.

Funkcija  $F(R_\infty)$  najpre naglo raste sa porastom dimenzija čestice, da bi kod vrednosti  $d \sim 10\mu$  postala nezavisna od  $d$ .

\* \* \*

Ako se rezimiraju rezultati K-M teorije, može se doći do sledećeg zaključka:

Pod podobnim eksperimentalnim uslovima može se pomoći teorije K-M dobiti pored "tipične krive boje" i kriva funkcionalne zavisnosti odnosa koeficijenta apsorpcije i rasejanja od talasne dužine, odakle dalje sa dob-

rom aproksimacijom i sama apsorpciona kriva.

Na osnovu ovog poslednjeg, mogu se odrediti odgovarajuće apsorpcione trake kristalnih uzoraka u njihovim samostalnim fazama.

Pri snimanju se regularni delovi refleksije eliminisu razredjivanjem uzoraka u pogodnom belom standardu, kao i odgovarajućim specijalnim uredjajima koji difunduju inicijalno zračenje. Koeficijent rasejanja standarda treba da je u ispitivanoj spektralnoj oblasti da je konstantan ili da je blaga monotona funkcija od talasnog broja. Ako to nije obezbedjeno, koeficijent rasejanja standarda pri dатoj veličini zrna se mora posebno meriti.

### C. CEPANJE d-NIVOA U LIGANDNOM POLJU

#### 2.6. TALASNA FUNKCIJA d-ORBITALA

Kvantno-mehaničko stanje elektrona u okviru atoma može se u datom trenutku opisati pomoću funkcije koordinata  $\psi(q)$  koja se obično naziva talasna funkcija. Kvadrat modula talasne funkcije  $|\psi(q)|^2$ , definiše raspodelu verovatnoće nalaženja elektrona u okviru atomskog sistema. Rešavanjem Šredigerove jednačine za viša stanja atoma dobija se talasna funkcija oblika

$$\psi_{nlm} = R_{nl}(r)\theta_{ml}(\theta)\Phi_m(\phi).$$

Ona je sastavljena od radikalne funkcije  $R_{nl}(r)$  i ugaone funkcije  $\theta_{ml}(\theta, \phi) = \theta_{ml}(\theta)\Phi_m(\phi)$ .

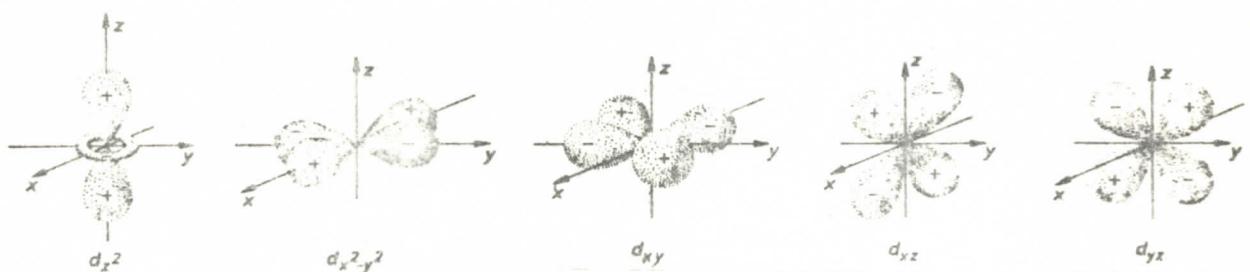
Za razmatranje hemijskih veza i interakcija najveću važnost ima ugaona funkcija  $\theta_{lm}(\theta, \phi)$ . Kvadrat modula ove funkcije određuje raspodelu verovatnoće nalaženja elektrona u zavisnosti od ugla (polarnog  $-\theta$ , azimutnog  $-\phi$ ), a ujedno određuje i oblik elektronskih orbitala.

Vrednosti ugaone funkcije date su u tabeli 6.

T A B E L A 6.

$l$	$m$	$\theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\phi)$	Orbitala
0	0	1	s
1	0	$\sqrt{3}\cos\theta$	$p_z$
	+1	$\sqrt{3}\sin\theta\cos\phi$	$p_x$
	-1	$\sqrt{3}\sin\theta\sin\phi$	$p_y$
2	0	$\frac{1}{2}\sqrt{5}(3\cos^2\theta - 1)$	$d_{z^2}$
	+1	$\sqrt{15}\sin\theta\cos\theta\cos\phi$	$d_{xz}$
	-1	$\sqrt{15}\sin\theta\cos\theta\sin\phi$	$d_{yz}$
	+2	$\frac{1}{2}\sqrt{15}\sin^2\theta\cos 2\phi$	$d_{x^2 - y^2}$
	-2	$\frac{1}{2}\sqrt{15}\sin^2\theta\sin 2\phi$	$d_{xy}$

Uzimajući u obzir vrednosti ugaone funkcije za  $l = 2$  može se u pravougaonom koordinatnom sistemu konstruisati polarni model d-orbitala. Ukupan broj d-orbitala je  $5(2l + 1)$  i one su označene kao



Slika 7.

$$\begin{array}{ccccc} d_{xy}, & d_{yz}, & d_{z^2}, & d_{xz}, & d_{x^2 - y^2} \\ m=-2 & m=-1 & m=0 & m=1 & m=2 \end{array}$$

a njihov oblik i raspored prikazan je na slici 7.

Ovih pet orbitala su medjusobno nezavisne i ekvivalentne za slobodno stanje atoma. Pojam ekvivalentne znači da je energija svih orbitala ista i da je sve jedno koju od njih zauzima elektron.

Fizički oblik d-orbitala razlikuje se od matematičkog (slika 7.), po tome što su u fizičkom modelu orbitale znatno tanje i izdužene. Uzrok leži u tome što je kvadrat modula ugaone funkcije, koji ujedno realno definiše elektronski oblak, brže opadajući sa porastom ugla od same ugaone funkcije.

Poznavanje d-orbitala važno je zbog činjenice da se pri malim energijama veze i interakcije dešavaju samo preko spoljašnjih elektrona, tj. baš onih elektrona iz d-orbitala.

## 2.7. KOORDINACIONA JEDINJENJA - LIGANDI - TEORIJA KRISTALNOG POLJA

Kompleksna jedinjenja (kakva su i uzorci ispitivani u okviru ovoga rada) sagradjena su od složenih jona ili molekula koje nazivamo kompleksima. Osnove teorije kompleksnih jedinjenja postavio je A. Werner (1893.g.) teorijom koordinacije, pa se stoga često kompleksna jedinjenja nazivaju i koordinaciona jedinjenja (Grdenić)<sup>2</sup>.

Po teoriji koordinacije atomi, posebno atomi metala, mada su već stupili u hemijsku vezu, mogu da vežu ili koordiniraju atome, jone ili molekule u određenom broju i određenom prostornom razmeštaju, pa na taj način i prave kompleksne spojeve. Ova sposobnost atoma da ostvaruje dodatne veze naziva se sporedna valenca.

Atom koji čini kompleks je centralni atom, a atomi (joni) vezani za njega sporednom valencom nazivaju se ligandi. Ligandi su najčešće anjoni {halogenid-joni ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $J^-$ ); hidroksid-jon ( $OH^-$ ); anjoni orto-kiselina (nitrit, nitrat, sulfat,...)}. Ligandi mogu biti i katjoni (nitrozil  $NO^+$ ), a mogu biti i neutralni kao voda, amonijak, amini, fosfini i dr. Broj liganada vezanih za centralni atom (jon) predstavlja koordinacionu sposobnost centralnog atoma (koja inače zavisi od elektronske konfiguracije centralnog atoma i njegove veličine), a izražava se putem koordinacionog broja KB. KB može biti 2, 3, 4, 5, 6, 7, i 8.

Osnova savremene teorije koordinacije je teorija kristalnog polja. Po ovoj teoriji stanje elektrona u kompleksu odredjeno je elektrostatičkim poljem, koje čine joni kordinirani oko centralnog jona. Ovo polje slično je onom u jonskoj kristalnoj rešetki. Već prema svojoj jačini i simetriji kristalno polje uklanja degeneraciju elektronskih stanja centralnog jona i daje tada elektronske nivoe karakteristične za kompleks. Tako je moguće tumačenje elektronskih spektara kompleksnih jona prelaznih metala.

Teorija kristalnog polja računa sa ligandima kao sa tačkastim električnim nabojima, međutim u suštini svaki je ligand oblak naboja, pa se u stvari orbitale liganada prekrivaju sa orbitalama centralnog atoma (jona) i daju molekulske orbitale. Zato je bilo potrebno dopuniti teoriju kristalnog polja metodom molekulskih orbitala, pa se tada ovako dopunjena teorija kristalnog polja naziva teorijom ligandnog polja.

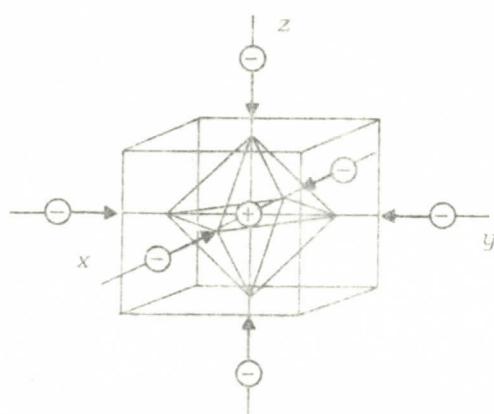
U praksi se, međutim, svi teorijski pristupi koordinaciji od originalne teorije kristalnog polja, do iste dopunjene metodom molekulskih orbitala, nazivaju zajedničkim imenom "teorija ligandnog polja".

## 2.8. CEPANJE d-NIVOA ZA SLUČAJ OKTAEDARSKOG POLJA

Oktaedarsko kristalno (ligandno) polje nastupa u slučaju da šest liganada okružuju centralni ion duž osa pravougaonog koordinatnog sistema, kao što je to prikazano na slici 8.

Predpostavlja se da su ligandi anjoni i radi jednostavnosti predstavljeni su kao tačkasti naboji. Interakcija između kristalnog polja i centralnog jona najjača je duž koordinatnih osa i uočava se promenama d-orbitala centralnog jona. Pozivajući se na sliku 8.a. (Grdenić<sup>2</sup>, str. 300), uočava se da je interakcija (odbijanje) elektrona nivoa  $d_{z^2}$  i  $d_{x^2 - y^2}$  sa ligandima veća nego interakcija elektrona nivoa  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$  sa li-

gandima. Iz toga sledi da je energija nivoa  $d_{z^2}$  i  $d_{x^2-y^2}$  viša od energije nivoa  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ , tj. petostruko degenerisana d orbitala cepa se u dva nivoa:



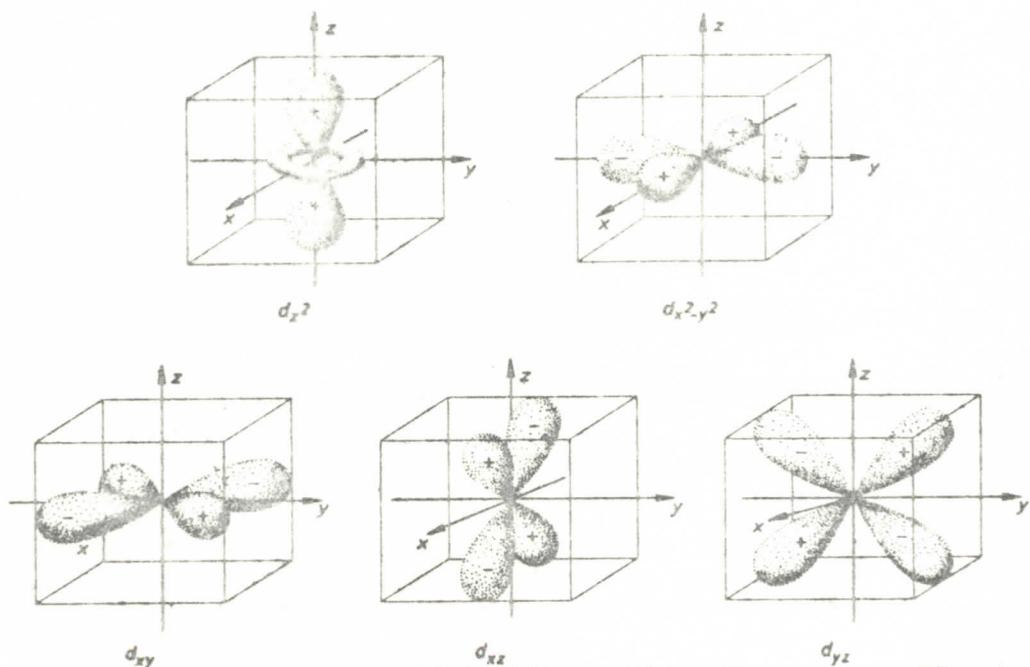
Slika 8.: Oktaedarsko kristalno polje anjona kao tačkastih naboja oko centralnog katjona metala

va se rascep ili cepanje d-orbitala u oktaedarskom kristalnom

- a. viši nivo ( $e_g$ ) koji je dvostruko degenerisan i
- b. niži nivo ( $t_{2g}$ ) koji je trostruko degenerisan.

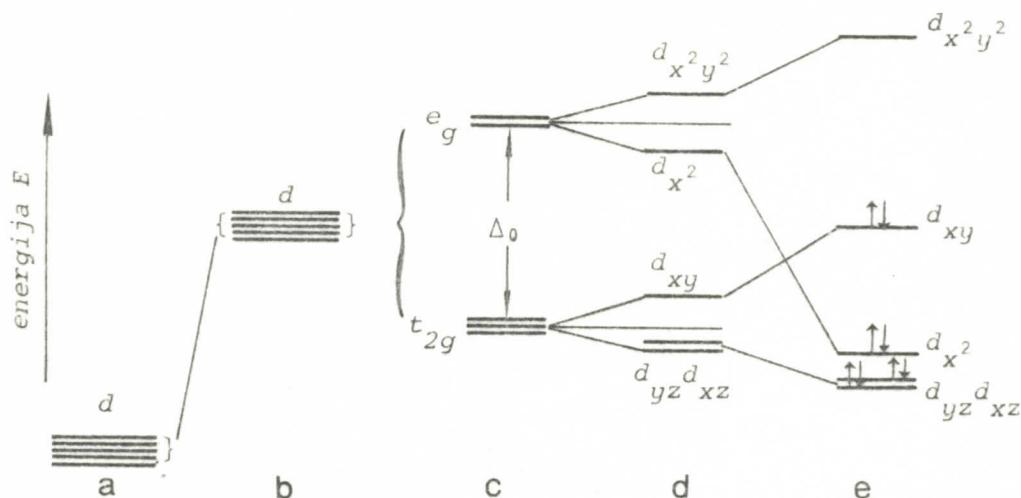
Cepanje d-orbitala u oktaedarskom ligandnom polju prikazano je na slici 9.c.

Relativna visina nivoa određuje se prema zamišljenom nivou koji bi svih pet orbitala imalo da je polje sferno simetrično. Energetska razlika  $\Delta_0$  izmedju nivoa  $e_g$  i  $t_{2g}$  nazi-



Slika 8.a.: d-orbitale centralnog jona metala. U kompleksu oktaedarske koordinacije anjoni se nalaze na osama x, y i z, a u kompleksu kvadratno-planarne koordinacije anjoni se nalaze na osama x i y.

(ligandnom) polju. Ovo cepanje nije simetrično u odnosu na nivo u sfernom polju, već takvo da je zadovoljen uslov da je ukupna energija svih elektrona na višem nivou jednaka ukupnoj energiji svih elektrona na nižem nivou za slučaj potpune popunjenoosti d-orbitala ( $d^{10}$ ).



Slika 9.

Popunjavanje d-orbitala za slučaj oktaedarskog ligandnog polja dato je na sledećoj strani u tabeli 10.

#### 2.9. CEPANJE d-NIVOA ZA SLUČAJ POLJA KVADRATNO-PLANARNE KOORDINACIJE

Polazeći od koordinacije prikazane na slici 8. mogu se ligandi duž z-ose postepeno udaljavati od centralnog jona. Pri tome se najpre dolazi do tetragonske bipiramide (tu su četiri liganda bliže centralnom jonu, a dva dalje). Cepanje d-orbitala u tom slučaju prikazano je na slici 9.d.. Stanje za ovaj slučaj "razvučenog oktaedra" je visokospinsko, a kompleks-

si toga tipa su paramagnetični.

U slučaju kada se ligandi duž z-ose dovoljno udalje, polje postepeno dobija kvadratno-planarnu formu koordinacije. Njega karakterišu, znači, četiri liganda koji su vezani za centralni atom (jon) duž x i y ose. Pozivajući se opet na raspored d-orbitala (slika 8.a.) može se zaključiti da je dejstvu ligandnog polja najmanje izložena orbitala  $d_{z^2}$ , pa ona ujedno ima najnižu energiju. Veoma nisku energiju imaju i orbitale  $d_{xz}$  i  $d_{yz}$ . Orbitala  $d_{xy}$  je pod znatnim uticajem liganada, pa ima znatno višu energiju od drugih dveju orbitala ( $d_{xz}$  i  $d_{yz}$ ) nivoa  $t_{2g}$ . Najvišu energiju ima orbitala  $d_{x^2-y^2}$  jer su ligandi maksimalno potisnuli elektrone u njoj, tj. interakcija sa ligandnim poljem je maksimalna. Na taj način je ukinuta degeneracija nivoa  $e_g$ , a nivo  $t_{2g}$  rascepio se na dva nivoa. Šema cepanja d-orbitala u polju kvantno-planarne koordinacije pri-

T A B E L A 10.

$d^1$	$d^2$	$d^3$
<i>slabo polje</i>	<i>jako polje</i>	<i>slabo polje</i>
<i>slabo polje</i>	<i>jako polje</i>	<i>slabo polje</i>
$d^8$	$d^9$	$d^{10}$
$t_{2g}^1 e_g^1$	$t_{2g}^2 e_g^2$	$t_{2g}^3 e_g^3$
$t_{2g}^3 e_g^2$	$t_{2g}^5 e_g^2$	$t_{2g}^6 e_g^4$

kazana je na slici 9.e.

Kompleksi kvadratne planarne koordinacije ograničeni su na metalne jone sa koordinacijom  $d^8$  {nikal(II), zlato(II), paladijum(II), platina(II)} i sa konfiguracijom  $d^9$  {bakar(II)}. Kompleksi sa konfiguracijom  $d^8$  su vrlo stabilni zbog činjenice da prazna orbitala  $d_{x^2-y^2}$  omogućuje veliku blizinu liganda i centralnog jona. Kompleksi sa konfiguracijom  $d^9$  su manje stabilni zbog prisustva elektrona u orbitali  $d_{x^2-y^2}$ , što povećava interakciju sa ligandima, tj. povišuje energiju kompleksa.

\* \* \*

Cepanje d-orbitala omogućuje d-elektronima da za-uzmu niži ili viši nivo. Koji će nivo elektroni zauzeti zavisi i od širine cepanja  $\Delta_0$ . Prema tome, postoje dve grupe:

1. Jako kristalno polje dovodi do velike širine cepanja  $\Delta_0$ , što uslovljava konfiguraciju sa sparenim elektronima - niskospinsko osnovno stanje.
2. Slabo kristalno polje dovodi do male širine cepanja  $\Delta_0$ , što uslovljava konfiguraciju sa nesprenim elektronima - visokospinsko osnovno stanje.

Medjutim, sistemi sa jednim d-elektronom, odnosno jednom šupljinom ( $d^1$  i  $d^9$ ) ne razlikuju ova dva stanja, a to je slučaj i sa kompleksima ispitanim u ovom radu.

Prelazak elektrona iz nižeg u viši nivo omogućen je apsorpcijom svetla u talasnom području koje odgovara energiji  $\Delta_0$ . Tako se do podataka o cepanju d-nivoa u kristalnom polju dolazi ispitivanjem apsorpcionih spektara kompleksnih jedinjenja.

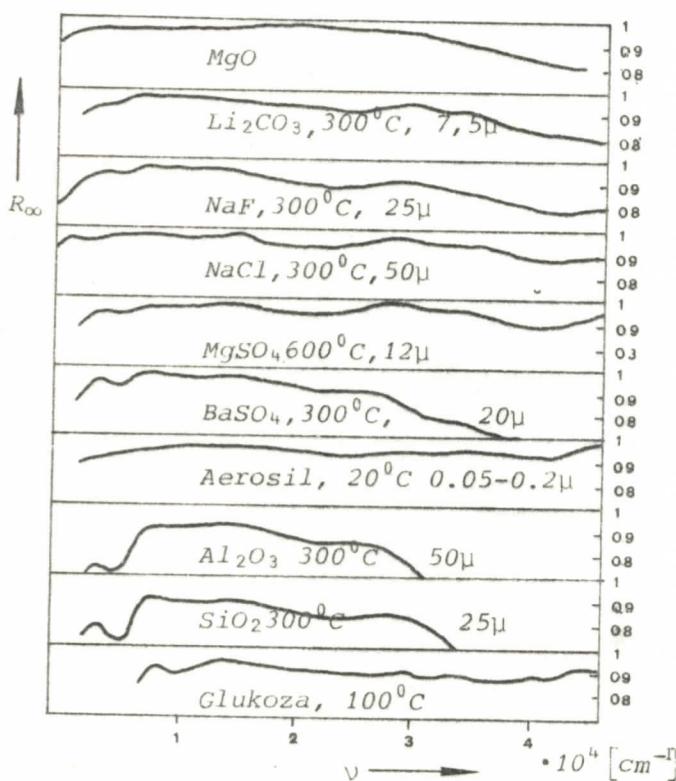
Za veći broj kompleksa (prelaznih metala prvog niza)  $\Delta_0$  iznosi  $1 - 4 \text{ eV}$ , što odgovara svetlosti talasne dužine od  $3300 \text{ \AA}$  do  $10000 \text{ \AA}$ , a kako je to uglavnom područje vidljive svetlosti, može se reći da je prelaz uslovljen cepanjem d-nivoa ponajviše uzrok boji kompleksa.

## D. BELA TELA

Neko telo zapaža se kao belo (sivo, crno) ako ono zraži povratno sve komponente upadnog snopa belog svetla istim intenzitetom. Pri tome je absolutna veličina tog intenziteta merodavna za stepen sivog izmedju belog i crnog.

Ukoliko za domen talasnih dužina u okviru vidljivog dela spektra važi uslov da je refleksiona moć tela  $R_\infty = 1$ , tada to telo nazivamo "absolutno belim". U praksi ovaj slučaj nemoguće je ostvariti zbog zagadjenja supstanci, pa makar to bilo i u mikro količinama. (tako se npr. u papirnoj industriji kao bele smatraju supstance absolutne refleksione moći  $R = 0,89$ ).

Na grafiku 11 (Kortüm<sup>1</sup>) date su krive absolutnih refleksionih moći grupe "čistih" belih supstanci.



Slika 11.

Očigledno je da se  $MgO$  u domenu vidljive svetlosti može smatrati absolutno belom supstancom, jer je grafik gotovo prava linija čija je vrednost absolutne refleksione moći  $R_\infty \approx 0,98$ . Zbog ove osobine  $MgO$  se preporučuje u literaturi kao najbolji beli standard koji se koristi pri određivanju difuzne refleksione moći nekog obojenog kompleksa.

Kao takav korišćen je kao standard i pri snimanju u ovom radu.

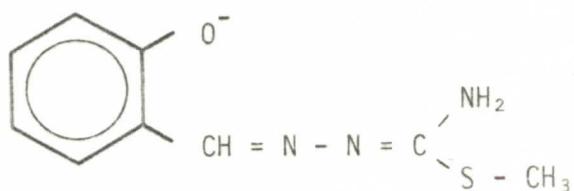
### III EKSPERIMENTALNI DEO

Snimanja u okviru ovog poglavlja obuhvataju snimanja reflektanci uzoraka Cu(HL)Cl i Cu(HL)Br na sobnoj i niskoj temperaturi i snimanja transparencije i ekstinkcije istih uzoraka rastvorenih u etanolu. Takodje je izvršeno niz merenja na belim standardima i sve to sa namerom ostvarenja ciljeva postavljenih u uvodu ovog rada.

#### 3.1. UZORCI

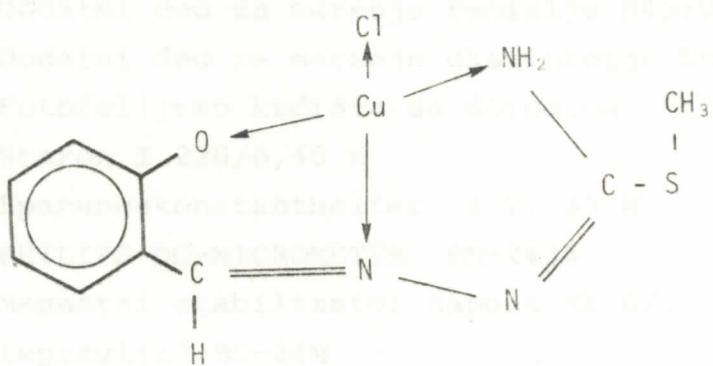
Cu(HL)Cl i Cu(HL)Br su dva novosintetizovana jedinjenja na bazi bakra i spadaju u grupu koordinacionih jedinjenja bakra (II) sa S-metiltiosemikarbazonom salicilaldehida (Leovac<sup>5</sup>). Jedinjenja na bazi tiosemikarbazona pokazuju osobine antituberkuloznog i antikancerognog dejstva (mogu se upotrebiti i kao insekticidi i fungicidi) i katalitičku aktivnost (moguća primena u industriji). Ima nekih indikacija da i Cu(HL)Cl i Cu(HL)Br poseduju slična svojstva.

Grupu (HL) u formuli predstavlja S-metiltiosemikarbazon salicilaldehida oblika:



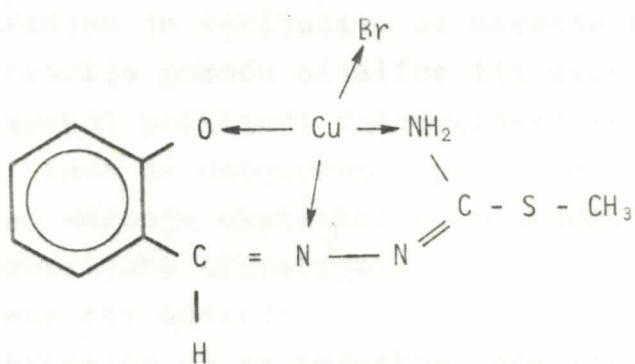
$\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}$  - je jedinjenje u obliku tamnozelenih kristalića.

Slabo se rastvara u metanolu i etanolu, a ne rastvara se u etru. U vodi se razlaže. Efektivni magnetni moment jedinjenja na  $295^{\circ}\text{K}$  iznosi  $1,91 \pm 0,01$  BM. Molarna provodljivost  $1 \cdot 10^{-3}$  mol/dm $^3$  rastvora kompleksa u metanolu na  $20^{\circ}\text{C}$  iznosi  $70 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ . Jedinjenje ima vrlo oštar i zagušljiv miris. Strukturna formula je oblika:



$\text{Cu}(\text{HL})\text{Br}$  - je jedinjenje dobijeno u obliku praha zelene boje.

Slabo je rastvorljivo u metanolu i etanolu, a neras-tvorljivo u etru. U vodi se razlaže. Molarna provodljivost  $1 \cdot 10^{-3}$  mol/dm $^3$  rastvora kompleksa u metanolu na  $20^{\circ}\text{C}$  iznosi  $74 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ . Efektivni magnetni moment jedinjenja iznosi na  $295^{\circ}\text{K}$   $1,80 \pm 0,01$  BM. Strukturna formula je oblika:



### 3.2. INSTRUMENTI KORIŠĆENI PRI MERENJIMA

Za potrebe merenja u okviru eksperimentalnog rada korišćeni su sledeći instrumenti:

1. SPEKOL glavni aparat (monohromator)
2. SPEKOL dodatni pojačavač "ZV"
3. Dodatni deo za merenje remisije R45/0
4. Dodatni deo za merenje ekstinkcije EKL
5. Fotočelijsko kućište sa dovodima
6. Staron I 220/0,45 W
7. Spanungskonstanthalter 6 V, 30 W
8. PHILIPS DC-MICROMETER PM-2436
9. Magnetni stabilizator napona MK 6/6
10. Ispravljač BC-24M
11. Izvor visokog napona za fotomultiplikator model 205-03 (Bertran Associates Inc. Plainview N.Y.)
12. Fotomultiplikator (EMI PHOTOMULTIPLIER TUBE TYPE 9526 B)
13. Dewar-ov sud za tečni azot

#### 1. SPEKOL - glavni aparat (monohromator)

Spekol je radijacioni spektralni jednokanalni fotometar sa skretnom iglom. Glavni aparat zajedno sa stabilizatorom napona, predodredjen je isključivo za merenje ekstinkcije i fotometrijske titracije pomoću sijalice ili stabilizovane Hg-lampe. Ukoliko se na spekol priključi fotočelijsko kućište i dodatni pojačavač "ZV", tada je omogućeno i priključivanje raznih dodatnih uredjaja za merenje ekstinkcije, mutnoće, fluorescencije, remisije, fotometrijske titracije.

##### a. Tehnički podaci:

Monohromator je sa rešetkom. Preciznost difrakcione rešetke je 650 zareza/mm. Opseg 365 nm ... 750 nm (glavni aparat sa Hg-lampom). Opseg 420 nm ... 750 nm (glavni aparat sa sijalicom). Opseg 330 nm ... 850 nm

(višenamenski aparat).

Spektralna širina polovične vrednosti 11 nm.

Relativni otvor 1 : 3,4.

Reproduktivnost 0,2%.

Interval skale na bubenju dužine talasa 1 nm.

Prijemnik radijacije je selenski fotoelement tipa SeE sa kompenzacionim filterom.

Fotoćelija EGS za opseg 330 nm ... 630 nm (osetljiva na plavo). Fotoćelija EG za opseg 630 nm ... 850 nm (osetljiva na crveno) - ugradjene su u fotoćelijsko kućište.

Instrument za pokazivanje je ampermetar od 100  $\mu$ A, klase kvaliteta 0,5 i dužine skale 100 mm.

Pokazivanje 0 - 100% stepena čiste transmisije i 2 ... 0 ekstinkcije

Tranzistorizovani pojačavač je pojačanja  $\geq 55$  puta sa tranzistorima 2 x OC75 (Valvo).

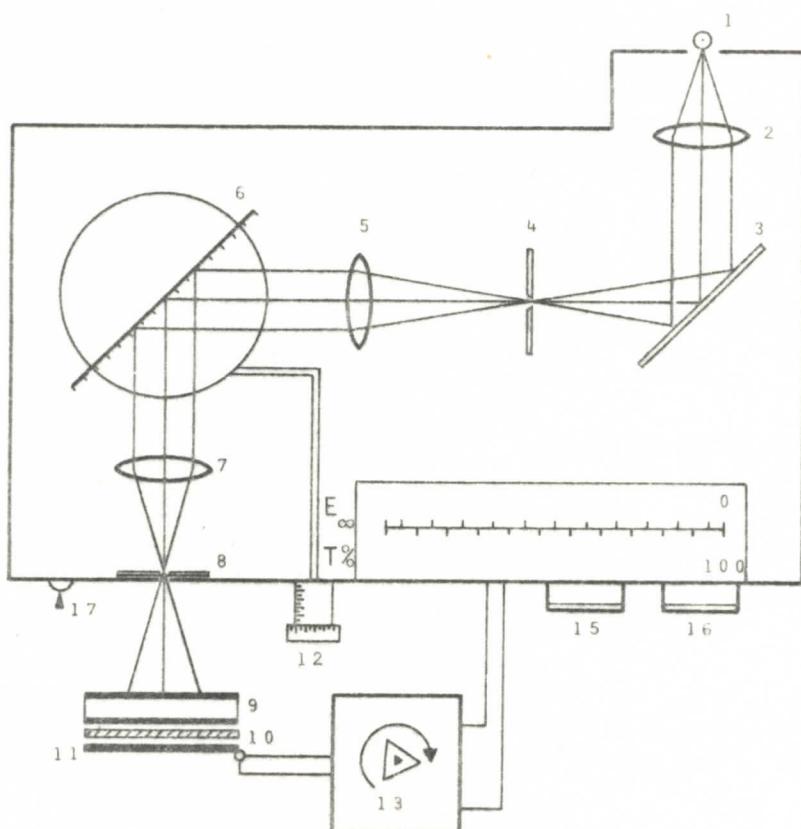
Izvor svetlosti je sijalica 6 V i 30 W ili živina lampa stabilizovana.

#### b. Šema SPEKOL-a

Šema spekola data je na donjoj slici.

1. izvor svetlosti
2. kondenzorsko sočivo
3. ogledalo
4. ulazni otvor
5. kolimatorski objektiv
6. refleksiona rešetka
7. kolimatorski objektiv
8. izlazni otvor
9. uzorak

- 10. filter boja
- 11. selenski fotoelement
- 12. doboš
- 13. tranzistorizovani pojačavač
- 14. skala
- 15 dugme za korekciju 100%
- 16. dugme za korekciju nule
- 17. zatvarač



c. Princip rada

Priključenje spekola vrši se preko magnetskog stabilizatora napona koji je istovremeno i izvor energije a ugradjeni tranzistorizovani pojačavač. Svetlost iz izvora (1) preko sistema ogledala (3) i sočiva (2) i (5) pada kao paralelan snop na preciznu difrakcionu rešetku. Svetlo prelomljeno na rešetki sakuplja sočivo (7) i usmerava na izlazni otvor (8). Ovo, sada mo-

nohromatsko zračenje, posle interakcije sa uzorkom, pada na prijemnik radijacije (11) čija se fotostruja prenosi preko tranzistorizovanog pojačavača (13) na instrument za pokazivanje. Očitavanje talasne dužine monohromatorskog zračenja vrši se na bubenju (12) baždarenom sa podeocima u nm.

Intenzitet difuzno reflektovanog zračenja snimljenog na spekolu može se definisati preko izraza

$$I_0 = I_i S \quad (40)$$

u kome je:

$I_i$  - intenzitet upadne svetlosti

$I_0$  - intenzitet difuzno reflektovanog zračenja

S - osetljivost (na "ZV")

## 2. Spekol dodatni pojačavač "ZV"

Spekol dodatni pojačavač je cevni pojačavač koji fotostruju pojačava do otprilike  $10^6$  puta. On se koristi kao dodatni aparat koji se priključuje na spekol glavni aparat, pri čemu ovaj postaje upotrebljiv za snimanja gde je neophodna veća osetljivost i preciznost.

Spekol "ZV" se u kolo povezuje preko stabilizatora mrežnog napona. Osnovni tehnički podaci dati su u uputstvu prizvodjača (Spekol<sup>6</sup>).

## 3. Dodatni uredjaj za merenje difuzne refleksije R<sub>45/0</sub>

Značenje geometrije R<sub>45/0</sub> dato je u delu (II.B.2.3.a). Šema uredjaja koji omogućuje ovakvo snimanje data je na sledećoj strani.

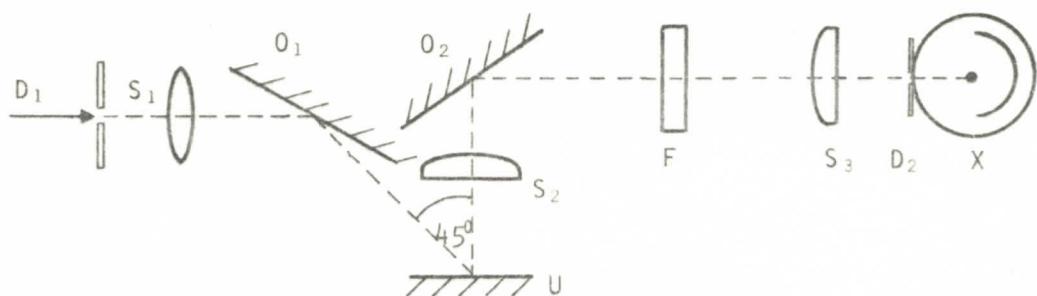
D<sub>1</sub> - ulazna dijafragma

D<sub>2</sub> - izlazna dijafragma

U - uzorak

O<sub>1</sub> i O<sub>2</sub> - ogledala

$S_1$ ,  $S_2$  i  $S_3$  - sočiva  
 F - filter  
 X - detektor (fotoćelija)



Svi delovi smešteni su u metalno kućište čiji je unutrašnji zid taman (kako bi se izbegli refleksi od zidova kućišta koji bi prouzrokovali zraci reflektovani od uzorka pod uglom različitim od ugla  $0^\circ$ ). Sa dinje strane kućišta je otvor prečnika 15 mm. Na nje-ga se prislanja uzorak kojeg sa druge strane pritiska opružni žig. Na taj način uzorak dobro naleže, a time je onemogućen i prodor spoljašnjeg svetla u kućište. Izmedju uzorka i fotoćelije postavlja se dodatni filter (F) pri čemu se isključuje mogućnost merenja eventualnog sekundarnog zračenja (npr. kod fluorescirajućih površina uzorka).

#### 4. Dodatni deo za merenje ekstinkcije EK1

EK1 je dodatni deo sa ugradjenim selenskim fotoelementom, a određen je za merenje ekstinkcije ili transparenčije rastvora uzorka smeštenih u kivete oblika C i debljine sloja 1 cm.

#### 5. Fotoćelijsko kućište sa dovodima

Fotoćelijsko kućište se nadovezuje na razne dodatne delove za snimanje pomoću priključne spone, a preko

dva dodatna kabla povezuje se sa spekolom "ZV" preko kojeg je i povezan sa skalom spekola glavnog uređaja. U fotoćelijskom kućištu smeštene su dve fotoćelije EGS - osetljiva na plavo za opseg snimanja od 330 nm do 630 nm i EG - osetljiva na crveno za opseg snimanja od 630 nm do 850 nm. Primenom ovih osetljivih fotoćelija omogućena su merenja ekstinkcije deblijih slojeva rastvora uzorka i merenja sa dodatnim delovima za merenje prigušenja EK i ER.

6. Statron I 220/0,45 W

Statron I je elektronski ispravljač koji služi kao stabilizator mrežnog napona za spekol dodatni uredjaj "ZV".

7. Spanungskonstanthalter 6V/30 W

To je elektronski uredjaj koji služi kao stabilizator za sijalicu spekola, koja je izvor zračenja.

8. Philips DC - MICROMETER PM 2436

To je univerzalni uredjaj za merenje napona, jačine i otpora struje; izuzetne je preciznosti.

9. Magnetni stabilizator napona MK 6/6

To je izvor stabilisanog napona za spekol glavni uredjaj pri merenjima ekstinkcije.

10. Ispravljač BC-24 M

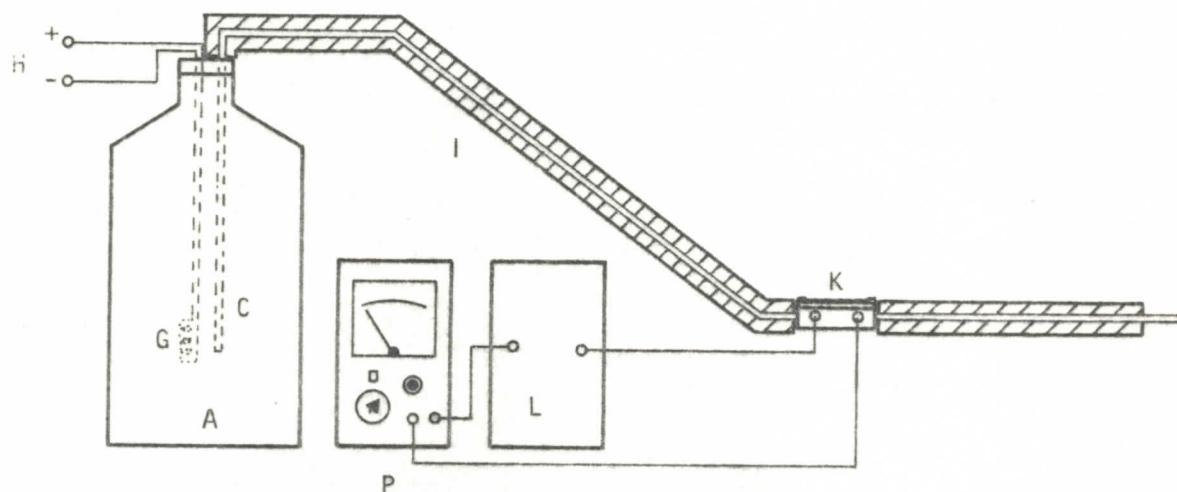
Služi kao izvor jednosmerne struje za grejanje tečnog azota.

### 13. Dewear-ov sud za tečni azot

To je metalna boca sa duplim zidom. Izmedju spoljašnjeg i unutrašnjeg zida nalazi se vakuum, tako da je tečni azot dobro izolovan od okoline. Trajanje jedne boce tečnog azota pri merenjima je 40 minuta.

#### 3.3. ADAPTER ZA MERENJE NA NISKIM TEMPERATURAMA

Šema uredjaja za merenja na niskim temperaturama prikazana je na slici 13. To je originalno rešenje prilagodjeno uslovima merenja koja potiču od osnovnih uredjaja za remisiona merenja.



A - Dewear-ov sud sa tečnim azotom

I - izolacija

K - kućište za hladjenje uzorka sa termoparom

H - izvor jednosmerne struje za grejanje azota

L - posuda sa ledom (referentna  $0^{\circ}\text{C}$ )

P - DC-MICROMETER (na mV skali) za merenje niske temperature

C - cev za protok azota

G - grejač

Boca je napunjena tečnim azotom tako da izmedju čepa i površine tečnog azota postoji tanak vazdušni sloj. Zagrevanjem tečnog azota grejačem (G) dolazi do isparavanja azota i stvara se nad-pritisak u prostoru izmedju čepa i ostatka tečnog azota koji potiskuje tečni azot i kroz cev uronjenu u bocu istiskuje tečni azot napolje. Tečni azot dolazi do kućišta (K) i hlađi ga oduzimajući mu toplotu, a na račun sopstvenog zagrevanja, te on prelazi u gasno stanje i odvodi se odvodnom cevi u atmosferu. Na taj način snižena je temperatura na  $T=-192^{\circ}\text{C}$  ( $81^{\circ}\text{K}$ ). Temperatura je merena izbaždarenim uredjajem "Philips" na milivoltmetarskoj skali, koji je jednim svojim krajem vezan za led, a drugim za kućište (K). U kućištu se nalazi termopar bakar-konstantan čija je kriva kalibracije temperature uzeta iz knjige "Handbook of Chemistry and Physics<sup>9</sup>". Greška pri merenju temperature manja je od  $0,1^{\circ}\text{C}$ .

### 3.4. PRIPREMANJE UZORAKA

#### 1. Za snimanje difuzne refleksije

Uzorci se mrve u ahatnom avanu do praha. Ovaj prah se utapkava sloj po sloj u plastičnu posudicu, sa ciljem da se dobije što homogenija struktura (konstantna gustina). Gornja površina uzorka se poravna glatkim stakлом. Pri tome je veoma važno da se ne javi veće pukotine i zagadjenja površine uzorka.

#### 2. Za snimanje ekstinkcije (transparencije)

Proizvoljna količina uzorka rastvara se u proizvoljnoj zapremini 95% etanola, ali tako da se dobije rastvor optimalne transparencije. Tako dobijen rastvor se filtrira (u cilju sigurnosti održanja čistoće) u kivete priložene uz spekol. Debljina rastvora iznosi 1 cm. Pri ovom postupku treba obrati pažnju na to da se ne pojave mehurići vazduha u kiveti (jer prostor u njoj mora biti homogeno ispunjen).

### 3.5. SKLOP APARATURE PRI SNIMANJIMA

#### 1. Reflektanca na sobnoj temperaturi

- spekol glavni uredjaj
- spekol "ZV"
- spanungskonstanthalter 6V/30W
- statron I 220/0,45 W
- dodatni deo za merenje remisije  $R_{45/0}$
- fotoćelijsko kućište

#### 2. Reflektanca na niskoj temperaturi

Koriste se svi uredjaji kao pod 1. uz dodatne uređaje za rashladjivanje i očitavanje temperature i to:

- BC - 24 M (ispravljač)
- Philips DC-MICROMETER PM 2436
- Dewear-ov sud sa tečnim azotom s dodatnim delovima za protok azota

#### 3. Ekstinkcija i transparencija

- spekol glavni uredjaj
- spanungskonstanthalter 6V/30W
- magnetni stabilizator napona MK 6/6
- dodatni deo za merenje ekstinkcije EK1
- kivete

#### 4. Kalibracija fotoćelije

- spekol glavni uredjaj
- dodatni deo za snimanje remisije  $R_{45/0}$
- spanungskonstanthalter 6V/30W
- PHILIPS DC-MICROMETER PM 2436
- fotomultiplikator EMI Type 9526 B
- izvor visokog napona (za fotomultiplikator) Model 205-03

### 3.6. TIPOVI I REZULTATI MERENJA

#### 3.6.1. Beli standardi

Izvršeno je snimanje apsolutnog remisionog spektra belih standarda uz pomoć aparature (III-3.5.1.). Snimanje je vršeno na temperaturi  $20^{\circ}\text{C}$  i na normalnom pritisku. Interval snimanja bio je od  $3350 \text{ \AA} - 8500 \text{ \AA}$  ( $335 \text{ nm} - 850 \text{ nm}$ ) sa korakom po  $50 \text{ \AA}$  ( $5 \text{ nm}$ ). Od belih supstanci korišćene su: MgO, NaCl, KJ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCl}_2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ , lakoza.

Dobijeni rezultati za sve uzorke istovetni su sa rezultatima dobijenim za MgO koji je prikazan na grafiku 1.

Na grafiku 2. prikazan je odnos apsolutnih vrednosti remitovanog zračenja svakog od uzoraka naspram MgO.

#### 3.6.2. Kalibracija vakuumske fotoćelije i karakteristika svetlosnog izvora spekola

Merenja su vršena uz pomoć aparature sastavljene kao što je to prikazano u III-3.5.4. Snimljeno je remitovano zračenje MgO na temperaturi  $T = 20^{\circ}\text{C}$  i normalnom pritisku. Interval snimanja je od  $3400 \text{ \AA} - 6500 \text{ \AA}$  ( $340 \text{ nm} - 650 \text{ nm}$ ) sa korakom od  $100 \text{ \AA}$  ( $10 \text{ nm}$ ).

Pozivajući se na formulu (40) u kojoj su sada poznate  $I_0$  (koja je merena) i  $S$  (priložena u PHILIPS-ovoj knjizi<sup>8</sup>) računskim putem  $I_i = I_0/S$  odredjena je spektralna karakteristika izvora svetlosti spekola. Ova karakteristika prikazana je na grafiku .

Koristeći rezultate merenja u 3.6.1. i na osnovu relacije  $I_0/I_i = S$ , u kojoj su sada  $I_0$  i  $I_i$  poznate veličine, odredjena je osetljivost vakuumske fotoćelije. Ova karakteristika prikazana je na grafiku 3 .

### 3.6.3. Reflektanca na sobnoj temperaturi

Snimanje je izvršeno uz pomoć aparature III-3.5.1. pri temperaturi  $T = 20^{\circ}\text{C}$  i na normalnom pritisku. Interval snimanja je  $3320 \text{ \AA} - 8500 \text{ \AA}$  ( $332 \text{ nm} - 850 \text{ nm}$ ) sa korakom od  $20 \text{ \AA}$  ( $2 \text{ nm}$ ). Izvršeno je snimanje na oba uzorka  $\text{Cu(HL)Cl}$  i  $\text{Cu(HL)Br}$ , a kao standard korišćen je  $\text{MgO}$ . Koristeći relaciju (16) nalazimo reflektancu ( $R_{\infty}$ ) uzorka kao funkciju od talasne dužine ( $\lambda$ ). Dobijeni rezultati prikazani su na grafiku 6. .

### 3.6.4. Apsorbanca na sobnoj temperaturi

Na osnovu relacije (15), koju možemo koristiti jer su u eksperimentu ostvareni uslovi dati u teoriji, i na osnovu rezultata merenja u 3.6.3. izračunava se K-M funkcija (apsorbanca uzorka) kao funkcija talasne dužine ( $\lambda$ ). Dobijeni rezultati su prikazani na grafiku 7 .

### 3.6.5. Reflektanca na niskoj temperaturi

Snimanje je izvršeno uz pomoć aparature III-3.5.2. na temperaturi  $T = -192^{\circ}\text{C}$  ( $81^{\circ}\text{K}$ ) i pri normalnom pritisku. Interval snimanja je od  $3350 \text{ \AA}$  do  $8500 \text{ \AA}$  ( $335 \text{ nm} - 850 \text{ nm}$ ) sa korakom od  $50 \text{ \AA}$  ( $5 \text{ nm}$ ). Izvršeno je snimanje na oba uzorka  $\text{Cu(HL)Cl}$  i  $\text{Cu(HL)Br}$  naspram  $\text{MgO}$  kao standarda. Princip rashladivanja opisan je u III-3.3. Povećan korak pri snimanju uzet je iz tehničkih razloga, jer je vreme potrebno za snimanje u celom intervalu talasnih dužina jednako vremenu trajanja azota.

Na osnovu relacije (16) nalazi se reflektanca uzorka u funkciji talasne dužine ( $\lambda$ ).

Dobijeni rezultati prikazani su na grafiku 8 .

### 3.6.6. Apsorbanca na niskoj temperaturi

S obzirom da su u eksperimentu ostvareni uslovi za primenu K-M teorije koristeći relaciju (15) i rezultate iz pret-

hodnog merenja (3.6.5.) za  $R_{\infty}$ , izračunata je K-M funkcija  $F(R_{\infty})$  (apsorbanca uzorka) u funkciji talasne dužine ( $\lambda$ ), odnosno talasnog broja ( $\tilde{\nu}$ ). Dobijeni rezultati prikazani su na graficima 9. i 10.

### 3.6.7. Ekstinkcija i transparencija

Merenje ekstinkcije i transparencije izvršeno je uz pomoć aparature III-3.5.3., na temperaturi  $T = 20^{\circ}\text{C}$  i pri normalnom pritisku. Interval snimanja je  $3350 \text{ \AA} - 8500 \text{ \AA}$  ( $335 \text{ nm} - 850 \text{ nm}$ ) sa korakom od  $50 \text{ \AA}$  ( $5 \text{ nm}$ ). Izvršeno je snimanje na oba uzorka,  $\text{Cu(HL)}\text{Cl}$  i  $\text{Cu(HL)}\text{Br}$ , rastvorenih u etanolu naspram čistog etanola kao referentno-transparentnog.

Dobijeni rezultati snimanja prikazani su na grafici - ma 11. i 12.

## IV DISKUSIJA

### 4.1. BELE SUPSTANCE

Iz istovetnosti absolutnih remisionih spektara svih sedam korišćenih supstanci može se sa sigurnošću tvrditi da sve supstance pripadaju istoj grupi belih supstanci.

Na osnovu grafika 8. očigledno je da većina uzoraka može biti iskorišćena kao beli standard u intervalu od  $4000 \text{ \AA}$  do  $6000 \text{ \AA}$ , jer su odstupanja u odnosu na klasičan beli standard ( $\text{MgO}$ ) neznatna. Ova odstupanja verovatno su posledica nedovoljne čistoće supstanci.

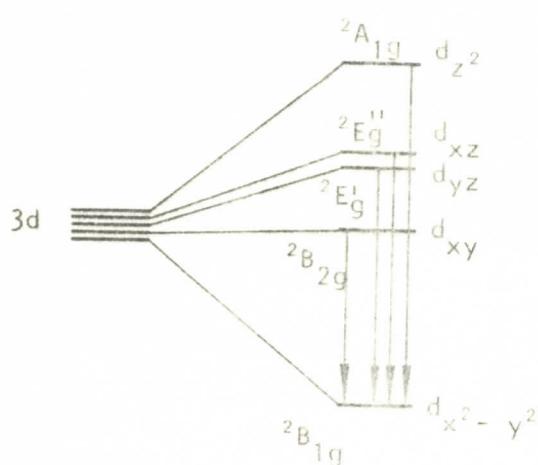
Merenja na niskim temperaturama nisu pokazala nikakve promene u refleksionoj moći belih supstanci.

### 4.2. DETEKCIJA I KVANTITATIVNO ODREĐIVANJE ELEKTRONSKIH PRELAZA

Iz izložene teorije K-M jasno je da maksimumi apsorbanci (grafik br. 9.) ukazuju na apsorpzione elektronske prelaze. U ispitivanim jedinjenjima  $\text{Cu(HL)Cl}$  i  $\text{Cu(HL)Br}$  oni su posledica cepanja petostruko degenerisanog 3d-nivoa jona  $\text{Cu(II)}$ .

On predstavlja  $d^9$  sistem koji se kvantnomehanički može tretirati analogno kao jednoelektronski  $d^1$  sistem, samo što se ovde radi o šupljini (Marafunin<sup>4</sup>).

Prema položaju i broju maksimuma apsorbanci može se zaključiti da su oba ispitivana jedinjenja izokoordinirajuća i da imaju kvadratno-planarno okruženje. Teorija ligandnog polja očekuje sledeću konfiguraciju cepanja za ovakvo okruženje:



Slika 15.

Sa grafika br. 9. mogu se odrediti prelazi koji odgovaraju ovakvoj konfiguraciji.

\* \* \*

Nivo  ${}^2E_g$  je prema teoriji dvostruko degenerisan, ali je ovde degeneracija očigledno uklonjena, što je verovatno posledica odstupanja od idealne simetrije kvadratno planarne koordinacije.

Tendencija obrazovanja dubleta nivoa  ${}^2A_{1g}$  ( $3700 \text{ \AA}^0$  -  $3900 \text{ \AA}^0$ ) je verovatno posledica spin-orbitalne interakcije.

	prelazi	E prelaza [ $\text{cm}^{-1} \cdot 10^3$ ]	
		Cu(HL)Cl	Cu(HL)Br
1	${}^2A_{1g} \rightarrow {}^2B_{1g}$	25,641	25,974
2	${}^2E_g^{II} \rightarrow {}^2B_{1g}$	16,597	16,501
3	${}^2E_g^{II} \rightarrow {}^2B_{1g}$	15,625	15,503
4	${}^2B_{2g} \rightarrow {}^2B_{1g}$	12,158	12,084

#### 4.3. UTICAJ NISKE TEMPERATURE NA SPEKTRE

Poredjenje grafika br. 7. i br. 9. očigledno pokazuje da je energetska rezolucija apsorpcionih spektara snimljenih na niskoj temperaturi znatno bolja od iste snimljene na sobnoj temperaturi, što je omogućilo detekciju i takvih cevanja koji spadaju u domen spin-orbitalnih interakcija.

Ova bolja rezolucija spektra na niskoj temperaturi sledi iz činjenice da je sniženjem temperature smanjena neodredjenost usled termičkih vibracija.

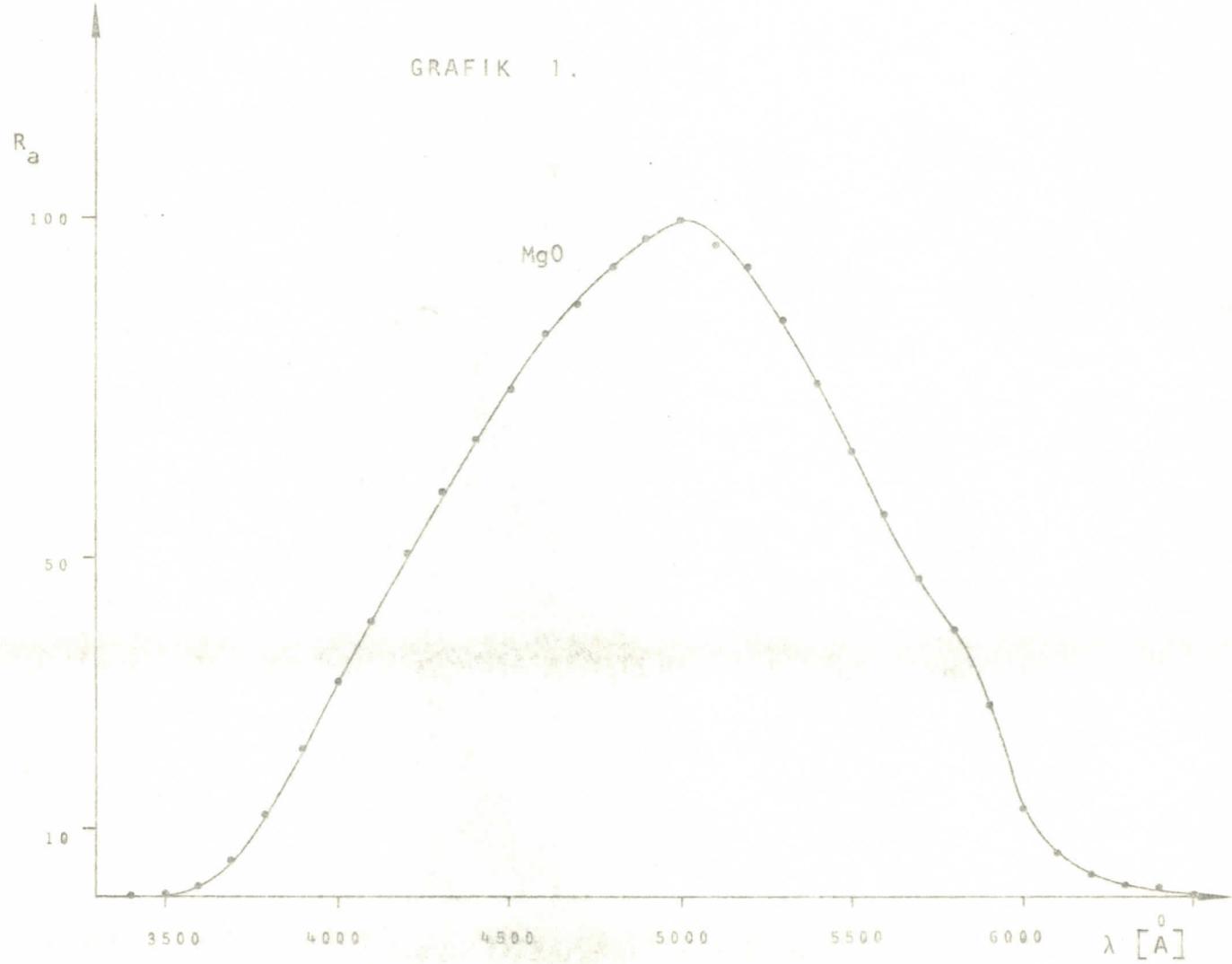
\* \* \*

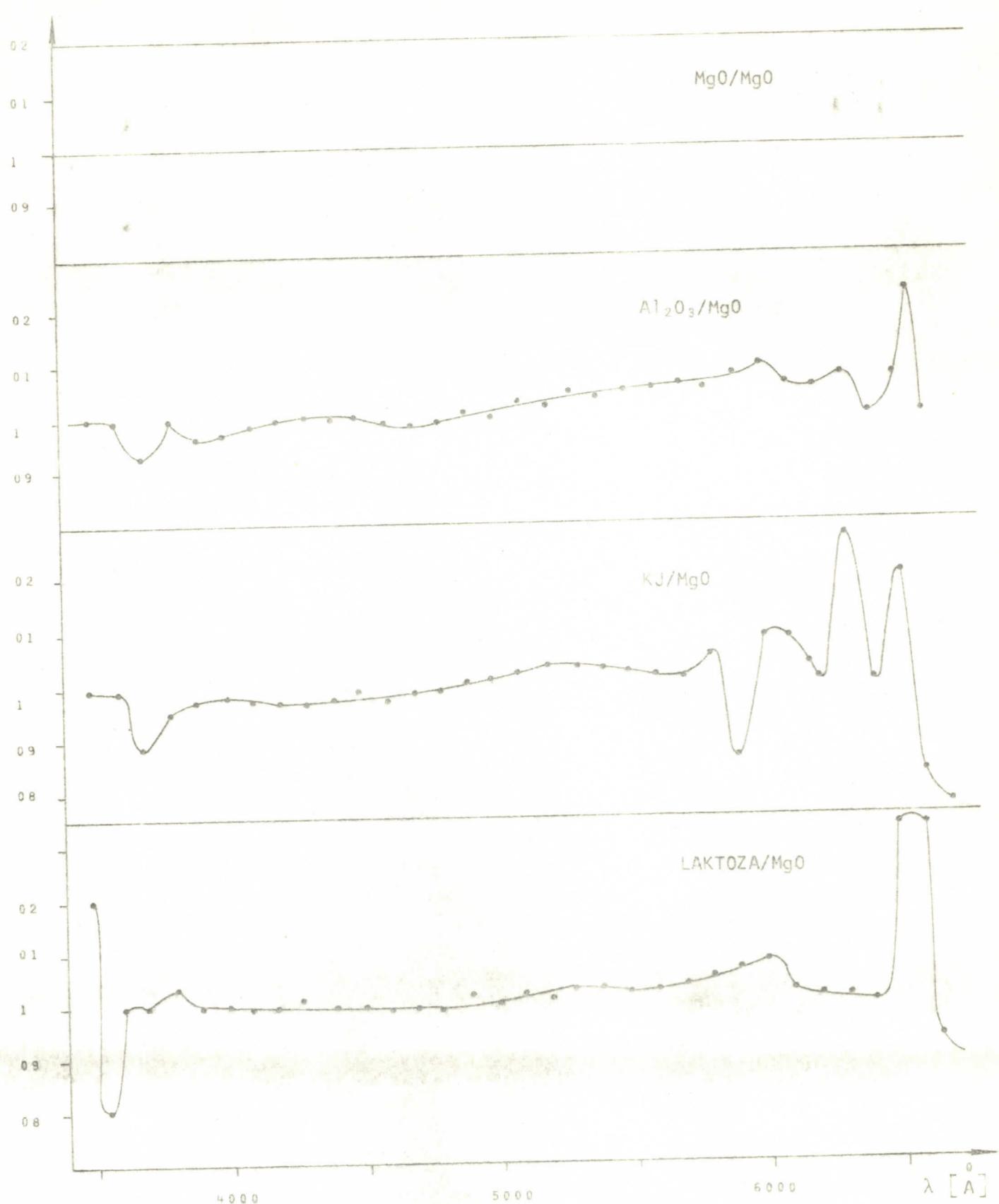
Poredjenjem apsorbanci dobijenih K-M obradom refleksionog spektra (grafici 7.i 9.) i apsorbanci dobijenih iz neutralnog rastvora (grafik br. 11.), vidimo da one pokazuju punu analogiju. Time se opravdava primena K-M teorije u ovom slučaju.

Jasno je, takodje, da je na osnovu refleksionih spektara postignuta mnogo bolja rezolucija koja čak ukazuje i na cepanje usled spin orbitalne interakcije.

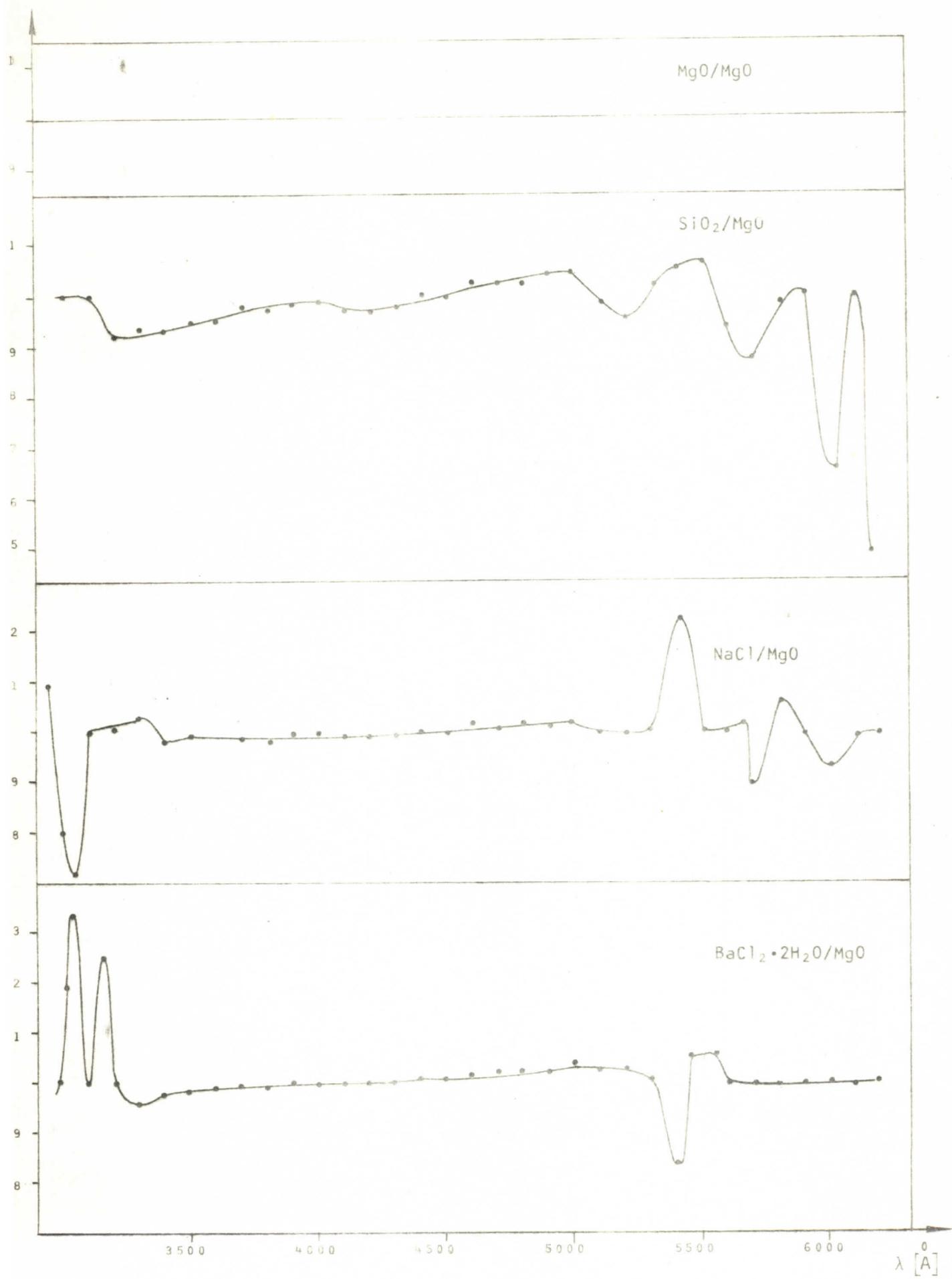
Time su i eksperimentalno pokazane prednosti refleksione spektroskopije.

GRAFIK 1.



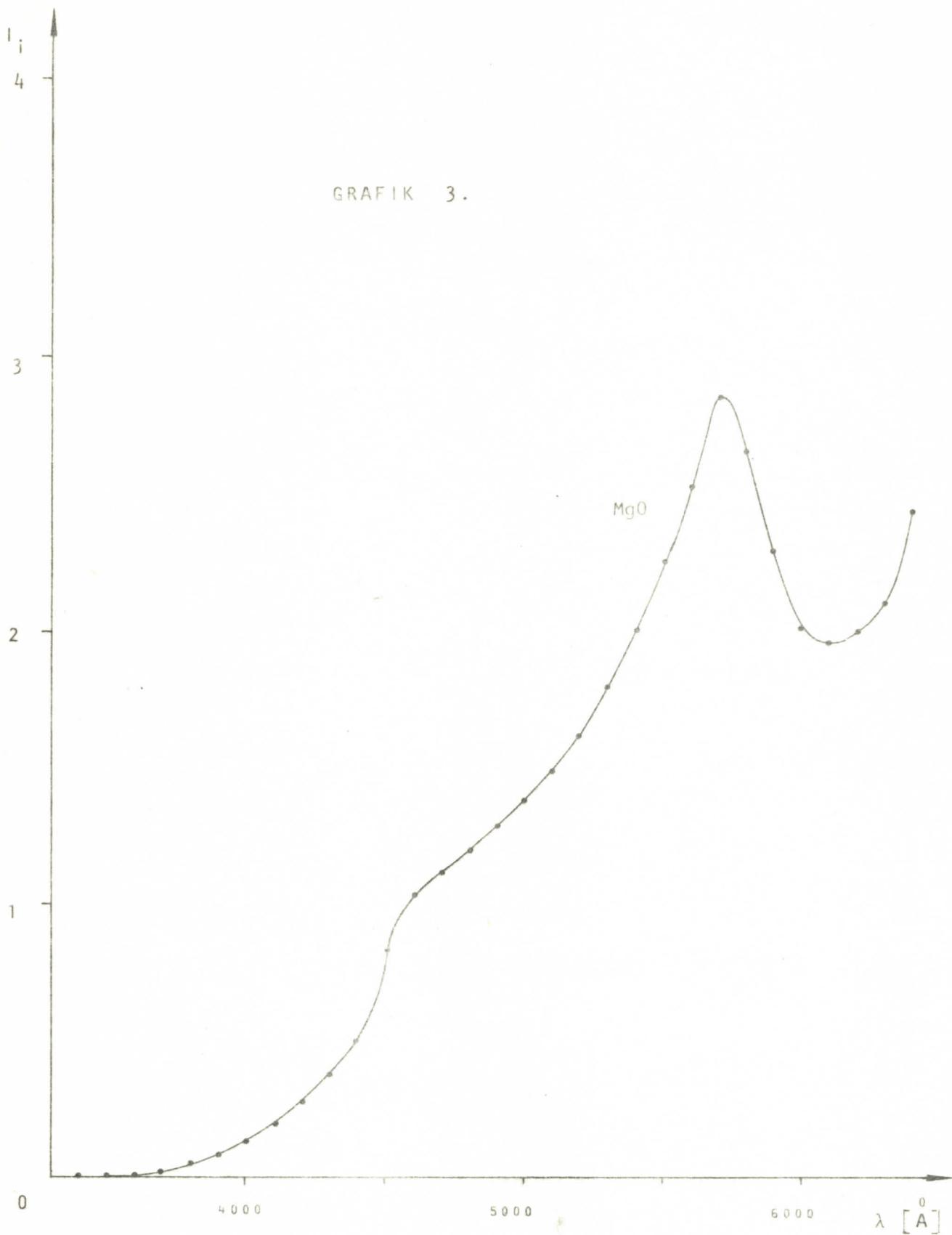


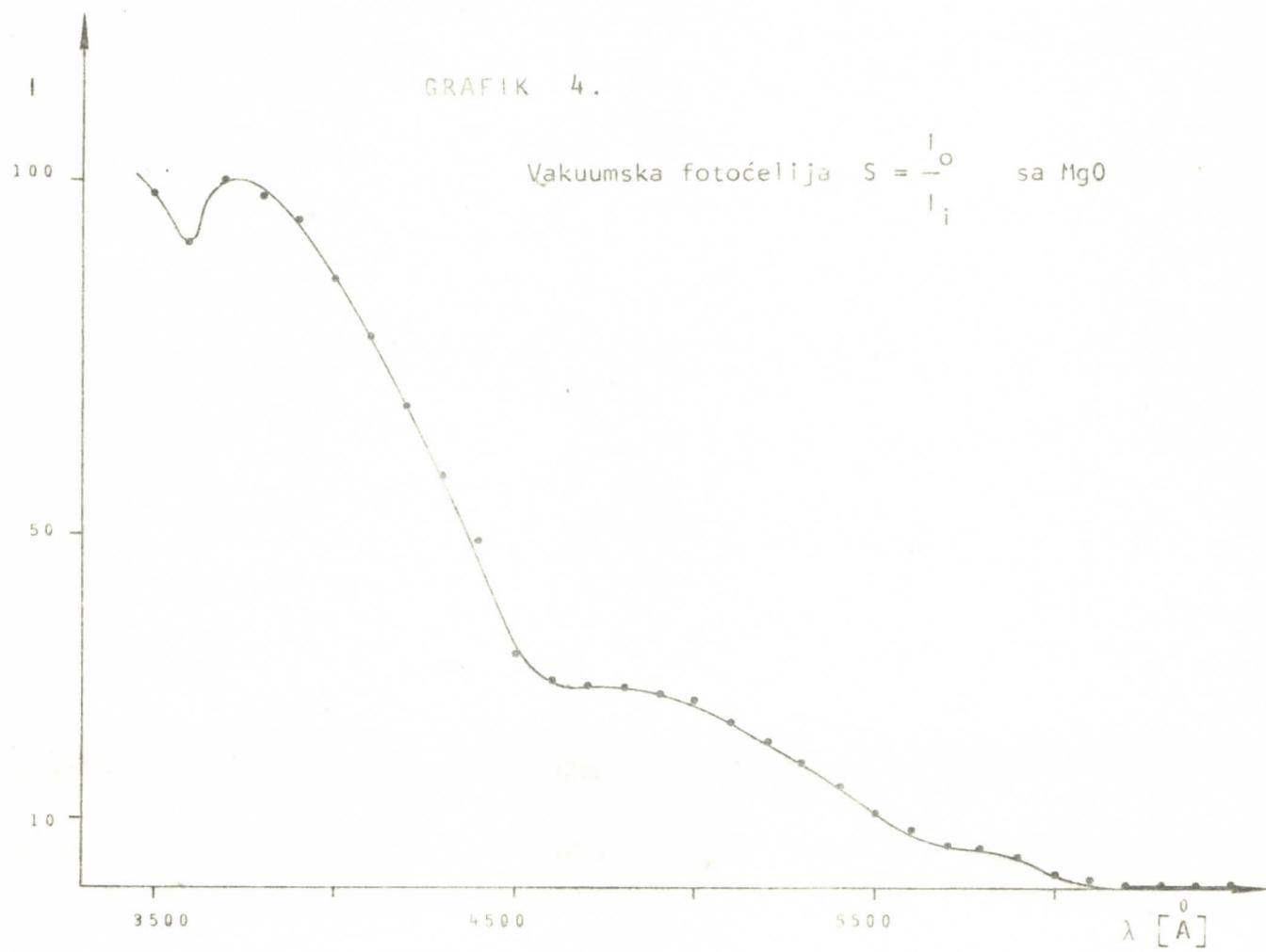
GRAFIK 2.a.



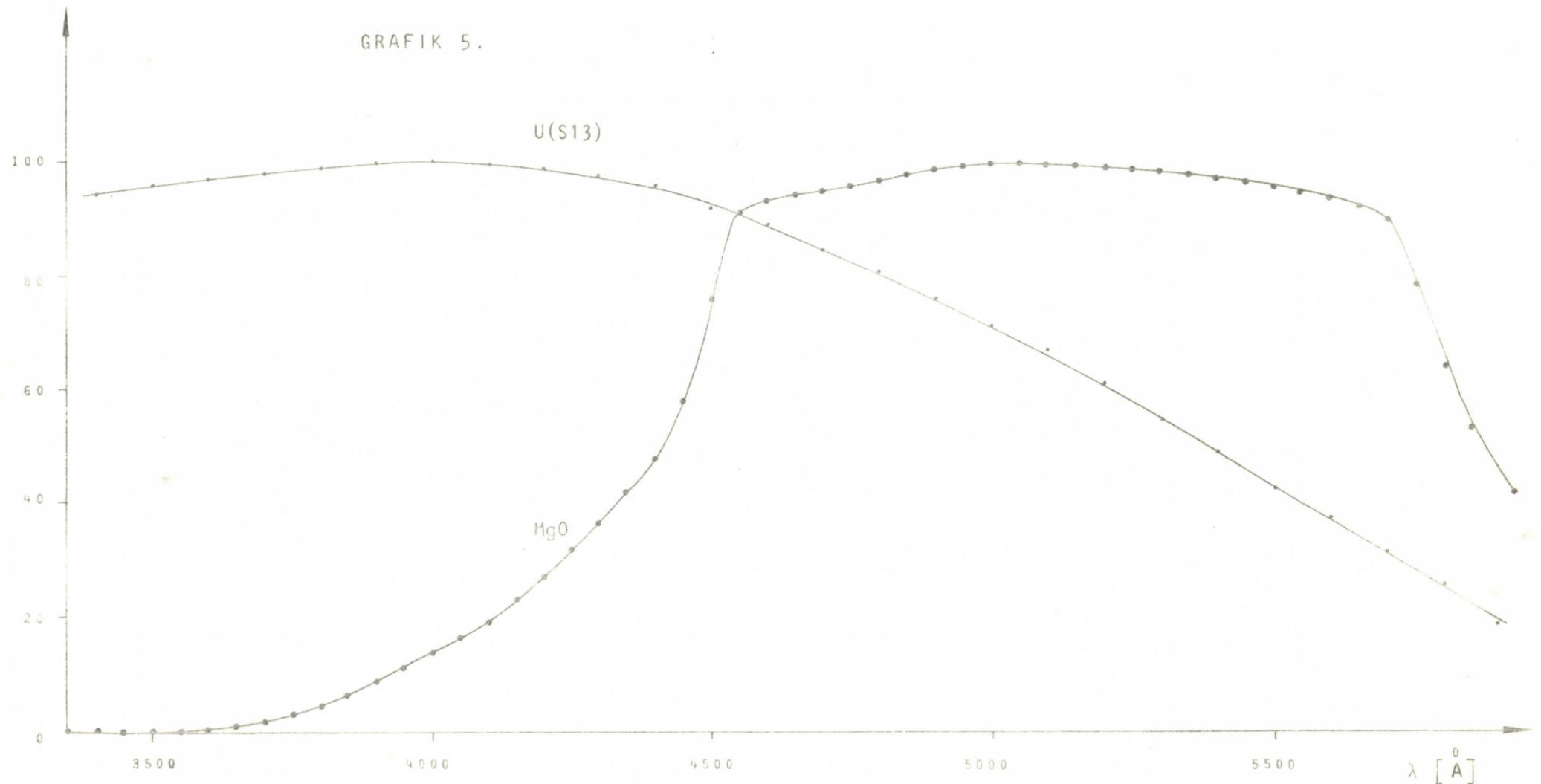
GRAFIK 2.b.

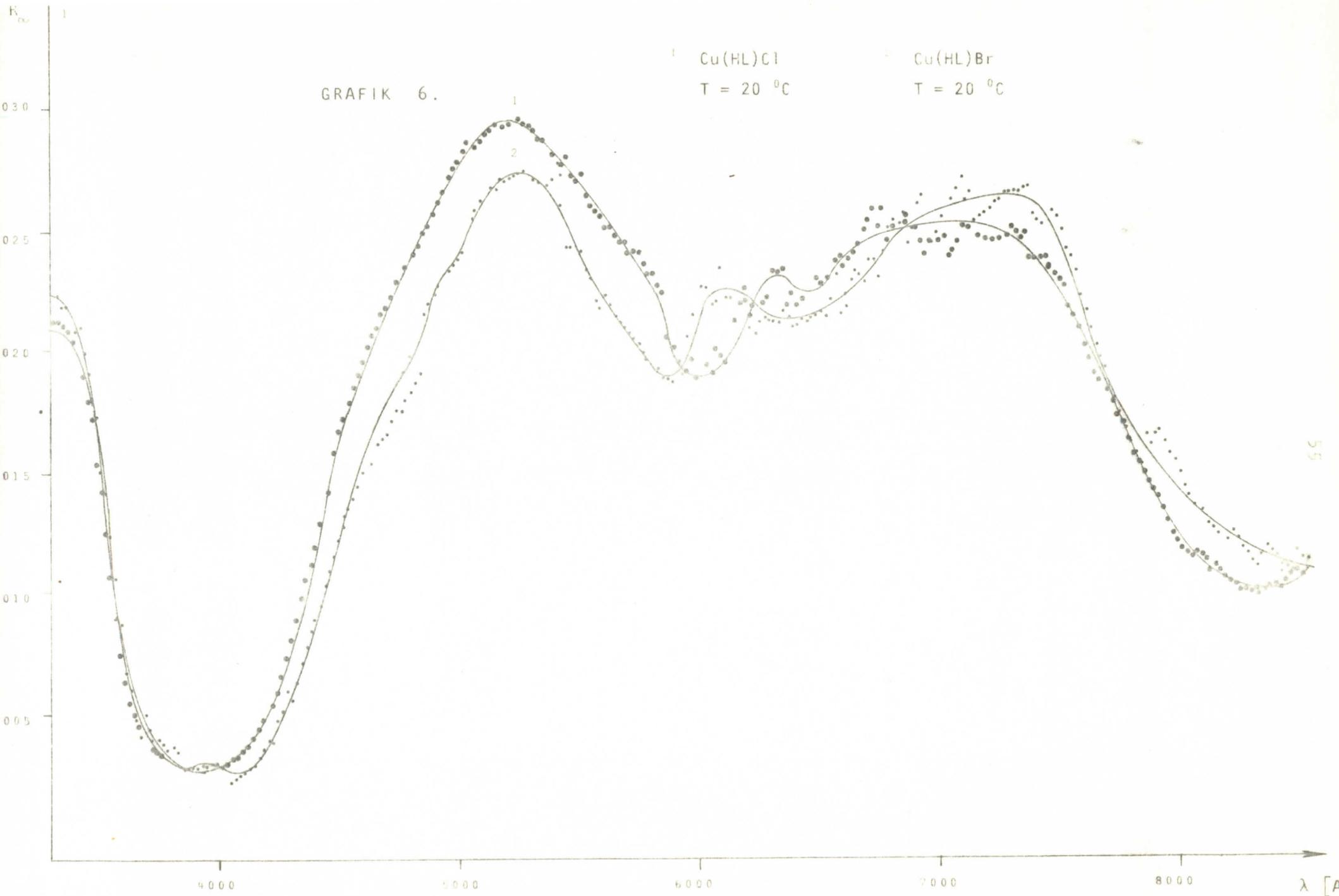
GRAFIK 3.



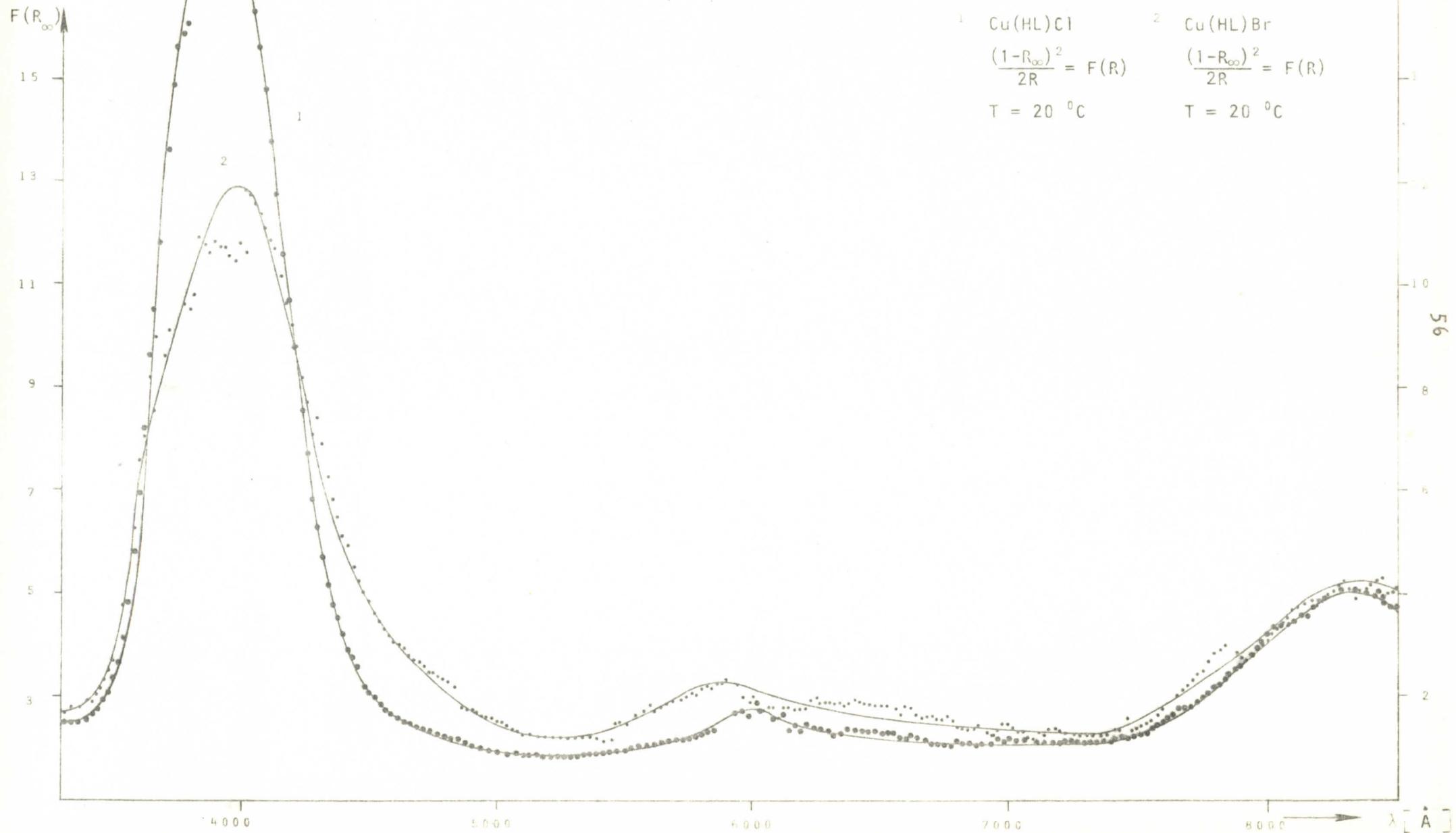


GRAFIK 5.

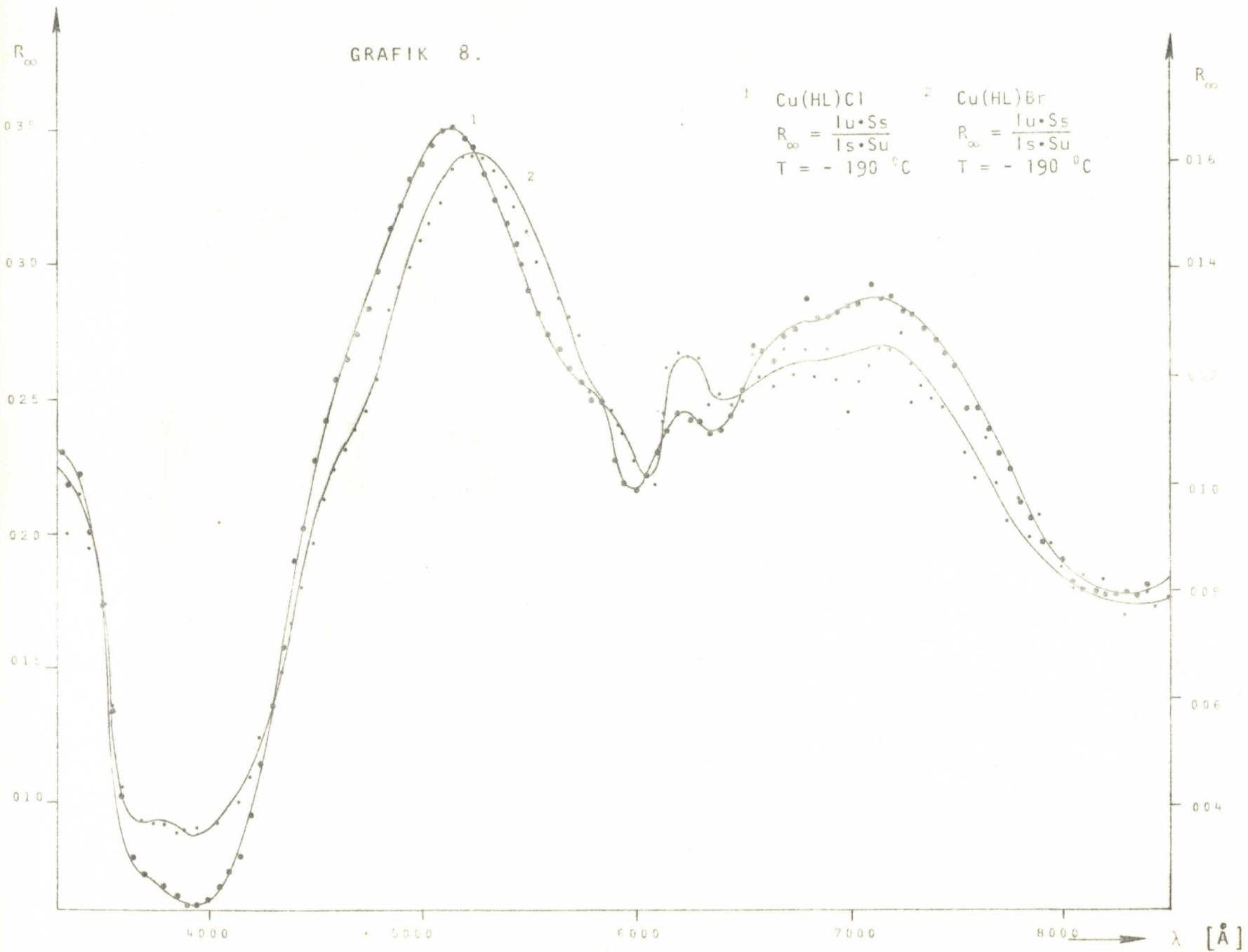


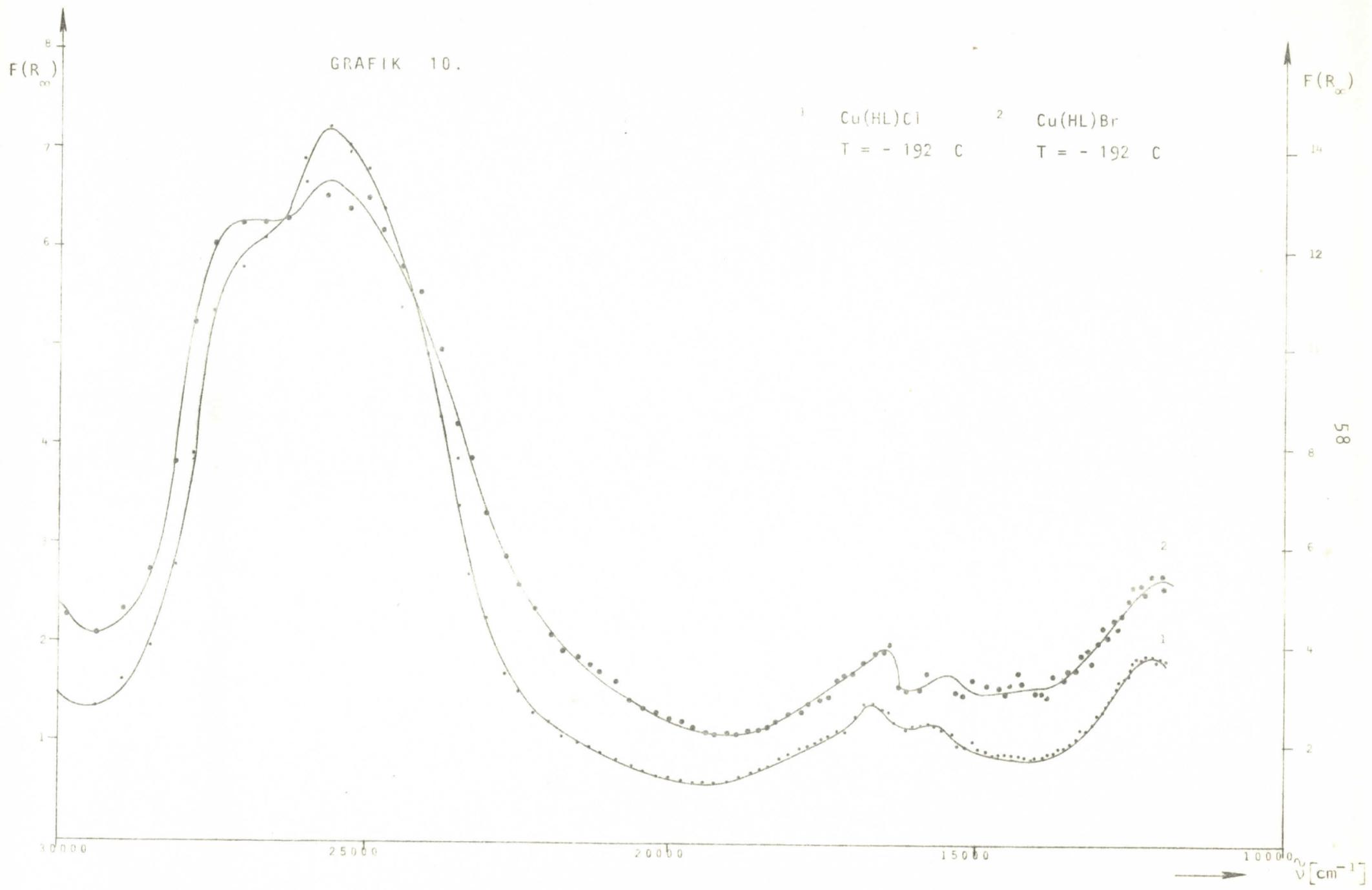


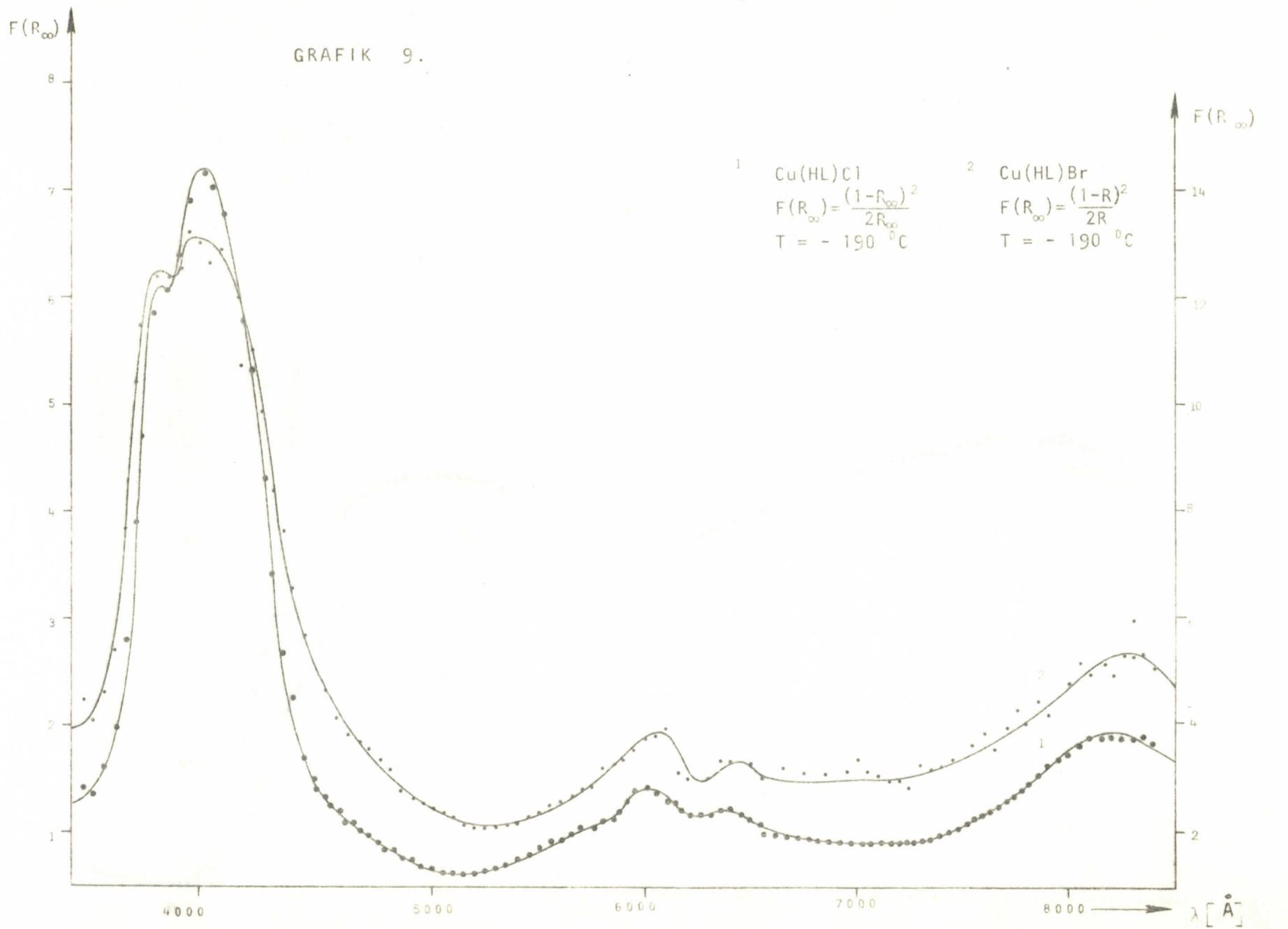
GRAFIK 7.



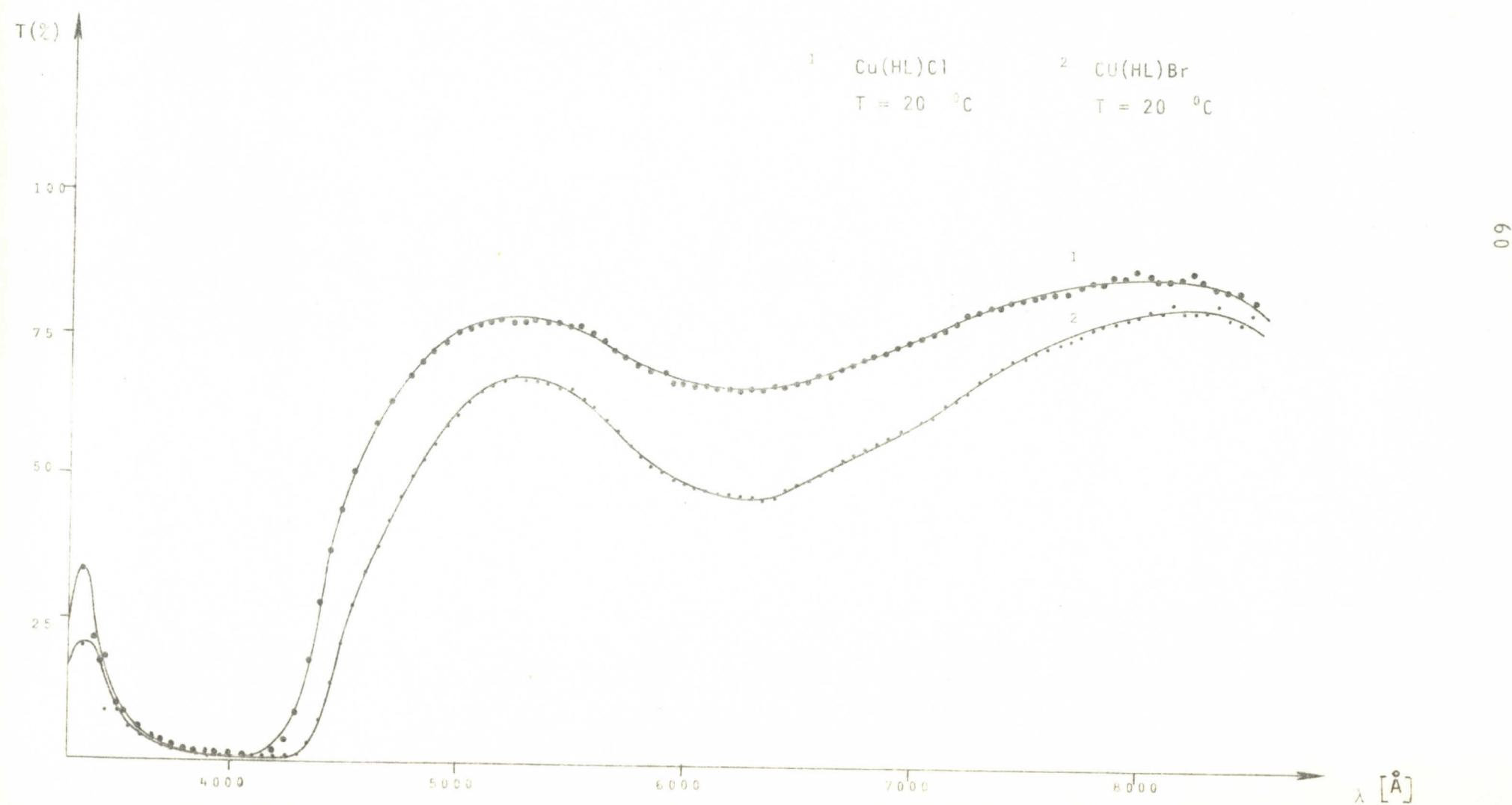
GRAFIK 8.



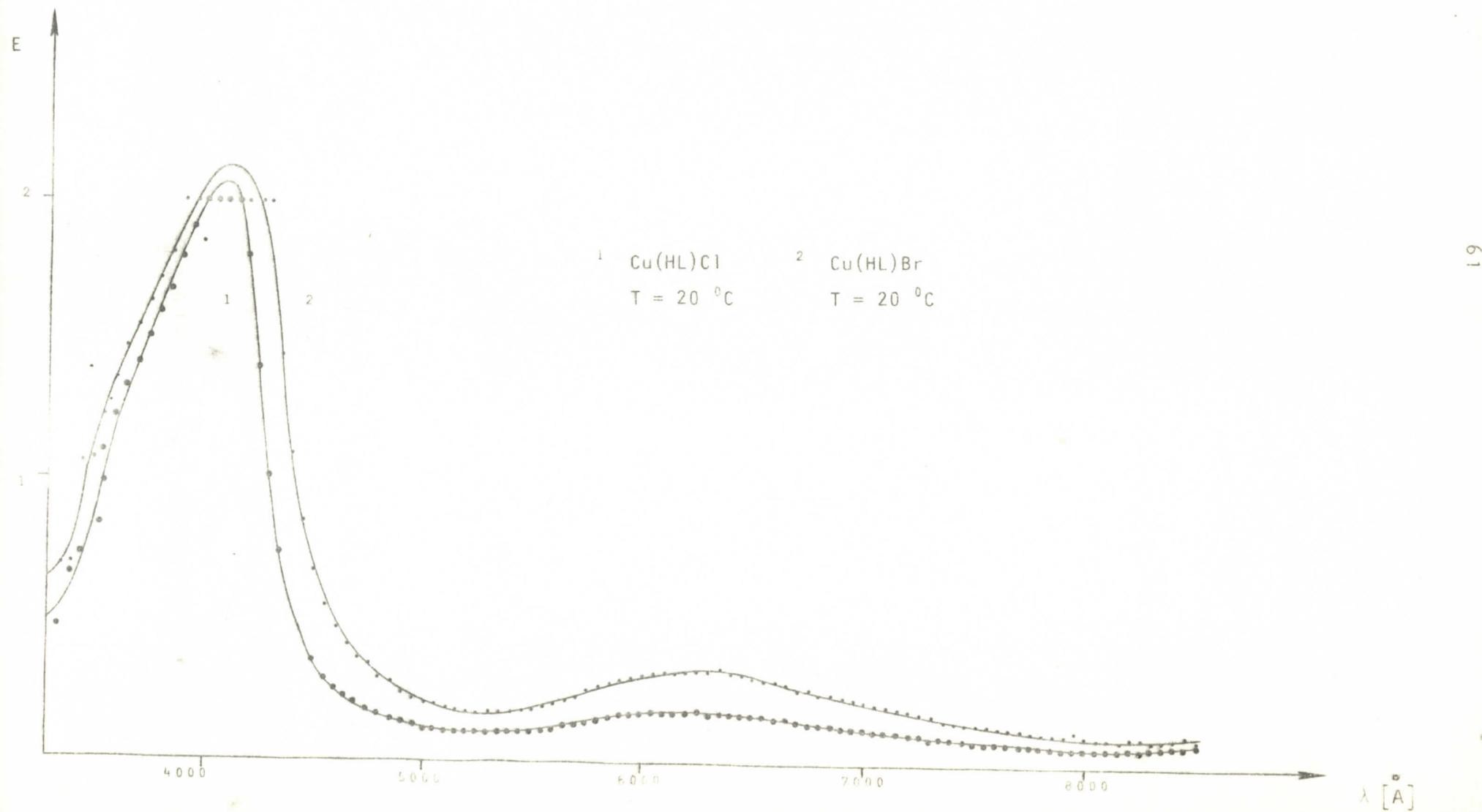




GRAFIK 12.



GRAFIK 11.



## V Z A K L J U Č A K

Ovaj rad je uspeo da pokaže analognost pristupa u izračunavanju ekstinkcije iz transparentnog spektra i K-M korespondencije iz difuznog refleksionog spektra. Ova analogija je pokazana na primerima dva kompleksna jedinjenja Cu(HL)Cl i Cu(HL)Br.

Uporedjivanje rezultata ova dva pristupa u ovom konkretnom slučaju pokazuje da je refleksiona spektroskopija dala spektar sa boljom rezolucijom.

Hladjenjem uzorka je pokazano da je tek na temperaturama bliskim temperaturi tečnog azota moguće detektovati i prelaze iz domena perturbacija usled odstupanja od idealne simetrije i spin-orbitalne interakcije.

## VI LITERATURA

1. G. Kortüm: *Reflexionsspektroskopie*, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, (1969).
2. D. Grdenić: *Molekule i kristali*, Školska knjiga, Zagreb, (1973).
3. I. Janić: *Eksperimentalne vežbe iz atomske fizike*, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad, (1976).
4. V. Leovac: *Sinteza i ispitivanje koordinacionih jedinjenja 3d elemenata sa S-metiltiosemikarbazidom i S-metiltiosemikarbazonima*, Doktorska disertacija, Novi Sad, (1978).
5. A. Marafunjin : *Vvedenije v fiziku mineralov*, Izd. "MIR", Moskva, 1970.
6. - *Electron Tubes*, part. 6. *Photomultiplier tubes devices for nuclear equipment* (1969).
7. - *SPEKOL - uputstvo za upotrebu spektrakolorimetra* Veb Carl Zeiss - Jena, Jena, (1960).
8. - *SPEKOL - spektrakolorimeter gebrauchsaneisung*, Veb Carl Zeiss - Jena, Jena, (1964).
9. - *Handbook of Chemistry and Physics*, 55-th edition 1474-1975, CRC Press, (1975).