

UNIVERZITET U BEOGRADU

FIZIČKI FAKULTET

Mirjana Ž. Sarvan

**UTICAJ TERMIČKOG TRETMANA
ALUMINIJUMA NA LUMINESCENTNE
OSOBINE ANODNIH OKSIDNIH
SLOJEVA**

doktorska disertacija

Beograd, 2012

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF PHYSICS

Mirjana Ž. Sarvan

**INFLUENCE OF ALUMINUM ANNEALING
ON THE GALVANOLUMINESCENT
PROPERTIES OF ANODIC OXIDE FILMS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2012

Mentor doktorske disertacije:

dr **Bećko Kasalica**, docent
Univerziteta u Beogradu Fizičkog fakulteta

Komisija za odbranu doktorske disertacije:

Dr Bećko Kasalica, docent Fizičkog fakulteta
Dr Ljubiša Zeković, redovni profesor Fizičkog fakulteta
Dr Miljenko Perić, redovni profesor Fakulteta za fizičku hemiju

Doktorska disertacija odbranjena je na Univerzitetu u Beogradu Fizičkom fakultetu juna 2012. godine.

Doktorska disertacija pod naslovom "Uticaj termičkog tretmana aluminijuma na luminescentne osobine anodnih oksidnih slojeva" urađena je u Laboratoriji za metrologiju Fizičkog fakulteta Univerziteta u Beogradu, pod rukovodstvom docenta dr Bećka Kasalice.

Dugujem veliku zahvalnost mentoru docentu dr Bećku Kasalici na velikoj pomoći u definisanju i realizaciji teme, na savetima, strpljivosti i plemenitosti. Neophodni uslovi za rad, sugestije i dobra saradnja obezbeđeni su od svih članova tima laboratorije. Zahvalila bih se posebno prof. dr Ljubiši Zekoviću na neprekidnoj podršci i interesovanju za napredovanje u izradi teze, docentu dr Stevanu Stojadinoviću na konstruktivnim kritikama i profesoru dr Ivanu Belči za prijateljske savete i razumevanje za probleme u izradi teze.

Najdublju zahvalnost izražavam i prof. dr Miljenku Periću na pomoći, efikasnosti i entuzijazmu pri interpretaciji dobijenih rezultata tokom snimanja galvanoluminescentnih spektara i čitanju teze.

Takođe se zahvaljujem kolegici Mariji Petković i kolegi dr Rastku Vasiliću na istrajnoj podršci i saradnji, kao i kolegi Zoranu Bokoru.

Ovaj rad posvećujem roditeljima, majci Slavki i senima upokojenog oca Živorada.

Beograd 2012. godine

Mirjana Ž. Sarvan

Mirjana Ž. Sarvan

„UTICAJ TERMIČKOG TRETMANA ALUMINIJUMA NA LUMINESCENTNE OSOBINE ANODNIH OKSIDNIH SLOJEVA“

Rezime:

Rezultati spektralnih istraživanja predstavljeni u ovom radu prikazuju dva različita uzroka postojanja galvanoluminescencije: karboksilne jone koji su inkorporirani u oksidni film za vreme anodizacije i molekule AlH , AlO , Al_2 , AlH_2 takođe formiranih tokom anodizacionog procesa i već prepoznatih u slučaju neorganskih elektrolita.

Anodizacijom uzoraka u organskim elektrolitima, odgrejanih na temperaturama $T \geq 525$ °C, GL spektar se takođe menja, dobija identičan oblik kao i onaj u neorganskim elektrolitima i za red veličine je veći od onih odgrejanih na $T < 500$ °C. Ova promena inteziteta GL je posledica, kao i u neorganskim elektrolitima, prisustva većeg broja i veličine zrnaca γ -alumine i ovaj mehanizam je dominantan u doprinosu inteziteta GL spektra.

Analiza GL spektra dobijenog usled prisustva većeg broja zrnaca γ -alumine na površini uzorka, pokazuje da je on posledica elektronsko-vibracionih prelaza molekula: Al_2 , AlH , AlO , AlH_2 . Znajući da su Al_2 , AlO , AlH i AlH_2 veoma nestabilni radikali u okruženju kakvo je u oksidnom sloju pri procesu anodizacije, predpostavljamo da nanopore predstavljaju mesta za njihovu egzistenciju i ekscitaciju sa elektronskom lavinom, nastale usled jakog električnog polja.

U elektrolitima u kojima se stvaraju porozni oksidni slojevi, zrnca γ -alumine su izložena elektronskoj lavini sve dok su ta zrnca u barijernom delu oksidnog sloja. Dalji rast oksidnog sloja i stvaranje pora koje se dešava na granici metal-oksid dovodi do toga da termički stvorena zrnca γ -alumine prelaze u zidove pora što za posledicu ima gašenje GL.

Zatim, prezentovan je galvanoluminescentni spektar dobijen u ultraljubičastoj oblasti za vreme anodizacije visokočistih aluminijumskih uzoraka odgrevanih na temperaturi iznad 525 °C. Naime, u dosadašnjim istraživanjima GL kao fenomena koji prati anodizaciju ventilnih metala, nisu primećeni efekti vezani za doprinos GL u UV oblasti za neodgrejane ili odgrewane uzorke ispod 500 °C, nego su dobijani signali reda šuma.

Ranije je rečeno da temperaturski predtretman odgrevanja na temperaturi $T \geq 525$ °C uzrokuje nagli porast broja i veličine kristalnih zrnaca γ -alumine, a to upravo dovodi do pojave GL i u UV oblasti optičkog spektra.

Snimljeni GL spektar u UV oblasti je kontinualan sa jasno izraženom trakom u intervalu talasnih brojeva (32 100 - 34 800) cm^{-1} sa maksimumom na 313 nm (31 949 cm^{-1}). Došlo se do zaključka da jasno izraženi maksimum na 313 nm pripada molekulu AlO i odgovara prelazu $C^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$. Prilikom analize dobijenih spektara uzeta je u

obzir i mogućnosti postojanja bliske trake koje odgovaraju prelazu $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ sistema OH, čije prisutvo ne može biti isključeno pri ovakvim eksperimentalnim uslovima. Najistaknutija traka (0-0) ovog elektronskog prelaza leži na oko $32\,640\text{ cm}^{-1}$.

Naime, osnovni vibracioni nivoi u $X^2\Sigma^+$ i $C^2\Pi$ stanjima za AIO su na 979 cm^{-1} i 856.5 cm^{-1} a dužine ravnotežne veze su 1.618 \AA i 1.685 \AA . Koristeći ove rezultate i, opet, harmonijsku aproksimaciju, dobijamo Franck-Condon-ove faktore za nisko postavljene vibracione prelaze u $X^2\Sigma^+$ i $C^2\Pi$ stanjima. U ovom slučaju je promena dužine veze značajnija nego u prvom slučaju za prelaz $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ u molekulu OH. Posledica je da za $\Delta v = \pm 1$, a za veće vrednosti v čak $\Delta v = \pm 2$ prelazi imaju intezitete koji se mogu porediti. Zbog ovoga je moguće očekivati kompleksniji spektar sa slabim lokalnim pikovima. Iz tog razloga smo pažnju usmerili na spektralni sistem AIO i prelaze $X^2\Sigma^+$ i $C^2\Pi$.

Da bi objasnili strukturu snimljenog pika, simulirali smo spektar koji se očekuje kao posledica elektronskog prelaza $C^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$ u molekulu AIO. Na osnovu brojeva iz tablica i termiskih vrednosti, izračunali smo termske vrednosti za elektronsko stanje $C^2\Pi$ koje odgovara uočenim maksimumima traka. Može da se primeti da se rezultati simuliranog spektra slažu u svim pojedinačnim slučajevima sa odgovarajućim eksperimentalnim podacima (do na nekoliko cm^{-1}). To je od veoma velike važnosti za unutrašnju konzistentnost i pouzdanu interpretaciju publikovanih eksperimentalnih rezultata. Samo u jednom slučaju, za granu $R_2\ 9-11$, neslaganje je veliko i iznosi 23 cm^{-1} . Moguće je da razlog ovom neslaganju moguće je da leži u predisocijativnom ponašanju stanja $C^2\Pi$.

U ovom radu je takođe po prvi put:

1. Konstruisan i upotrebljen optičko-detekcioni sistem sa CCD kamerom kao detektorom za snimanje dinamike GL procesa u ultraljubičastoj oblasti spektra.
2. Urađena je kalibracija istog tog sistema, tj. određena kvantna efikasnosti celog sistema i zavisnost kolone piksela po talasnim dužinama za date položaje difrakcione rešetke.

Ključne reči: galvanoluminescencija, anodizacija, γ -alumin, odgrevanje, AIO, OH

Naučna oblast: Fizika

Uža naučna oblast: Primenjena fizika

UDK: 535.37:53.082.74(043.3)

Mirjana Ž. Sarvan

INFLUENCE OF ALUMINUM ANNEALING ON THE GALVANOLUMINESCENT PROPERTIES OF ANODIC OXIDE FILMS

Abstract:

The results of spectral studies presented in this dissertation show two different causes for the existence of galvanoluminescence (GL) existence: carboxyl ions, which are incorporated in the oxide film during anodization and AlH, AlO, Al₂ and AlH₂ molecules which are also formed during the process of anodization and are already identified in the case of inorganic electrolytes.

Anodization of the samples in organic electrolytes, annealed at temperatures $T \geq 525$ °C, results in a change of GL intensity, given the identical form receives an identical shape as the inorganic electrolytes and an order of magnitude higher than those heated at $T < 500$ °C. This change intensity of GL is related to increased number and size of grains of γ -alumina and this mechanism is the dominant contribution to the intensity of GL spectrum. This is confirmed in the case of inorganic electrolyte.

Analysis of the GL spectrum obtained from the presence of a large number of grains of γ -alumina on the surface of the sample, shows that the spectrum is a consequence of electronic-vibrational transitions of molecules: Al₂, AlH, AlO and AlH₂. Knowing that the Al₂, AlO, AlH and AlH₂ are very unstable radicals in the oxide layer environment during the anodization process, we assume that the nanopores are places of their existence and excitation by the electron avalanche, caused by the strong electric field.

In the electrolytes in which a porous oxide layers are formed, γ -alumina particles are exposed to electronic avalanche until the grains are part of the barrier oxide layer. Further growth of the oxide layer and pore creation on the metal-oxide interference causes the γ -alumina particles to transfer into the walls of the pores resulting in GL quenching.

Subsequently, the GL spectrum obtained in the ultraviolet region during the anodization of high purity aluminum samples, annealed at temperatures above 525 °C is presented. It is important to mention that previous research results of the GL as a phenomenon that accompanies the anodization of valve metals showed no presence of GL in the UV region for either annealed or non-annealed samples.

Thermal pretreatment by annealing at temperatures $T \geq 525$ °C causes a sharp increase in the number and size of crystal grains of γ -alumina and it leads to GL in the UV range of the optical spectrum.

Observed GL spectrum in the UV region is continuous with a well defined band in the

range of wave numbers (32,100-34,800) cm^{-1} with a maximum at 313 nm (31,949 cm^{-1}). It was concluded that clearly defined maximum at 313 nm belongs to the molecule AlO and it corresponds to $\text{C}^2\Pi \rightarrow \text{X}^2\Sigma^+$ transition. When the obtained spectrum was analyzed the possibility of close bands corresponding to transition $\text{A}^2\Sigma^+ \rightarrow \text{X}^2\Pi$ of system OH was taken into account. The presence of this transition can not be excluded under prepared experimental conditions. The most prominent band (0-0) of this electronic transitions lies at about 32,640 cm^{-1} .

The basic vibrational levels in $\text{X}^2\Sigma^+$ and $\text{C}^2\Pi$ states for AlO are at 979 cm^{-1} and 856.5 cm^{-1} and the equilibrium bond lengths are 1618 Å and 1685 Å. Using these results and the harmonic approximation, we obtain the Franck-Condon factors for the low vibrational transition placed in $\text{X}^2\Sigma^+$ and $\text{C}^2\Pi$ states. In this case the change in bond length is more important than in the first case of the transition $\text{A}^2\Sigma^+ \rightarrow \text{X}^2\Pi$ in the OH molecule. The result is that for the $\Delta v = \pm 1$ (or even higher) transitions have intensities that can be comparable. This makes it possible to expect a more complex spectrum with weak local peaks. For this reason, we focused our attention on the AlO spectral system and its $\text{X}^2\Sigma^+$ and $\text{C}^2\Pi$ transitions.

To explain the structure of the observed peak, we simulated a spectrum that can be expected as a result of electronic transitions $\text{C}^2\Pi \rightarrow \text{X}^2\Sigma^+$ in the AlO molecule. Based on tabular and term values, we calculated values for term $\text{C}^2\Pi$ electronic state corresponding to the observed maximal bands. The results of the simulated spectrum agree in all individual cases with the corresponding experimental data (up to several cm^{-1}). This is of great importance for the internal consistency and a reliable interpretation of published experimental results. Only in the case of R2 9-11 branch, the disagreement is larger than stated and it is 23 cm^{-1} . The reason for this discrepancy may be in predissociative behavior of the $\text{C}^2\Pi$ state.

Other important results reported for the first time in this dissertation are:

1. Design, construction, and experimental validation of the new optical-detection system with CCD camera as a detector for capturing the dynamics of the GL process in the ultraviolet spectral range.
2. The calibration of the optical-detection system was performed, i.e. quantum efficiency of the whole system was determined, as well as the dependence of the column of pixels per wavelength for given positions of diffraction gratings.

Key-words: galvanoluminescence, anodization, γ -alumina, annealing, AlO, OH

Scientific field: Physics

Narrow scientific field: Applied physics

UDK: 535.37:53.082.74(043.3)

1. UVOD

Interesovanje istraživača za galvanoluminescenciju (GL) ne prestaje od 1883. godine kada je Sluginov registrovao fenomen emisije svetlosti prilikom anodizacije aluminijuma. Dakle, galvanoluminescencija je uobičajeno ime za emisiju slabog elektromagnetnog zračenja, najčešće u vidljivom delu spektra, tokom anodizacije aluminijuma u odgovarajućim elektrolitima [1,2]. Ovaj fenomen su istraživali mnogi autori, ali objašnjenje prirode i mehanizma galvanoluminescencije nije završeno zbog složenog okruženja u kome se ona pojavljuje i mnogih eksperimentalnih parametara koji određuju intezitet i spektralnu raspodelu GL.

Kasnije je otkriveno da čitav niz metala ima ovu osobinu (Ta, Ti, Zr, Zn, Y, W, itd.) i oni su svrstani u tzv. „ventilnu“ grupu. Naziv „ventilni“ potiče od usmerivačkog dejstva ovih metala tj. oni formiraju izolatorske anodne oksidne filmove jonskim provođenjem pod uticajem jakog električnog polja (reda $10^6 - 10^7$ V/cm).

Postoji nekoliko glavnih razloga zašto se galvanoluminescencija istražuje. Prvi je da (u kombinaciji sa drugim vrstama merenja) daje informaciju o ispitivanom sistemu, naročito o mikrostrukturi oksidnih filmova formiranih tokom anodizacije. Drugi razlog je taj što se pojavljuje čitav niz spektralnih linija i traka, što može da služi kao izvor novih spektroskopskih informacija.

Katedra za primenjenu fiziku i metrologiju Fizičkog fakulteta Univerziteta u Beogradu, gde je i rađen ovaj rad, dala je relevantan doprinos u izučavanju fenomena GL i FL, iz čega je proistekao niz naučnih radova publikovanih u vodećim međunarodnim časopisima.

2. MOLEKULSKI SPEKTRI

2.1. OPŠTI POGLED NA SPEKTROSKOPIJU

Spektroskopija proučava emisione, apsorpcione, rasejane ili reflektovane spektre elektromagnetnog zračenja određene supstancije. Rezultati koji se dobijaju korišćenjem spektroskopskih metoda su informacije o strukturama i osobinama različitih fizičkih sistema – o njihovim atomskim i molekulskim energetske nivoima.

Spektroskopija ima i svoj primenjeni aspekt – spektralna analiza koja se deli na kvalitativnu i kvantitativnu. Kvalitativna analiza se bavi strukturnom identifikacijom, a kvantitativna određuje količinu optički aktivne supstancije u ispitivanom uzorku.

Prema različitim kriterijumima, spektroskopija se deli na uže oblasti:

- po dijapazonu talasnih dužina (tj. po oblasti učestanosti)
- po načinu nastajanja spektra
- po tipu eksperimentalne metode
- po tipu istraživačkog objekta

Podela spektroskopije po dijapazonu talasnih dužina podrazumeva podelu spektroskopije na sledeći način:

- radioskopija sa svojim užim oblastima (mikrotalasna spektroskopija, rezonantne metode)
- submilimetarska spektroskopija
- optička spektroskopija sa svojim užim oblastima (infracrvena spektroskopija, spektroskopija vidljive oblasti, ultraljubičasta spektroskopija)
- rentgenska spektroskopija
- gama spektroskopija

Specifičnost svake od ovih oblasti spektroskopije vezana je za odgovarajuće oblasti i metode nastajanja i istraživanja spektra.

Podela spektroskopije prema načinu nastajanja spektra uzima u obzir način nastajanja spektara. Ova podela sadrži:

- emisionu spektroskopiju
- apsorpcionu (transmisionu) spektroskopiju
- spektroskopija rasejane svetlosti, a posebno Raman-ova spektroskopija
- refleksiona spektroskopija (ogledalska refleksiona spektroskopija, difuzna refleksiona spektroskopija)
- luminescentna spektroskopija.

Emisiona spektroskopija registruje spektre koji su izazvani "agresivnim" metodama (visoke temperature, obasjavanje elektromagnetnim zračenjem velikih energija, bombardovanje elektronima, lučno i varnično pražnjenje). Fotoluminescentna spektroskopija je takođe emisiona spektroskopija, i u ovom radu će o njoj biti više reči.

Apsorpciona (transmisiona) spektroskopija koristi se pri proučavanju 'providnih' tečnih i čvrstih supstancija i ima veliku primenu u hemijskim i biohemijskim analizama, kao i pri određivanju optičkih osobina supstancija.

Refleksiona spektroskopija proučava 'neprozirne' uzorke koji jako apsorbuju svetlost ili im je geometrija takva da zahtevaju poseban pristup.

Luminescentna spektroskopija (ili luminescentna analiza) bavi se pojavom luminescencije. Jedinstveno svojstvo luminescencije je transformacija različitih oblika elektromagnetnog i čestičnog (korpuskularnog) zračenja, a takođe i električne, hemijske ili mehaničke energije u spektar vidljive oblasti. Jedan od slučajeva luminescencije i galvanoluminescencija (GL) kao fenomen pojave svetlosti pri prolasku struje kroz sistem metal-oksida-elektrolita.

Prema tipu eksperimentalne metode, koja leži u osnovi spektroskopskog eksperimenta, moguće je razlikovati oblasti spektroskopije zasnovane na standardnim uređajima i spektroskopije zasnovane na specijalnim uređajima pravljenim za datu problematiku, kakvi su oni korišćeni u našoj laboratoriji.

U okviru podele po objektima istraživanja postoje: atomska spektroskopija, molekulska spektroskopija, spektroskopija tečnosti, spektroskopija čvrstih tela i spektroskopija površina čvrstih tela sa svojim podgrupama.

2.2. ENERGETSKI NIVOI MOLEKULA

Energija molekula se, u prvoj aproksimaciji, može predstaviti kao zbir elektronske, vibracione i rotacione energije:

$$E = E_e + E_v + E_r \quad (2.2.1.)$$

Svaki elektronski nivo sadrži niz vibracionih nivoa, a svaki vibracioni nivo niz rotacionih nivoa i položaji svih ovih nivoa karakteristični su za svaki molekul.

Sledstveno tome, postoje tri vrste diskretnih spektara:

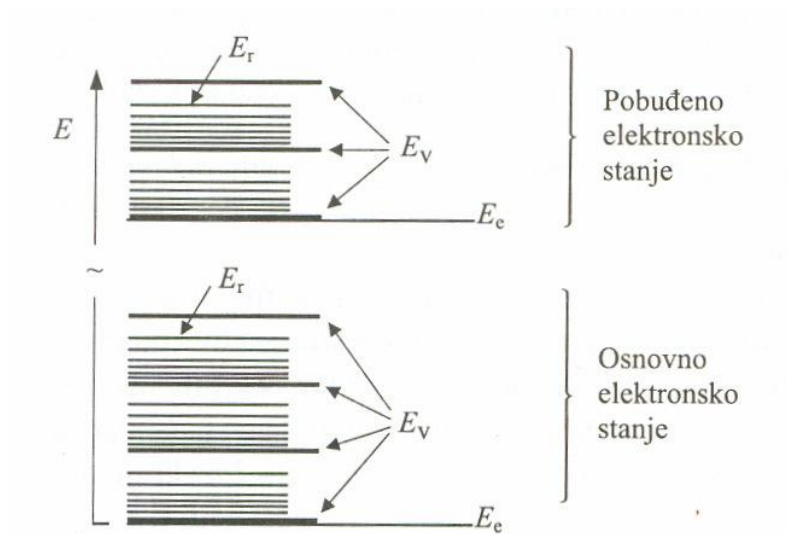
- rotacioni spektri, koji nastaju kao rezultat prelaza između rotacionih nivoa odgovarajućeg vibracionog i elektronskog stanja
- rotaciono-vibracioni spektri, koji nastaju pri prelazima sa rotacionog nivoa jednog vibracionog stanja na rotacione nivoe drugog vibracionog stanja i
- elektronski spektri, koji su rezultat prelaza sa različitih rotacionih i vibracionih nivoa jednog elektronskog stanja na rotacione i vibracione nivoe drugog elektronskog stanja.

Po redu veličine energije elektronskih, vibracionih i rotacionih spektara se odnosi kao:

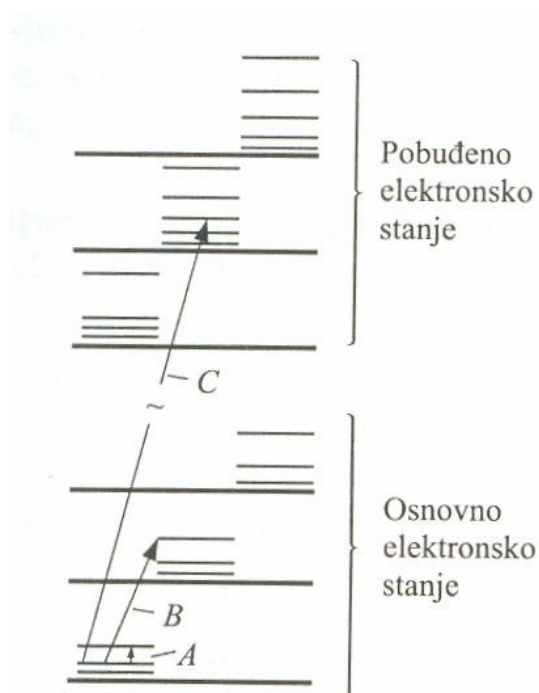
$$E_{el} : E_v : E_r = 1 : \sqrt{\frac{m_e}{m_m}} : \frac{m_e}{m_m} \quad (2.2.2.)$$

gde je m_e masa elektrona, a m_m je masa molekula. Njihov odnos je ($10^{-5} - 10^{-3}$), što uslovljava da je odnos energija:

$$E_e \gg E_v \gg E_r \quad (2.2.3.)$$



Sl 2.2.1. Dijagram energetske nivoa dvoatomskog molekula



Sl. 2.2.2. Rotacioni (A), vibraciono-rotacioni (B) i elektronsko-vibraciono-rotacioni prelazi (C) slobodnog dvoatomskog molekula.

Obično je [1]:

$$E_e - \text{reda } eV$$

$$E_v - \text{reda } 10^{-2} - 10^{-1} eV$$

$$E_r - \text{reda } 10^{-5} - 10^{-2} eV$$

2.3. ROTACIJA

Ograničićemo se na razmatranje dvoatomskih molekula. U najprostiji model za rotirajući dvoatomski molekul ili radikal je sistem koji se sastoji od dve tačkaste mase m_1 i m_2 spojene šipkom bez mase dužine r . U klasičnoj mehanici energija takvog sistema određena je izrazom:

$$E_r = \frac{1}{2} I \omega^2 \quad (2.3.1.)$$

gde je I – moment inercije oko ose rotacije (koja je normalna na liniju veze $m_1 - m_2$), a ω – ugaona brzina. Moment inercije za krut rotator u odnosu na centar mase je:

$$I = m_1 r_1 + m_2 r_2 = \mu r^2 \quad (2.3.2.)$$

gde je su r_1 i r_2 rastojanja dvaju masa od centra mase ($r = r_1 + r_2$), dok je μ redukovana masa:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (2.3.3.)$$

Ugaoni moment sistema je:

$$P = I \omega \quad (2.3.4.)$$

tako da se uvođenjem izraza (2.3.4.) u (2.3.1.) dobija:

$$E_r = \frac{P^2}{2I} \quad (2.3.5.)$$

Rešavanjem Šredingerove jednačine za krut rotator dobijaju se za rotacionu energiju samo određeni diskretni nivoi, predstavljeni izrazom:

$$E_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) \quad (2.3.5.)$$

gde je J – rotacioni kvantni broj koji može da ima vrednosti 0, 1, 2,i on je povezan sa intezitetom vektora ugaonog momenta \vec{P} :

$$|\vec{P}| = \frac{h}{2\pi} \sqrt{J(J+1)} \quad (2.3.6.)$$

Takođe, ako izraz (2.3.5.) podelimo sa hc , dobija se:

$$F(J) = \frac{E_r}{hc} = BJ(J+1) \quad (2.3.7.)$$

gde B predstavlja rotacionu konstantu recipročnu momentu inercije:

$$B = \frac{h}{8\pi^2 cI} = \frac{h}{8\pi^2 c\mu r^2} \quad (2.3.8.)$$

Svakoј svojstvenoj vrednosti energije talasne jednačine odgovara karakteristična talasna funkcija, čiji kvadrat daje raspodelu gustine verovatnoće za određenu konfiguraciju rotatora u prostoru.

Za krut rotator ove talasne funkcije su tzv. površinski harmonici. Za svaku vrednost

$J > 0$ postoji nekoliko funkcija koje odgovaraju različitim vrednostima magnetnog kvantnog broja:

$$M = J, J - 1, \dots, -J \quad (2.3.9.)$$

Kako molekul nije potpuno krut, pri rotaciji dolazi do povećanja internuklearnog rastojanja zbog delovanja centrifugalne sile i izraz (2.3.7.) se s ciljem uračunavanja tog efekta može korigovati u:

$$F(J) = BJ(J + 1) - DJ^2(J + 1)^2 + \dots \quad (2.3.10.)$$

gde je D mali korekcionni član, uvek mnogo manji od B :

$$D = \frac{4B^2}{\omega^2} \quad (2.3.11.)$$

gde je ω vibraciona učestanost (u cm^{-1}).

2.4. VIBRACIJA

Vibracije dvoatomskog molekula mogu se predstaviti, u prvoj aproksimaciji, modelom harmonijskog oscilatora. Oscilator je mehanički sistem koji se sastoji od tačkaste mase m na koju deluje povratna sila srazmerna rastojanju x tačkaste mase od ravnotežnog položaja. Kretanje dva jezgra molekula može se svesti na kretanje jedne čestice mase μ (jednačina 2.3.3.), ako je promena internuklearnog rastojanja od ravnotežnog položaja r_e jednaka rastojanju oscilatora x od njegovog ravnotežnog položaja. Potencijalna energija takvog harmonijskog oscilatora je:

$$V = \frac{1}{2}kx^2 = \frac{1}{2}k(r - r_e)^2 \quad (2.4.1.)$$

gde je k konstanta sile i povezana je sa (ugaonom) vibracionom frekvencijom oscilatora ω relacijom:

$$k = \mu\omega^2 \quad (2.4.2.)$$

Kada jednačinu za potencijalnu energiju unesemo u talasnu jednačinu, energija nivoa harmonijskih oscilatora određuje se preko:

$$E_v = (v + \frac{1}{2})\hbar\omega \quad (2.4.3.)$$

($\hbar = h/2\pi$) gde je v vibracioni kvantni broj koji može da ima vrednosti 0, 1, 2, 3, ..., a prelazom na termske vrednosti jednačina za vibracionu energiju je:

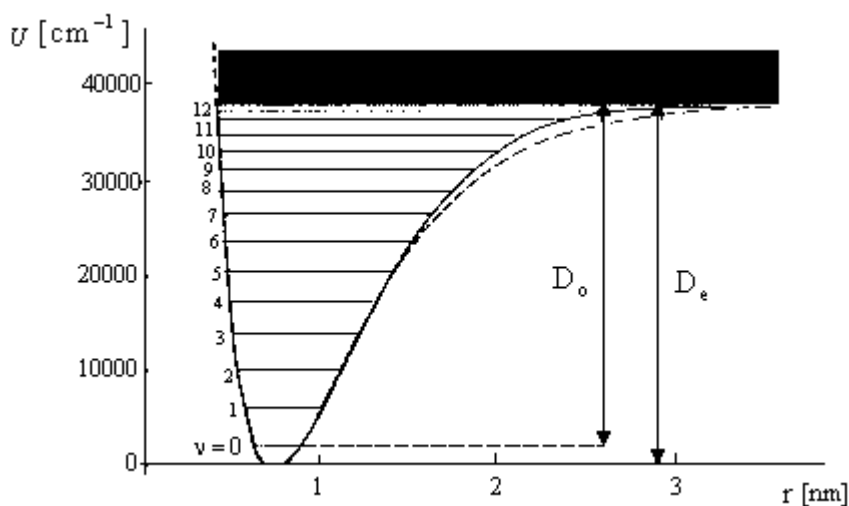
$$G(v) = \frac{E_v}{hc} = (v + \frac{1}{2})\tilde{\nu} \quad (2.4.4.)$$

gde je:

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \quad (2.3.5.)$$

vibracioni talasni broj koji se izražava u cm^{-1} . Čak ni na najnižem vibracionom nivou ($v = 0$) vibraciona energija nije jednaka nuli, već $\hbar\omega/2$, a odgovarajuća talasna funkcija je Gausova kriva.

Realno gledano, molekul nije harmonijski nego anharmonijski oscilator. Dakle, potencijalna funkcija nije parabola, nego je kao na slici 2.4.1.:



Sl. 2.4.1. Morzeova kriva potencijalne energije molekula i vibracioni energetski nivoi anharmonijskog oscilatora

Blizu minimuma ova kriva može se opisati jednačinom (2.4.1.) sa dodatnim kubnim i višestepenim članovima. Morzeova funkcija se koristi za opisivanje cele potencijalne krive anharmonijskog oscilatora:

$$V = D_e \left| 1 - e^{-\beta(r-r_e)} \right|^2 \quad (2.4.6.)$$

gde je D_e energija disocijacije, tj. energetska razlika između asimptote i minimuma potencijalne energije, a β veličina data jednačinom:

$$\beta = \sqrt{\frac{2\pi^2 c \mu \tilde{\nu}}{D_e h}} \quad (2.4.7.)$$

Kada se u odgovarajuću talasnu jednačinu uvrsti izraz za potencijalnu energiju (2.4.6.), dobijaju se izrazi za vibracione termove anharmonijskog oscilatora:

$$G(v) = \left(v + \frac{1}{2} \right) \tilde{\nu} - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \quad (2.4.8.)$$

gde članovi $\omega_e x_e, \omega_e y_e, \dots$ ($\omega_e = \tilde{\nu}$) imaju mnogo manju vrednost od $\tilde{\nu}$, u opštem slučaju. U jednačini (2.4.8.) potencijalni minimum je uzet kao nulta energija. Ako najniži nivo ($v = 0$) koristimo kao nultu tačku, jednačina (2.4.8.) ima sledeći oblik:

$$G(v) = v\tilde{\nu} - \omega_e x_e v^2 + \omega_e y_e v^3 + \dots \quad (2.4.9.)$$

Slika 2.4.1. prikazuje kako su raspoređena rastojanja između nivoa kod anharmonijskog oscilatora – postepeno se smanjuju do vrednosti bliske nuli u blizini granice disocijacije. Broj mogućih energetske nivoa je ograničen, a njihovo rastojanje se smanjuje sa uvećanjem v .

U molekulu se istovremeno vrše i rotacija i vibracija, pa postoji inetrakcija ova dva kretanja. Pri vibraciji atoma se smanjuje internuklearno rastojanje, pa se menja i moment inercije. Zato se rotaciona konstanta B_v za određeni vibracioni nivo v razlikuje od rotacione konstante u ravnotežnom položaju B_e . Da bi mogla da se odredi konstanta B_v treba uzeti srednju vrednost svih različitih vrednosti internuklearnih rastojanja, tj. treba odrediti:

$$B'_v = \frac{h}{8\pi^2 c \mu} \left[\frac{1}{r^2} \right]_{sred} \quad (2.4.10.)$$

odakle sledi:

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \dots \quad (2.4.11.)$$

gde je:

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 c \mu r_e^2} \quad (2.4.12.)$$

a konstanta α_e je mala u poređenju sa B_e i zavisi od neharmoničnosti vibracije (isto kao $B_e, \omega_e x_e$ i $\omega_e y_e$).

Rotaciona konstanta D , koja izražava efekat centrifugalne sile, određuje se na sličan način za dati vibracioni nivo, pa važi relacija:

$$D_v = D_e + \beta_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \dots \quad (2.4.13.)$$

gde je D_e vrednost ove konstante u ravnotežnom položaju.

Zbog svih prethodno navedenih činjenica, rotacione termske vrednosti u datom vibracionom nivou (ako se imaju u vidu interakcije rotacije i vibracije), ne opisuju se više jednačinom (2.4.10.) već sledećim izrazom:

$$F_v(J) = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + \dots \quad (2.4.14.)$$

gde indeks v označava odgovarajući vibracioni nivo.

2.5. ELEKTRONSKA STANJA I ELEKTRONSKE TALASNE FUNKCIJE

U oblasti optičkog spektra osnovnu ulogu igra prelaz određen električnim dipolnim momentom, dok su doprinosi od magnetnog dipolnog momenta i električnog kvadrupolnog momenta po intezitetu manji za nekoliko redova veličine. Ova tvrdnja strogo važi za izolovane atome ili jone, dok kod molekula (a naročito kod čvrstih amorfnih supstanci) postoji slabljenje zabrana uslovljeno uticajem okruženja, nepostojanjem centra simetrije i interakcijom elektronskih stanja sa neposrednim okruženjem. Time se može objasniti pojava slabih spektralnih linija koje odgovaraju zabranjenim prelazima u spektrima slobodnih atoma i jona. Trake ovih prelaza skoro uvek imaju slab intezitet u odnosu na trake dozvoljenih prelaza. Na primer, selekciono pravilo za atome i jone sa jednim optički aktivnim elektronom dozvoljava samo one prelaze za koje se vrednosti orbitalnog kvantnog broja l može promeniti za ± 1 . Na ovo pravilo nadovezuje se pravilo za magnetni kvantni broj $\Delta m = 0, \pm 1$.

Kod atoma i jona sa dva i više optički aktivnih elektrona selekciona pravila se odnose na promenu ukupnog orbitalnog momenta impulsa L i ukupnog spina S . Za električni dipolni

prelaz vredi izborno pravilo $\Delta L = \pm 1$ i $\Delta L = \pm 0$ (vrednost $\Delta L = \pm 0$ odnosi se na slučaj kada se istovremeno ekscituju dva elektrona, međutim ovi prelazi su malo verovatni). Takođe, selekciona pravila uslovljavaju prelaze iste multiplernosti [koja definiše vrednost $(2S + 1)$ stanja sistema], $\Delta S = 0$.

Elektronski energetski nivoi određeni su orbitnim L i spinskim momentom S svih elektrona, a jedan par vrednosti L i S određuje jedan term. Skup parova dozvoljenih prema Paulijevom principu, određuje skup mogućih termova za datu konfiguraciju.

U modelu molekul–sedinjeni atom elektron je okarakterisan glavnim kvantnim brojem n i orbitnim kvantnim brojem l . Ovaj kvantni broj određuje orbitni ugaoni moment u jedinicama $h/2\pi$. U kvantnoj teoriji se za vektor orbitnog ugaonog momenta elektrona koristi oznaka \mathbf{l} , a za odgovarajući kvantni broj oznaka l čija je vrednost:

$$\sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi} \approx l \left(\frac{h}{2\pi} \right) \quad (2.5.1.)$$

Između dva jezgra postoji električno polje, pa vektor orbitnog ugaonog momenta \mathbf{l} može da ima samo one orijentacije u odnosu na pravac polja za koje je njegova komponenta u pravcu polje jednaka $m_l h/2\pi$, gde je:

$$m_l = l, l-1, l-2, \dots -l \quad (2.5.2.)$$

U prvoj aproksimaciji, energija u električnom polju je data jednačinom:

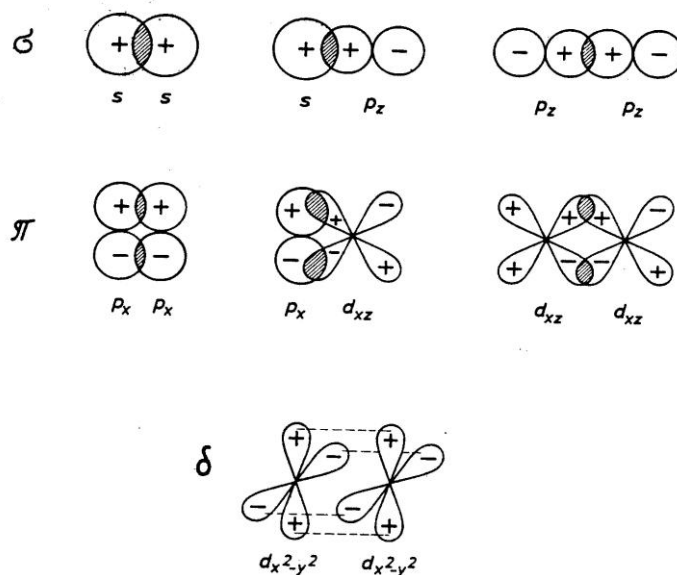
$$E = C m_l^2$$

koja kaže da elektroni čije se stanje razlikuje samo u znaku m_l imaju istu energiju. Da bi se razlikovala stanja elektrona za date n i l , a različitih vrednosti $|m_l|$, koristi se kvantni broj:

$$\lambda = |m_l| = l, l-1, \dots 0. \quad (2.5.3.)$$

Orbitalne talasne funkcije jednoelektronskih stanja sa $\lambda = 0, 1, 2, \dots$ nazivamo kratko σ, π, δ ...orbitalama [2], a elektrone u ovim orbitalama σ, π, δ ...elektronima, analogno obeležavanju atoma slovima s, p, d, \dots elektrone (orbitale) sa kvantnim brojem $l = 0, 1, 2, \dots$. Molekulske orbitale sa $\lambda \neq 0$ su okarakterisane dvokomponentnom funkcijom (jednom, sa $m_l = +\lambda$ i drugom $m_l = -\lambda$), tj. one su dvostruko degenerisane. Orbitalama sa $\lambda = 0$ odgovara jednokomponentna funkcija, tj. one su nedegenerisane.

Ako oba jezgra u molekulu imaju isto naelektrisanje (slučaj homonuklearnih molekula), orbitalne talasne funkcije mogu biti samo simetrične (parne) ili nesimetrične (neparne) u odnosu na centar simetrije molekula. Ovo svojsvo simetrije označavamo indeksima g i u , a odgovarajuće molekulske orbitale sa $\sigma_g, \sigma_u, \pi_g, \pi_u$ itd.



Sl. 2.5.1. Mogući tipovi: σ, π, δ veza

Za datu elektronsku konfiguraciju dobija se u opštem slučaju nekoliko elektronskih stanja i svako od njih je okarakterisano ukupnim orbitalnim ugaonim momentom Λ (u jedinicama $h/2\pi$), gde je:

$$\Lambda = \sum \lambda_i \quad (2.5.4.)$$

Zavisno od vrednosti $\Lambda = 0, 1, 2, \dots$, stanja obeležavamo grčkim slovima $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$, od kojih su Π, Δ, \dots , dvostruko degenerisana ($\pm \Lambda$).

Ukupan spin dobije se vektorskim sabiranjem spinova s_i pojedinačnih elektrona:

$$S = \sum s_i \quad (2.5.5.)$$

gde s_i ima vrednost od $1/2$; dakle za dva elektrona vrednost S je ili 1 ili 0. Spektri pri čijem stvaranju učestvuju tri optička elektrona mogu da imaju vrednosti $S = 1/2, 3/2$. Kvantni broj S , kao i kod atoma, određuje multipletnost ($2S + 1$) rezultujućeg stanja. Treba napomenuti da elektronske talasne funkcije homonuklearnih molekula, isto kao talasne funkcije individualnih elektrona, mogu biti parne (g) ili neparne (u), prema tome da li postoji paran ili neparan broj neparanih orbitala, a rezultujuća stanja se obeležavaju kao $\Sigma_g, \Pi_g, \Delta_g, \dots, \Sigma_u, \Pi_u, \Delta_u, \dots$. Takođe, Σ stanja mogu da budu simetrična ili antisimetrična u odnosu na refleksiju u svakoj ravni koja prolazi kroz internuklearnu osu. Ovo svojstvo simetrije obeležava se sa $^{+}$ i $^{-}$, tj. piše se Σ^{+} i Σ^{-} . Uzimajući u obzir i multipletnost posmatranog rezultujućeg stanja koja se piše u gornjem levom uglu, potpuna oznaka za dato stanje je: $^1\Sigma_g^{+}$ (funkcija stanja je parna (g), simetrična (+) sa multiplicitetom 1).

Ako postoje ekvivalentni elektroni, tj. elektroni sa istim kvantnim brojevima n, l i λ , onda moramo voditi računa o Pauli-jevom principu, prema kome dva elektrona ne mogu imati istu kombinaciju kvantnih brojeva n, l, m_l i m_s , što drugim rečima znači da se u σ -orbitali mogu nalaziti najviše dva elektrona i to samo ako imaju antiparalelne spinove, dok se u π, δ, \dots orbitalama mogu nalaziti maksimalno četiri elektrona, pošto je $m_l = \pm \lambda$, a $m_s = \pm 1/2$. Na taj način, konfiguracija $(1s\sigma_g)^2$ daje samo jedno stanje: Σ_g^{+} .

Ako bismo želeli da predvidimo tipove elektronskih stanja koja se mogu očekivati za dati dvoatomski molekul, potrebno je ispitati načine na koje se elektroni mogu rasporediti po mogućim orbitalama. Osnovno stanje molekula dobijamo postavljanjem elektrona u najniže orbitale, na način kako to dozvoljava Pauli-jev princip.

Ekscitirana ili pobuđena stanja nastaju prelazom elektrona na više nepopunjene ili samo delimično popunjene orbitale. Od posebnog interesa su stanja koja nastaju prelazom

najslabije vezanog elektrona u orbitale sa višim vrednostima glavnog kvantnog broja – ridbergovska stanja.

2.6. SPREZANJE ROTACIONOG I ELEKTRONSKOG KRETANJA

Rotacioni nivoi dvoatomskih molekula okarakterisani su nekim opštim svojstvima simetrije. Jedno od najvažnijih takvih svojstava je paritet: rotacioni nivo je "pozitivan" (+) ili "negativan" (-) prema tome da li opšta talasna funkcija ostaje nepromenjena ili menja znak pri refleksiji svih čestica u koordinatnom početku; ili pri inverziji, tj. pri prelasku sa desne na levu stranu koordinatnog sistema. Opšta talasna funkcija piše se kao proizvod:

$$\Psi = \Psi_e \Psi_v \Psi_r \quad (2.6.1.)$$

Opšta simetrija zavisiće samo od rotacione talasne funkcije ukoliko su elektronska i vibraciona funkcija simetrične u odnosu na ovu inverziju. Rotaciona funkcija ostaje nepromenjena ili menja znak pri inverziji, zavisno od toga da li je kvantni broj J paran ili neparan. Na taj način, rotacioni nivoi Σ^+ stanja sa $J = 0, 1, 2, 3, \dots$ su +, -, +, -, S druge strane, opšta simetrija za Σ^- stanje, za koje elektronska talasna funkcija Ψ_e menja znak pri inverziji, se menja tako da za $J = 0, 1, 2, 3, \dots$ postoje nivoi -, +, -, +, Elektronska stanja okarakterisana kvantnim brojem $A \neq 0$, tj. stanja Π, Δ, \dots , zbog dve moguće orijentacije vektora A duž internuklearne ose, su dvostruko degenerisana. Zbog toga, za svaku vrednost J postoji i pozitivan i negativan rotacioni nivo. Nivoi multipletnih stanja, koji se razlikuju samo u orijentaciji spina, imaju ista svojstva (+, -).

Molekuli sa jednakim jezgrima (homonuklearni molekuli) imaju dodatnu opštu simetriju, pošto izmena mesta dva ista jezgra ne menja sistem: ukupna talasna funkcija može biti samo *simetrična* (s) ili *antisimetrična* (a), tj. može samo da ostane nepromenjena ili da menja znak pti takvoj izmeni jezgara. U parnim elektronskim stanjima pozitivni rotacioni nivoi su simetrični, a negativni – antisimetrični; dok su za neparna elektronska stanja pozitivni rotacioni nivoi antisimetrični, a negativni nivoi – simetrični. Ako jednaka jezgra imaju spin jednak nuli, javljaju se samo simetrični nivoi. Ako je spin jezgra različit od nule, javljaju se i simetrični i antisimetrični rotacioni nivoi, ali sa različitim statističkim težinama.

Izraz za energiju za opisivanje čisto rotacionih nivoa je:

$$F_v(J) = B_v [J(J+1) - A^2] \quad (2.6.2.)$$

Član $B_v A^2$ se često uključuje u izraz za vibracionu energiju, pošto je konstantan za dati vibracioni nivo. Na taj način se vraćamo na jednačinu (2.2.10.) – jedina razlika je u tome što je prvi rotacioni nivo okarakterisan kvantnim brojem $J = A$, a ne sa $J = 0$.

Sprezanje između rotacija molekula i orbitalnog kretanja elektrona, mada vrlo slabo, dovodi do cepanja degenerisanih nivoa sa $A \neq 0$. Ovo cepanje se zove A – udvajanje ili udvajanje A - tipa. Za elektronsko stanje ${}^1\Pi$ ono je dato jednačinom:

$$\Delta\tilde{\nu} = qJ(J+1) \quad (2.6.3.)$$

Treba napomenuti da su komponente razdvojenih nivoa ili pozitivne ili negativne. Udvajanje A – tipa može biti uzrokovano perturbacijom stanja Π susednim stanjem Σ . Ako je ovo Σ -stanje tipa Σ^+ , onda ono perturbuje samo -, +, -, +, ... komponente nivoa stanja Σ sa $J = 1, 2, 3, \dots$; na taj način dobijaju se dva neznatno razmaknuta nivoa: jedan označen kao Π^+ , koji je pomeren Σ^+ - stanjem i drugi, označen kao Π , koji nije pomeren. Ako je perturbacija uzrokovana stanjem Σ^- , slika je obrnuta.

Dalje cepanje nivoa uzrokuje spin-orbitna inetrakcija (interakcija spina elektrona sa orbitalnim ugaonim momentom elektrona). U odsustvu rotacije, stanja ${}^2\Sigma, {}^3\Sigma, \dots$ se ne cepaju, kao ni ${}^2S, {}^3S, \dots$ stanja atoma. S druge strane, stanja ${}^2\Pi, {}^3\Pi, {}^4\Pi$, a takođe i stanja ${}^2\Delta, {}^3\Delta, \dots$ se cepaju na $2S+1$ komponentu. Ove komponente su okarakterisane kvantnim brojem Σ , koji predstavlja komponentu spina u pravcu internuklearne ose. Njegove vrednosti su:

$$\Sigma = S, S-1, \dots, -S. \quad (2.6.4.)$$

Rezultanta orbitalnog angularnog momenta elektrona i spina u pravcu internuklearne ose obeležava se sa Ω , a određena je zbirom:

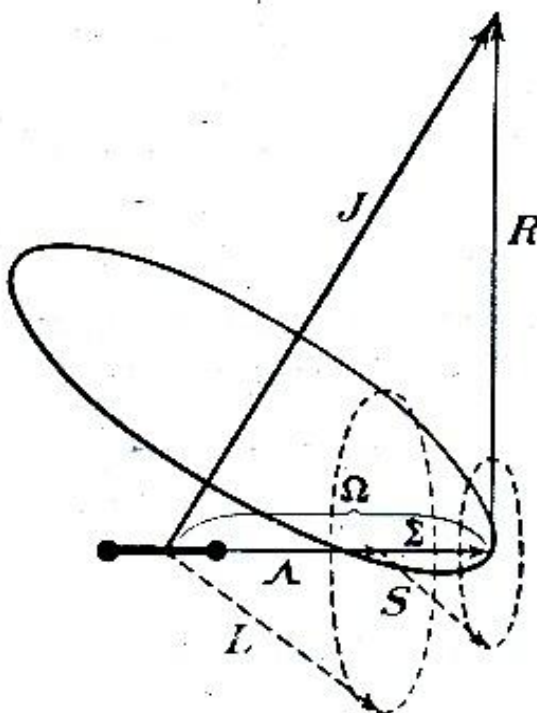
$$\Omega = L + S \quad (2.6.5.)$$

Vrednost kvantnog broja Ω piše se u vidu indeksa iza termškog simbola (na primer : $^2\Pi_{1/2}$). U prvoj aproksimaciji, u slučaju da nema rotacije, energiju komponenta multiplleta predstavljamo relacijom:

$$T_e = T_0 + A L S \quad (2.6.6.)$$

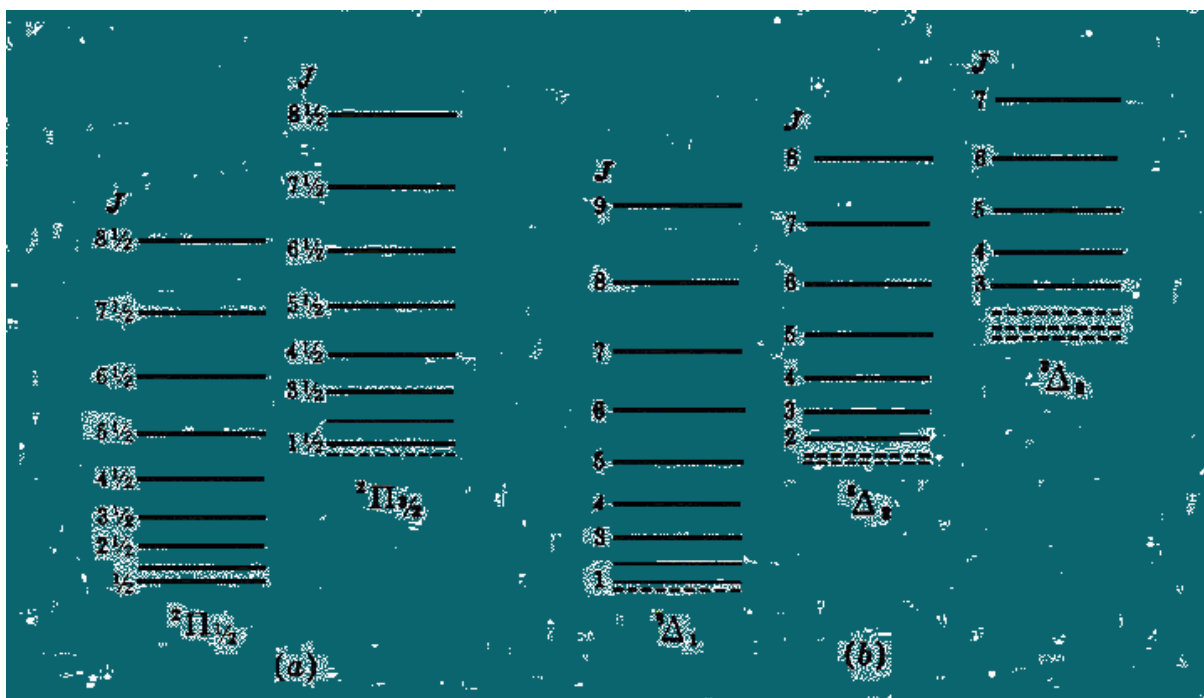
gde je A konstanta koja karakteriše spin-orbitnu interakciju. Ova jednačina pokazuje da su komponente multiplleta ekvidistantne.

Kada se uzme u obzir i efekat rotacije na spinsko cepanje, onda se razlikuje nekoliko slučajeva interakcije – to su Hundovi slučajevi sprežanja. U prvoj Hundovom slučaju sprežanja pretpostavlja se da postoji jaka spin-orbitna interakcija i slaba interakcija rotacije jezgara sa elektronskim kretanjem.



Slika 2.6.1. Vektorski dijagram za prvi Hundov slučaj

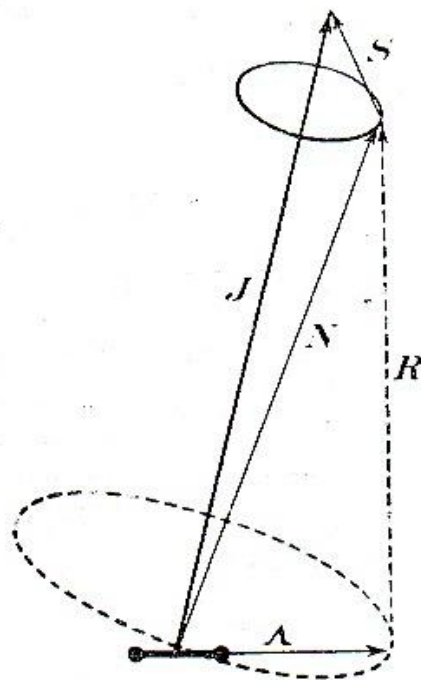
U ovom slučaju kvantni broj Ω zadržava svoje značenje. Slika 2.6.1. prikazuje vektorski dijagram momenata za ovaj slučaj – molekul je simetrična čigra sa ugaonim momentom Ω , umesto A , u pravcu ose čigre. Zbog toga, u jednačini (2.6.2.) A se zamenjuje kvantnim brojem Ω i prvi rotacioni nivo za datu multiplentnu komponentu ima $J = \Omega$.



Slika 2.6.2. Najniži rotacioni nivoi stanja ${}^2\Pi$ i ${}^3\Delta$ u prvom Hundovom slučaju

Na slici 2.6.2. prikazani su, u prvoj aproksimaciji, prva dva i druga tri niza rotacionih nivoa u elektronskim stanjima ${}^2\Pi$ i ${}^3\Delta$. Ova stanja su slična osim u pomeranjima i broju nivoa, koja su opisana jednačinom (2.5.6.). Isprekidanom linijom su prikazani nivoi koji se ne javljaju, pošto mora da bude $J > \Omega$.

Drugi Hundov slučaj nastaje kada spin interaguje veoma slabo sa internuklearnom osom, usled čega dolazi do sprezanja spina sa osom rotacije. Ovakva situacija postoji skoro uvek kod stanja Σ . U slučaju malih atomskih brojeva, ona se javlja i kod stanja Π , Δ ,



Slika 2.6.3. Vektorski dijagram za drugi Hundov slučaj

Na slici 2.6.3. N je ukupni ugaoni moment bez spina i njegova komponenta u pravcu internuklearne ose je A . Najniža vrednost kvantnog broja N je A . Ukupni ugaoni moment molekula J predstavlja zbir N i S . Njegov kvantni broj ima vrednosti:

$$J = N + S, N + S - 1, \dots, |N - S| \quad (2.6.7.)$$

Na slici 2.6.3. se vidi da je samo J nepokretan u prostoru. Precesije N i S oko J (puna elipsa) mnogo su sporije nego nutacije N oko ose slike (isprekidana elipsasta linija).

Nivoi sa istim vrednostima N leže vrlo blizu jedan drugog. Na slici 2.6.4. prikazani su rotacioni nivoi $^2\Sigma$ - i $^3\Sigma$ - stanja. Komponente spina $^2\Sigma$ date su jednačinama:

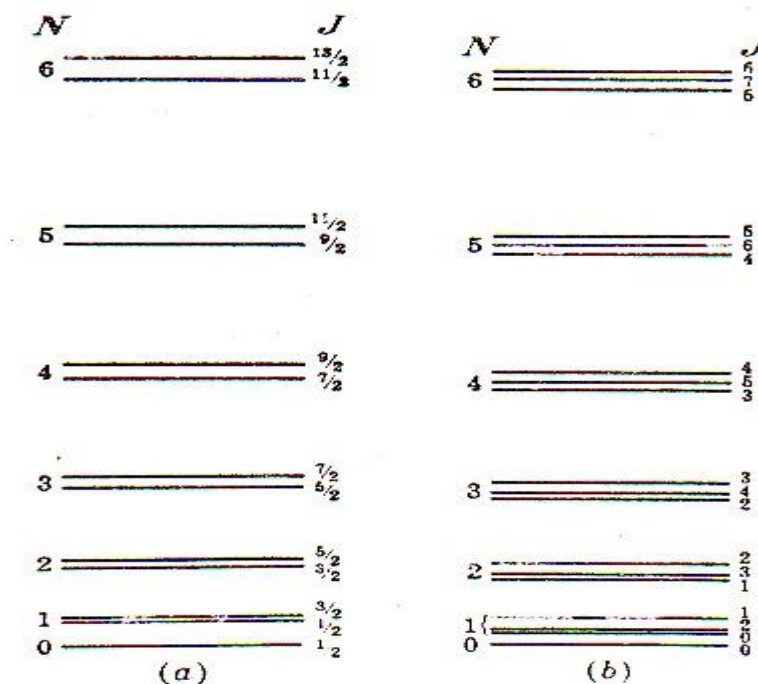
$$F_1(N) = B_v N(N+1) + 1/2\gamma N \quad (2.6.8.)$$

$$F_2(N) = B_v N(N+1) - 1/2\gamma(N+1)$$

tj. veličina cepanja je:

$$\Delta \tilde{\nu} = F_1(N) - F_2(N) = \gamma(N + 1/2) \quad (2.6.9.)$$

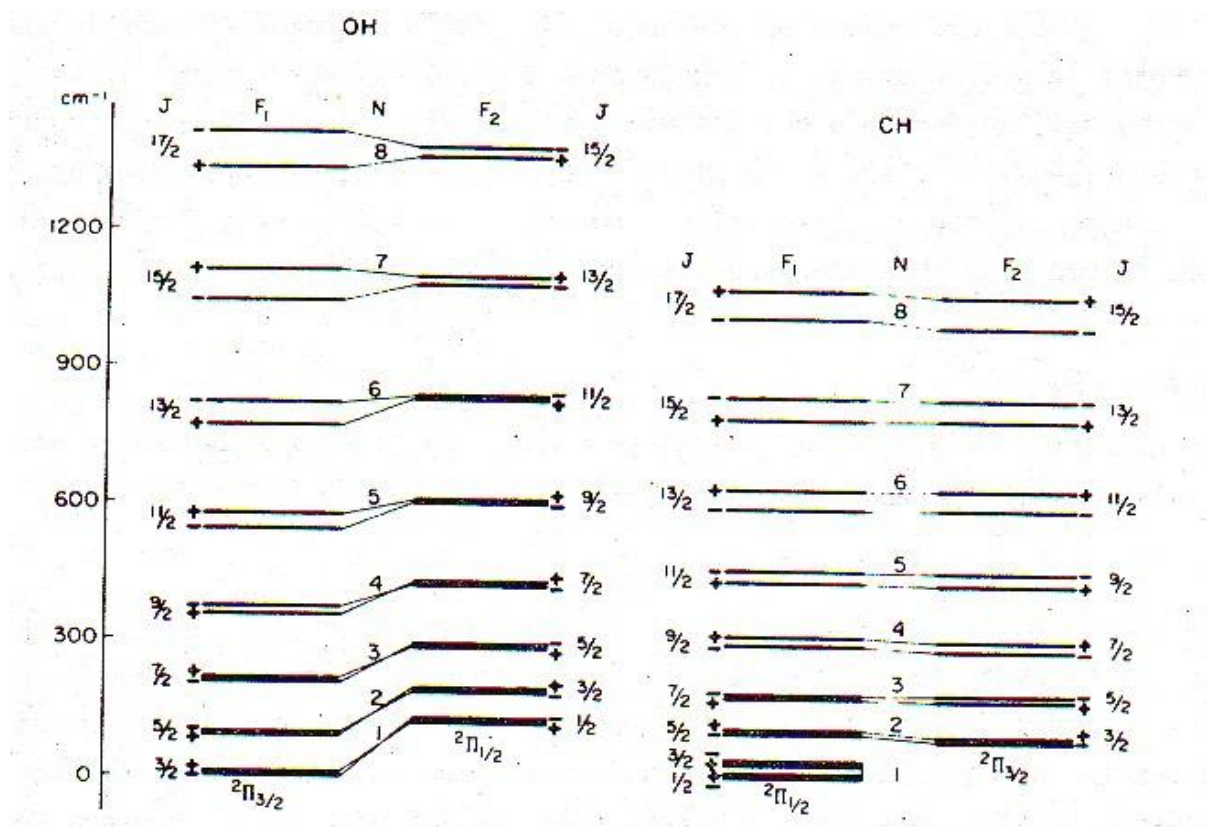
što znači da se veličina cepanja povećava sa N .



Slika 2.6.4. Najniži rotacioni nivoi stanja $^2\Sigma$ i $^3\Sigma$.

Dubletno i tripletno cepanje je prikazano u mnogo većoj srazmeri nego rastojanje između rotacionih nivoa.

Za multipletna stanja sa $A \neq 0$ postoji, pored spinskog cepanja, za svaku spinsku komponentu još i A -udvajanje. U prvom Hundovom slučaju, na primer, ako je dubletno cepanje $^2\Pi$ -stanja veliko, veličina A – udvajanja komponente $^2\Pi_{1/2}$ menja se linearno sa povećanjem J , dok se kod komponente $^2\Pi_{3/2}$ menja srazmerno sa J^3 .



Slika 2.6.5. Rotacioni nivoi u osnovnim stanjima radikala OH i CH

Na slici 2.6.5. dati su rotacioni nivoi osnovnih stanja radikala OH i CH. A – udvajanje je uveličano 25 puta. Za radikal OH podnivo ${}^2\Pi_{3/2}$ leži ispod podnivoa ${}^2\Pi_{1/2}$. U ovom slučaju je cepanje dupleta malo, što znači da je stanje blisko drugom Hundovom slučaju.

2.7. PRAVILA IZBORA

Da bi se utvrdilo koji su prelazi između različitih energetske nivoa molekula mogući, neophodno je odrediti moment prelaza :

$$R = \int \Psi'^* M \Psi'' d\tau \quad (2.7.1.)$$

gde su Ψ' i Ψ'' talasne funkcije gornjeg i donjeg stanja, a M – električni dipolni moment (u slučaju običnog električnog dipolnog zračenja). Ako se vrednost momenta prelaza razlikuje

od nule, onda se kaže da je prelaz između dva posmatrana nivoa "dozvoljen", a ako je jednak nuli kaže se da je prelaz "zabranjen". Vrednost integrala u izrazu (2.7.1.) zavisi od kvantnih brojeva koji karakterišu talasne funkcije gornjih i donjih stanja. Relacije kojima se moraju povinovati kvantni brojevi gornjih i donjih stanja da bi integral (2.7.1.) bio različit od nule, nazivaju se *pravila izbora*.

Za ukupni ugaoni moment J postoji pravilo izbora:

$$\Delta J = 0, \pm 1 \qquad J = 0 \leftarrow | \rightarrow J = 0 \qquad (2.7.2.)$$

gde $\Delta J = J' - J''$ predstavlja promenu kvantnog broja J pri prelazu između gornjeg i donjeg stanja, a znak $\leftarrow | \rightarrow$ označava "ne kombinuje se sa".

Za homonuklearne molekule postoji još dodatno pravilo izbora za svojstvo simetrije s i a :

$$s \longleftrightarrow a, a \longleftrightarrow a, s \leftarrow | \rightarrow a \qquad (2.7.3.)$$

Ako je nuklearni spin jednak nuli, ovo pravilo važi ne samo za električno dipolno zračenje, nego i za druge vrste zračenja i interakcija sa drugim molekulima; ono je apsolutno pravilo koje ukazuje da se u prisustvu simetričnog nivoa (s) nikada neće pojaviti nesimetrični nivoi (a). Ukoliko je spin jezgara različit od nule, pravilo (2.7.3.) još uvek strogo važi, ali istovremeno mogu postojati kako s - tako i a - nivoi, mada sa različitim statističkim težinama.

Ako spinovi jezgara nisu jednaki nuli, već I_1 i I_2 , ukupni ugaoni moment nije više J , već je:

$$F = J + I_1 + I_2 \qquad (2.7.4.)$$

u kom slučaju za dipolno zračenje strogo važi samo pravilo:

$$\Delta F = 0, \pm 1; \quad F = 0 \leftarrow | \rightarrow F = 0 \qquad (2.7.5.)$$

Međutim, pravilo (2.7.2.) za kvantni broj J ukupnog ugaonog momenta, nezavisno od nuklearnog spina, još uvek važi (mada ne strogo), pošto je interakcija sa nuklearnim spinom slaba. Nezavisno od prisustva ili odsustva nuklearnog spina pravilo pariteta ($+ \longleftrightarrow -$, $+ \leftarrow \rightarrow +$, $- \leftarrow \rightarrow -$) strogo važi za dipolno zračenje.

Pošto je u prvoj aproksimaciji:

$$\Psi = \Psi_e \Psi_v \Psi_r \quad (2.7.6.)$$

u istoj aproksimaciji postoje odvojena pravila izbora za elektronske, vibracione i rotacione energetske prelaze. Za elektronske kvantne brojeve L i S postoje pravila izbora

$$\Delta L = 0, \pm 1 \quad \text{i} \quad \Delta S = 0 \quad (2.7.7.)$$

Poslednje pravilo pokazuje da se elektronska stanja različite multipletnosti međusobno ne kombinuju. Osim toga za elektronska stanja Σ^+ i Σ^- važe pravila izbora:

$$\Sigma^+ \longleftrightarrow \Sigma^+, \quad \Sigma^- \longleftrightarrow \Sigma^-, \quad \Sigma^+ \leftarrow \rightarrow \Sigma^- \quad (2.7.8.)$$

dok se za homonuklearne molekule, koji poseduju svojstva simetrije g i u , primenjuje pravilo izbora:

$$g \longleftrightarrow u, \quad u \leftarrow \rightarrow u, \quad g \leftarrow \rightarrow g \quad (2.7.9.)$$

Za prvi Hundov slučaj, za kvantni broj Σ važi pravilo izbora:

$$\Delta \Sigma = 0 \quad (2.7.10.)$$

Za vibracione nivoe ne postoje stroga izborna pravila, izuzev što u vibracionom spektru prelazi sa $\Delta v = \pm 1$ imaju znatno veći intezitet od ostalih prelaza. Za tumačenje inteziteta vibracionih prelaza između različitih elektronskih stanja koristi se Franck – Condon-ov princip [2].

Za prelaze između rotacionih nivoa, osim strogih navedenih pravila (2.7.2., 2.7.3. i pravila pariteta), u drugom Hundovom slučaju važi pravilo izbora:

$$\Delta N = \pm 1, 0 \quad (2.7.11.)$$

sa ograničenjem da su zabranjeni Σ - Σ prelazi za koje je $\Delta N = 0$. Moguće kombinacije rotacionih nivoa različitih multipletnih komponenata u prvom Hundovom slučaju određene su pravilom izbora (2.7.10.) za kvantni broj Σ . U slučaju intermedijarnog sprežanja (između a i b), pravila izbora za N i Σ ne važe.

Prelazi koji nisu dozvoljeni izbornim pravilima za električno dipolno zračenje nazivaju se zabranjenim. Takvi prelazi se ipak mogu javiti zahvaljujući tome što je, osim dipolnog, moguće i drugo zračenje, ili zato što izborna pravila važe samo približno.

Pored zračenja od oscilovanja električnog dipola, zračenje može da potiče i od oscilovanja magnetnog dipola ili električnog kvadrupola. To zračenje je mnogo slabije, pa zračenja ovog tipa nisu od značaja pri osnovnom razmatranju. Ipak, radi celokupnosti posmatranja, navodimo pravila izbora koja važe za ove tipove prelaza.

Za magnetno dipolno zračenje strogo važe sledeća pravila izbora:

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad J = 0 \leftarrow | \rightarrow J = 0 \quad (2.7.12.)$$

$$+ \leftrightarrow +, - \leftrightarrow -, + \leftarrow | \rightarrow - \quad (2.7.13.)$$

$$s \leftrightarrow s, a \leftrightarrow a, s \leftarrow | \rightarrow a \quad (2.7.14.)$$

i približna pravila:

$$\Delta A = 0, \pm 1, \quad \Delta S = 0; \quad (2.7.15.)$$

$$\Sigma^+ \longleftrightarrow \Sigma^-, \quad \Sigma^+ \leftarrow | \rightarrow \Sigma^+, \quad \Sigma^- \leftarrow | \rightarrow \Sigma^-; \quad (2.7.16.)$$

$$g \longleftrightarrow g, \quad u \longleftrightarrow u, \quad g \leftarrow | \rightarrow u. \quad (2.7.17.)$$

Za električno kvadrupolno zračenje stroga pravila su:

$$\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2 \quad (2.7.18.)$$

$$J = 0 \leftarrow | \rightarrow J = 0 \quad \text{ili } 1, \quad J = \frac{1}{2} \leftarrow | \rightarrow J = \frac{1}{2}$$

$$+ \longleftrightarrow +, \quad - \longleftrightarrow -, \quad + \leftarrow | \rightarrow - \quad (2.7.19.)$$

$$s \longleftrightarrow s, \quad a \longleftrightarrow a, \quad s \leftarrow | \rightarrow a \quad (2.7.20.)$$

a približna pravila:

$$\Delta A = 0, \pm 1, \pm 2; \quad \Delta S = 0 \quad (2.7.21.)$$

$$\Sigma^+ \longleftrightarrow \Sigma^+, \quad \Sigma^- \longleftrightarrow \Sigma^-, \quad \Sigma^+ \leftarrow | \rightarrow \Sigma^- \quad (2.7.22.)$$

$$g \longleftrightarrow g, \quad u \longleftrightarrow u, \quad g \leftarrow | \rightarrow u \quad (2.7.23.)$$

Ako spin-orbitna reakcija nije zanemarljiva, pri električnom dipolnom zračenju mogu se javiti prelazi uz narušavanjeg izbornog pravila $\Delta S = 0$. Ovi prelazi čine dosta važnu grupu zabranjenih prelaza u kojoj su najčešći singlet-tripletni prelazi.

2.7.1. ROTACIONO-VIBRACIONI SPEKTRI

Ako prelazi nastaju između vibracionih nivoa datog elektronskog stanja (obično osnovnog), dobija se vibracioni spektar, a ako se pri tom istovremeno menjaju i rotacioni nivoi, dobija se rotaciono-vibracioni spektar. Različiti mogući rotacioni prelazi za dati vibracioni prelaz obrazuju traku, tačnije rotaciono-vibracionu traku. Talasni brojevi linija takve trake predstavljaju zbir vibracionih i rotacionih udela. Udeo koji potiče od vibracionih prelaza dat je jednačinom:

$$\tilde{\nu}_v = G(v') - G(v'') \quad (2.7.1.1.)$$

gde v' i v'' predstavljaju kvantne brojeve gornjeg i donjeg stanja. Pod pretpostavkom da je osnovno elektronsko stanje tipa $^1\Sigma$, rotacioni udeo je:

$$\tilde{\nu}_r = F_{v'}(J') - F_{v''}(J'') \quad (2.7.1.2.)$$

Koristeći jednačinu (2.3.14.) i zanemarujući član koji se koristi za centrifugalno istežanje, sa kombinacijom rotacionih i vibracionih udela dobija se:

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_v + B'J'(J'+1) - B''J''(J''+1) \quad (2.7.1.3.)$$

gde su B' i B'' rotacione konstante u gornjem i donjem stanju, a J' i J'' odgovarajuće vrednosti kvantnog broja J . Talasni broj koji odgovara prelazu između nivoa $J' = J'' = 0$ označava se sa $\tilde{\nu}_0$ i naziva se početak trake.

Za Σ - stanja, prema pravilu izbor (2.6.2.), uz uslov da su prelazi sa $\Delta J = 0$ zabranjeni, mora da bude:

$$J' = J'' + 1 \quad (2.7.1.4.)$$

Tako se dobijaju dve jednačine koje predstavljaju dve serije linija: R – grana ($\Delta J = 1$) i P – grana ($\Delta J = -1$):

$$\tilde{\nu}_R = \tilde{\nu}_0 + 2B' + (3B' - B'')J + (B' - B'')J^2 \quad (2.7.1.5.)$$

$$\tilde{\nu}_P = \tilde{\nu}_0 - (B' + B'')J + (B' - B'')J^2 \quad (2.7.1.6.)$$

Za prvu liniju R-grane je $J=0$, a za prvu liniju P-grane je $J=1$.

Ako je osnovno stanje molekula Π , onda se pored prelaza sa $\Delta J = \pm 1$ mogući i pelazi za $\Delta J = 0$. U tom slučaju dobija se i treća Q-grana, data jednačinom:

$$\tilde{\nu}_Q = \tilde{\nu}_0 + (B' - B'')J + (B' - B'')J^2 \quad (2.7.1.7.)$$

a pošto je razlika između B' i B'' veoma mala, sve linije Q-grane leže blizu ν_0 . U Π -stanju ne postoji nivo sa $J=0$, pa prve linije u granama Q i R imaju $J = 1$, dok je za prvu liniju u P-grani $J = 2$. Dakle, razmak između P- i R- serija linija je veći od odgovarajućeg razmaka u rotaciono-vibracionom spektru molekula u Σ -stanju, ali u njemu leže linije Q-grane.

Radikal OH u gasovitom stanju ima dubletno osnovno stanje : $^2\Pi$. Zbog dubletne prirode osnovnog stanja, svaka traka rotaciono-vibracionog spektra sastoji se iz dve podtrake, od kojih je komponenta $^2\Pi_{3/2}$ znatno intenzivnija. Svaka podtraka ima sve tri grane : P, Q i R. Q-grana ima veliki intenzitet za niske vrednosti kvantnog broj J .

2.8. ELEKTRONSKI SPEKTRI

U opštem slučaju, pri elektronskom prelazu menjaju se sva tri oblika energije (elektronska, vibraciona, rotaciona). Kad posmatramo sve moguće vibracione prelaze za dati elektronski prelaz (zanemaruju se rotacioni), moguće su serije prelaza na sve vibracione nivoe donjeg (ako krenemo od gornjeg) elektronskog stanja. One se zovu v'' – progresije, a u slučaju gornjeg v' – progresije.

Opšti izraz za talasne brojeve linija u jednom elektronskom prelazu sastoji se od tri dela - elektronskog, vibracionog i rotacionog:

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_e + \tilde{\nu}_v + \tilde{\nu}_r \quad (2.8.1.)$$

Za dati elektronski prelaz početak sistema traka $\tilde{\nu}_e$ ima konstantnu vrednost i predstavlja razliku između elektronskih energija u minimumu potencijalnih funkcija dvaju stanja:

$$\tilde{\nu}_e = T_e' - T_e'' \quad (2.8.2.)$$

Zanemarujući $\tilde{\nu}_r$, koje je inače malo u poređenju sa $\tilde{\nu}_v$, i uzimajući u obzir samo prva dva člana jednačine (2.4.8.) za $G(v)$, vibracionu strukturu sistema traka možemo predstaviti jednačinom:

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_e + (v' + \frac{1}{2})\tilde{\nu}' - \omega_e' x_e' (v' + \frac{1}{2})^2 - \left[(v'' + \frac{1}{2})\tilde{\nu}'' - \omega_e'' x_e'' (v'' + \frac{1}{2})^2 \right] \quad (2.8.3.)$$

Za v' progresiju (sa konstantnim v'') dobije se:

$$\tilde{\nu} = \left[\tilde{\nu}_e - G''(v'') \right] + \left(v' + \frac{1}{2} \right) \tilde{\nu}' - \omega_e' x_e' \left(v' + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (2.8.4.)$$

gde član u uglastoj zagradi predstavlja energetska razliku između minimuma potencijalne funkcije gornjeg stanja i određenog vibracionog nivoa donjeg stanja. Jednačina (2.8.4.) može da se piše u obliku:

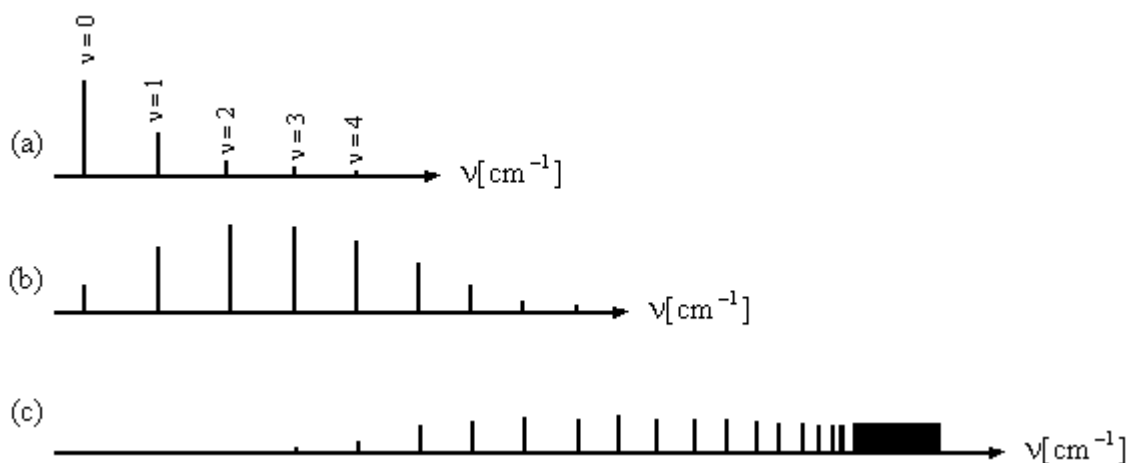
$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}(0, v'') + v' \tilde{\nu}' - \omega_0' x_0' v'^2 \quad (2.8.5.)$$

gde je $\tilde{\nu}(0, v'')$ talasni broj prve trake ($v' = 0$) progresije, a ω_0 i $\omega_0 x_0$ vibracione konstante određene jednačinom (2.3.9.). Slično, za v'' progresiju (v' je konstantno) dobijamo:

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}(v', 0) - (v'' \tilde{\nu}'' - \omega_0'' x_0'' v''^2) \quad (2.8.6.)$$

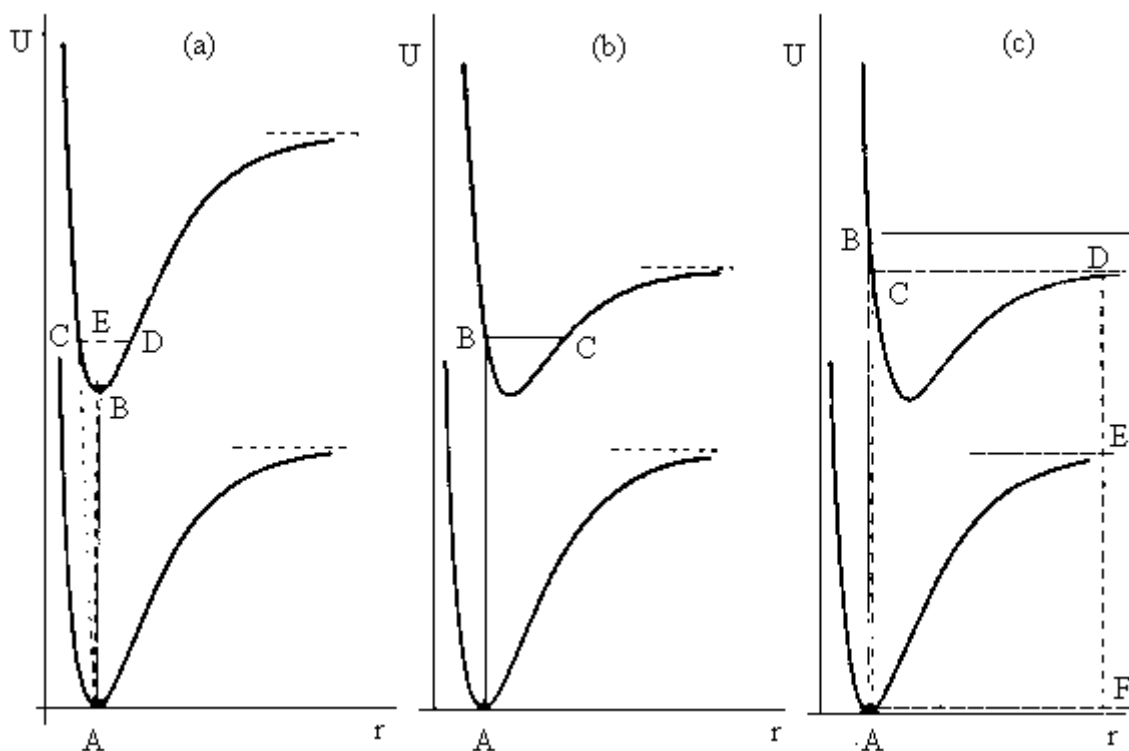
Kako je $\omega_0 x_0$ malo u poređenju sa $\tilde{\nu}$, može se videti da progresija predstavlja niz traka čija se međusobna rastojanja vrlo sporo menjaju. Veličina ovih rastojanja odgovara direktno vibracionim intervalima ΔG u gornjem ili donjem stanju. Ako se ravnotežna rastojanja i vibracione frekvencije u gornjem i donjem stanju ne razlikuje mnogo, onda trake koje odgovaraju prelazima sa istom promenom vibracionog kvantnog broja („sekvencije“) leže vrlo blizu jedna drugoj.

Analizirajući sve moguće v'' i v' progresije, eksperimentalno dobijeni rezultati ukazuju da su neki vibracioni prelazi intezivni, a neki slabi.



Sl. 2.8.1. Tri tipična slučaja raspodele inteziteta u v' -progresiji dobijenoj u aproksimaciji $v'' = 0$

Prvo objašnjenje za ovakvu raspodelu inteziteta dao je Franck, koji je ustanovio da se "kvantni skok" iz jednog elektronskog stanja u drugo dešava vrlo brzo u poređenju sa brzinom kretanja jezgra. Zbog toga, neposredno posle kvantnog skoka jezgra imaju isti položaj i brzinu kao i pre skoka. Na osnovu toga, potencijalne krive predstavljene na sl. 2.8.2. vrlo jednostavno objašnjavaju slučaj raspodele inteziteta na sl. 2.8.1.



Sl. 2.8.2. Potencijane krive za tri slučaja raspodele inteziteta u vibracionom spektru

Slučaj (a): da bi se dostigao nivo CD, neophodno je da se iznenada promeni ili položaj jezgra E u položaj C ili kinetička energija jezgra EB, što u oba slučaja protivreči Franck-ovom principu, zato je prelaz iz A u stanje B najintezivniji.

Slučaj (b): kvantni skok, izazvan nekom pobudom, prevodi molekul na gornju potencijalnu krivu u tačku sa istim r i (približno) nultom brzinom. To je, na primer, tačka B. Usled promene potencijalne energije, molekul počinje da osciluje između tačaka B i C. Zbog toga, najverovatniji elektronski prelaz iz pobuđenog stanja (između tačaka B i C) je u osnovno stanje.

U slučaju (c) prelaz AC dostiže granicu disocijacije, EF – energiju disocijacije osnovnog stanja, a DE – energiju pobuđivanja produkta disocijacije.

Teorijsku talasnomehničku formulaciju Franck-ove ideje dao je Condon, polazeći od Born-Openheimer-ove aproksimacije, date relacijom za moment prelaza:

$$R_{e'v'e''v''} = \int \Psi_{ev}^* \Psi_{ev}'' d\tau_{ev} = \int \Psi_e^* \Psi_v^* M \Psi_e'' \Psi_v'' d\tau_e d\tau_v \quad (2.8.7.)$$

Dipolni moment M možemo razložiti na elektronsku i nuklearnu komponentu:

$$M = M_e + M_n \quad (2.8.8.)$$

$$R_{e'v'e''v''} = \int \Psi_v^* \Psi_v'' dr \cdot \int \Psi_e^* M_e \Psi_e'' d\tau_e + \int \Psi_v^* M_n \Psi_v'' dr \cdot \int \Psi_e^* \Psi_e'' d\tau_e \quad (2.8.9.)$$

Za svaku vrednost r , inetgral $\int \Psi_e^* \Psi_e'' d\tau_e$ postaje jednak nuli, pošto su funkcije Ψ_e ortogonalne jedna na drugu, tako da prethodni izraz dobija oblik:

$$R_{e'v'e''v''} = R_{e'e''} \int \Psi_v^* \Psi_v'' dr \quad (2.8.10.)$$

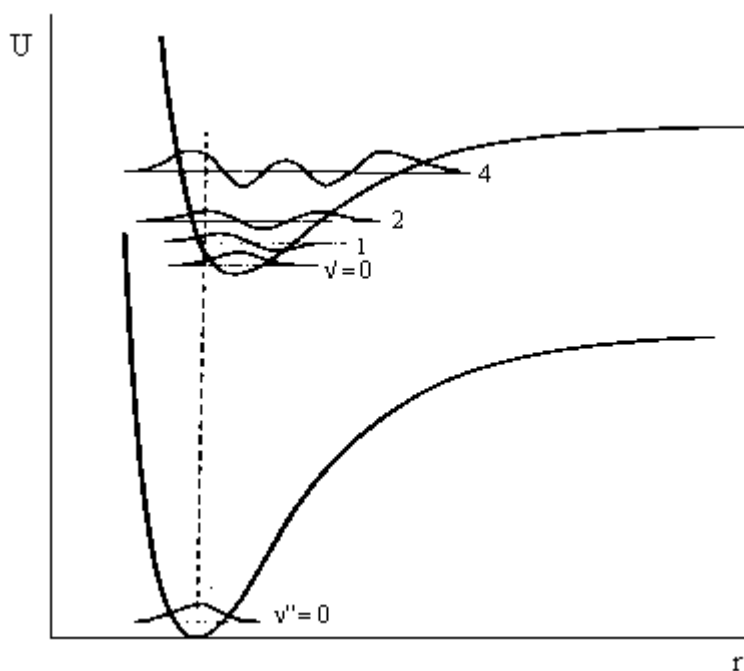
gde je

$$R_{e'e''} = \int \Psi_e^* M_e \Psi_e'' d\tau_e \quad (2.8.11.)$$

elektronski moment prelaza, koji u Franck–Condon-ovoj aproksimaciji ne zavisi od r . Kako su inteziteti srazmerni kvadratima momenata prelaza, iz jednačine (2.8.10.) sledi da se relativni inteziteti traka u sistemu u prvoj aproksimaciji određuju kvadratima odgovarajućih integrala preklapanja vibracionih talasnih funkcija:

$$\left[\int \Psi_v^* \cdot \Psi_v'' dr \right]^2 \quad (2.8.12.)$$

Slika 2.8.3. pokazuje vibracione talasne funkcije za $v' = 0, 1, 2, 4$ i $v'' = 0$ koje odgovaraju slučaju (b) na slici 2.8.1. i 2.8.2. Kvalitativno sledi da integral preklapanja (2.8.12.) dostiže maksimum za $v' = 2$.



Sl. 2.8.3. Potencijalne krive i vibracione talasne funkcije koje objašnjavaju talasnomehaničku formulaciju Franck-Condon-ovog principa.

S obe strane maksimuma on ima manju vrednost, ali ne jednaku nuli, što je posledica talasnomehaničkog načina razmatranja Franck-ovog poluklasičnog principa. Sa gornje slike se jasno vidi da, na primer, u rasporedu inteziteta traka v'' progresije moraju postojati dva maksimuma.

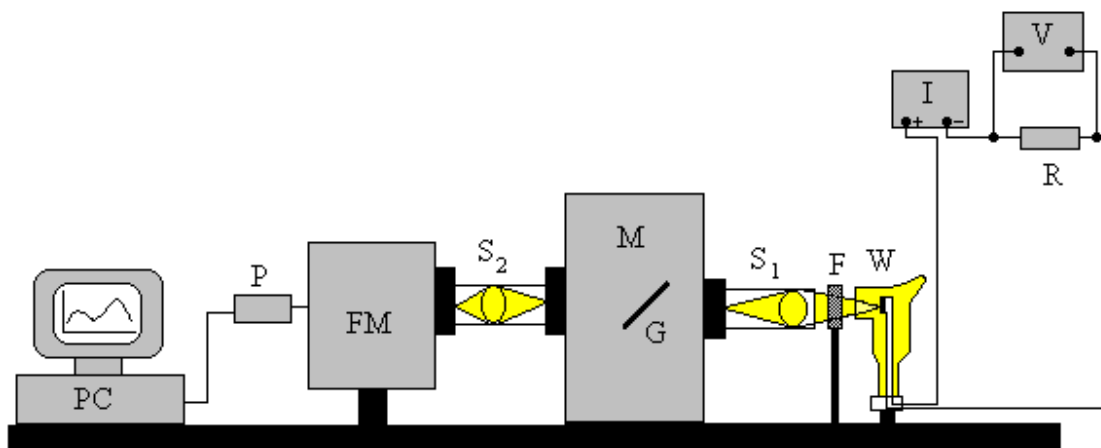
3. OPTIČKO-DETEKCIONI SISTEMI ZA SNIMANJE GALVANOLUMINESCENTNIH SPEKTARA U UV – VIS OBLASTI DOBIJENIH ANODIZACIJOM ALUMINIJUMA

Za snimanje galvanoluminescentnih (GL) fenomena u UV–VIS oblasti spektra korišćena su tri nezavisna optičko-detekciona sistema (ODS) sa različitim osobinama. Različitost ODS-a ogleda se u: spektralnom opsegu, osetljivosti i vrsti detektora.

Prvi ODS (Sl. 3.1.1.) koji je korišćen sastoji se iz ulazne optike, monohromatora ("Zeiss" tip SPM-2) i fotomultiplikatora firme RCA model 3104 kao detektora. Spektralni opseg ovog sistema je 200 nm – 900 nm. Drugi ODS sastoji se od: ulazne optike spektrografa „Rank Hilger“ i ICCD kamere „Pi –Max Princetion Instrumentts“ kao detektora. Spektralni opseg ovog sistema je 370 nm – 900 nm. Treći ODS, napravljen za snimanje GL spektara u UV oblasti spektra, sastoji se od spektrografa napravljenog od monohromatora spektrofotometra „Shimadzu UV - 200“, CCD kamere „Hamamatsu C 10151“ i ulazne optike sa kvarenim sočivom. Spektralni opseg ovog ODS je 200 nm – 1100 nm.

3.1 OPTIČKO-DETEKCIONI SISTEM SA MONOHROMATOROM I FOTOMULTIPLIKATOROM KAO DETEKTOROM

ODS sa monohromatorom i fotomultiplikatorom kao detektorom, zbog svoje velike optičke osetljivosti korišćen je samo za snimanje doprinosa izabrane talasne dužine GL spektra tokom procesa anodizacije aluminijuma. Kako je proces anodizacije aluminijuma veoma dinamičan proces i zavisi od niza faktora koje je veoma teško do kraja kontrolisati, ovaj sistem se ne može sa dobrom pouzanošću koristiti za snimanje GL spektara.



Sl. 3.1.1. Optičko-detekcioni sistem sa monohromatorom i fotomultiplikatorom kao detektorom

Ovaj optičko-detekcioni sastoji se iz sledećih komponenti:

- S_1 ulazne optike,
- M monohromator,
- S_2 izlazna optika,
- FM fotomultiplikatora sa izvorom napajanja i sistemom za hlađenjem,
- PC računar sa upravljačkom elektronikom i elektronikom za analizu,
- W izvora svetlosti čiji se spektar snima (na sl. 3.1.1 standardna volframska lampa koja služi za kalibraciju sistema, videti u daljem tekstu).

ODS koji se koriste za snimanje GL fenomena koji su veoma malog inteziteta, pa zahtevaju u svom sastavu ulaznu široko ugaonu optiku, koja ima ulogu da pokrije što veći prostorni ugao zračenja sa izvora i da ga projektuje na ulazni razrez monohromatora. Izlazna optika sa monohromatora sastoji se od kvarcnog ahromatskog sočiva i ima ulogu da svetlosni fluks izabrane talasne dužine koja izlazi iz monohromatora fokusira na fotomultiplikator.

U prikazanom optičko-detekcionom sistemu na sl. 3.1.1 korišćen je fotomultiplikator firme RCA model 3104, koji se u radnom režimu hladi na $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ova multiplikatorska cev ima veliko unutrašnje pojačanje na dinodnom sistemu reda od 10^6 i visoku, skoro konstantnu kvantnu efikasnost u širokom spektralnom području 200 nm – 900 nm, kao i male struje

mraka na pomenutoj temperaturi od $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Za stvaranje tako niske temperature, fotomultiplikatorska cev smeštena je u specijalno kućište firme Products for Research, model TE-222TS-RS, što omogućava smanjenje struje mraka za oko tri reda veličine u odnosu na struju mraka pri sobnoj temperaturi. Takođe, ovo kućište sadrži zaštitu od elektromagnetnih smetnji, koje bi mogle značajno da povećaju šum fotomultiplikatora u sredini, u kojoj su vršena naša merenja. Radni napon fotomultiplikatora, nađen kao najpovoljniji odnos signala i šuma, iznosi 1605 V. Za veoma male svetlosne flukseve, koji padaju na fotokatodu fotomultiplikatora, kakvi su i galvanoluminescentni i fotoluminescentni spektri oksidnih slojeva na aluminijumu, fotomultiplikator radi u režimu pojedinačnog brojanja fotona. Ova metoda daje znatno bolji odnos signal-šum, bolju statistiku merenja, duže vreme integracije itd. Metoda pojedinačnog brojanja fotona detaljno je opisana u [45].

Kalibracija ovog ODS-a sastoji se iz dva dela. Prvi deo, obuhvata kalibraciju zavisnosti izlazne talasne dužine na izlaznom slitu monohromatora, od položaja tj. ugla difrakcione rešetke. Pomenuta zavisnost određuje se pomoću karakterističnih linija Hg lampe, koja se stavlja na mesto izvora zračenja. Veoma je važno napomenuti da se ispred lampe stavlja niz sivih filtera, koji drastično smanjuju svetlosni fluks (oko 10^{-5}), kako ne bi došlo do oštećenja osetljivog fotomultiplikatora. Dobijena funkcionalna zavisnost između talasne dužine λ i ugla rešetke α može se predstaviti relacijom:

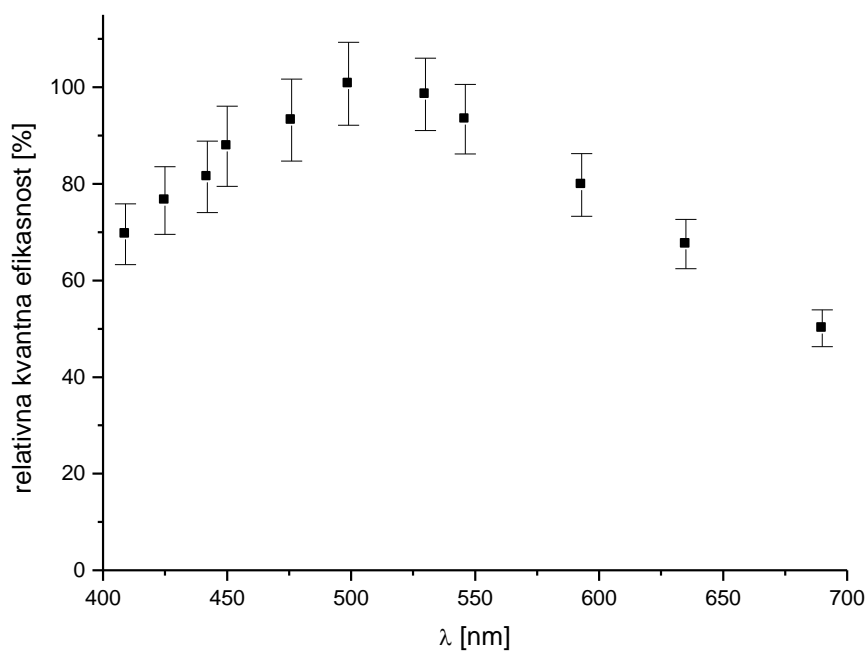
$$\lambda(\alpha) = a \alpha + b, \quad (3.1.1)$$

gde je: $a = 52,326\text{ nm}^{\circ}$ i $b = -306,51\text{ nm}$.

Drugi deo kalibracije ovog ODS-a obuhvata određivanje kvantne efikasnosti $Q(\lambda)$ (spektralne osetljivosti sistema po talasnim dužinama). Određivanje kvantne efikasnosti vrši se pomoću referentnog izvora zračenja poznatog spektra. Za referentni izvor zračenja sa tačno definisanom spektralnom radijancijom korišćena je standardna volframska lampa Wi 17/G No 897. Lampa se napaja iz visoko stabilisanog izvora jednosmerne struje, čija vrednost se određuje pontenciometarskom metodom preko pada napona na standardnom otporniku $R = 0,1\ \Omega$ i greškom od $\pm 0,01\%$. Pre određivanja $Q(\lambda)$ izvršena je periodična rekalkibracija standardne volframske lampe, što podrazumeva određivanje stvarne temperature i temperature

sjaja volframske trake u zavisnosti od jačine struje koja prolazi kroz lampu. Temperatura sjaja T_s volframske trake definiše se kao temperatura koju bi imalo crno telo sa spektralnim zračenjem kao i volframska traka na temperaturi T_w . Kalibracija navedene lampe izvršena je pomoću linearnog monohromatskog transfer pirometra (sekundarnog etalona temperature), koji je kalibrisan u odnosu na fiksnu tačku topljenja bakra $T = 1084,62$ °C crnog tela Mikron M 380, u Laboratoriji za optičku pirometriju Fizičkog fakulteta.

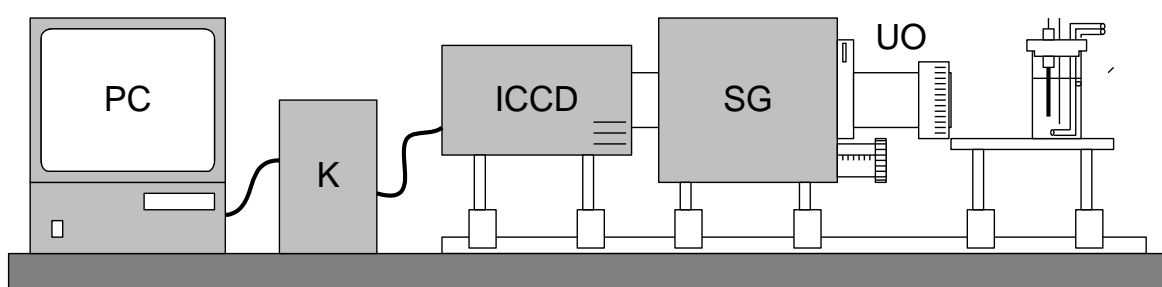
Ova kalibracija vrši se periodično (na godinu-dve) i veoma je zahtevana, a detaljno je opisana u tezama [26,45]. Na sl. 3.1.2. dat je relativni oblik $Q(\lambda)$ u vidljivom delu spektra.



Sl.3.1.2.Zavisnost $Q(\lambda)$ opisanog ODS u opsegu od 400 -700 nm

3.2. OPTIČKO-DETEKCIONI SISTEM SA SPEKTROGRAFOM I ICCD KAMEROM KAO DETEKTOROM

Veoma brze promene u GL spektrima koje su posebno izražene u početku anodizacionog procesa ne mogu se sa velikom pouzdanošću pratiti klasičnim sistemima, kakav je optičko-detekcioni sistem opisan u prethodnom poglavlju. Za snimanje tako brzih promena koristi se ICCD kamera (intensified charge-coupled devices) koja zajedno sa spektrografom, ulaznom optikom i računarom (sa odgovarajućom karticom i softverom za obradu podataka), predstavlja jedan široko-pojasni optičko-detekcioni sistem.



Sl. 3.2.1. Optičko-detekcioni sistem sa spektrografom i ICCD kamerom

Široko-pojasni optičko-detekcioni sistem sastoji se iz sledećih komponenti:

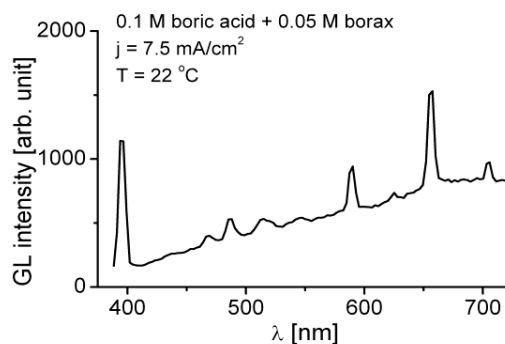
- UO ulazna optika,
- SG spektrograf,
- ICCD kamera sa kontrolerom K i
- PC računar sa odgovarajućim softverom.

Kao i prethodno opisani optičko-detekcioni sistem i široko-pojasni optičko-detekcioni sistem, zahteva široko ugaonu ulaznu optiku, koja ima ulogu da pokrije što veći prostorni ugao zračenja sa izvora svetlosti i da ga projektuje na ulazni razrez spektrografa. Ulaznu optiku predstavlja objektiv žižne daljine 58 mm i efektivnog prečnika 25 mm, koji je postavljen tako da sliku izvora projektuje u odnosu 1:1 na ulazni razrez spektrografa.

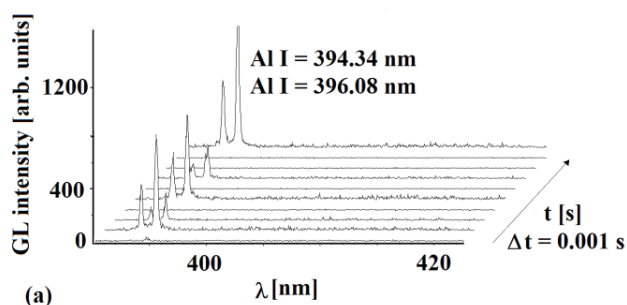
Sa predstavljenim optičkim komponentama na izlaznoj ravni tj. aktivnoj površini ICCD kamere, dimenzija 6.7mm x 18mm ili matrici piksela, pada spektar opsega određenog karakteristikama difrakcione rešetke. Takođe treba napomenuti da ICCD čip ima matricu piksela od 1024 x 256, dok je broj “radnih kolona piksela” 620, tj. aktivne su samo kolone piksela od 200-te do 820-te, verovatno da bi se izbegao efekat krajeva, a o čemu proizvođač ne daje nikakva objašnjenja u tom pogledu.

Spektrograf je napravljen od duplog monohromatora „Rank Hilger“, kome je skinut prvi izlazni razrez i na njegovo mesto stavljena ICCD kamera.

U zavisnosti od potreba eksperimenta, spektrograf koristi različite difrakcione rešetke. Broj zarezova rešetke određuje opseg talasnih dužina koje će pasti na aktivnu površinu ICCD čipa i rezoluciju detektovanog spektra. Za potrebe izrade ove teze korišćene su tri difrakcione rešetke od 150, 300 i 1200 zarezova / mm. Kada se u spektrografu nalazi rešetka od 150 zarezova na ICCD čip može da padne ceo VIS spektar (390nm ~ 740nm). Dobijeni spektri su slabe rezolucije (sl. 3.2.2.a.) sa linijama velikih poluširina i nemogućnošću razdvajanja dve bliske linije (kao što su linije Al(I) 394.34 nm i Al(I) 396.08 nm ili Na(I) 588.88 nm i Na(I) 589.42 nm koje su dobijene u režimu dielektričnog proboja oksidnog sloja). Kada se u spektrograf stavi rešetka od 1200 zarezova, spektralni opseg talasnih dužina koji pada na aktivnu površinu ICCD čipa je 43.4 nm, i za potrebe naših merenja zadovoljavajuće rezolucije (sl. 3.2.2.b.)



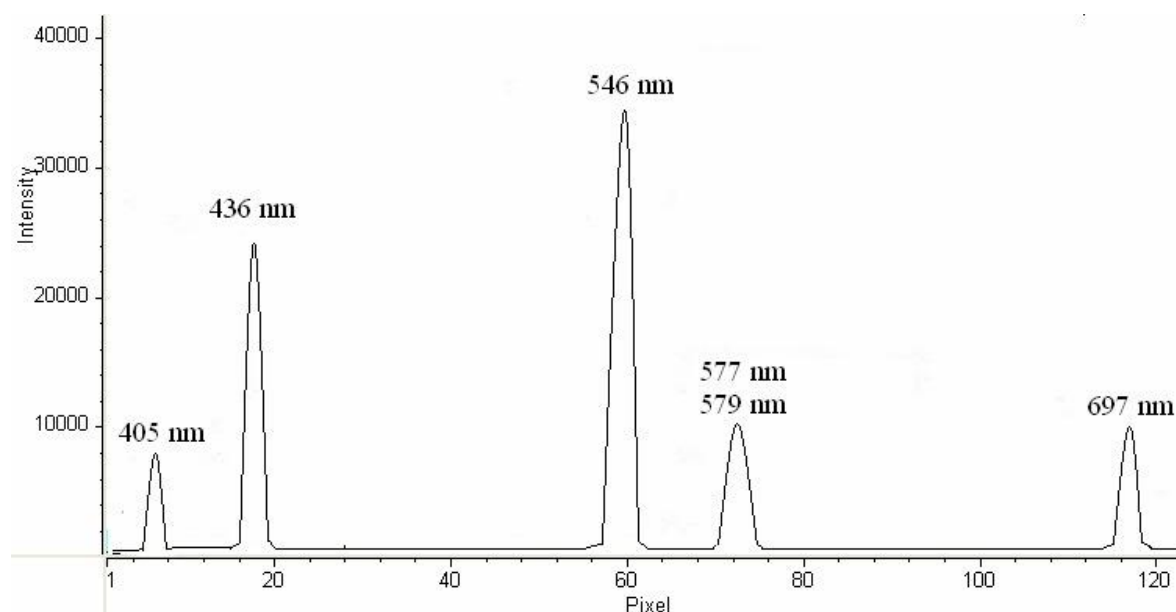
Sl. 3.2.2.a. GL spektar u režimu proboja oksidnog slojasnimljen sa rešetkom od 150 zarezova.



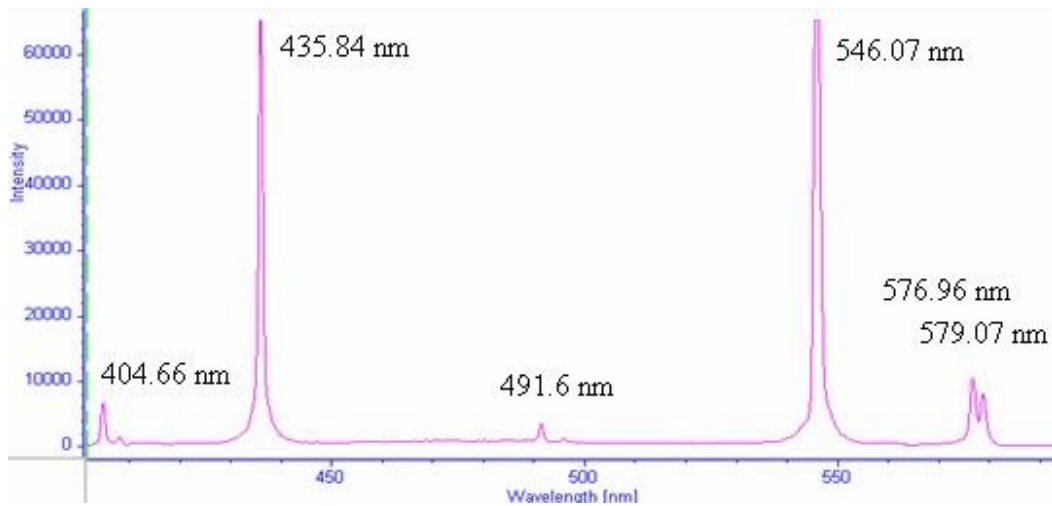
Sl. 3.2.2.b. GL spektar u režimu probnja oksidnog slojasnimljen sa rešetkom od 1200 zarezna.

Rešetke sa manje zarezna pogodne su kada se prati dinamika GL procesa u širem spektralnom opsegu, dok se za analizu dobijenih spektara koristi rešetka sa 1200 zarezna.

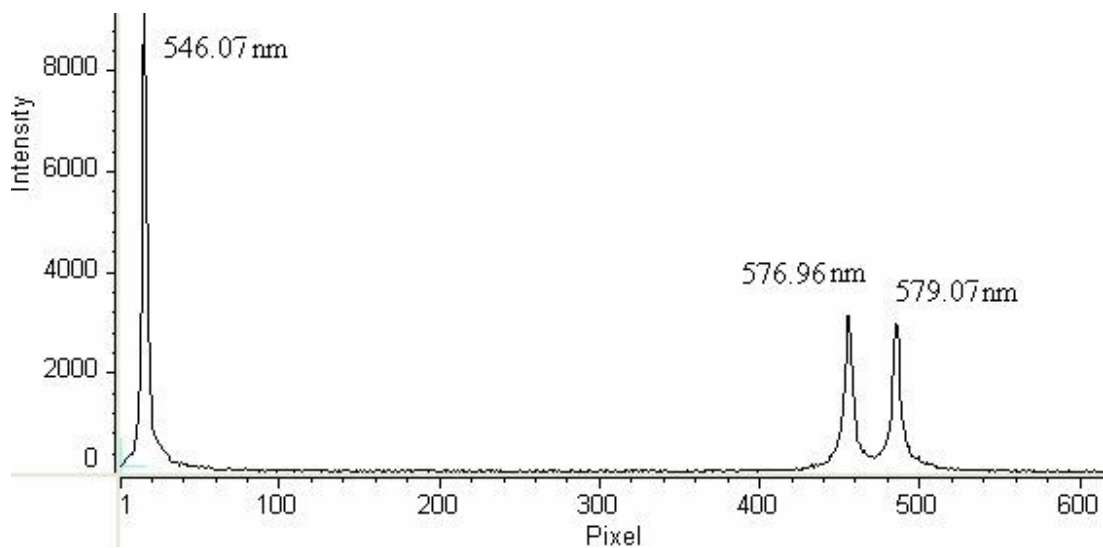
Svaki put prilikom postavljanja druge rešetke u spektrografu mora se izvršiti nova kalibracija zavisnosti položaja talasna dužina – kolona pixela od ugla rešetke, a dobijene zavisnosti mogu se predstaviti linearnom zavisnošću.



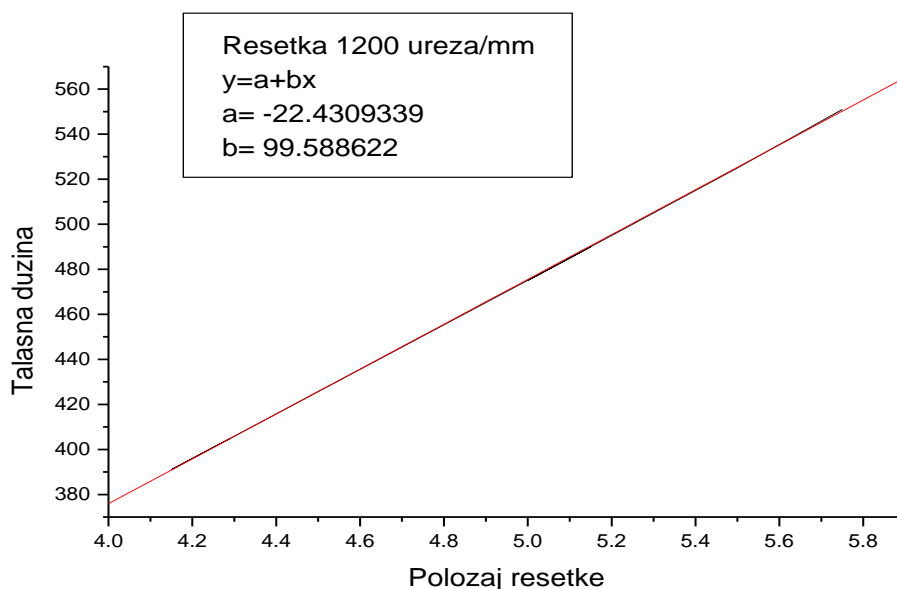
3.2.3.a) Spektar Hg lampe snimljen sa rešetkom od 150 zarezna



3.2.3.b) Spektar Hg lampe snimljen sa rešetkom od 300 zareza



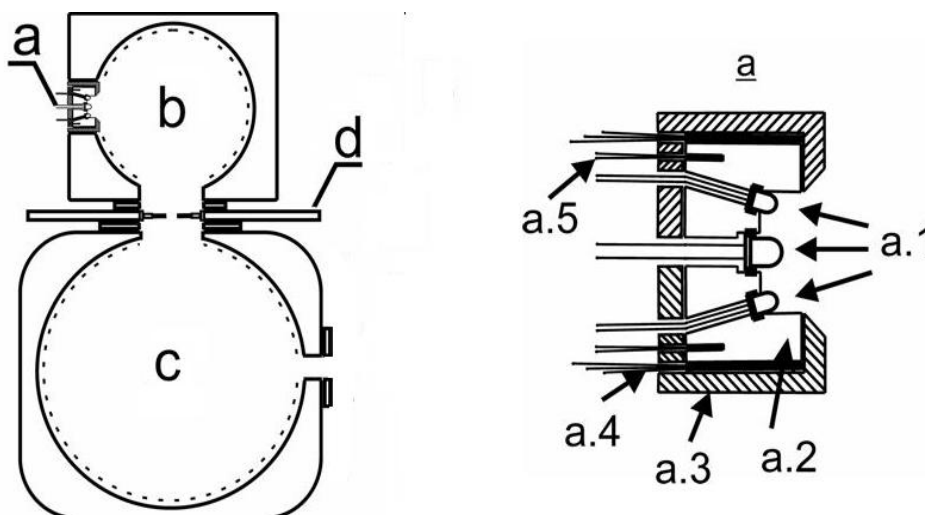
3.2.3.c) Spektar Hg lampe snimljen sa rešetkom od 1200 zareza



3.2.4. Zavisnost talasne dužine od položaja difrakcione rešetke (1200 zareza)

Standardna volframska lampa (kao referentni izvor svetlosti sa tačno određenim doprinosom talasnih dužina za datu struju napajanja lampe) nije pogodna za određivanje kvantne efikasnosti ODS-a koji imaju za detektor zračenja ICCD ili CCD kameru. Ovaj nedostatak se ogleda u ogromnoj disproporciji u broju fotona koji padaju na različite krajeve kolona piksela ICCD kamere. Problem “rasejane svetlosti” većih talasnih dužina, koji se javlja kao posledica nesavršenosti upotrebljenih optičkih komponenti, unosi velike greške pri određivanju kvantne efikasnosti i dobijeni rezultati nemaju smisla, ukoliko se taj deo spektra ne eliminiše. U ovoj konfiguraciji spektrografa i aktivne površine ICCD kamere, rasejana svetlost se ne može eliminisati interferentnim filterima (kao što je to učinjeno pri kalibraciji optičko-detekcionog sistema sa monohromatorom i fotomultiplikatorom) zbog nepoznavanja profila istih u datoj konfiguraciji. Iz svega navedenog dolazi se do zaključka da se standardna volframska lampa, kao standard temperature i spektralnog zračenja, ne može direktno upotrebiti za određivanje kvantne efikasnosti optičko-detekcionog sistema sa ICCD kamerom.

Navedeni problem rešen je izradom novog stabilnog LED izvora, kod koga je približno uniformisan doprinos svih talasnih dužina u celom VIS opsegu zračenja.



Sl 3.2.5. Blok šema izvora svetlosti sa termostatiranim LED diodama i integracionim sferama.

gde su:

- a LED diode sa nosačem
(a.1. LED diode, a.2. aluminijumski blok, a.3. termo izolacija, a.4. tranzistori i a.5. PTC)
- b i c integracione sfere,
- d blenda (5-100) mm²,

Opšte karakteristike LED dioda ukazuju da njihov spektar i intenzitet zračenja zavisi: od struje napajanja, temperature okoline i ugla zračenja. Pokušaj da se od bele LED diode sa dobro kontrolisanom strujom napajanja i temperaturom okoline napravi stabilan izvor, koji bi poslužio za određivanje kvantne efikasnosti, nije uspeo. Razlog neuspeha je veliki uticaj ugaone zavisnosti zračenja diode (stavljanjem diode na rotirajuće postolje i rotiranje za manje od jednog stepena, bi drastično promenilo intezitet posmatrane talasne dužine), a svako skidanje i ponovno stavljanje na mesto izvora optičko-detekcionog sistema dovelo bi do promene rezultata-merjenja.

Problem ugaone zavisnosti zračenja rešen je stavljanjem dioda u integracionu sferu, a u cilju da se dobije izvor sa što uniformnijom raspodelom spektra po talasnim dužinama, stavljane su razne kombinacije LED dioda različitih boja. Najbolja kombinacija sa

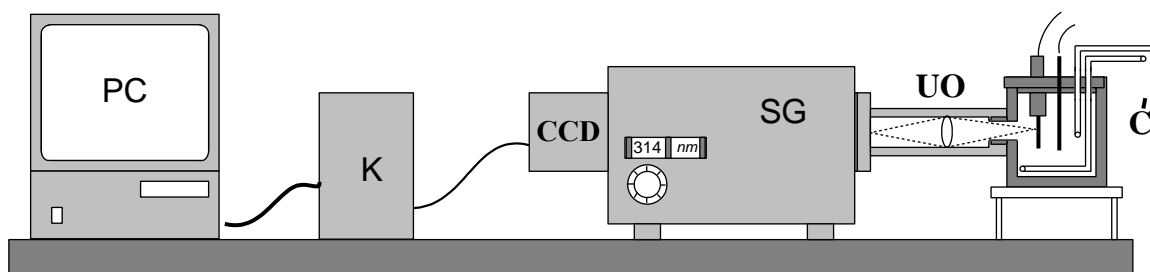
raspoloživim diodama u vidljivoj oblasti se dobija sa dve bele diode tipa L-53MWC i jednom plavom diodom L-793MBDL.

Provera stabilnosti novog izvora proveravana je u dužem vremenskom intervalu na ODS-u opisanim u prethodnim paragrafima. Dobijeni rezultati pokazuju da je relativni intezitet posmatranih talasnih dužina konstantan u vremenu i reproducibilan, što ukazuje na homogenost svetlosnog snopa i mogućnosti ovog izvora da se upotrebi kao referentni izvor.

Spektar izvora sa LED diodama određen je na ODS-u sa monohromatorom i multiplikatorom čija nam je $Q(\lambda)$ poznata. Tek nakon toga je izvršena i određena $Q(\lambda)$ ODS-a sa spektrografom i ICCD kamerom kao detektorom.

3.3. OPTIČKO-DETEKCIONI SISTEM SA SPEKTROGRAFOM I CCD KAMEROM KAO DETEKTOROM U UV OBLASTI (ODS-III)

Snimajući GL fenomene po prvi put u ovom radu ukazala se potreba za ODS-om koji može pratiti dinamiku GL procesa u UV oblasti zračenja. Za ove potrebe napravljen je ODS sl. 3.3.1. koji se sastoji od spektrografa (prepravljenog od monohromatora spektrofotometra „Shimadzu UV - 200“), CCD kamere „Hamamatsu C 10151“ i ulazne optike sa kvarcnim sočivom. Spektralni opseg spektrografa kao i izabrane CCD kamere je 200 nm – 1100 nm.



Sl. 3.3.1. Široko-talasnootičko-detekcioni sistem sa spektrografom i CCD kamerom

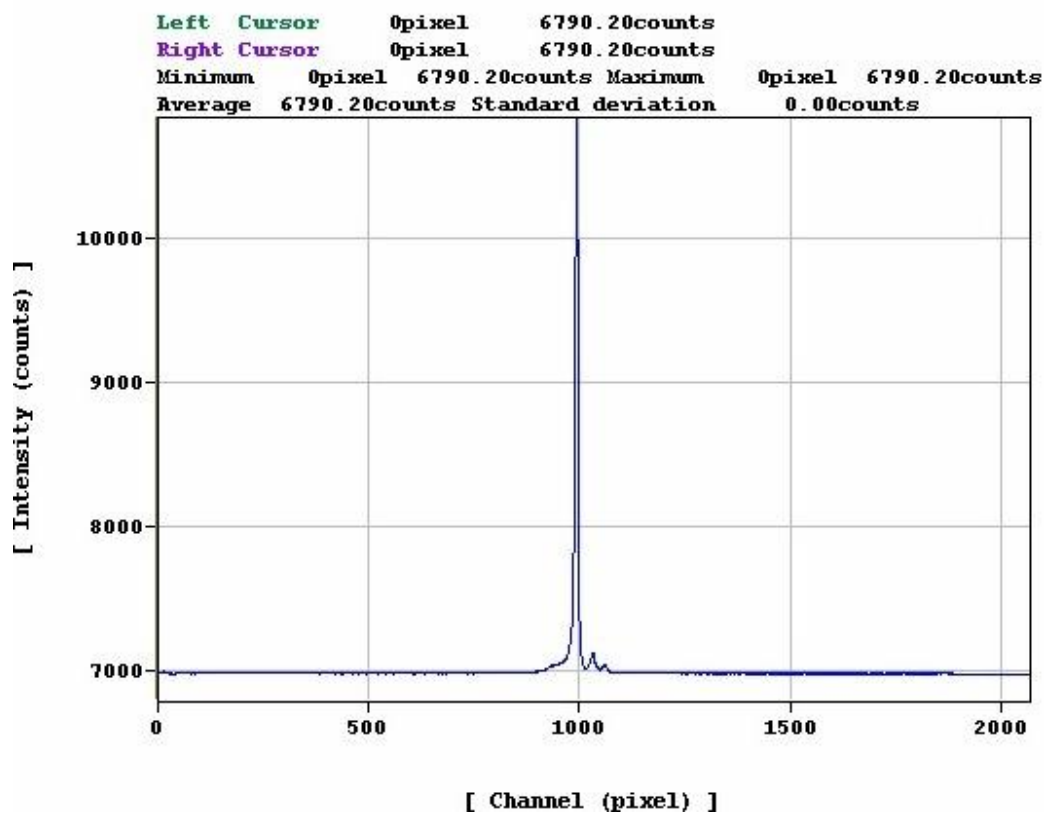
Ovaj široko-talasnootičko-detekcioni sistem sastoji se iz sledećih komponenti:

- UO ulazna optika,
- SG spektrograf,
- CCD kamera sa kontrolerom K i
- PC računar sa odgovarajućim softverom.

Predstavljeni ODS korišćen je samo za snimanje dinamike GL procesa u UV oblasti spektra, dok njegova mogućnost snimanja i u VIS oblasti nije korišćena zbog manje osetljivosti od ODS-a ICCD kamere „Pi –Max Princetion Instrumentts“, koja radi u režimu pojedinačnog brojanja fotona.

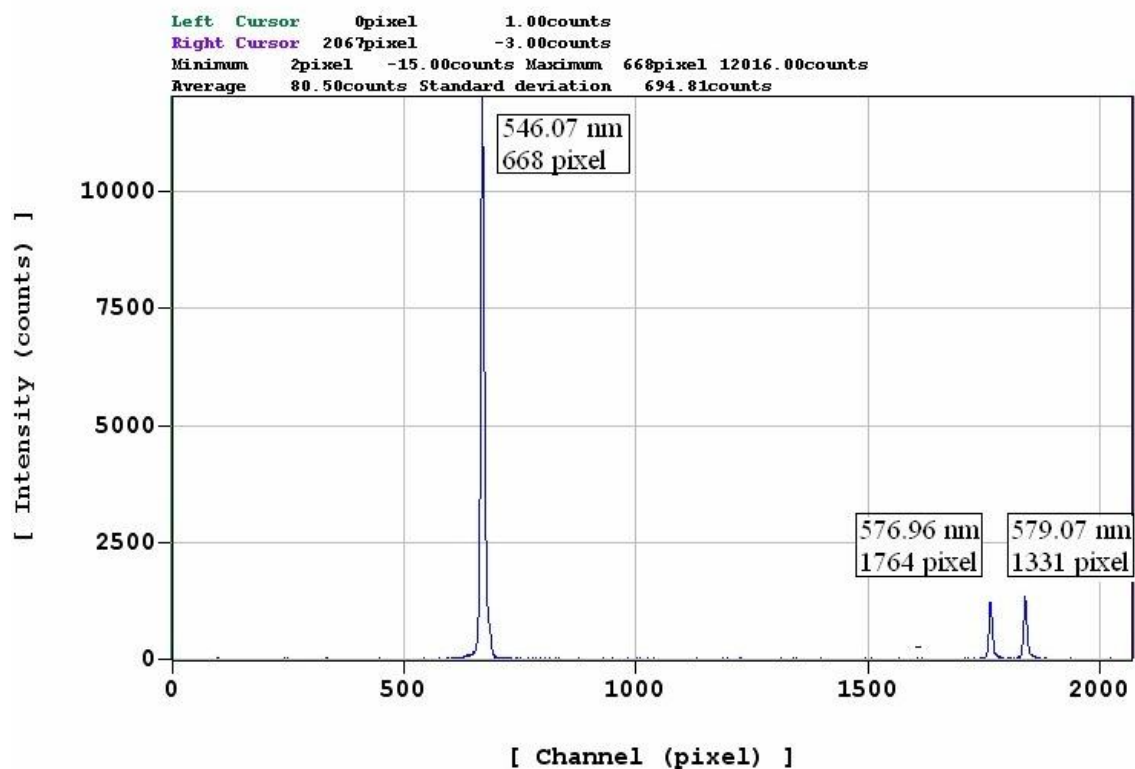
CCD kamera „Hamamatsu C 10151“ sa CCd čipom S 10140/41 1109 ima matricu pixela ukupne površine od 2068 x 512 (aktivna površina 2048 x 506 pixel-a), što čini ukupnu površinu 24.576 x 6.702 (mm) . Kamera ima mogućnost vazdušnog hlađenja do temperature do -10 C i pojačanja od 0.5 do 100.

Kalibracija i ovog ODS-a sastoji se iz dva dela. Prvi deo je određivanje talasne dužine koja pada na datu kolonu piksela CCD kamere u zavisnosti od zadane talasne dužine na spektrografu. Ova zavisnost se takođe određuje pomoću karakterističnih linija živine lampe, koja se stavlja u žižu objektiva. Zadana talasna dužina pomoću zavrtnja difrakcione rešetke koju očitavamo na brojčaniku, podešena je tako da to bude talasna dužina koja će da padne na sredinu CCD čipa tj. 1000-toj koloni pixela.



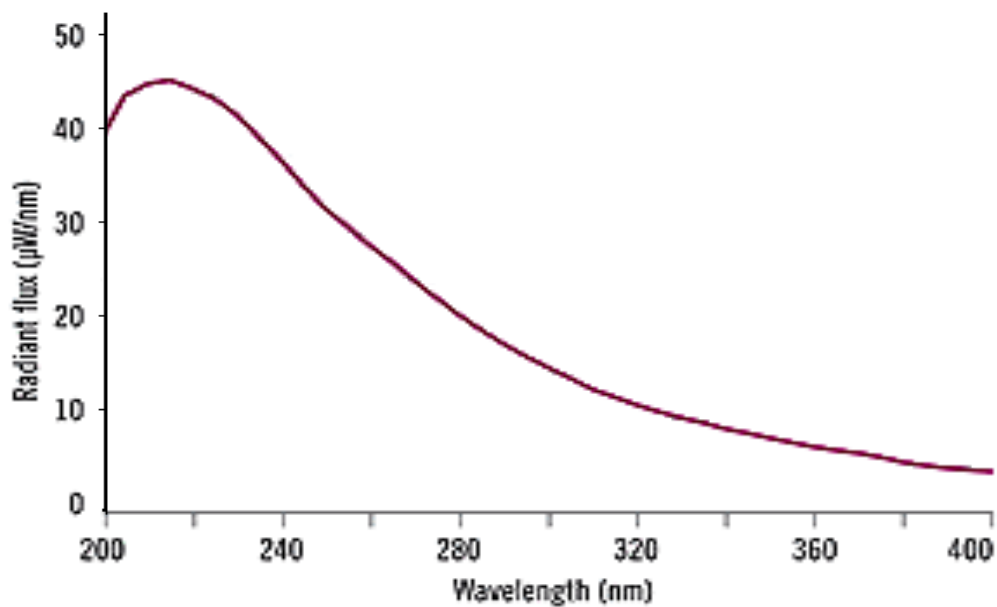
Sl. 3.3.2. Kalibracija izabrane talasne dužine Hg linije 436.5 nm na 1000-toj koloni pixela.

Napomenimo da se i ovde prilikom snimanja ove zavisnosti mora voditi računa o veoma jakom svetlosnom fluksu koji emituje živina lampa i da se moraju koristiti sivi filteri velike apsorbance i što manji ulazni razrez spektrografa.



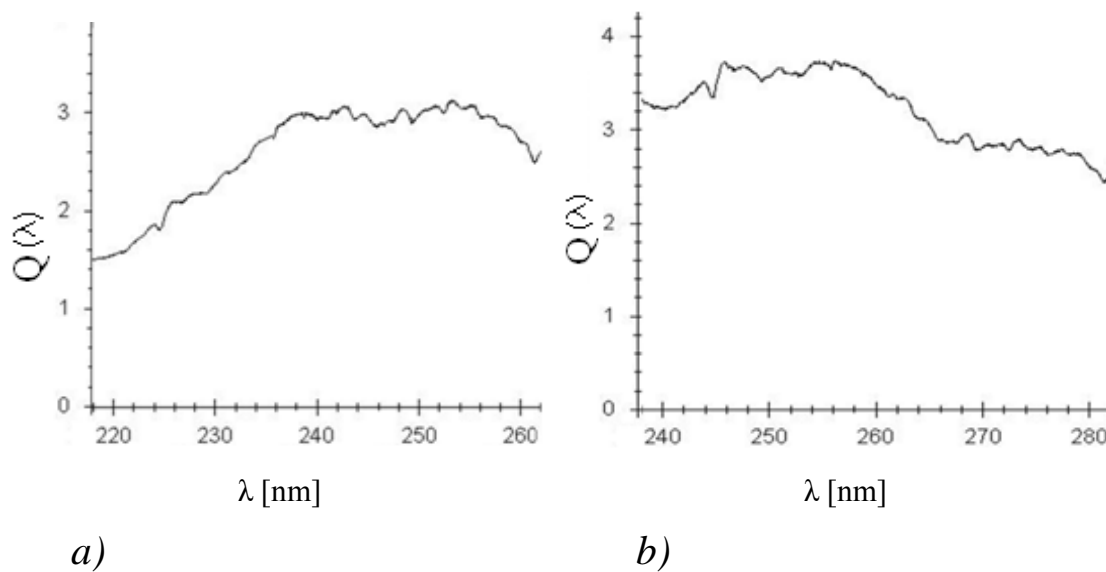
Sl. 3.3.3. Kalibracija optičko-detekcionog sistema po talasnim dužinama pomoću spektra Hg-lampe

Određivanje kvantne efikasnosti $Q(\lambda)$ ovog ODS-a vršeno je samo u UV oblasti spektra (220 – 400 nm) odnosno, za oblast za koju je i korišćen ovaj sistem. Za određivanje $Q(\lambda)$ korišćena je kalibrisana deuterijumska lampa (“STELLAR NET“ model SL3 Cal. Deuterium Light) sa spektrom datim na slici 3.3.4.



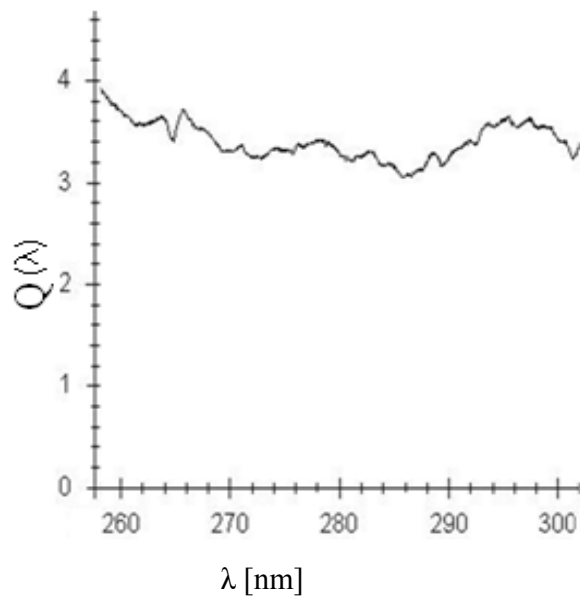
Slika 3.3.4. Spektar deuterijumske lampe "STELLAR NET" model SL3 Cal. Deuterium Light

Dobijene zavisnosti $Q(\lambda)$ za različite položaje difrakcione rešetke. Dobijeni rezultati su uzeti iz centralnog dela spektra da bi se eliminisao uticaj krajeva CCD čipa, gde kvantna efikasnost naglo opada.

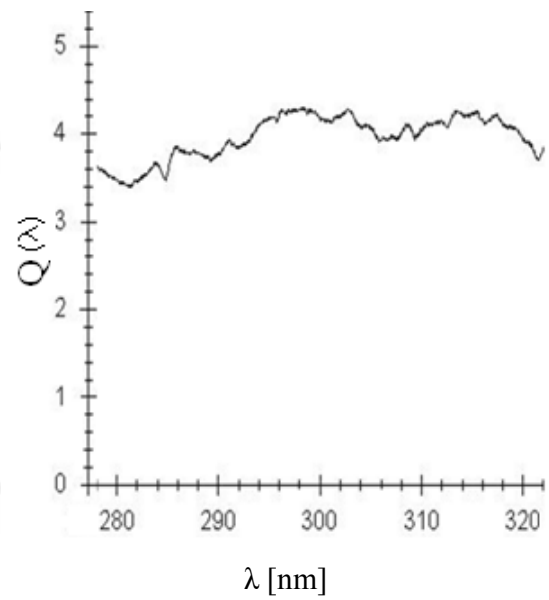


a)

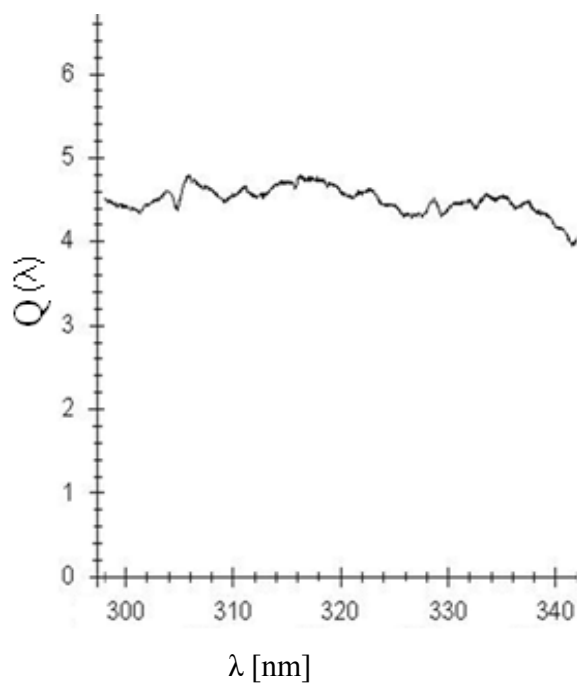
b)



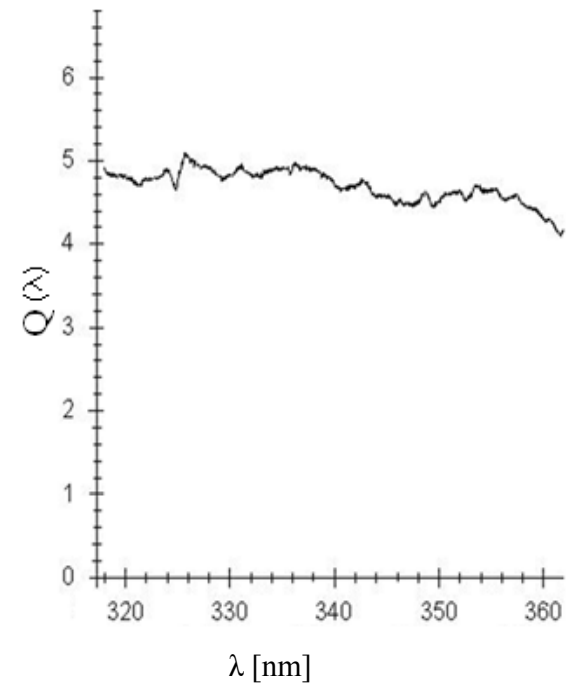
c)



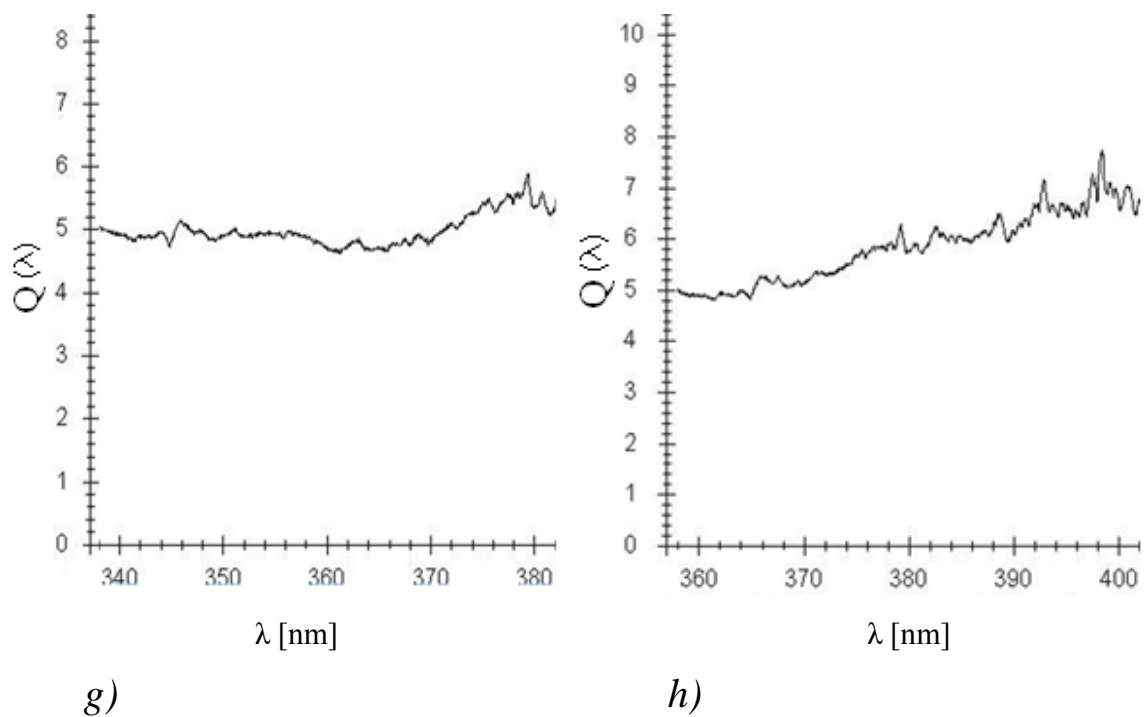
d)



e)



f)



g) h)
Slika 3.3.5. Kvantna efikasnost ODS-a-III sa Hamamatsu CCD čipom u različitim položajima difrakcione rešetke

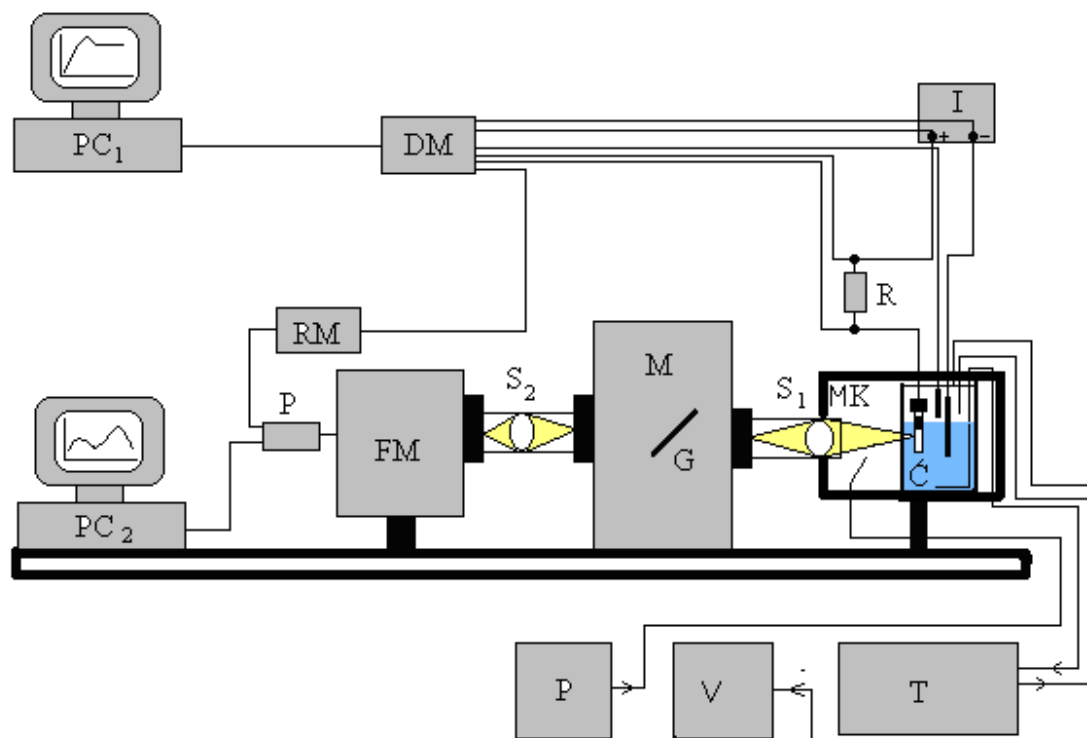
4. SISTEMI ZA KONTROLISANU ANODIZACIJU ALUMINIJUMA

Definisanje uslova anodizacije (vrsta, koncentracija i temperatura elektrolita, gustina struje i napon anodizacije) kao i uslova predtretmana uzorka, od posebnog su značaja za analizu dobijenih GL i FL spektara. U ovoj glavi biće opisani uređaji korišćeni za proces kontrolisane anodizacije aluminijuma.

U ovom radu, kako je već opisano u predhodnoj glavi, korišćena su tri optičko-detekciona sistema za snimanje GL spektara, na koja se dodavala dodatna oprema za kontrolisanu anodizaciju aluminijuma. Šeme kompletnih sistema za kontrolisanu anodizaciju aluminijuma i detekciju GL zračenja sa korišćenim ODS predstavljani su na slikama sl. 4.1. , sl. 4.2. i sl. 4.3.

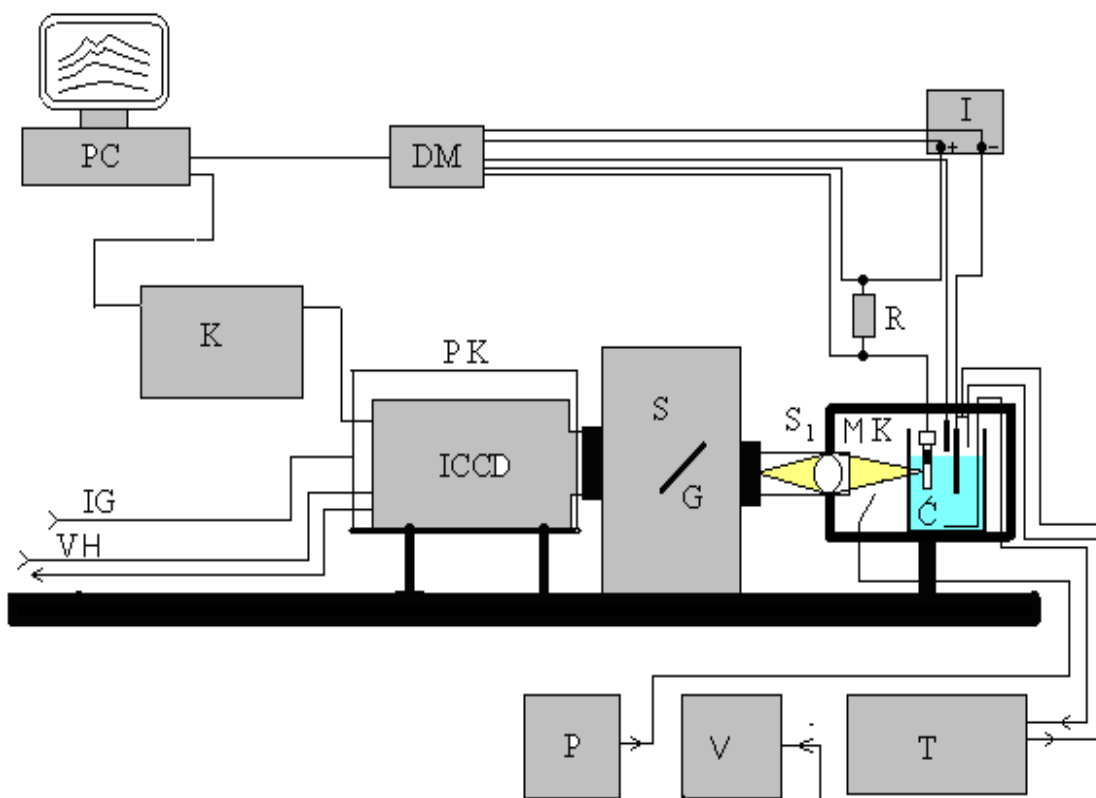
Sistem za anodizaciju aluminijuma sadrži:

- ćeliju za elektrolizu,
- sistem za termostatiranje elektrolita,
- sistem za izvlačenje para elektrolita iz ćelije za elektrolizu,
- digitalni unimer,
- izvor napajanja i
- računari sa pratećom upravljačkom elektronikom za analizu, kao i softveri za obradu podataka.



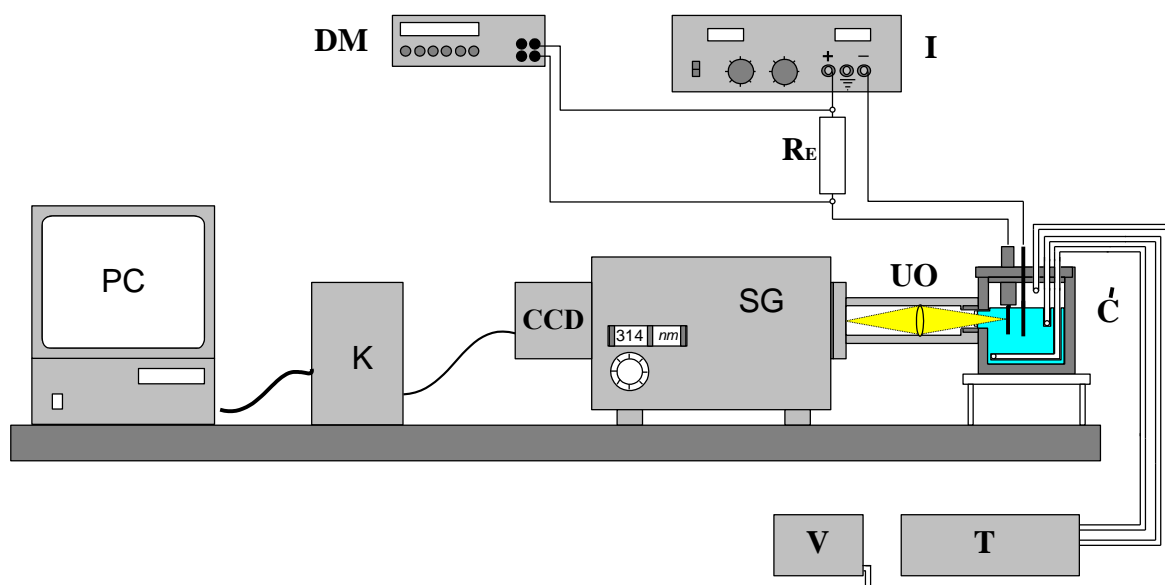
Sl. 4.1. Aparatura za anodizaciju aluminijuma i snimanje GL spektara, sa monohromatorom i fotomultiplikatorom kao optičko-detekcionim sistemom.

- I – izvor napajanja (jednosmerne struje ili napona)
- MK – mračna komora
- Ć – ćelija za elektrolizu
- S_1 – ulazna optika
- S_2 – izlazna optika
- M – monohromator (Zeiss SPM – 2)
- G – rešetka monohromatora (N_0 000550)
- FM – fotomultiplikator (RCA J1034 CA) sa sistemom za hlađenje
- P – elektronski sistem za pojačanje i uobličavanje signala iz fotomultiplikatora
- RM – rate meter
- T – sistem za termostatiranje elektrolita
- P – sistem za uklanjanje kondenzacije sa prozora ćelije za elektrolizu
- V – sistem za izvlačenje para elektrolita
- DM – višekanalni digitalni multimeter HP 34970A
- R – etalonski otpornik 1Ω
- PC₁ – računar 1
- PC₂ – računar 2 sa MCS karticom



Sl. 4.2. Aparatura za anodizaciju aluminijuma i snimanje GL spektara sa spektrografom i ICCD kamerom kao optičko-detekcionim sistemom.

- I – izvor napajanja (jednosmerne struje ili napona)
- MK – mračna komora
- Č – ćelija za elektrolizu
- S₁ – ulazna optika
- S – spektrograf Rank Hilger
- G – rešetka spektrografa (GR 50-0305)
- ICCD – kamera
- PK – plastično kućište
- K – kontroler ICCD kamere
- IG – uvod suvog gasa (azot)
- VH – vodeno hlađenje ICCDa
- T – sistem za termostatiranje elektrolita
- P – sistem za uklanjanje kondenzacije sa prozora ćelije za elektrolizu
- V – sistem za izvlačenje para elektrolita
- DM – višekanalni digitalni multimetar HP 34970A
- R – etalonski otpornik 1Ω
- PC – računar sa odgovarajućom karticom i softverom.



Sl. 4.3. Aparatura za anodizaciju aluminijuma i snimanje GL spektara u UV i VIS oblasti sa spektrografom i CCD kamerom kao optičko-detekcionim sistemom

- I – izvor napajanja (jednosmerne struje ili napona)
- Ć – ćelija za elektrolizu
- UO – ulazna optika
- SG – spektrograf
- CCD – kamera
- K – kontroler ICCD kamere
- IG – uvod suvog gasa (azot)
- VH – vodeno hlađenje ICCDa
- T – sistem za termostatiranje elektrolita
- V – sistem za izvlačenje para elektrolita
- DM – višekanalni digitalni multimeter HP 34970A
- R_E – etalonski otpornik 1Ω
- PC – računar sa odgovarajućom karticom i softverom.

4.1. ĆELIJE ZA ANODNU OKSIDACIJU

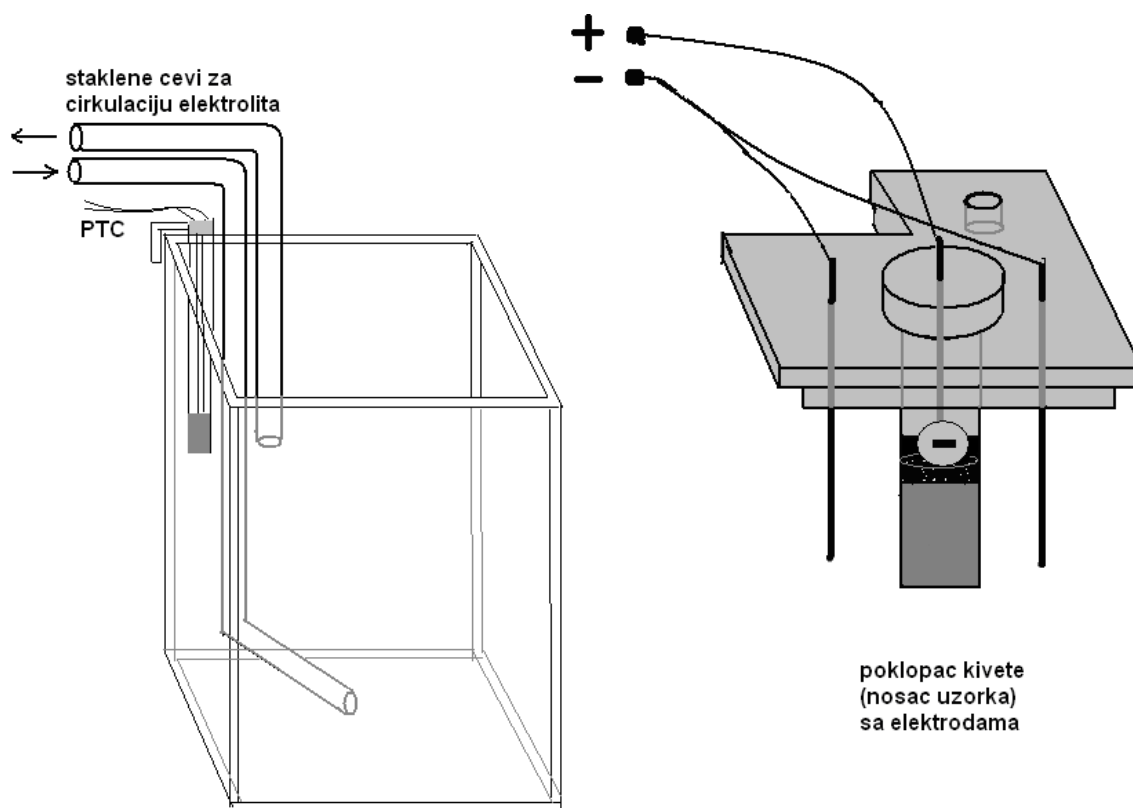
Za potrebe GL merenja u ovog rada korišćene su dve ćelije za anodizaciju aluminijuma:

1. Staklena kiveta za snimanje vidljive oblasti GL spektara, koja je sa svojim ležištem i mračnom komorom prilagođena za optičko-detekcione sisteme opisane u glavi III (ODS I slika 3.1.1.).
2. Druga ćelija za anodizaciju napravljena je od kiselo otporne plastike i ima prozor od kvarnog stakla za potrebe snimanja UV oblasti i prilagođena je ulaznoj optici ODS III (slika 3.3.1.). Ova druga ćelija, uz male adaptacije, koristila se i za ODS sa monohromatorom i multiplikatorom kada se snimao vremenski doprinos jedne talasne dužine u UV oblasti GL spektra.

Staklena kiveta dimenzija (40 x 50 x 70) mm, (sl.4.1.1.) fiksira se na postolje mračne komore koja se nalazi na tačno određenom mestu između dva ranije opisana ODS, tako da se može istovremeno snimati anodizacija jednog uzorka aluminijuma na oba sistema. Poklopac ćelije za anodnu oksidaciju ujedno je nosač uzorka i platinskih elektroda. Nosač uzorka se nalazi na mestu gde se lik razreza monohromatora ili spektrografa projektuje na centar uzorka. Takođe, treba napomenuti da se nosač uzorka ne nalazi u centru ćelije, već je pomeren prema optičko-detekcionom sistemu, kako bi se smanjio optički put, tj. smanjila apsorpcija nastale GL svetlosti kroz elektrolit. Ovo se pokazalo kao jako bitno kod proučavanja GL u obojenim elektrolitima, kao što je hromna kiselina. Na drugoj strani poklopca ostavljeno je mesto za dve staklene cevčice (prečnika 6 mm), kroz koje struji elektrolit između ćelije za elektrolizu i sistema za termostatiranje elektrolita.

Oblik staklenih cevi je tako izabran, da doprinese što boljoj cirkulaciji elektrolita oko samog uzorka i time obezbedi da temperatura elektrolita na površini uzorka, koji se anodizira i koji pri tom oslobađa izvesnu količinu toplote, bude približno jednaka zadanoj temperaturi. Mehurići gasa [12] koji se takođe oslobađaju prilikom anodizacije, ostaju na površini uzorka, rasipaju svetlost i tako utiču na tačnost merenja. Ovaj način najefikasnije odstranjuje nastale

mehuriće gasa. Staklene cevi se fiksiraju pri postolju mračne komore, radi ukupne mehaničke stabilnosti ćelije i poklopca.

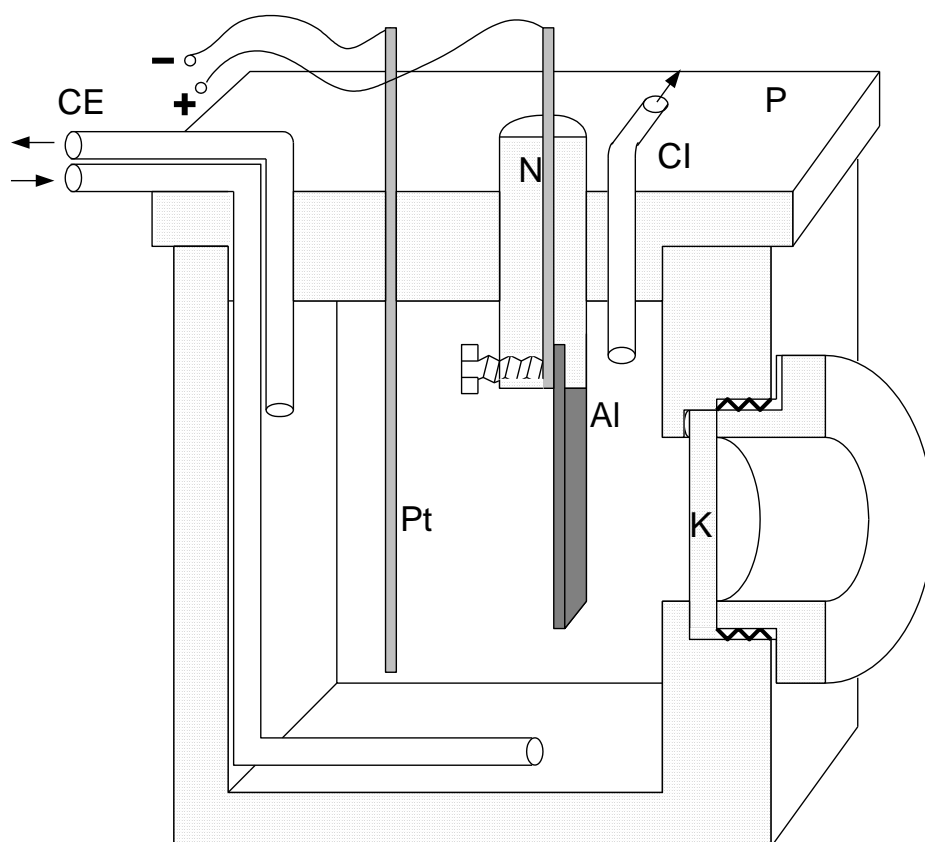


Sl. 4.1.1. Staklena ćelija za anodizaciju sa poklopcem-nosačem uzorka

Na poklopcu kivete nalazi se otvor u koji se stavlja staklena cevčica sa crevom za izvlačenje para elektrolita, koje se oslobađaju iz elektrolita pri procesu anodizacije. U slučaju kada anodizacija uzorka traje duže vreme (više od par minuta) dolazi do kondenzacije para na delu uzorka koji je presvučen zaštitnim lakom (koji definiše površinu uzorka koja se anodizira, tj. određuje gustine struje anodizacije) i do «curenja» struje, što remeti režim napajanja konstantnom strujom anodizacije.

U staklenu kivetu stavlja se i temperaturski PTC senzor u cilju merenja temperature elektrolita u samoj ćeliji.

Za potrebe snimanja GL u UV oblasti napravljena je Čelija za anodizaciju od crne kiselootporne plastike sa prozorom od kvarcnog stakla, sl. 5.1.2.



Sl. 4.1.2. Čelija za elektrolizu od kiselootporne plastike i kvarcnim

P – poklopac ćelije

N – nosač uzorka

Pt – katoda od platinske žice

K – kvarcno staklo

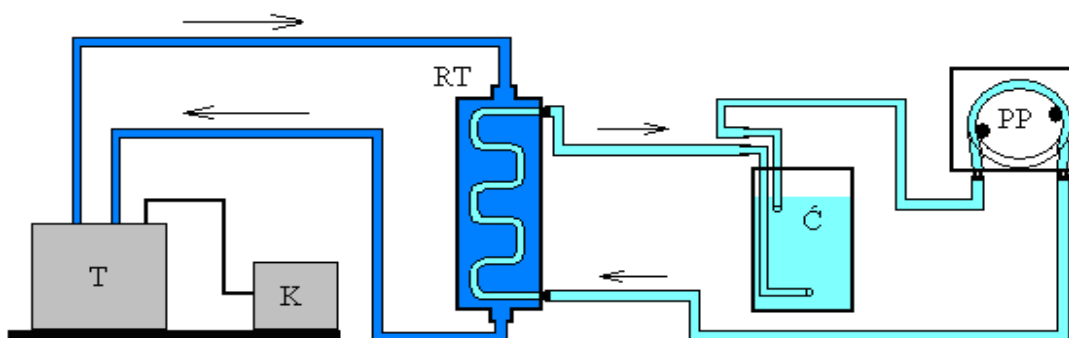
CE – cevi za cirkulaciju tj. termostatiranje elektrolita

CI – cev za izvačenje para elektrolita

4.2. SISTEM ZA TERMOSTATIRANJE ELEKTROLITA

Kao što je već pomenuto, pri procesu anodizacije aluminijuma oslobađa se izvesna količina toplote koja povećava temperaturu uzorka, a samim tim i elektrolita. Merenjem temperature elektrolita pre i posle anodizacije uzorka površine od 3 cm^2 za uslove: $j = 10 \text{ mA/cm}^2$, vreme anodizacije $t = 10 \text{ min}$ u 100 ml elektrolita, ona poraste $3\text{-}4 \text{ }^\circ\text{C}$. Pri tome nema informacija o temperaturi površine uzorka tokom anodizacije.

Uvođenjem procesa termostatiranja elektrolita pri anodizaciji, napravljen je korak napred u tačnom definisanju temperature elektrolita, kao bitnog parametara anodizacije. Termostatiranje elektrolita vrši se pomoću dva potpuno odvojena cirkulaciona sistema, koja struje kroz stakleni razmenjivač toplote. Elektrolit kroz ćeliju za anodnu oksidaciju i spiralu razmenjivača toplote pokreće peristatička pumpa sa silikonskim crevom (hemijski otpornim). Silikonsko crevo se koristi i za druge veze kroz koje struji elektrolit. Drugi deo sistema je vodeno kupatilom ($U 15 \text{ }^\circ\text{C}$) sa dodatnim kompresorom za hlađenje, koji omogućava da se postigne i održava temperatura elektrolita u opsegu od $(2 - 50) \text{ }^\circ\text{C}$ sa stabilnošću od $0.1 \text{ }^\circ\text{C}$.



Sl. 4.2.1. Sistem za termostatiranje elektrolita

T – termostat sa vodom i ugrađenim grejačima

K – kompresor za hlađenje vode

RT – razmenjivač toplote

Ć – ćelija za elektrolizu

PP – peristatička pumpa

4.3. SISTEM ZA ODSTRANJIVANJE PARA ELEKTROLITA

U toku anodizacije pri temperaturama većim od sobne, kao i dužim anodizacijama na višim temperaturama, dolazi do isparavanja elektrolita, čije se pare kondenzuju na poklopcu ćelije, nosaču uzorka, kao i na delu uzorka koji se nalazi iznad površine elektrolita, a presvučen je zaštitnim lakom. Zaštitni lak se nanosi radi tačne definisanosti površine uzorka koji se anodizira, tj. za poznavanja gustine struje anodizacije. Kondenzacijom para na tom delu zaštitnog sloja stvara se uslov za „curenje“ struje koja narušava režim anodizacije konstantnom strujom, a može doći i do potpunog proboja struje kroz taj sloj i prekida anodizacije uzorka. Navedeni problem rešen je izvlačenjem stvorenih para iz ćelije za elektrolizu, pomoću podpritiska, koji ostvaruje Bunzenov šmrk.

5. PRIPREMA UZORAKA ZA GL MERENJA

Aluminijumski uzorci dimenzija 1 cm x 2,5 cm i debljine 0,25 mm, na kojima su vršena GL i FL merenja, sečeni su od folije 30 cm x 30 cm čistoće 99,999 % (proizvođača Goodfellow, England). Po podacima od strane proizvođača, način dobijanja folija sastojao se u topljenju aluminijuma date čistoće u inertnoj sredini, a zatim je hladno valjan do date debljine.

Pošto se uzorak seče makazama, ivice postaju veoma oštre i potrebno je ih je zaobliti kako bi eliminisali neželjene izvore luminescencije (tzv. efekat „šiljka“ - izvor jakog električnog polja).

Isečeni uzorci odmašćeni su u acetonu u ultrazvučnoj kadi, isprani u mlazu destilovane vode i osušeni u struji toplog vazduha. Ovde treba napomenuti da se odmašćivanjem uzoraka prirodno stvoreni oksidni sloj ne rastvara.

Pored navedenog odmašćivanja uzoraka, postoje i načini za čišćenje površine aluminijumskog uzorka hemijskim reakcijama i elektropoliranjem. Hemijskim čišćenjem uzoraka u vodenom rastvoru 5% *NaOH* (natrijum hidroksida), na temperaturi od $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, rastvara se oksidni sloj, a zatim i aluminijum, u zavisnosti od dužine vremena tretmana [21].

Proces elektropoliranja skida oksidni sloj i neravnine sa površine aluminijuma, stvarajući ravne visokoreflektujuće površine. Elektropoliranje uzoraka može se izvršiti na više načina, a dve najčešće korišćene metode su:

- Prva je elektropoliranje po receptu Tajime [22], a vrši se u elektrolitu koji se sastoji od 20 zapreminskih delova 60% perhlorne kiseline i 80 zapreminskih delova etil-alkohola na temperaturi od $10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Gustina struje koja se propušta kroz sistem aluminijumski uzorak (anoda), elektrolit, platinske elektrode (katode) ima vrednost od $j = 160\text{ mA/cm}^2$ u trajanju od 85 sekundi.

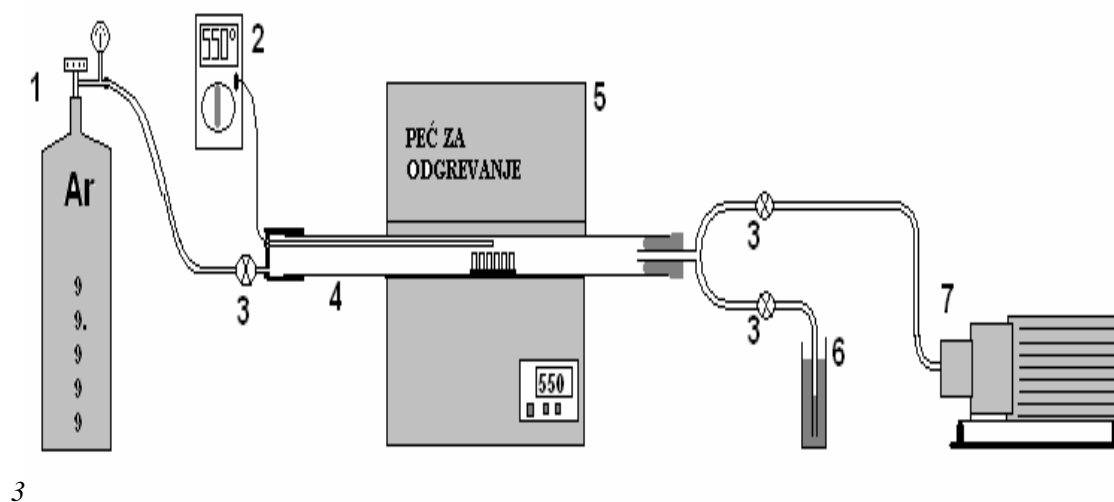
- Drugi postupak je postupak Ikonopisova [23], gde se aluminijum anodno polariše u elektrolitu koji se sastoji od 450 g H_3PO_4 , 150 g H_2SO_4 , 40 g CrO_3 i 210 cm³ H_2O , na temperaturi od 80 °C. Gustina struje koja se propušta kroz sistem aluminijumski uzorak, elektrolit, platinske elektrode ima vrednost od $j = 100 \text{ mA/cm}^2$ u trajanju od 60 sekundi, a zatim se poveća na $j = 200 \text{ mA/cm}^2$ za sledećih 120 sekundi.

Naša iskustva pokazuju (uvidom u literaturu većina eksperimentatora daje prednost Tajima receptu) da se najbolje ispolirane površine dobijaju u elektrolitu Ikonopisova, ali na sledeći način. Prvo se uzorci elektropoliraju po navedenoj recepturi Ikonopisova, zatim se vrši odgrevanje uzoraka, pa ponovo elektropoliranje na $j = 150 \text{ mA/cm}^2$ u trajanju od 60 sekundi, a zatim se poveća na $j = 300 \text{ mA/cm}^2$ za sledećih 120 sekundi. Zaostali oksidni sloj se zatim skida u rastvoru 1.8 % CrO + 7 % H_3PO_4 (težinski procenti) na temperaturi od 80 °C u toku od 1 minuta. Nakon toga uzorci se peru u mlazu destilovane vode, potom u etil-alkoholu i suše u struji toplog vazduha. Na kraju, da bi tačno definisali površinu uzorka koju anodiziramo (tj. gustinu struje kojom anodiziramo) i sprečili efekat puzanja elektrolita, nanosimo na gornjem delu uzorka zaštitni lak (lak za nokte).

5.1. ODGREVANJE UZORAKA

Kada je utvrđeno da se u GL spektrima na uzorcima odgrejanim na temperaturama od $T = 550 \text{ °C}$ i većim (temperatura topljenja aluminijuma je 660 °C), pristupilo se odgrevanju uzoraka u inertnoj sredini Ar (čistoće od 99,999%), kako bi eliminisali uticaj atmosfere, tj. reakcije površine aluminijumskog uzorka sa sastavnim delovima atmosfere. Odgrevanje uzoraka vrši se u crnom telu „Land“ u čiju šupljinu se uvlači kvarcna cev dužine 100 cm i prečnika 4 cm. Ova cev sa jedne strane je zatvorena staklenim zaptivkom na kome se nalazi slavina za upuštanje Ar i zatopljena kvarcna epruveta prečnika 6 mm, dužine 50 cm, u kojoj se nalazi termopar sa vrhom iznad mesta gde se stavljaju uzorci, u cilju što tačnijeg poznavanja temperature okoline uzoraka. Drugi otvor se po unošenju uzoraka zatvara

gumenim čepom kroz koji prolazi staklena cev sa slavinama za vakuum pumpu i posudu sa silikonskim uljem za isticanje Ar.



Sl. 5.1.1. Aparatura za odgrevanje uzoraka

1. Boca argona čistoća (99,999%),
2. Termometar sa termoparom,
3. Slavine za upuštanje i ispuštanje gasa,
4. Kvarcna cev,
5. Crno telo kao peć za odgrevanje uzoraka,
6. Sud sa silikonskim uljem,
7. Vakuum pumpa.

Uklanjanje atmosferskog vazduha i obezbeđivanje atmosfere argona, vrši se na sledeći način:

- Ispumpavanje atmosferskog vazduha vrši se vakuum pumpom do potpritiska od 10^{-2} mm Hg , pri čemu je slavina za sud sa silikonskim uljem zatvorena. Kada se obezbedi navedeni vakuum, zatvara se slavina za vakuum pumpu i pusti se da Ar napuni cev do atmosferskog pritiska; tada se ponovo otvara slavina prema vakuum

pumpi i opet stvori potpritisak. Ovaj postupak se ponavlja pet puta, smatrajući tada da unutrašnjost kvarcne cevi ispunjava gas iz boce tj. Ar navedene čistoće. Kada pritisak argona u cevi dostigne atmosferski pritisak, tada se otvara slavina prema sudu sa silikonskim uljem da argon polako ističe „mehur po mehur“ kroz silikonsko ulje, koje obezbeđuje da se atmosferski vazduh ne vrati u cev sa uzorcima.

Ovakav način laganog isticanja Ar pogodan je iz dva razloga:

- prvi je da se što bolje uspostavi termička ravnoteža u odgrevanju uzoraka, jer gas Ar struji oko uzoraka tokom celog procesa odgrevanja.
- uštede samog gasa.

Silikonsko ulje se koristi zato što ono ima veoma visok pritisak pare, koji nam obezbeđuje da ne isparava i ne vraća pare u kvarcnu cev gde odgreavamo uzorke.

6. REZULTATI MERENJA

6.1. REZULTATI GL MERENJA

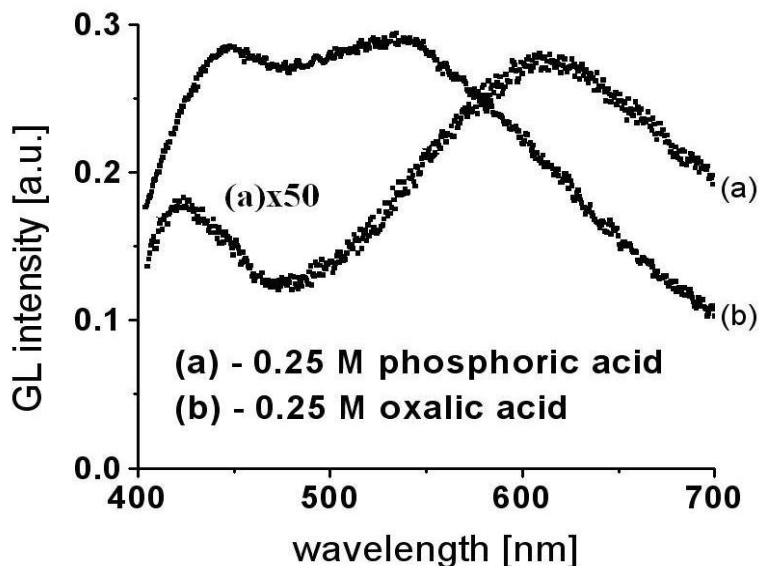
6.1.1. UTICAJ TEMPERATURNOG PREDTRETMANA UZORAKA HLADNO VALJANOG AL NA INTEZITET I OBLIK GL SPEKTARA

Prema podacima iz literature [20], procesom odgrevanja aluminijumskih uzoraka dolazi do rekristalizacije hladno valjanog aluminijuma koja utiče na fenomen GL, na sledeći način:

1. U oblasti odgrevanja od sobne temperature do $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ nema promene inteziteta GL i promene brzine anodizacije. Posmatranjem površine uzorka mikroskopom (uvećanje 600x) ne može se primetiti promena površine uzorka [13].
2. Oblast od $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, u literaturi poznata kao oblast prve rekristalizacije Al [18] karakteriše porast brzine anodizacije i inteziteta GL. Posmatranjem površine uzoraka, predhodno nagrižene u smesi fosforne i sumporne kiseline [19], jasno se mogu pomoću mikroskopa uočiti konture zrna, čiji broj i veličina rastu sa porastom temperature.
3. Oblast odgrevanja od $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $T = 310\text{ }^{\circ}\text{C}$ karakteriše završetak prve rekristalizacije, koja uslovljava približno isti intezitet GL i brzine anodizacije, a na površini se ne primećuju promene u veličini zrna.
4. Odgrevanje uzoraka preko $T > 310\text{ }^{\circ}\text{C}$ karakteristiše se brzim porastom brzine anodizacije i inteziteta GL. To je oblast tzv. druge rekristalizacije, koja se karakteriše naknadnim rastom pojedinih zrna bilo spajanjem postojećih, bilo samostalnim rastom [18].

Nakon završetka druge rekristalizacije, brzina anodizacije i intenzitet GL se bitno ne menjaju. Rezultati elektronske mikroskopije [31] pokazuju da su površinski defekti uglavnom stacionirani na granicama zrna ili duž linija valjanja.

Na slici 6.1.1. predstavljena su dva tipična GL spektra dobijena anodizacijom Al odgrejanog na $T=350\text{ }^{\circ}\text{C}$. u vodenom rastvoru oksalne kiseline kao tipičnog predstavnika elektrolita organskog porekla i vodenog rastvora fosforne kiseline kao neorganskog.

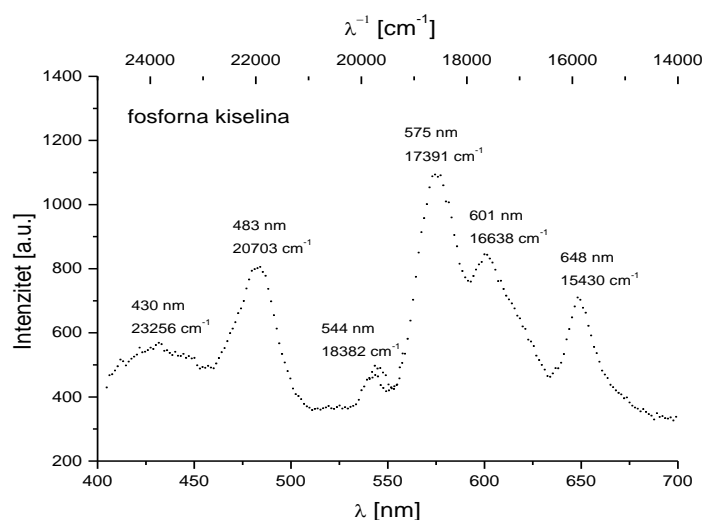


Sl.6.1.1. GL spektari dobijen anodizacijom Al odgrejanog na $T=350\text{ }^{\circ}\text{C}$ u fosfornoj i oksalnoj kiselini

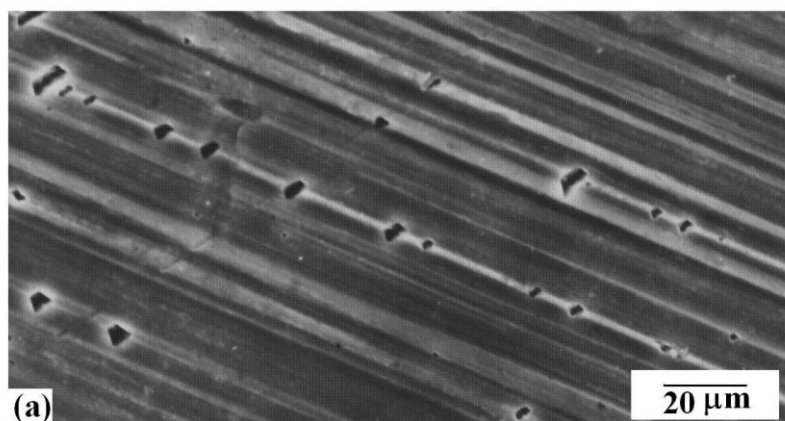
Razlika u obliku GL spektra je posledica različitog mehanizma nastanka GL u organskim i neorganskim elektrolitima. Kod neorganskih elektrolita GL je posledica interakcije elektronske lavine stvorene jakim električnim poljem sa kristalnim ostrvacima γ -alumine sa površine uzorka. Kod neodgrejanih uzoraka broj kristalnim ostrvcima γ -alumine je zanemarljiv što za posledicu ima i veoma male intenzitete GL. Kako je već rečeno da se broj i veličina kristalnih ostrvaca γ -alumine povećava sa porastom temperature odgrevanja [45,46], to se povećava intenzitet GL. Na temperaturama $T \geq 525\text{ }^{\circ}\text{C}$ veličina i broj ostrvaca naglo raste što uzrokuje i naglo povećanje inteziteta GL (za 1.5 redova veličine). Ovo povećanje GL pruzrokuje razdvajanja spektra na više jasno izraženih spektroskopskih traka (sl. 6.1.2.). Interesantno je zapaziti da se najveći broj nastalih zrnaca γ -alumine nalazi zapravo na linijama valjanja (sl. 6.1.3.).

Anodizacijom Al odgrejanog na $T \leq 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, u organskim elektrolitima, GL je posledica dva mehanizma. Prvi mehanizam je onaj koji je odgovoran i za GL kod neorganskih elektrolita, a drugi mehanizam koji je i dominantan je ekscitacija dva luminescentna centra,

oksalatnog jona ($C_2O_4^{2-}$) i karboksilnog jona (COO^-), koji se ugrađuju u oksidni sloj tokom celog procesa anodizacije i pobuđuju se neelastičnim sudarima sa elektronima elektronske lavine u jakom električnom polju reda $10^6 - 10^7$ V/cm. Anodizacijom uzoraka u organskim elektrolitima, odgrevanih na temperaturama $T \geq 525$ °C, GL spektar se takođe menja, poprima identičan oblik kao i onaj u neorganskim elektrolitima i za red veličine je veći od onih odgrevanih na $T < 500$ °C. Ova promena GL je posledica kao i u neorganskim elektrolitima prisustvom većeg broja i veličine zrnaca γ -alumine[57]. Uz ovaj mehanizam koji je dominantan imamo i izvestan doprinos izazvan pobudom oksalatnih i karboksilnih jona.



Sl. 6.1.2. GL spektar dobijen prilikom anodizacije Al odgrevanog na $T=550$ °C u 0,1 mol vodenom rastvoru H_3PO_4 , na $T=12$ °C, za vreme anodizacije $t=25$ s

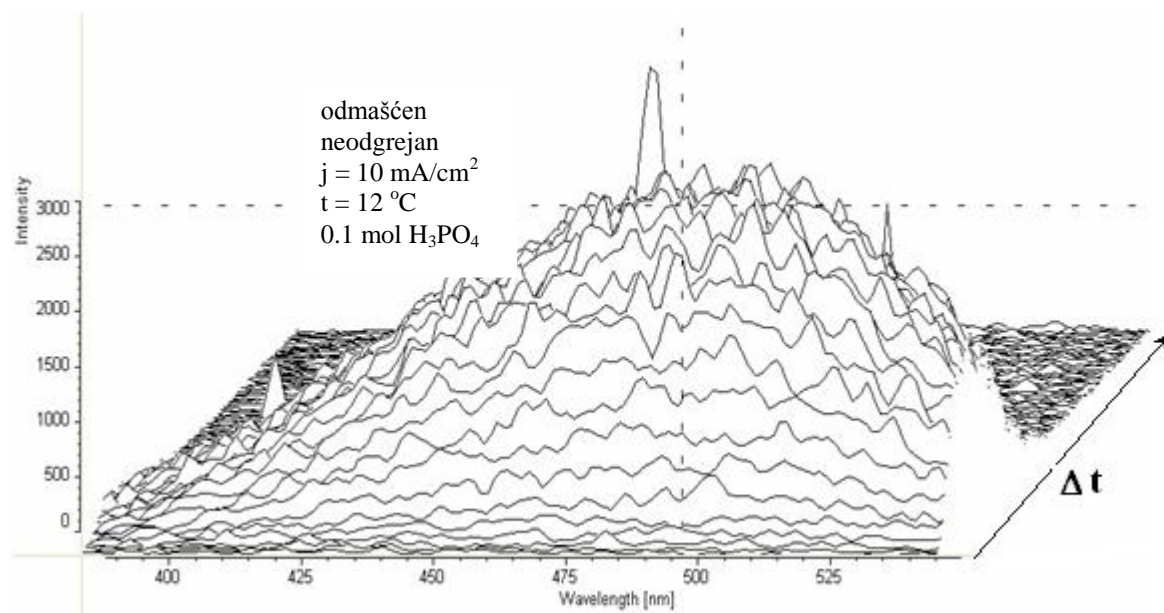


Sl. 6.1.3. Površina Al uzoraka odgrevanih na $T=550$ °C sa zrcima γ – alumine snimljena na SEM-u

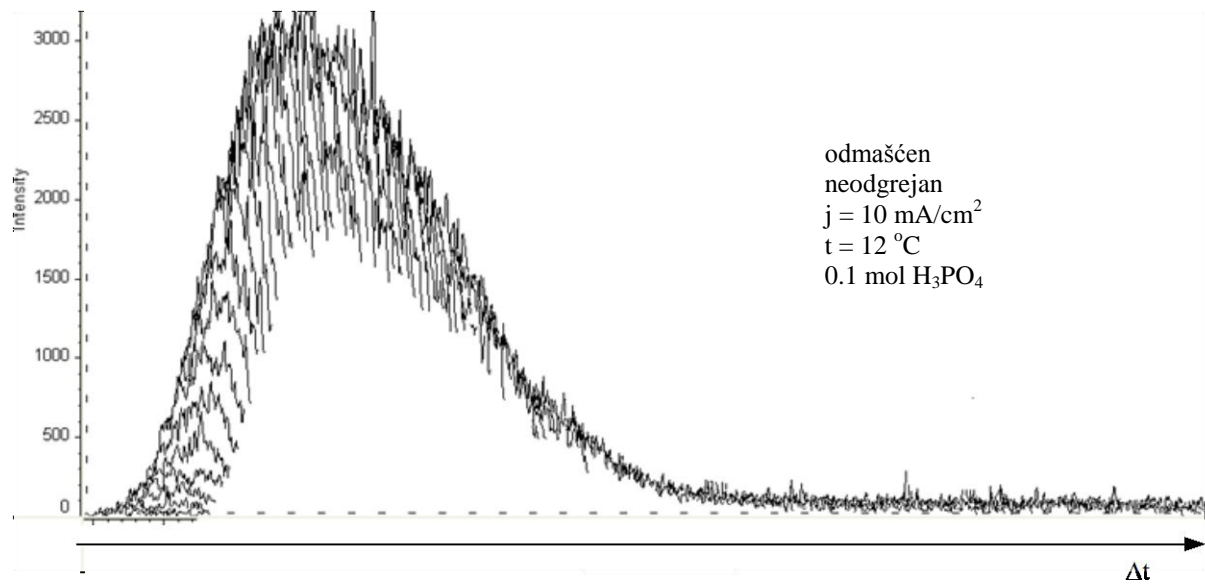
Analiza GL spektra dobijenog usled prisustva većeg broja zrnaca γ -alumine na površini uzorka, pokazuje da je on posledica elektronsko-vibracionih prelaza molekula: Al_2 , AlH , AlO , AlH_2 . Na osnovu do sada poznatih činjenica može se pretpostaviti da joni Al sa površine uzorka, oslobođenih usled jakog električnog polja pri anodizaciji, migriraju kroz nanopore γ -alumine (20 – 40 Å), gde sa jonima elektrolita i slobodnim vodonikom grade AlO , AlH i AlH_2 . Znajući da su Al_2 , AlO , AlH i AlH_2 veoma nestabilni radikali u okruženju kakvo je u oksidnom sloju pri procesu anodizacije, pretpostavljamo da nanopore predstavljaju mesta za njihovu egzistenciju i ekscitaciju sa elektronskom lavinom, nastale usled jakog električnog polja.

Na osnovu dosadašnjih rezultata vezanih za GL merenja pri anodizaciji neodgrianih i odgrianih uzoraka aluminijuma, u organskim i neorganskim elektrolitima, može se izvesti nekoliko zaključaka:

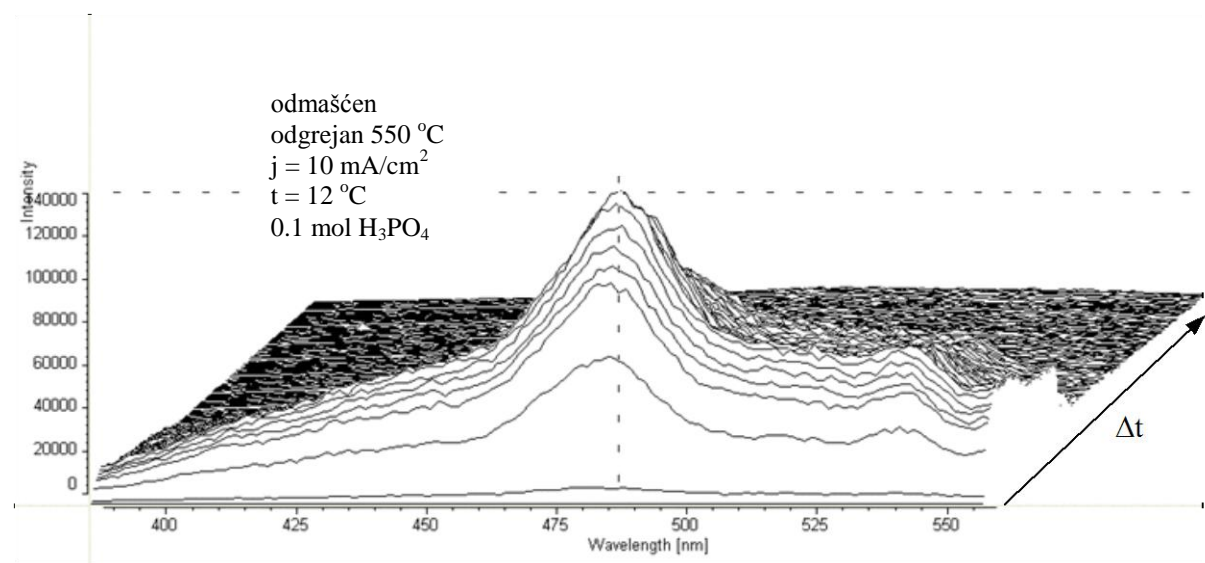
- Neorganski elektroliti koji stvaraju porozne oksidne slojeve prilikom anodizacije neodgrianih ili odgrianih uzoraka aluminijuma na $T < 500$ °C, uzrokuju GL samo u početnom delu anodizacije tj. do trenutka završetka stvaranja početnog barijernog dela poroznog oksidnog sloja. Sl. 6.1.4.a, 6.1.4.b., 6.1.5.a. i 6.1.5.b.



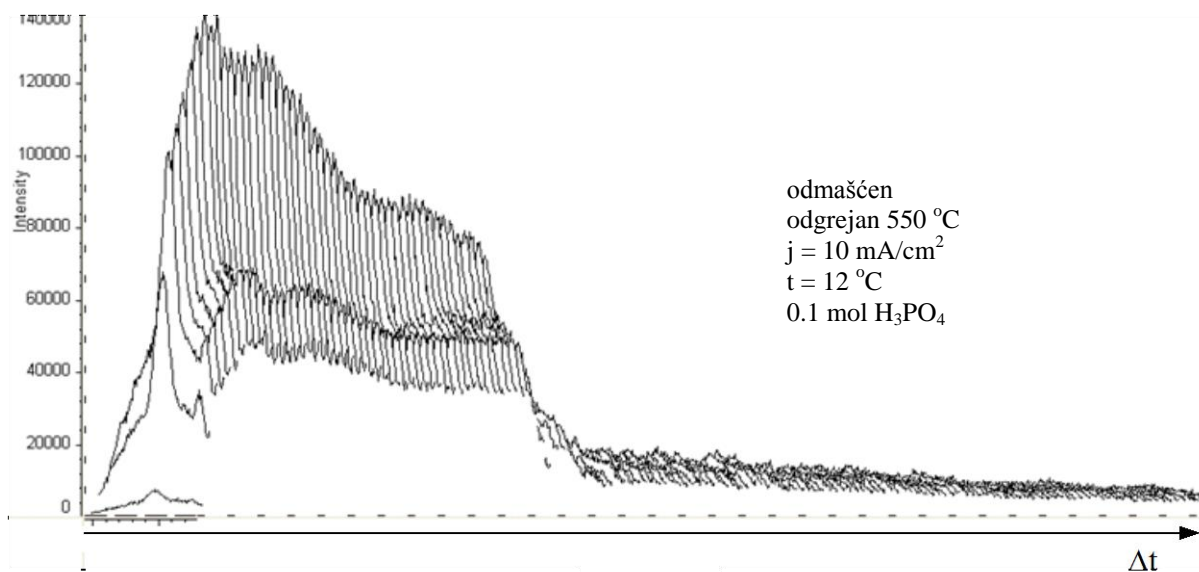
Sl. 6.1.4. a) GL spektar neodgrianih Al uzorka anodiziranog u H_3PO_4 u opsegu (390-560) nm $L_{max} \approx 3\ 000$ imp/s (snimljen pomoću ICCD kamere)



Sl. 6.1.4. b) "Profil" GL spektar neodgrejanog Al uzorka anodiziranog u H_3PO_4 u opsegu (390-560) nm $L_{max} \approx 3\ 000$ imp/s (snimljen pomoću ICCD kamere)

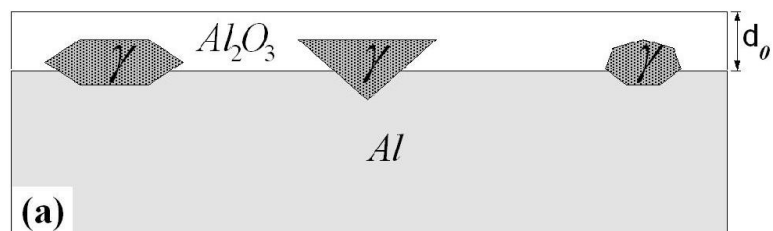


Sl.6.1.5. a) GL spektar odgrejanog ($T=550$ C) Al uzorka anodiziranog u H_3PO_4 u opsegu (390-560) nm $L_{max} \approx 140\ 000$ imp/s (snimljen pomoću ICCD kamere)

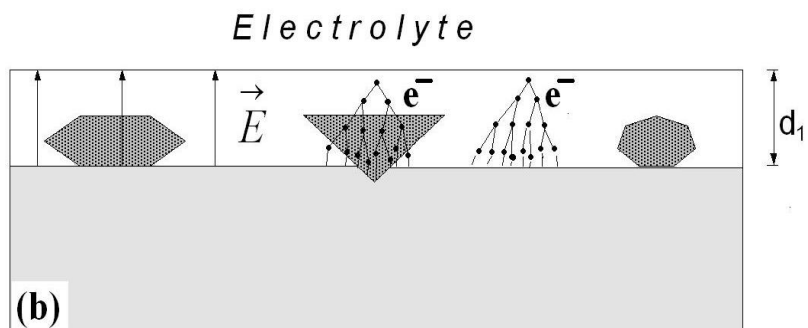


Sl. 6.1.5. b) "Profil" GL spektra odgrevanog ($T=550\text{ C}$) Al uzorka anodiziranog u H_3PO_4 u opsegu (390-560) nm $L_{\text{max}} \approx 140\ 000$ imp/s (snimljen pomoću ICCD kamere)

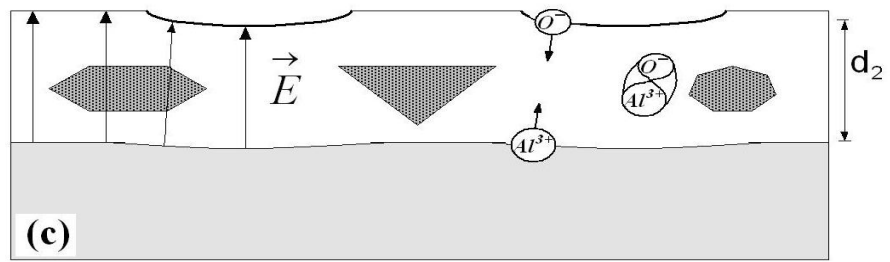
Posledica gašenja GL fenomena nakon početnog dela anodizacije Al u ovim elektrolitima može se ilustrativno objasniti preko sledećih slika:



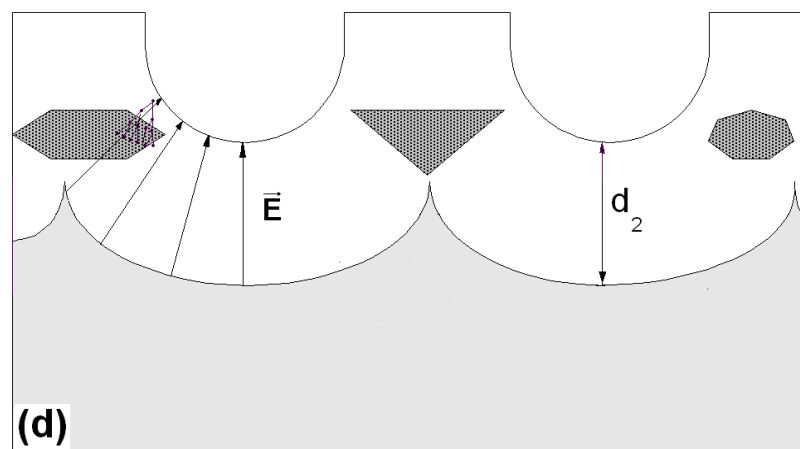
6.1.6.a) Oksidni sloj stvoren odgrevanjem Al uzorka



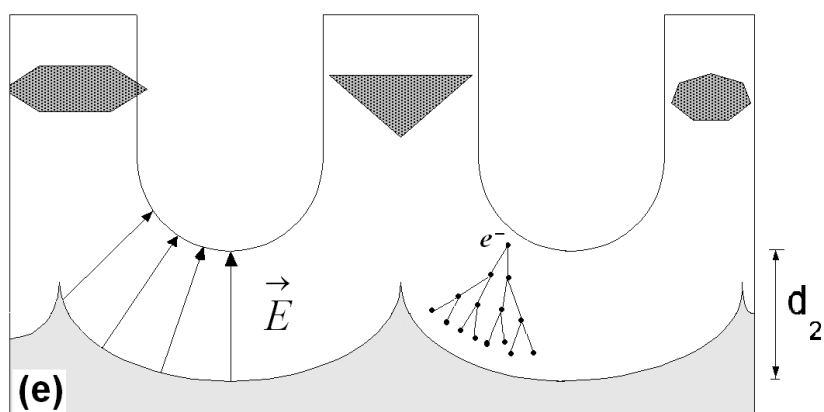
6.1.6.b) Rast oksidnog sloja usled anodizacije aluminijuma



6.1.6.c) Početak stvaranja dna pora



6.1.6.d) Početak stvaranja zidova pora

6.1.6.e) Rast poroznog sloja i prelazak zrnaca γ -alumine iz barijernog u porozni deo oksidnog sloja.

Prirodno stvoreni oksidni sloj na čistom Al, debljine do 5 nm, pri ogrevanju na $T \geq 525$ °C naraste višestruko. Ovaj porast oksidnog sloja prouzrokuje porast početnog napona anodizacije, sa nekoliko volti, koliko je za prirodno stvorenim slojem, na 50 V kod odgrevanih na $T \geq 525$ °C, sl. 6.1.6.a.

Procesom anodizacije oksidni sloj raste pod dejstvom električnog polja sl. 6.1.2.b. Jako električno polje stvara elektronske lavine, koje prolaze i kroz zrnca γ -alumine gde eksituju molekule Al_2 , AlO , AlH i AlH_2 što za posledicu imamo GL spektar, koji je superpozicija elektronsko-vibracionih prelaza unutar ovih molekula.

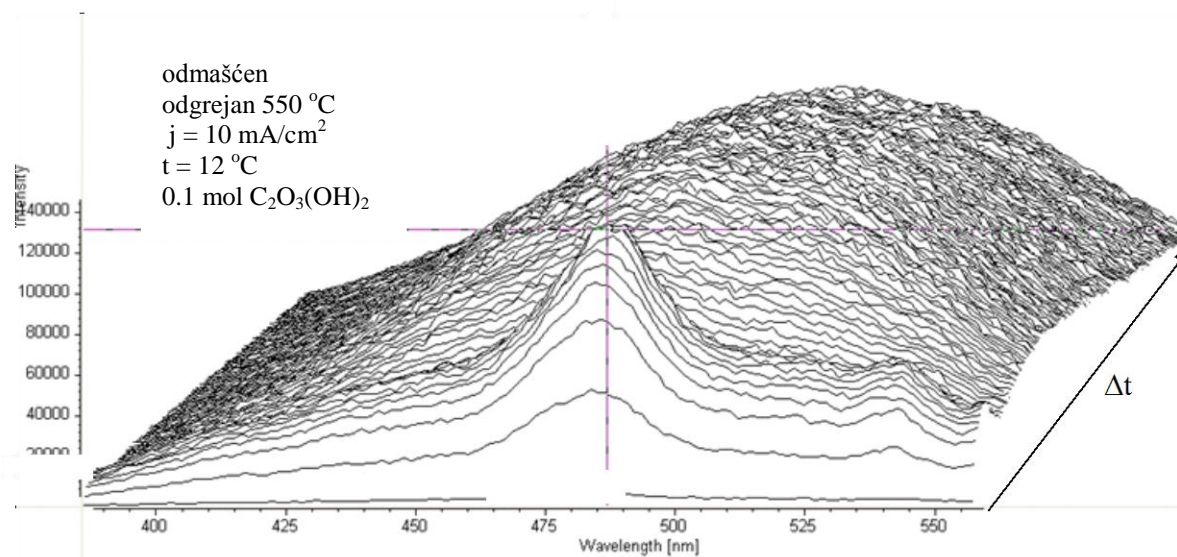
Zrnca γ -alumine su izložena elektronskoj lavini sve dok su ta zrnca u barijernom delu oksidnog sloja 6.1.6.b, c i d.

Dalji rast oksidnog sloja koji se dešava na granici metal-oksidi (debljina barijernog oksidnog sloja je konstantna) dovodi do toga da termički stvorena zrnca γ -alumine prelaze u zidove pora što za posledicu ima gašenje GL. U zidovima pora električno polje je nedovoljno za stvaranje nedestruktivnih lavina.

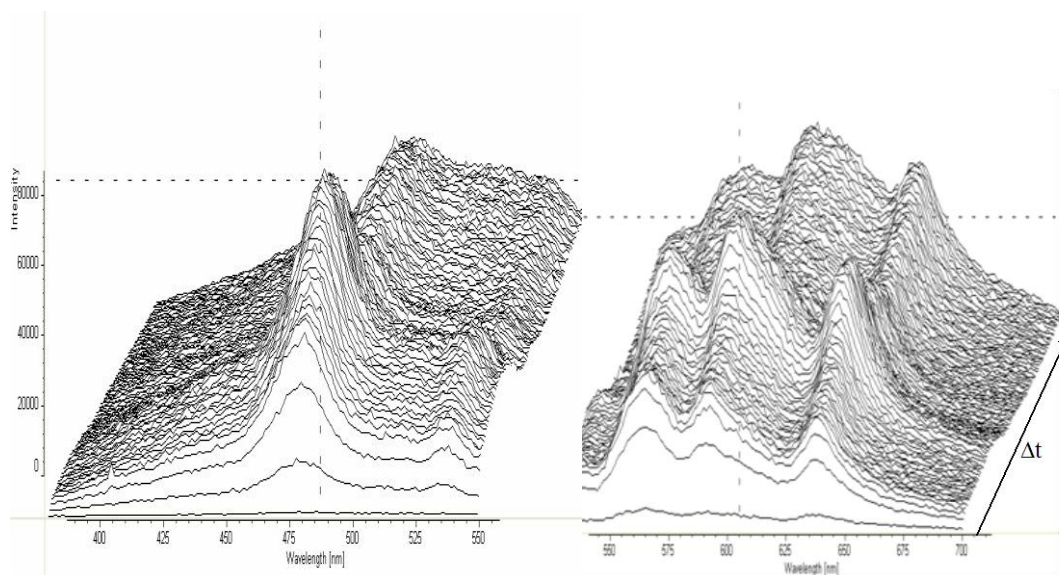
- Anodizacijom uzoraka u organskim elektrolitima, odgrevanim na temperaturama $T \geq 525$ °C, dolazi do promene GL spektra. U početku anodizacije spektar dobija identičan oblik kao i onaj u neorganskim elektrolitima sl. 6.1.7.i za red veličine je veći od onih odgrevanih na $T < 500$ °C. Kako je već rečeno ova promena je posledica luminescencije nastale prisustvom većeg broja i veličine zrnaca γ -alumine. U ovom slučaju zaključujemo da je GL posledica dva mehanizma. Prvi mehanizam je onaj koji je odgovoran i za GL kod neorganskih elektrolita (koji nestaje posle stvaranja barijernog dela poroznog oksidnog sloja), a drugi mehanizam koji je stalno prisutan je ekscitacija dva luminescentna centra, oksalatnog jona ($C_2O_4^{2-}$) i karboksilnog jona (COO^-), koji se ugrađuju u oksidni sloj tokom celog procesa anodizacije.

Prilikom anodizacije Al odgrevanog na temperaturi $T \geq 525$ °C u elektrolitima koji stvaraju barijerene oksidne slojeve (vodeni rastvori amonijum taratarata kao organskog elektrolita i borna kiselina + boraks kao neorganskog elektrolita), GL traje sve vreme rasta barijernog oksidnog sloja, tj. do trenutka dielektričnog proboja. Ovo je posledica stalne

izloženosti kristalnih ostrvaca γ -alumine jakom električnom polju i ekscitacije molekula Al_2 , AlO , AlH i AlH_2 .



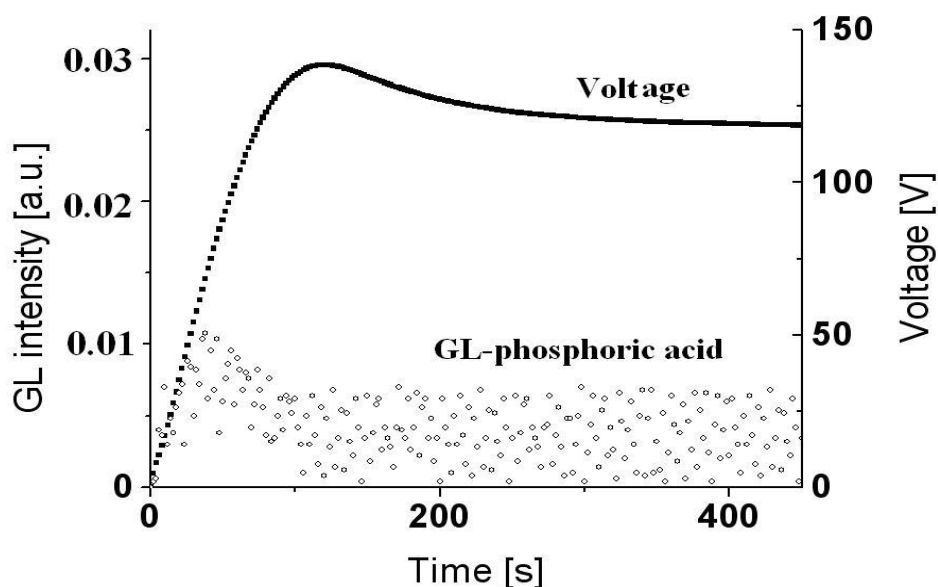
Sl. 6.1.7. GL spektar pri anodizaciji Al uzorka odgrejanog na 550 °C u organskom elektrolitu (0,1 mol oksalne kiseline). $L_{max} \approx 130\,000$ imp/s



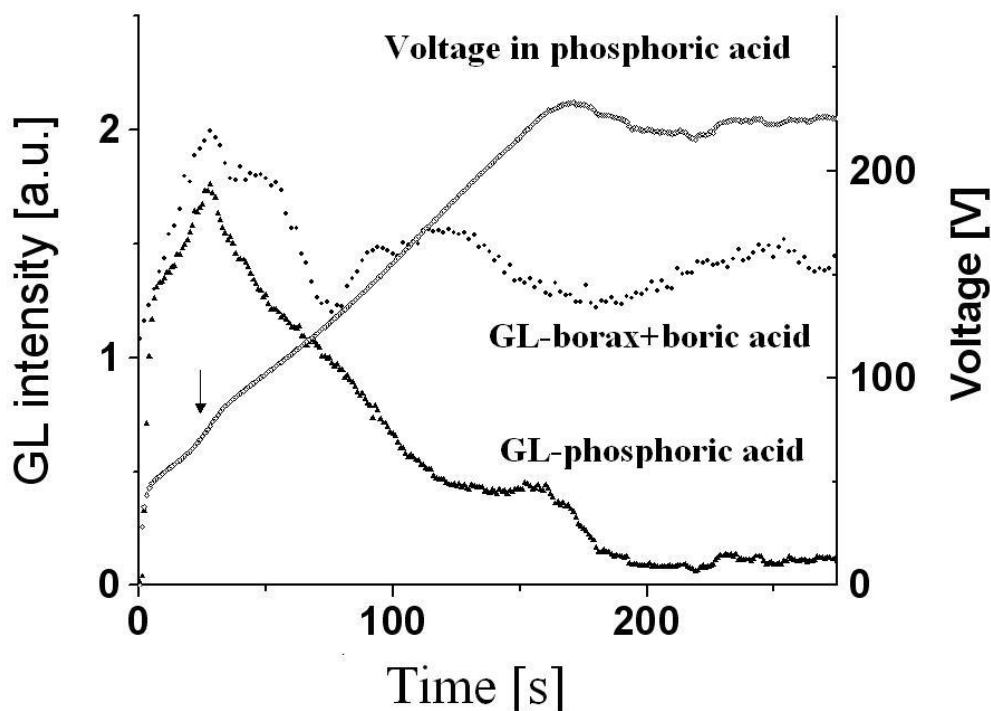
Sl. 6.1.8. GL spektri dobijeni na ICCD kameri pri anodizaciji Al uzorka odgrejanog na $T = 550$ °C pri anodizaciji u bornoj kiselini i boraksu na temperaturi elektrolita od $t = 23$ °C i gustini struje $j = 5$ mA / cm² bez korekcije na kvantnu efikasnost optičko – detekcionog sistema

6.2. GL U UV OBLASTI

U dosadašnjim istraživanjima GL kao fenomena koji prati anodizaciju ventilnih metala, gde je Al tipični predstavnik i na kome se javljaju najveći inteziteti GL, nisu primećeni efekti vezani za doprinos GL u UV oblasti. Pokušaj detekcije GL u UV oblasti pomoću veoma osetljivih optičko-detekcionih sistema (kao što je naš sa monohromatorom i fotomultiplikatorom, slika 4.1.) pokazalo se da su dobijeni signali reda šuma (slika 6.2.1.). Kako je već napisano, Al uzorci koji su u predtretmanu odgrejani na $T \geq 525$ °C, pokazuju veliki doprinos GL u vidljivom delu optičkog spektra, kao i pojavu jasno definisanog spektra u UV oblasti.



Slika. 6.2.1. Doprinos napona i GL na 312 nm na uzorku odgrejanog na $T = 350$ °C

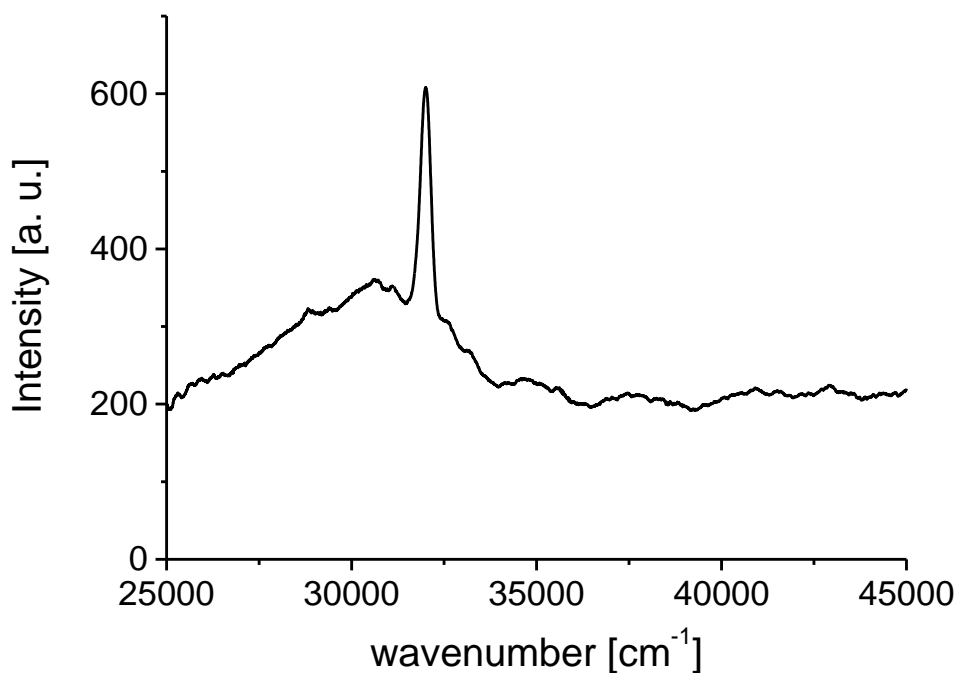


Slika. 6.2.2. Doprinos napona i GL na 312 nm na uzorku odgrejanog na $T = 550$ °C u fosfornoj kiselini i bornoj kiselini + boraks

Slike 6.2.1. i 6.2.2. pokazuju zavisnost inteziteta GL na 312 nm dobijene anodizacijom Al na neodgrejanim i odgrejanim uzorcima, pomoću optičko-detekcionog sistema sa monohromatorom i fotomultiplikatorom. Ovi rezultati ukazali su na potrebu snimanja doprinosu GL u celoj UV oblasti talasnih dužina i zbog toga se pristupilo izradi optičko-detekcionog sistema sa spektrografom i CCD kamerom osjetljivom na UV zračenje.

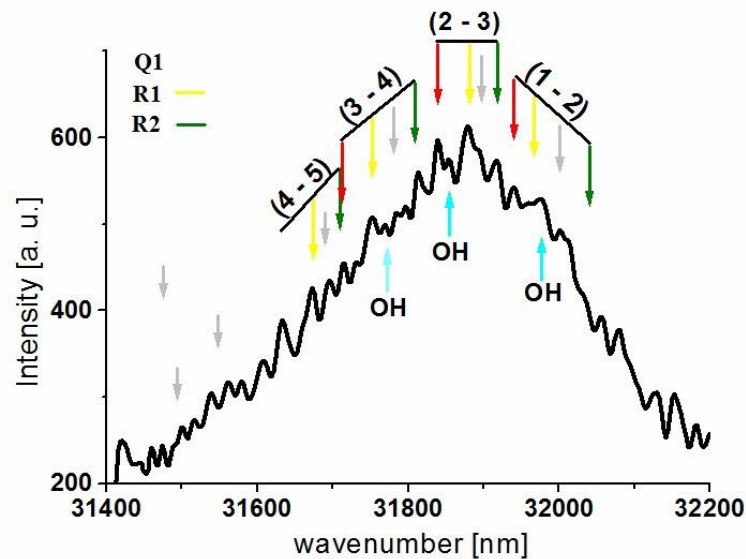
6.3. ANALIZA GL SPEKTARA U UV OBLASTI

Rezultati koji su predmet istraživanja ove disertacije po prvi put ukazuju na postojanje GL u UV oblasti pri anodizaciji visokočistog Al (99.999%), prethodno odgrejanog na temperaturi $T \geq 525$ °C. Ovaj temperaturski predtretman, kao što je već rečeno, uzrokuje nagli porast broja i veličine kristalnih zrnaca γ -alumine, što dovodi do značajnog povećanja inteziteta GL u VIS i pojavu GL u UV oblasti optičkog spektra.



Snimljeni GL spektar u UV oblasti je kontinualan sa jasno izraženom trakom u intervalu talasnih brojeva (32 100 - 34 800) cm^{-1} sa maksimumom na 313 nm (31 949 cm^{-1}). Korišćenjem standardne literature za molekulske prelaze [2,47,48,49] došlo se do zaključka da jasno izraženi maksimum na 313 nm pripada molekulu AIO i odgovara prelazu $\text{C}^2\Pi \rightarrow \text{X}^2\Sigma^+$ [49]. Prilikom analize dobijenih spektara uzeta je u obzir i mogućnosti postojanja bliske trake koje odgovaraju prelazu $\text{A}^2\Sigma^+ \rightarrow \text{X}^2\Pi$ sistema OH, čije prisutvo ne može biti isključeno pri ovakvim eksperimentalnim uslovima. Najistaknutija traka (0-0) ovog elektronskog prelaza leži u oko 32 640 cm^{-1} .

Urađena je serija eksperimenata pod istim uslovima i dobijeni su delovi spektara između 31 400 cm^{-1} i 32 200 cm^{-1} . Maksimum dobijen ovim merenjima je bio suviše širok da bi mogao biti pripisan jednom vibracionom prelazu i činilo se da je mnogo bogatije strukture nego što se očekivalo od jednog vibracionog spektra. Da bi identifikovali strukturu maksimuma koristili smo ‘smoothing’ procedure baziranu na Savitzky-Golay metodi [50].



Slika 6.3.1. Spektar dobijen smutovanjem originalnih podataka (smutovano na 5 tačaka). Vertikalne linije pokazuju procenjene pozicije AlO grana korišćenjem Tablice 6.3.1. i položaje mogućih OH traka

Morali smo da budemo veoma pažljivi u proceni da li dobijeni spektar sa slike 6.3.1. reprezentuje signal niskog inteziteta, ograničenu tačnost eksperimentalnih merenja ili matematičku manipulaciju rezultatima eksperimenta. Prvo smo pažljivo proverili da li osobine spektra obrađenog na ovaj način zavise od "smoothing" kriterijuma. Odredili smo broj tačaka koje kontrolišu stepen smutovanja – od 3 do 9. Ispostavilo se da uvođenje većeg broja tačaka u kontrolu smutovanja ima za posledicu nestanak nekih manjih pikova u spektru, dok pozicija pikova koji nisu nestali nije značajno promenjena. Odlučili smo se za smuting procedure sa 5 tačaka. Da bismo dokazali da ovako dobijeni rezultat nije veštački, na isti način smo tretirali i spektar deuterijumske lampe. Mada spektar lampe nije potpno smutovan, monoton je i relativni intezitet lokalnih pikova je za faktor 10 manji od spektra Al uzorka. Na taj način se mogla dokazati da spektar sa silke 6.3.1. nije spektar statističke fluktuacije kako se činilo u prvi mah.

Kao što smo napomenuli u ranijem tekstu, pretpostavili smo da postojeći GL spektar u sebi sadrži trake AIO i možda OH. Predvideli smo tri mogućnosti:

1. posmatrani spektar odgovara OH prelazu $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$
2. može biti pripisan AIO prelazu $C^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$
3. oba ova prelaza se nalaze u posmatranom spektru

Razmatranje prve pretpostavke: osnovni vibracioni nivoi u elektronskim stanjima $X^2\Pi$ i $A^2\Sigma^+$ za OH leže na 3738 cm^{-1} i 3179 cm^{-1} a dužina ravnotežne veze je 0.96966 \AA i 1.0121 \AA , respektivno [48]. Koristeći ove podatke i Franck-Condon-ovu harmonijsku aproksimaciju, došli smo do rezultata koji ukazuju na to da je najintezivniji prelaz za $v' = v''$. Dakle, ove probne analize ne isključuju mogućnost doprinosa OH traka posmatranom spektru, ali ipak je jasno da spektar nije uzrokovan samo ovim prelazom.

Razmatranje druge pretpostavke: osnovni vibracioni nivoi u $X^2\Sigma^+$ i $C^2\Pi$ stanjima za AIO su na 979 cm^{-1} i 856.5 cm^{-1} a dužine ravnotežne veze su 1.618 \AA i 1.685 \AA , respektivno [48]. Koristeći ove rezultate i, opet, harmonijsku aproksimaciju, dobijamo Franck-Condon-ove faktore za nisko ležeće vibracione nivoe u $X^2\Sigma^+$ i $C^2\Pi$ stanjima. U ovom slučaju je promena dužine veze značajnija nego u prvom slučaju (0.067 \AA) za prelaz $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ u molekulu OH. Posledica je da za $\Delta v = \pm 1$, a za veće vrednosti v' čak $\Delta v = \pm 2$ prelazi imaju intezitete koji se mogu uporediti. Zbog ovoga je moguće očekivati kompleksniji spektar sa slabim lokalnim pikovima. Iz tog razloga smo pažnju usmerili na spektralni sistem AIO i prelaze $X^2\Sigma^+$ i $C^2\Pi$.

Nije lako interpretirati rezultate eksperimentalnih istraživanja jedino na osnovu spektroskopskih merenja i najviše što smo mogli da uradimo je da identifikujemo pikove najizraženijih podtraka i/ili grana. Da bi to uspeli da uradimo, potrebne su nam i eksperimentalne i teorijske informacije o posmatranom sistemu.

Najiscrpniju teorijsku studiju o AIO je objavio Zenouda [51], koji je vršio proračune preko MOLPRO koda [52]. U njoj su prezentovani proračuni potencijalnih krivih i dipolnih momenata osnovnog elektronskog stanja, kao i svi relevantni dubleti i kvarteti. Verujemo da

je teško poboljšati ovako prezentovane rezultate, pa ćemo se u daljim razmatranjima osloniti na ovu studiju.

U svom osnovnom elektronskom stanju, $X^2\Sigma^+$ radikal AlO ima elektronsku konfiguraciju $\dots 6\sigma^2 2\pi^4 7\sigma^1$. Stanje $C^2\Pi$ je višekonfiguracijsko, sa dve dominantne konfiguracije $6\sigma^2 2\pi^4 3\pi^1$ i $\dots 6\sigma^1 7\sigma^1 2\pi^4 3\pi^1$ [51]. Pomeranje elektrona iz 6σ u 3π orbitalu (uglavnom $3p_\pi$ atomska orbitala Al) doprinosi jonskom karakteru $C^2\Pi$ stanja i povećanju dužine veze u ekscitovanom elektronskom stanju. Električni momenat za elektronski prelaz $C^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$ je prilično visoke vrednosti (0.5 a.u.), kao oni koji se odnose na nisko postavljena dubletna elektronska stanja. Izračunata je barijerna vrednost disocijacije iznad asimptote disocijacije za $C^2\Pi$ stanje i iznosi 0.068 eV. Zenouda [51] tvrdi da ova činjenica objašnjava zašto se uočavaju ekscitovani vibracioni nivoi do $v' = 10$, iako su neki od njih locirani iza granice disocijacije.

Za naš rad najkorisniji eksperimentalni podatak koji se tiče prelaza $C^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$ u AlO nalazi se u radu Singh i Saskena [53]. Oni su detektovali veliki broj traka u intervalu 29,000 – 35,000 cm^{-1} i fotografisali su neke od njih u visokoj rezoluciji. Rotaciona struktura ovih traka je tipična za elektronske prelaze $^2\Pi \rightarrow ^2\Sigma^+$, sa Π stanjem koje odgovara Hundovom slučaju [54] (spin-orbitalna konstanta je 73.9230 cm^{-1}) [55]. Teorijski, šest grana bi trebalo da se registruje za svaku podtraku, $^2\Pi_{3/2}(F_2) - ^2\Sigma^+$ i $^2\Pi_{1/2}(F_1) - ^2\Sigma^+$. Međutim, zbog malog spinskog cepanja u stanju $^2\Sigma^+$, dve satelitske grane u svakoj podtraci su prekrivene glavnim granama, tako da se dobijaju samo četiri serije rotacionih linija: $R_{21}, R_2 + Q_{21}, Q_2 + P_{21}$ i P_2 (to je prelaz $C^2\Pi_{3/2}(F_2) - X^2\Sigma^+$) i $R_1, Q_2 + R_{12}, P_2 + Q_{121}$ i P_{12} (to je prelaz $C^2\Pi_{1/2}(F_1) - X^2\Sigma^+$).

Da bismo objasnili strukturu snimljenog pika, simulirali smo spektar koji se očekuje kao posledica elektronskog prelaza $C^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$ u molekulu AlO. Osnovno stanje vibracionih nivoa smo računali preko formule za energiju termova [56]:

$$G = 979.5 (v + \frac{1}{2}) - 7.08 (v + \frac{1}{2})^2 \quad (6.3.1.)$$

Umesto proračunavanja termских vrednosti za vibracione nivoe ekscitovanog stanja $C^2\Pi$, procenili smo položaje grana Q_1, R_1 i R_2 za sve važne vibracione nivoe, koristeći eksperimentalne podatke koje su objavili Singh i Saksena [53]. Grana Q_1 korespondira sa

prelazima koji ispunjavaju selekciona pravila $\Delta J = J' - J'' = 0$, $\Delta N = N' - N'' = 0$ između rotacionih stanja F_1 elektronskog stanja $X^2\Sigma^+$ i rotacionih stanja koja pripadaju komponenti ekscitovanog elektronskog stanja ${}^2\Pi_{1/2}(F_1)$. Kao što je ranije rečeno, ova stanja imaju satelitske linije (prateće) R_{12} ($\Delta J = +1$, $\Delta N = 0$; ${}^2\Pi_{1/2}(F_1) - X^2\Sigma^+(F_2)$). Grana R_1 nastaje po selekcionim pravilima $\Delta J = +1$, $\Delta N = +1$ za prelaz između rotacionog nivoa F_1 elektronskog stanja $X^2\Sigma^+$ i nivoa ekscitovanog stanja ${}^2\Pi_{1/2}(F_1)$. Grana R_2 korespondira selekcionim pravilima $\Delta J = +1$, $\Delta N = +1$ za prelaze između rotacionih nivoa F_1 elektronskog stanja $X^2\Sigma^+$ i rotacionih nivoa koji pripadaju drugoj spinskoj komponenti ekscitovanog elektronskog stanja ${}^2\Pi_{1/2}(F_1)$. Odgovarajuće rotacione linije pojavljuju se na skoro istom položaju kao i one od prateće satelitske grane Q_{12} ($\Delta J = 0$, $\Delta N = +1$; ${}^2\Pi_{1/2}(F_2) - X^2\Sigma^+(F_1)$).

Proučavanjem tablica 2. i 3. [53] dolazi se do zaključka da je prosečni pomeraj za čela Q_1 i R_1 oko 30 cm^{-1} , a za grane R_1 i R_2 oko 50 cm^{-1} . Na osnovu brojeva iz ovih tablica i termiskih vrednosti dobijenih pomoću jednačine (6.3.1.), izračunali smo termske vrednosti za elektronsko stanje $C^2\Pi$ koje odgovara uočenim maksimumima traka. One su date na vrhu Tablice 1., reprezentujući Deslanders-ovu tablicu za spektralni sistem $C^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$ molekula AlO. Eksperimentalni rezultati, gde je to bilo moguće, dati su u zagradama.

	Q_1	0	850	1681	2500	3310	4109	4893	5667	6412	7132	7847
	R_1	33	883	1714	2523	3343	4142	4926	5700	6445	7165	7880
	R_2	84	934	1765	2584	3394	4193	4977	5751	6496	7216	7931
	$v' v''$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	0	33012	33862	34693								
		33045	33895	33726								
		33096 (33096)	33946 (33946)	34777 (34778)								
965	1	32047	32897	33728	34547	35357						
		33080	33930	33761	33580	33390						
		32131 (32131)	32981 (32981)	33812 (33812)	34631	35441						
1917	2	31095 (31098)	31945	32776	33595	34405	35204					
		31128	31978	32809	33628	34438	35337					
		31179 (31180)	32029 (32030)	32860	33679	34489	35288					
2854	3	30158 (30161)	31008	31839	32658	33468	34267	35051				
		30191	31041	31872	32691	33501	34300	35084				
		30242 (30234)	31092	31923	32742	33552	34351	35135				
3776	4		30086 (30087)	30917	31736	32546	33345	34129	34903			
			30119 (30117)	30950	31769	32579	33378	34162	34936			
			30170 (30163)	31001	31820	32630	33429	34213	34987			
4685	5			30008 (30008)	30827	31637	32436	33220	33994	34739		
				30041 (30042)	30860	31670	32469	33353	34026	34772		
				30092 (30092)	30911	41721	32520	33304	34078	34823		

4-5			3-4			2-3			1-2		
Q ₁	R ₁	R ₂	Q ₁	R ₁	R ₂	Q ₁	R ₁	R ₂	Q ₁	R ₁	R ₂
31637	31670	31721	31716	31749	31800	31839	31872	31923	31945	31978	32029
				31769		31854				31987	
31661				31770		31857				31992	
	31658			31772		31854				31990	
				31762		31956				31996	
					31797						
				31761		31855					
				31769		31853				31993	
				31764		31855					
				31767		31854					
						31855				31992	

Tabela 6.3.3. Lokalni pikovi pripisani ALO korišćenjem smutting procedure od 15 spektara prezentovanih u tablici 6.3.2. Gornji red: $v' - v'$. Treći red: procenjene pozicije za grane Q_1 , R_1 i R_2 , preuzete iz Tablice 1. Poslednji red: srednje vrednosti.

Može da se primeti da se rezultati simuliranog spektra slažu u svim pojedinačnim slučajevima sa odgovarajućim eksperimentalnim podacima (do na nekoliko cm^{-1}). To je od veoma velike važnosti za unutrašnju konzistentnost i pouzdanu interpretaciju eksperimentalnih rezultata publikovanih u [53]. Samo u jednom slučaju, za granu R_2 9-11, neslaganje je veliko i iznosi 23 cm^{-1} . Razlog ovom neslaganju moguće je da leži u u predisocijativnom ponašanju stanja $C^2\Pi$, koje je predvideo Zenouda [51].

Takođe smo računali Franck - Condon-ove faktore za prelaze između vibracionih nivoa stanja $X^2\Sigma^+$ i $C^2\Pi$, prezentovanih u tablici 6.3.1. Pošto se električni moment za ove dve elektronske vrste mnogo ne varira sa promenom internuklearnog rastojanja, Franck-Condon-ovi faktori bi trebalo sa velikom pouzdanošću da prikažu intezitet distribucije u spektru. Najveće vrednosti Franck-Condonovih faktora generalno odgovaraju prelazima koji zadovoljavaju uslov $\Delta v = \pm 1$ (izuzetak je 0-0 vibracioni prelaz koji je najvećeg inteziteta, uključujući nivoe $v = 0$ za oba stanja). Ovo je posledica relativnovelike razlike u dužini ravnotežne veze i vibracionih frekvencija ova dva posmatrana elektronska stanja. U tablici 6.3.1. prezentovani su talasni brojevi za sve prelaze uključujući $v' = 0-10$ što bi trebalo da bude dovoljnog inteziteta da bi bilo posmatrano.

Rezultati 15 eksperimenata koji su izvedeni pod istim uslovima prezentovani su Tabelom 6.3.2. i ovde je korišćeno smutovanje od 5 tačaka. Na vrhu tabele je dat položaj grana Q_1 , R_1 i R_2 za prelaze $v' - v''$ koji, u skladu sa Tabelom 6.3.1., treba da se pojave u očekivanom intervalu.

7. ZAKLJUČAK

Rezultati spektralnih istraživanja predstavljeni u ovom radu prikazuju dva različita uzroka postojanja galvanoluminescencije: karboksilne jone koji su inkorporirani u oksidni film za vreme anodizacije i molekule AlH , AlO , Al_2 , AlH_2 takođe formiranih tokom anodizacionog procesa i već prepoznatih u slučaju neorganskih elektrolita.

Anodizacijom uzoraka u organskim elektrolitima, odgrejanih na temperaturama $T \geq 525$ °C, GL spektar se takođe menja, dobija identičan oblik kao i onaj u neorganskim elektrolitima i za red veličine je veći od onih odgrejanih na $T < 500$ °C. Ova promena ineziteta GL je posledica, kao i u neorganskim elektrolitima, prisustva većeg broja i veličine zrnaca γ -alumine i ovaj mehanizam je dominantan u doprinosu ineziteta GL spektra.

Analiza GL spektra dobijenog usled prisustva većeg broja zrnaca γ -alumine na površini uzorka, pokazuje da je on posledica elektronsko-vibracionih prelaza molekula: Al_2 , AlH , AlO , AlH_2 . Na osnovu do sada poznatih činjenica može se pretpostaviti da joni Al sa površine uzorka, oslobođeni usled jakog električnog polja pri anodizaciji, migriraju kroz nanopore γ -alumine gde sa jonima elektrolita i slobodnim vodonikom grade AlO , AlH i AlH_2 . Znajući da su Al_2 , AlO , AlH i AlH_2 veoma nestabilni radikali u okruženju kakvo je u oksidnom sloju pri procesu anodizacije, pretpostavljamo da nanopore predstavljaju mesta za njihovu egzistenciju i ekscitaciju sa elektronskom lavinom, nastale usled jakog električnog polja.

U elektrolitima u kojima se stvaraju porozni oksidni slojevi, zrnca γ -alumine su izložena elektronskoj lavini sve dok su ta zrnca u barijernom delu oksidnog sloja. Dalji rast oksidnog sloja i stvaranje pora koje se dešava na granici metal-oksid dovodi do toga da termički stvorena zrnca γ -alumine prelaze u zidove pora što za posledicu ima gašenje GL.

Zatim, prezentovan je galvanoluminescentni spektar dobijen u ultraljubičastoj oblasti za vreme anodizacije visokočistih aluminijumskih uzoraka odgrevanih na temperaturi iznad 525 °C. Naime, u dosadašnjim istraživanjima GL kao fenomena koji prati anodizaciju ventilnih metala, nisu primećeni efekti vezani za doprinos GL u UV oblasti za neodgrejane ili odgrevane uzorke ispod 500 °C, nego su dobijani signali reda šuma.

Ranije je rečeno da temperaturski predtretman odgrevanja na temperaturi $T \geq 525$ °C uzrokuje nagli porast broja i veličine kristalnih zrnaca γ -alumine, a to upravo dovodi do pojave GL i u UV oblasti optičkog spektra.

Snimljeni GL spektar u UV oblasti je kontinualan sa jasno izraženom trakom u intervalu talasnih brojeva (32 100 - 34 800) cm^{-1} sa maksimumom na 313 nm (31 949 cm^{-1}). Došlo se do zaključka da jasno izraženi maksimum na 313 nm pripada molekulu AlO i odgovara prelazu $C^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$. Prilikom analize dobijenih spektara uzeta je u obzir i mogućnosti postojanja bliske trake koje odgovaraju prelazu $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ sistema OH, čije prisutvo ne može biti isključeno pri ovakvim eksperimentalnim uslovima. Najistaknutija traka (0-0) ovog elektronskog prelaza leži u oko 32 640 cm^{-1} .

Naime, osnovni vibracioni nivoi u $X^2\Sigma^+$ i $C^2\Pi$ stanjima za AlO su na 979 cm^{-1} i 856.5 cm^{-1} a dužine ravnotežne veze su 1.618 Å i 1.685 Å. Koristeći ove rezultate i, opet, harmonijsku aproksimaciju, dobijamo Franck-Condon-ove faktore za nisko postavljene vibracione prelaze u $X^2\Sigma^+$ i $C^2\Pi$ stanjima. U ovom slučaju je promena dužine veze značajnija nego u prvom slučaju za prelaz $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ u molekulu OH. Posledica je da za $\Delta v = \pm 1$, a za veće vrednosti v čak $\Delta v = \pm 2$ prelazi imaju inetezitate koji se mogu porediti. Zbog ovoga je moguće očekivati kompleksniji spektar sa slabim lokalnim pikovima. Iz tog razloga smo pažnju usmerili na spektralni sistem AlO i prelaze $X^2\Sigma^+$ i $C^2\Pi$.

Da bi objasnili strukturu snimljenog pika, simulirali smo spektar koji se očekuje kao posledica elektronskog prelaza $C^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$ u molekulu AlO. Na osnovu brojeva iz tablica i termških vrednosti dobijenih pomoću jednačine (6.3.1.), izračunali smo termske vrednosti za elektronsko stanje $C^2\Pi$ koje odgovara uočenim maksimumima traka. Može da se primeti da se rezultati simuliranog spektra slažu u svim pojedinačnim slučajevima sa odgovarajućim eksperimentalnim podacima (do na nekoliko cm^{-1}). To je od veoma velike važnosti za unutrašnju konzistentnost i pouzdanu interpretaciju eksperimentalnih publikovanih rezultata. Samo u jednom slučaju, za granu R_2 9-11, neslaganje je veliko i iznosi 23 cm^{-1} . Razlog ovom neslaganju moguće je da leži u u predisocijativnom ponašanju stanja $C^2\Pi$.

U ovom radu je takođe po prvi put:

1. Konstruisan i upotrebljen optičko-detekcioni sistem sa CCD kamerom kao detektorom za snimanje dinamike GL procesa u ultraljubičastoj oblasti spektra.
2. Urađena je kalibracija istog tog sistema, tj. određena kvantna efikasnosti celog sistema i zavisnost kolone piksela po talasnim dužinama za date položaje difrakcione rešetke.

8. REFERENCE

1. Marfunin, A.S., Vvedenie v fiziku mineralov, Nedra, Moskva, 1974.
2. G. Herzberg, Spektroskopija molekula i slobodnih radikala. Beograd
3. I.A.U. Sump. No. 31, p. 91 (1967)
4. Bartolo, Di, B., Optical Interactions in Solids, J. Wiley, New York, 1968.
5. S.Y.La, R.H.Bartram and R.T.Cox, J.Phys.Chem.Solids, 34 (1973), 1079.
6. B.R.Jovanić, V.V.Urošević, Lj.D.Zeković and B.Radenković, Chem.Phys.Letters, 162 (1989), 164.
7. Di Bortolo, B., Optikal Interaction in Solids, J.Wiley, New York, 1968.
8. Seitz, F., Modern Theory of Solids, McGraw-Hill, New York, 1940.
9. Pankove, J.I., Optical Processes in Semiconductors, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New York, 1971.
10. Curie, D., Luminiscence cristalline, Dunod, Paris, 1960.
11. Gurvich, Vvedenie v fizicheskuyu khimiju kristalofosforov, Visshaya shkola, Moskva, 1971.
12. Seitz, F., Modern Theory of Solids, McGraw-Hill, New York, 1940.
13. Syikin, Ya, K. i Dyatkina, M.E., Khimicheskaya svyaz i stroenie molekul, GOSKHIMIZDAT, Moskva, 1948.
14. Jorgensen, C.K., Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes, Pergamon Press, New York, 1964.
15. M. M. Napijalo, Optički spektri jona prelaznih 3d-metala u kristalima kompleksnih jedinjenja, doktorska disertacija, Fizički fakultet, Univerzitet u Beogradu, 1979.
16. Orchin M. and Jaffe, H.H., Symmetry, Orbitals and Spectra, Wiley-Interscience, New York, 1971.
17. Griffith, J.S., The Theory of Transition-Metal Ions, Cambridge University Press, London, 1964.

18. Kettle, S.F.A., *Coordination Compounds*, Nelson, London, 1969.
19. M. Moračić, *Apsolutno merenje spektralne emisije moći slabih svetlosnih izvora metodom pojedinačnog brojanja fotona*, magistarski rad, Univerzitet u Beogradu, Beograd 1971.
20. Lj. D. Zeković, *Ispitivanje osobina anodnih oksidnih slojeva na aluminijumu luminescentnom metodom*, doktorska disertacija, Fizički fakultet, Univerzitet u Beogradu, 1982.
21. S. Ono, M. Saito, H. Asoh. *Self-ordering of anodic porous alumina formed in organic acid electrolytes*, *Electrochimica Acta* 51 (2005).
22. K. Shimizu and S. Tajima, *Electrochimica Acta* Vol. 25, p.259 (1979).
23. S. Ikonopisov, N. Elenkov, E. Klein and L. Andreeva, *Electrochimica Acta* Vol. 23, 1209 (1978).
24. R.S. Alwitt, *J. Electrochem. Soc.* Vol. 114, No8, 843 (1967).
25. J. Henengvel et P. Lelong, *C.R. Acad. Sci., Paris*, 232, 2218 (1951).
26. S. Stojadinović, *Galvanoluminescencija poroznih oksidnih slojeva dobijenih anodizacijom aluminijuma u neorganskim elektrolitima*, doktorska disertacija, Fizički fakultet, Univerzitet u Beogradu, 2004.
27. S. Tajima, K. Shimizu, n. Baba, S. Matsuzawa, *Electrochimica Acta* 22 (1977) 845.
28. K. Shimizu, *Electrochimica Acta* 23 (1978) 295.
29. Lj. D. Zeković, V. V. Urošević, B. R. Jovanić, B. Panić, A. Žikić, *Fizika* 20 (4) (1988).
30. I. Belča, *Uticaj uslova anodizacije na luminescentne spektre anodnog oksidnog sloja na aluminijumu*, doktorska disertacija, Fizički fakultet, Univerzitet u Beogradu, 2000.
31. K. Shimizu, S. Tajima, G.E. Thompson and Wood, *Electrochimica Acta* 25 (1980) 1486.
32. A.-W. K. Masarwi *The Response Of Aluminum and Aluminum Oxide To High Temperature and High Solar Fluks*, May 1984.
33. G. Paglia, C.E. Buckley, T.J. Udovic, A.L. Rohl, F. Jones, C.F. Maitland, J. Connolly, *Chem. Mater.* 16, 2004.

34. Y. Fukada, *Trans. Natal. Res. Inst. Metals Finish.* 17. 239 (1975).
35. G. Paglia, C.E. Buckley, A.L. Rohl, R.D. Hart, K. Winter, A.J. Studer, B.A. Hunter, and J.V. Hanna. *Chem.Mater.* 16, 2004.
36. A.-W. K. Masarwi *The Response Of Aluminum and Aluminum Oxide To High Temperature and High Solar Fluks*, May 1984.
37. E. Lichtenberger, *Metallo Berflaeche* 15, 38 (1961).
38. Thach Lan Tran, F. Naudin and P. Robbe-Bourget, *J. Phys.* 25, 11 (1964).
39. V.P. Pavelkina and Bogoyavlenskii, *Zh. Prikl. Khim.* 37, 819 (1964).
40. E. Menendez-Proupin and G. Gutierrey. *Physical Review B* 72, 035116 (2005).
41. K.P. Hijaber, G. Gercberg, *Konstanti dvoatomnih molekul*, Moskva, 1984.
42. G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure*, New York, 1966.
43. B. Nestmann, M. Perić, *Chemical Physics*, 89, 2, (1984).
44. S. Stojadinović, I. Belča, B. Kasalica, Lj. Zeković, M. Tadić, *Electrochemistry Communications*, 8 (2006) 1621-1624.
45. B. V. Kasalica, *Dinamika luminescentnih procesa tankih oskidnih slojeva dobijenih anodizacijom aluminijuma*, doktorska disertacija, Fizički fakultet Univerziteta u Beogradu, 2006.
46. B. Kasalica, I. Belča, S. Stojadinović, M. Sarvan, M. Perić, Lj. Zeković, *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 12315 – 12319.
47. G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure I, Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand, New York, 1955.
48. K. P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand, New York, 1979.
49. R. W. B. Pearse, A. G. Gaydon, *The Identification of Molecular Spectra*, Chapman and Hall, London, 1976.
50. A. Savitzky, M. J. E. Golaz, *Anal. Chem.* 36 (1964) 1627 – 1639.
51. C. Zenouda, P. Blottiau, G. Chamaud, P. Rosmus, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 458 (1999) 61-72.

52. (a) J. Almof, R.-D. Amos, S.T. Elbert, W. Meyer, E.-A. Reisch, P. M. Pitzer, A.J. Stone, P.R. Taylor, H.-J. Werner. P. J. Knowles, *J.Chem. Phys.* 82(1985) 5053;
(b) P.J. Knowles, H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* 115 (1985) 259;
(c) H.-J. Werner, P.J. Knowles, *J. Chem. Phys.* 89 (1988) 5803;
(d) P.J. Knowles, H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* 145 (1988) 514.
53. M. Singh, D. Saskena, *Can. J. Phys.* 61 (1983) 1347-1358.
54. W. Goodlett, K.K. Innes, *Nature* 183 (1959) 234-244.
55. J. P. Towle, A. M. James, O. L. Bourne, B. Simard, *J. Mol. Spectrosc.* 163 (1994) 300-308.
56. O. Launila, J. Jonsson, *J. Mol. Spectrosc.* 168 (1994) 1-38.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписана МИРЈАНА САРВАН, број уписа 543

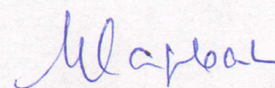
Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом „УТИЦАЈ ТЕРМИЧКОГ ТРЕТМАНА АЛУМИНИЈУМА НА ЛУМИНЕСЦЕНТНЕ ОСОБИНЕ АНОДНИХ ОКСИДНИХ СЛОЈЕВА“

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршила ауторска права и користила интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанта

У Београду, 24. маја 2012.



Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора: МИРЈАНА САРВАН

Број уписа: 543

Студијски програм: Докторске студије физике

Наслов рада: „УТИЦАЈ ТЕРМИЧКОГ ТРЕТМАНА АЛУМИНИЈУМА НА ЛУМИНЕСЦЕНТНЕ
ОСОБИНЕ АНОДНИХ ОКСИДНИХ СЛОЈЕВА“

Ментор: др Бећко Касалица, доцент Физичког факултета Универзитета у Београду

Потписана МИРЈАНА САРВАН

изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предала за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанта

У Београду, 24. маја 2012.

Мирјана Сарван

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

**„УТИЦАЈ ТЕРМИЧКОГ ТРЕТМАНА АЛУМИНИЈУМА НА ЛУМИНЕСЦЕНТНЕ
ОСОБИНЕ АНОДНИХ ОКСИДНИХ СЛОЈЕВА“**

која је моје ауторско дело.

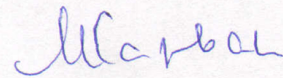
Дисертацију са свим прилозима предала сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

Потпис докторанта

У Београду, 24. маја 2012.



MIRJANA SARVAN

Biografija

Mr Mirjana Sarvan rođena je 1963. godine. Fizički fakultet u Beogradu upisala je školske 1982./83. godine, gde se na trećoj godini studija opredeljuje za istraživački (eksperimentalni) smer. Diplomirala je 13. marta 1989. godine na smeru Teorijska i eksperimentalna fizika. Od školske 1989./90. bila je honorarani saradnik na predmetima Fizička mehanika i Termofizika. Postdiplomske studije upisala je školske 1991./92. godine na smeru Fizika kondenzovanog stanja materije, koje završava ocenom 9.22.

Radni odnos na Fizičkom fakultetu zasnovala je 1990. godine. Kao asistent-pripravnik držala je eksperimentalne vežbe na sedam različitih kurseva za studente I, II i IV godine.

Magistarski tezu pod naslovom *Proučavanje uticaja 3d- i 4f- jona na fizičke osobine monokristala SrTiO₃* odbranila je 2000. godine pod rukovodstvom prof. Dr Jablana Dojčilovića. Do magistrature se bavila istraživanjima koja su obuhvatala ispitivanja svojstava osobina materijala. Posle magistrature počela je, pod rukovodstvom dr Branislava Jovanića iz Instituta za fiziku, da se bavi istraživanjima vezanim za ispitivanje uticaja različitih stresogenih faktora na biološke objekte.

Godine 2006. prelazi na istraživanja vezana za anodne oksidne slojeve aluminijuma u jednosmernom i naizmeničnom strujnom režimu. Svoje dosadašnje rezultate objavila je u tri rada u vodećim međunarodnim časopisima, dva u međunarodnim časopisima, zbornicima radova i zbornicima apstrakata sa međunarodnih konferencija.

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

"Утицај термичког третирања алуминијума на микроструктуру особине анодних оксидних слојева"

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство

2. Ауторство - некомерцијално

3. Ауторство – некомерцијално – без прераде

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима

5. Ауторство – без прераде

6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, 14.02.2014.

Младен