

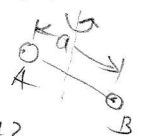
Molekularne structure

Vezani sistemi elektrona i više od jednog jezgra nazivamo molekulima. Opisivanje molekularne structure je značajno komplikovanija od izolovanih atoma, ali sredom problem se puno uprošćava zato što mase elektrona su mnogo manje od mase nukleusa, dok sile sa kojima elektroni učestvuju su uporedive veličine. Kao rezultat, kretanje nukleusa je mnogo sporije od elektrona, i nukleusi zauzimaju skoro fiksirane pozicije u molekulu.

Dokazi sa difrakcijom X-zraka pokazuju da kada se atomi udružuju da formiraju molekul, čvrsto vezani inner shells of electrons su skoro 'neuznemireni', i ostaju lokalizovani oko svakog (svog) nukleusa. Spoljašnji elektroni su ^[raspoređeni po celokupnoj zapremini molekula] distribuirani kroz molekul, i raspodela naelektrisanja tih valentnih elektrona obezbeđuje vezivne sile. Red veličine razdvajanja energetsikih nivoa za kretanje valentnih e⁻ može da procenimo ovako. Neka je a tipično srednje rastojanje nukleusa u molekulu, na osnovu relacije neodređenosti impuls valentnih e⁻ je reda $\frac{h}{a}$. tako da grubo procena njihove kin. energije elektrona $E_e \approx \frac{h^2}{ma^2}$. kako je $a \approx 1\text{Å}$ to je E_e reda nekoliko eV, što je slično vezivnoj energiji spoljašnjih e⁻ izolovanih atoma. E_e - takođe jasno daje energiju razdvajanja visko-energetskih nivoa molekula. Odgovarajuće linije spektra su u ultra-violetnom i vidljivom regionu

Razmotrimo sada kretanje nukleusa. Ono može da se klasifikuje kao translaciono i rotaciono celokupnog (quasi-rigid) ravnotežnog sklopa, i unutrašnje vibracije nukleusa oko svojih ravnotežnih pozicija. Translaciono kretanje se može odvojiti uvođenjem centra mase koji se kreće kao slobodna čestica u odsustvu spoljašnjeg polja. Mi ćemo posmatrati molekula u sistemu centra mase što znači našu pažnju usmerićemo vibracionom i rotacionom kretanju nukleusa. Procenimo vibracionu energiju. Neke su vibracije sa uglaonom frekvencijom ω_n . Ako jedan od nukleusa je pomeren za rastojanje a , porast potencijalne energije molekula $\frac{M\omega_n^2 a^2}{2}$, gde je M - red veličine tipične nuklearne mase. Kako pomeranje nukleusa ^{za "a"} je skoro ravno disocijaciji molekula to znači taj porast energije je reda energije elektrona E_e . Sledi $M\omega_n^2 a^2 \approx \frac{\hbar^2}{ma^2}$ tj. donji mod vibracione energije se procenjuje na $E_v \approx \hbar\omega_n \approx \left(\frac{m}{M}\right)^{1/2} E_e$. Odnos $\frac{m}{M}$ je reda 10^{-3} do 10^{-5} pa se vidi da je E_v grubo stotine puta manja od E_e , tako da tipični vibracioni prelazi leže u infra-crvenom regionu.

Za procenu rotacione energije E_r , razmotrimo prost slučaj dvoatomsikog molekula svaki nukleus u nica je mase M na međusobnom rastojanju a . Moment inercije je $I = \frac{1}{2}Ma^2$, kako je $E_r = \frac{L^2}{2I} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I} \Rightarrow E_r \approx \frac{\hbar^2}{Ma^2} \approx \frac{m}{M} E_e$ što znači da je molekularna rot. energija manja od elektronske za faktor $\frac{m}{M}$, i manja od vibracione za faktor $\sqrt{\frac{m}{M}}$.



Rotaciono kretanje vodi ka 'second-order' splitting elektronskih linija reda 0,001 eV

J



↕ Prelazi između različitih rot. nivoa (istog elektronskog i vibracionog nivoa) leže u daljnoj crvenoj i mikrotalasnom regionu [tal. br. $1-10^2 \text{ cm}^{-1}$].



Prelazi između različitih vibr. nivoa (istog el. nivoa) su u infra crvenom delu [tal. brojevi $10^3 \div 10^4 \text{ cm}^{-1}$]

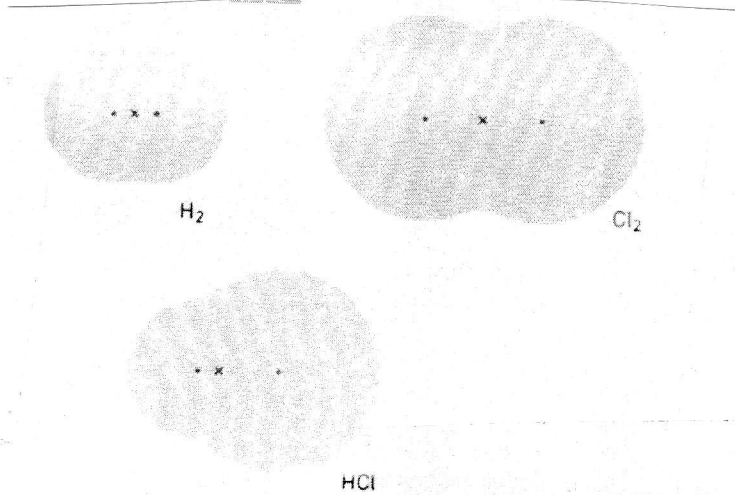


Šematski dijagram energetske strukture dvoatomskog molekula koji pripadaju istom elektronskom nivou. Vib. nivoi su označeni sa kv. br. v , a rot. nivoi kv. br. J .

Energija translacionog kretanja ne utiče na unutrašnju energiju molekula, i ne utiče bitno na njegovu strukturu.

Najjednostavniji molekuli su dvoatomski homonuklearni sagrađeni od po dva atoma iste vrste, H_2 , N_2 , O_2 ...

U ovim slučajevima raspodela nadelectrisanja elektrona može se zamisliti ovako. Postoje elektroni koji istovremeno pripadaju oboma atomima i oni formiraju tzv. homopolarnu ili kovalentnu vezu (homeopolarna)



Sledeća grupa po jednostavnosti su heteronuklearni dvoatomski molekuli, sastavljeni od dva različita atoma, kao LiF , HCl , CaO . U ovim molekulima pored vezivanja preko zajedničkih elektrona, javlja se i drugi mehanizam vezivanja koji se naziva heteropolarna ili jonska veza. Iako ćemo najčešće govoriti o neutralnim molekulima, treba istaći da postoje i negativni i pozitivni stabilni joni molekula, pa čak i dvostruko nadelectrisani: N_2^{++} , CO^{++} , ...

Stabilno stanje molekula je posledica kompetencije i uspostavljanja ravnoteže između privlačnih sila kovalentnog ili jonskog karaktera i odbojnih kulovirnih sila između samih elektrona i jezgava. Na određenom rastojanju se postize ravnotežno stanje i to je "veličina" molekula

Nadalje, postoje molekuli sagrađeni od više atoma kao npr. H_2O , NH_3 (amonijak), C_6H_6 (benzol) sa 3, 4, 12 atoma sve do velikih molekula npr. hlorofil ili etri ili do makromolekula i polimera (poliacetilen), koji sadrže više hiljada atoma i dimenzije su delovi makrona. Konacno, biomolekuli, kao npr. džinovski molekul dezoksiribonukleinske kiseline (DNA) odgovoran za prenos naslednih osobina, ili kompleksi proteina su takođe predmet proučavanja fizike molekula. Onda molekuli određenog tipa mogu da se grupišu u veće jedinice formirajući molekulske klastere, tečnosti i na kraju čvrsta tela.

- Zadaci fizike molekula su mnogobrojni: npr:
- opisati zakonitosti vezivanja atoma i osobine molekula
 - zašto H_2 postoji, a H_3 ne postoji
 - zašto je NH_3 tetragonalne strukture a benzol ravanske geometrije
 - koje sile drže molekule stabilnim
 - koliki su molekuli i koje elektricne i magnetne osobine imaju
 - Zašto optički spektar molekula ima nekoliko redova veličine više spektralnih linija nego atomi od kojih je sagrađen

Postoje razne sofisticirane metode za ispitivanje molekula

Rastojanja atoma u molekulama mogu se odrediti npr. interferencijskom ulaziva elektrona koji se rasejavaju na molekulima. Uz pretpostavku sa svaki atom u molekulu čini jedan nezavisan centar rasejavanja i da faza razlika rasejavanja zavisi samo od međuatomskeg rastojanja, mogu se odrediti vrednosti karakterističnih rastojanja u molekulima.

Ako želimo precizno odreditivaje raspodele gustine elektrona u molekulima koristi se interferencijska slika X-zraka na monoslojnom kristalu

Mikroskopska slika molekula može se dobiti elektronskim mikroskopom. Prostorna rezolucija savremenih transmisionih electr. mikroskopa postala je tako visoka da omogućuje posmatranje struktura u domenu 1 do 2 Å

Još bolji rezultati se dobijaju primenom skenirajućih-tunel mikroskopije (scanning tunnel microscopy - STM). STM je uveden 1982 (Brinming & Rohrer)

Pored difracije X-zraka, e^- i neutrona, koriste se razni spektroskopski metodi kao npr:

- infracrvena apsorpcijska spektroskopija
- nuclearna mag. rezonanca (NMR).

