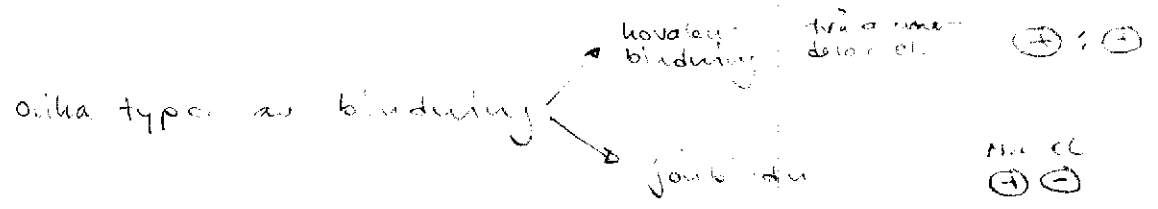


Föreläsning 9

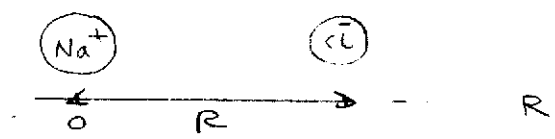
Molekyler : två eller flera atomer bundna till varandra



Jönbindning (bra som illustration) ex. $NaCl$

atomnr.		konfig.		eV
11	Na	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	jönenergi	5,1 eV (avtar)
17	Cl	$3s^2 3p^5$	elektrifitet	3,8 eV (avtar)

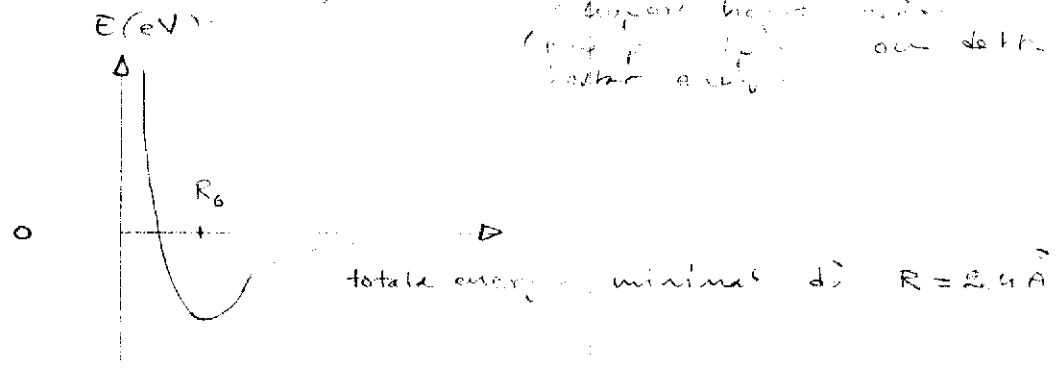
$$5,1 - 3,8 = 1,3 \text{ eV (slut)}$$



Minimera avstånd mellan $\oplus$ och $\ominus$ ger minsta potentiell energi!

Hur nära kommer joner närmast?
Svar: lagom nära!

Antar nära - ett enda system - $E(R)$ - mätte
 (förf. p. 10) och detta
 ligger rätt



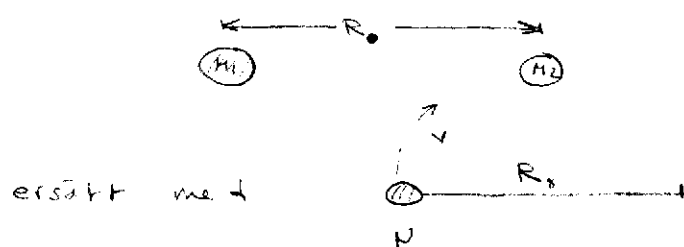
$$F = - \text{grad } E$$

E-R-kurvan har samma form som
 van. kuglar + k. dragning

9: (2)

Excitationsmechanismen - 1. molekulare : elektronisch (1 eV)
vibrationen (10^{-2} eV)
rotationen (10^{-4} eV)

Rotationen :



$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

$$\text{rotationsenergi} = \frac{1}{2} \mu v^2 = E_J$$

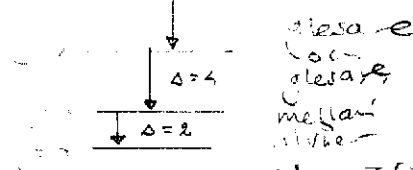
$$\text{Bahngewichtmoment} : L = \mu v R_0 \Rightarrow v = \frac{L}{\mu R_0}$$

$$\Rightarrow E_J = \frac{1}{2} \mu \frac{L^2}{\mu^2 R_0^2} = \frac{L^2}{2 \mu R_0^2} = \frac{L^2}{2I} \quad I = \mu R^2$$

↙ trägheitsmoment

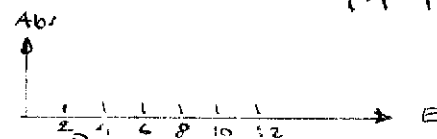
3. man L ist quantisiert

$$L = \sqrt{J(J+1)} \hbar$$



$$E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) \quad J = \text{rotationsquantenzahl } 0, 1, 2, 3, \dots$$

mögliche $J(J+1) = 0, 2, 6, 12, 20, 30, 42$
skizze mit an gegeben 2, 4, 6, 8, 10, 12



Wasserstoffbeispiel : CO $R_0 = 1,13 \text{ \AA}$

$$1,99 \cdot 10^{-26} \text{ kg} \quad 2,65 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

$$I = 1,45 \cdot 10^{-46} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$$

$$J=0 \Rightarrow E_J = 0$$

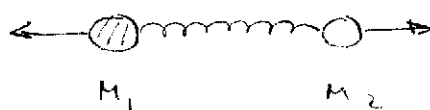
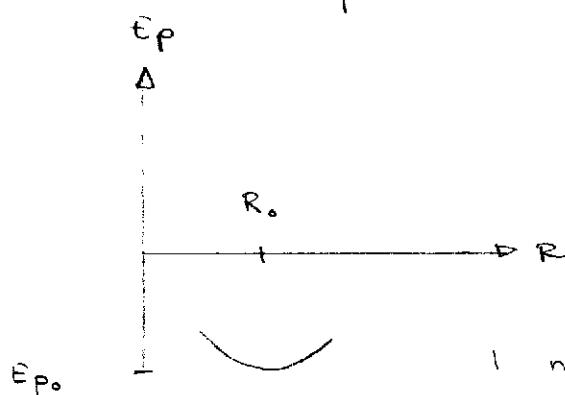
$$J=1 \Rightarrow E_{J=1} = 7,66 \cdot 10^{-23} \text{ J} = 4,8 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$$

rotationsenergie $kT = 0,026 \text{ eV}$ bei $T = 300 \text{ K} = 260 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$

rotation mit quantenaxel $\rightarrow E_J \approx 1 \text{ eV}$ I klein

Vibrationer

ex. tvåatomig molekyl

fler atomer = fler
vibrationsmöjligheterI närheten av R_0 gäller

$$E_p = E_{p_0} + \frac{1}{2} k (R - R_0)^2$$

$$F = - \frac{dE_p}{dR} = -k(R - R_0)$$

$\uparrow$
 fjäderkonstant
 bestäms av elektronfj.

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Sätt in E_p i Schrodinger-ekv. om H_0

$$\begin{array}{c}
 \Delta E \\
 \hline
 \uparrow \downarrow \\
 \Delta E \\
 \hline
 \end{array}
 \begin{array}{l}
 v=2 \\
 v=1 \\
 v=0
 \end{array}$$

 $\Delta E \sim k(R - R_0)$
 $\Delta E \sim \omega_0$

$$\Rightarrow E_v = \text{vibr. energi} = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_0$$

$$v = 0, 1, 2, \dots$$

$$\text{nollpunktsenergi} = \frac{1}{2} \hbar \omega_0 \neq 0 \quad \text{ty} \quad E=0 \Rightarrow \Delta x=0$$

$$\Rightarrow \Delta p \rightarrow \infty$$

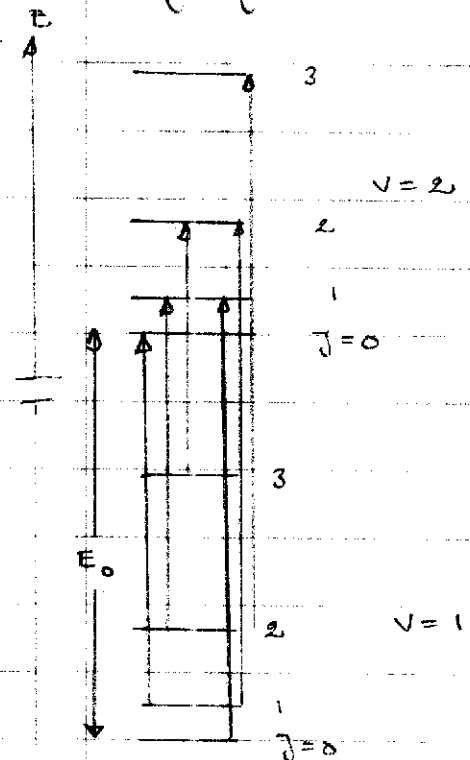
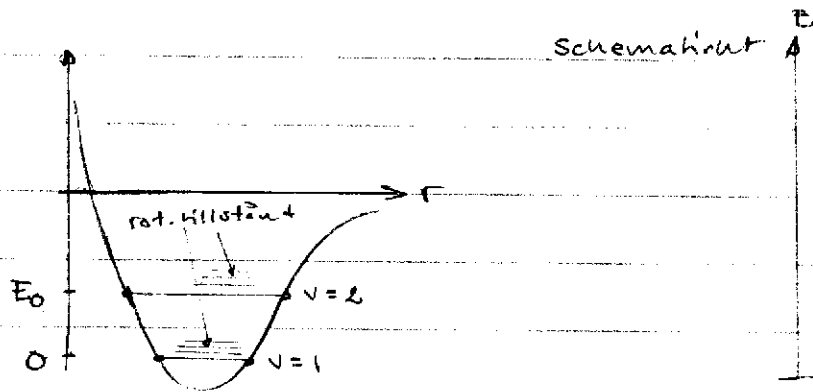
Num. ex.

$$\text{CO: } k = 187 \text{ N/m}$$

$$\begin{aligned}
 E_v &= \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_0 = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \\
 &= \left(v + \frac{1}{2}\right) 1,25 \cdot 10^{-20} \text{ J} = \left(v + \frac{1}{2}\right) \cdot 8,44 \cdot 10^{-2} \text{ eV}
 \end{aligned}$$

$> k 300$ nästan inga vibr. exciterade
 v s romfärd

För givet elektronkilotstånd studerar vi nu övergångar mellan



Urvalregler vid optiska övergångar
dvs sådana som involverar
emission el. absorption av fotoner.

$$\Delta v = \pm 1, 0$$

$$\Delta j = \pm 1$$

Antag att vi studerar absorption dvs övergångar från lägre
till högre energier och fokuserar på fallet $\Delta v = +1$.

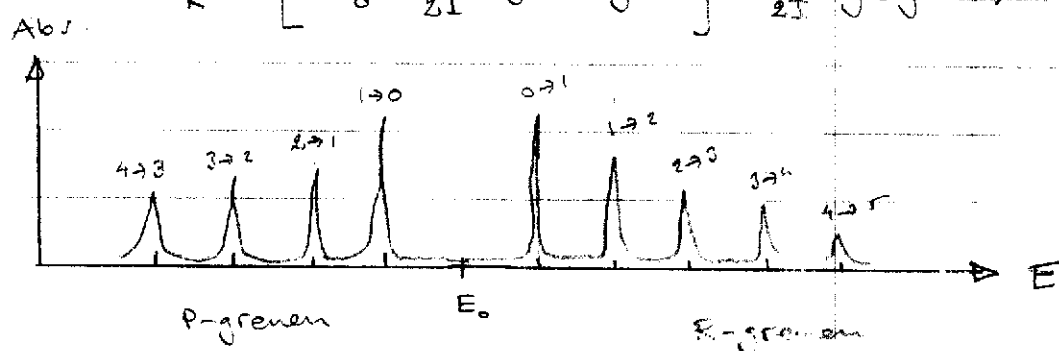
Två fall:

1) $\Delta j = -1$: $v=1, j=1 \rightarrow v=2, j=0$, $v=1, j=2 \rightarrow v=2, j=1$ osv.
allm. med sluthillstånd $j-1$ och beg. tillstånd j

$$P\text{-grenen: } \Delta E_P = \left[E_0 + \frac{h^2}{2I} (j-1)j \right] - \frac{h^2}{2I} j(j+1) = E_0 - \frac{h^2}{I} j$$

2) $\Delta j = +1$: $v=1, j=0 \rightarrow v=2, j=1$, $v=1, j=1 \rightarrow v=2, j=2$
allmänt : sluthillstånd $j+1$, begynnelsehillsstånd j

$$R\text{-grenen: } \Delta E_R = \left[E_0 + \frac{h^2}{2I} (j+2)(j+1) \right] - \frac{h^2}{2I} j(j+1) = E_0 + \frac{h^2}{I} j$$

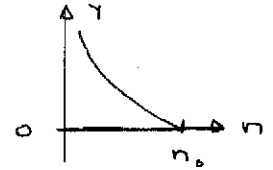


Föreläsning 9. (forts)

Fördelningsfunktioner. $f(E)$

Tidigare har vi visat att partikeltätheten i atmosfären följer sambandet

$$n(y) = n_0 e^{-mgy/kT}$$



Då höjden y ökar så minskar sannolikheten för att luftmolekylerna ska finnas där. Ju högre energi desto mindre sannolikhet

I ett mer allmänt fall kan vi tänka oss att det på en viss energinivå E_i finns g_i olika kiltstånd som har samma energi (nivån sägs vara g_i -faldigt degenererad). Antalet besatta kiltstånd n_i kan nu beräknas med hjälp av Maxwell-Boltzmanns fördelningsfunktion

$$f(E_i) = \frac{n_i}{g_i} = \text{konst} \cdot e^{-E_i/kT}$$

Om två nivåer E_1 och E_2 har samma degenerationsgrad g får vi förhållandet mellan n_1 och n_2 enligt:

$$n_1 = \text{konst} \cdot g \cdot e^{-E_1/kT}, \quad n_2 = \text{konst} \cdot g \cdot e^{-E_2/kT}$$

$$\Rightarrow \frac{n_1}{n_2} = \frac{g}{g} e^{-(E_1 - E_2)/kT}$$

Om vi ska räkna ut förhållandet mellan det antal väteatomer som, vid temperaturen T , befinner sig i grundkiltståndet ($g_1 = 2$) och antalet som befinner sig i 1:a exciterade kiltståndet ($n=2 \Rightarrow 2n^2 = 8$) gör vi så här:

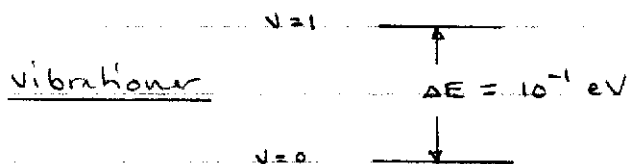
$$n=1 : g_1 = 2, E_1 = -13,6 \text{ eV}$$

$$n=2 : g_2 = 8, E_2 = -3,4 \text{ eV}$$

$$T = 300 \text{ K} \Rightarrow kT = 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300 \text{ J} = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}{1,6 \cdot 10^{-19}} \text{ eV} = 0,0259 \text{ eV} \approx \frac{1}{40} \text{ eV}$$

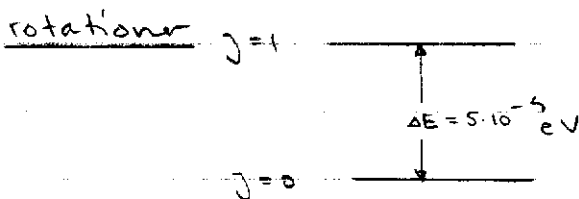
$$\Rightarrow \frac{n_2}{n_1} = \frac{2}{8} e^{-(-13,6 + 3,4)/0,0259} =$$

Åter till molekyler: rumstemp (300K)



$$e^{-0,1/0,026} = 0,021$$

endast 2% av molekylerna
är exciterade.



$$e^{-0,0005/0,026} = 0,981$$

∴ om det 100 molekyler med
 $j=0$ så har ≈ 98 molekyler
 $j=1$ osv.

∴ molekylerna sprids över många
rotationsstånd.

Maxwell-Boltzmanns fördelningsfunktion är ett specialfall av Bose-Einsteins fördelningsfunktion (f_{BE})

$$f_{BE}(E) = \frac{1}{\text{konst} \cdot e^{E/kT} - 1}$$

f_{BE} är tillämplig på partiklar som inte lyder under Pauliprincipen. Experimentellt har man funnit att partiklar med heltaliga spin (0 el. 1) såsom fotoner, heliumkärnor lyder f_{BE} .

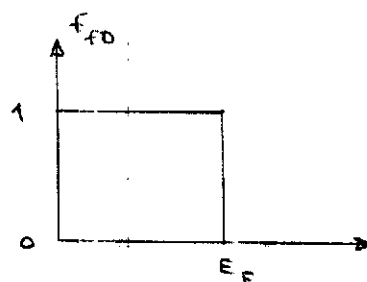
För partiklar som lyder Pauliprincipen (halvtaliga spin) såsom elektroner, protoner, ^3He gäller Fermi-Dirac's fördelningsfunktion. Elektrongasen är det fall vi kommer att fördjupa oss i.

$$f_{FD} = \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT} + 1}$$

E_F = Fermienergin och bestäms av villkoret $\sum n_i = N$

Vid $T=0$ är utseendet hos f_{FD} speciellt enkelt.

Alla tillstånd upp till E_F är fullbesatta och alla tillstånd med $E > E_F$ är helt tomma.



$$T_1 > T_2 > 0$$

Om $E > E_F$: $f_{FD} = f_{MB}$

