

Föreläsning 18:1

molekyl : två eller flera atomer bundna till varandra

olika typer av bindning

- kovalent bindning (två atomer delar el.)
- jonbindning

H₂



Na Cl



Jonbindning (bra som illustration) ex. Na Cl

atomnr.

konfig.

(eV)

11

Na

$1s^2 2s^2 2p^6 3s$

jon. energi

5.1 (kWh)

17

Cl

$3s^2 3p^5$

el. affinitet

3.8 eV (bakter)

$$5.1 - 3.8 = 1.3 \text{ eV (skuld)}$$

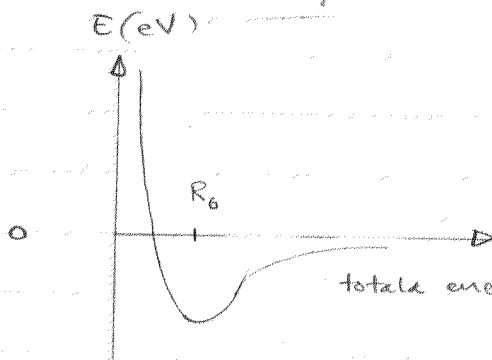


minskande avstånd mellan $\oplus$ och $\ominus$ ger minskande potentiell energi.

Hur nära kommer jonerna varandra?

svar: lagom nära!

Allt för nära - ett enda system - elektronerna måste ockupera högre nivåer (Pausprincipen) och detta kostar energi.



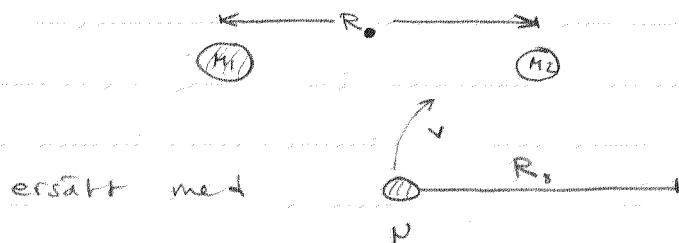
totala energin minimal då $R = 2.4 \text{ Å}$

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

E-R-kurvan har samma form även vid kovalent bindning.

Excitationsmekanismer i molekyler: elektroniska (1 eV)
vibrationer (10^{-2} eV)
rotationer (10^{-4} eV)

Rotationer:



$$\mu = \frac{M_1 \cdot M_2}{M_1 + M_2}$$

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

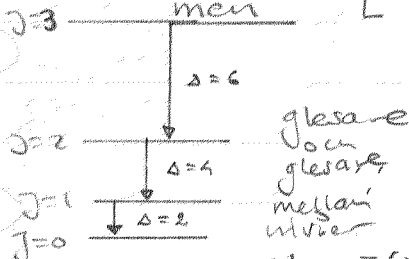
banimpulsmoment: $L = \mu v R_0 \Rightarrow v = \frac{L}{\mu R_0}$

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

tröghetsmoment

$$I = \mu R^2$$

men L är kvantiserat

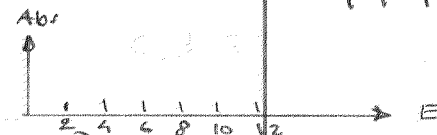


$$E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1)$$

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

J = rotationskvanttal 0, 1, 2, 3, ...

möjliga $J(J+1)$: 0, 2, 6, 12, 20, 30, 42
skilln. mellan grupper: 2, 4, 6, 8, 10, 12



numeriskt exempel:

CO: $R_0 = 1.13 \text{ \AA}$
 $1.99 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$ $2.66 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$

$$I = 1.45 \cdot 10^{-46} \text{ kg m}^2$$

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

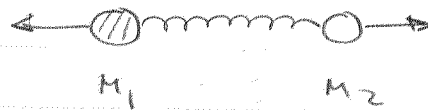
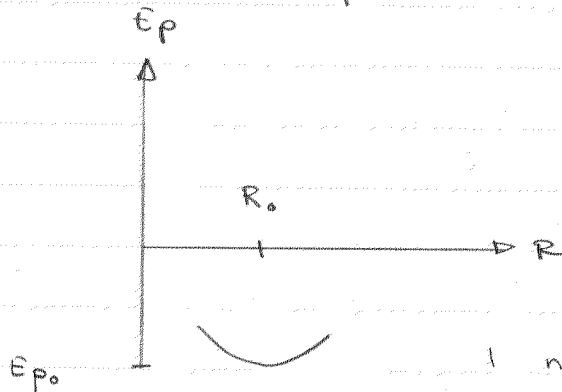
$$J=1 \Rightarrow E_{J=1} = 7.66 \cdot 10^{-23} \text{ J} = 4.8 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$$

redan nu: $kT = 0.026 \text{ eV}$ vid $T = 300 \text{ K} = 260 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$

rotation runt egen axel $\Rightarrow E_J \approx 1 \text{ eV}$ I litar

Vibrationer

ex. tvåatomig molekyl

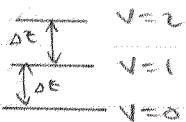
fler atomer: fler
moder möjligai närheten av R_0 gäller

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

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

↑
fjäderkonstant
bestäms av el. konfig.

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

sätt in E_p i Schrödingereq. och lös

$\Delta E = \text{konst}$ för
låga v .

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

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

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

$$\Rightarrow \Delta p \neq 0 \Rightarrow \leftarrow$$

Num. ex.

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

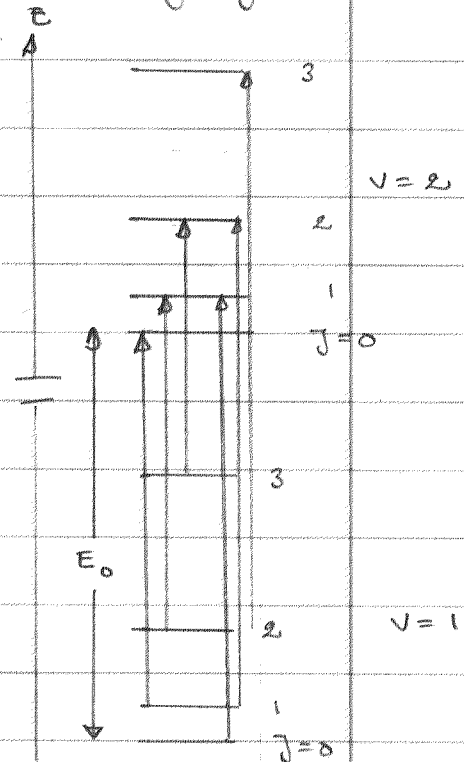
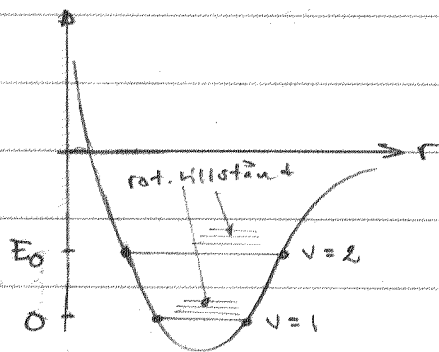
$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h \omega_0 = \left(v + \frac{1}{2}\right) h \sqrt{\frac{k}{\mu}} =$$

$$= \left(v + \frac{1}{2}\right) 1,25 \cdot 10^{-20} \text{ J} = \left(v + \frac{1}{2}\right) \cdot 8,44 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$$

> k. 300

nästan inga vibr. excitande
vid rumtemp

För givet elektronkilstånd studerar vi nu övergångar mellan
schematiskt



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 $\Delta v = +1$.

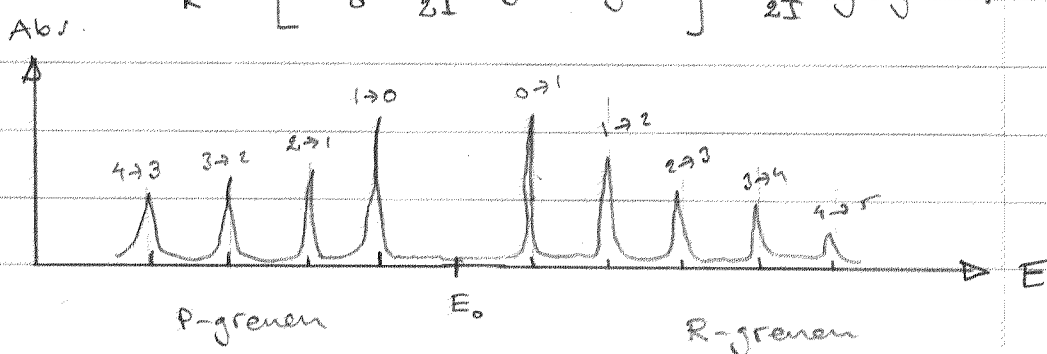
Två fall:

- 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 sluttillstånd $j-1$ och beg. tillst. j

$$P\text{-grenen: } \Delta E_P = \left[E_0 + \frac{h^2}{8I} (j-1)j \right] - \frac{h^2}{8I} j(j+1) = E_0 - \frac{h^2}{I} j$$

- 2) $\Delta j = +1$: $v=1, j=0 \rightarrow v=2, j=1$, $v=1, j=1 \rightarrow v=2, j=2$
allmänt : sluttillstånd $j+1$, begynnelse tillstånd j

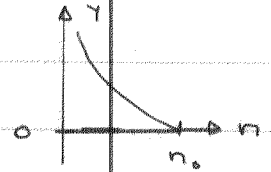
$$R\text{-grenen: } \Delta E_R = \left[E_0 + \frac{h^2}{8I} (j+2)(j+1) \right] - \frac{h^2}{8I} j(j+1) = E_0 + \frac{h^2}{I} j$$



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 lägre sannolikhet.

I ett mer allmänt fall kan vi tänka oss att det på en viss energinivå E_i finns g_i olika tillstånd som har samma energi (nivån sägs vara g_i -faldigt degenererad). Antalet besatta tillstånd 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 grundtillståndet ($g_1 = 2$) och antalet som befinner sig i 1:a exciterade tillståndet ($n=2 \Rightarrow 2n^2 = 8$) gör vi så här:

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

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

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

$$= 0,0259 \text{ eV} \approx \frac{1}{40} \text{ eV}$$

$$\Rightarrow \frac{n_2}{n_1} = \frac{2}{8} e^{-(-13,6 + 3,4)/0,0259} = 10^{-171}$$

Äter till molekyler: rumstemp. (300 K)

vibrationer

$$\begin{array}{c} v=1 \\ \uparrow \\ \Delta E = 10^{-1} \text{ eV} \\ \downarrow \\ v=0 \end{array} \quad e^{-0,1/0,026} = 0,021$$

endast 2% av molekylerna
är exciterade.

rotationer

$$\begin{array}{c} j=1 \\ \uparrow \\ \Delta E = 5 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \\ \downarrow \\ j=0 \end{array} \quad e^{-0,0005/0,026} = 0,981$$

$\therefore$ om det 100 molekyler med
 $j=0$ s. har ≈ 98 molekyler
 $j=1$. osv.

$\therefore$ molekylerna sprids över många
rotationsstånd.

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

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

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

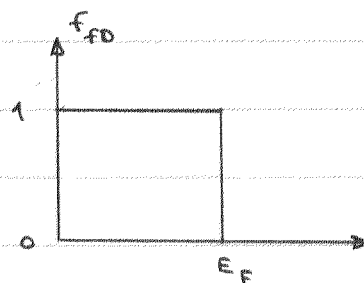
För partiklar som lyder Pauliprincipen (halvtaliga spinns) såsom elektroner, protoner, ^3He gäller Fermi-Dirac's fördelningsfunktion. Elektrongasen är det fall vi kommer att fördjupa oss i.

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

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

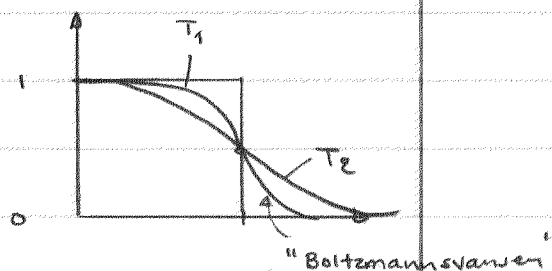
Vid $T=0$ är utvecklingen hos f_{FD} speciellt enkelt.

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



$$T_2 > T_1 > 0$$

$$\text{Om } E \gg E_F : f_{FD} = f_{MB}$$



Tillståndstättethet för fria partiklar

Med fria partiklar menar vi sådana som rör sig under inverkan av en potential som är konstant i såväl rum som tid. Exempel på sådana är gasmolekyler och elektroner i låda.

Tillståndstättetheten $D(E)$ anger hur många tillstånd det finns per energienhet dvs

$$D(E) \cdot dE$$

anger hur många tillstånd det finns i energointervall $[E, E+dE]$.

För att bestämma hur många av dessa tillstånd som är besatta måste vi multiplicera med fördelningsfunktionen dvs

$$D(E) \cdot f(E) \cdot dE = N(E) \cdot dE$$

anger hur många tillstånd som är besatta i $[E, E+dE]$

$$\int_0^E N(E) dE = \text{antalet besatta tillstånd i } [0, E]$$

om $N(E)$ är en kontinuerlig funktion. Annars summera!
klassiskt

Härledning av $D(E)$ i 1, 2 & 3 dimensioner:

För fria partiklar vet vi att $E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ dvs $E = E_{kin} [= \frac{1}{2}mv^2]$

1 dim:

Vi vet också att antalet tillstånd per längdenhet i k -rummet är konstant. (Se avsnittet om partikel i låda.) i en-dimens. låda

$$k = n \frac{\pi}{a}$$



Avståndet mellan två tillstånd i k -rummet är π/a vilket innebär att tillståndstätteten (antal tillstånd per k -enhet) ges av

$$D(k) = \frac{a}{\pi}$$

om a ökar så ökar partitätteten
 $\Rightarrow D(k)$ ökar.

Längden av den låda där partiklarna är instängda (ovan kallat a) brukar man även kalla L och för att förbereda en utvidgning till mer än en dimension L_x

$$\therefore D(k) = \frac{L_x}{\pi}$$

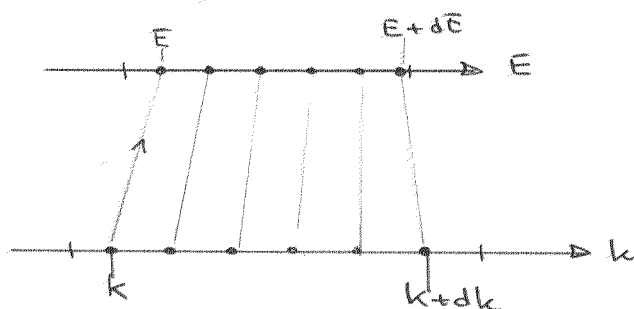
Betrakta en potentiellåda med makroskopiska dimensioner, om vi sätter in ex $L_x = 1 \text{ mm}$ i uttrycket

$$E_n = n^2 \frac{h^2}{8mL_x^2}$$

$$m = \text{elektronmassan} = 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$$

finner vi att skillnaderna i energi blir oerhört små och kan inte upplösas. Detta innebär att vi för makroskopiska utsträckta lådor kan betrakta $D(E)$ som en kontinuerlig funktion.

För att åskådliggöra sambandet mellan antal tillstånd i k - och E -rummen ritas figurerna nedan med oändlig upplösning.



$$E = \frac{h^2}{2m} k^2$$

$$E + dE = \frac{h^2}{2m} (k + dk)^2$$

$$(1) \text{ Antal "prickar" i } [k, k+dk] = \text{antal prickar i } [E, E+dE]$$

Antalet prickar inom ett visst intervall fås genom att dividera intervallets längd med avståndet mellan två prickar eller genom multiplikation av intervallets längd med tillståndstetheten. Den senare anger ju hur många tillstånd som finns per längdenhet (i k - eller E -rummet)

"elv" (1) uttryckt, på detta sätt blir

$$\frac{L_x}{\pi}$$

$$D(k) \cdot dk = D(E) \cdot dE$$

$D(k)$ känner vi och $D(E)$ vill vi bestämma.

$$D(E) = D(k) \frac{dk}{dE}$$

$$\frac{dk}{dE} : E = \frac{h^2}{2m} k^2 \Rightarrow dE = \frac{h^2}{2m} \cdot 2k \cdot dk \Rightarrow \frac{dk}{dE} = \frac{m}{h^2 \cdot k}$$

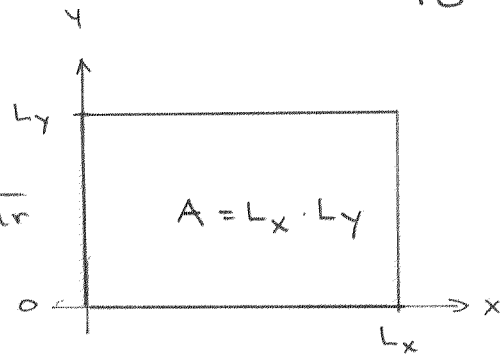
$$\text{men } k = \frac{\sqrt{2mE}}{h}$$

$$\Rightarrow D(E) = \frac{L_x}{\pi} \frac{m}{h^2 \sqrt{2mE}} = (2m)^{1/2} \frac{L_x}{h} E^{-1/2}$$



2 dim

Vi har nu stängt in partiklarna i en rektangulär låda.



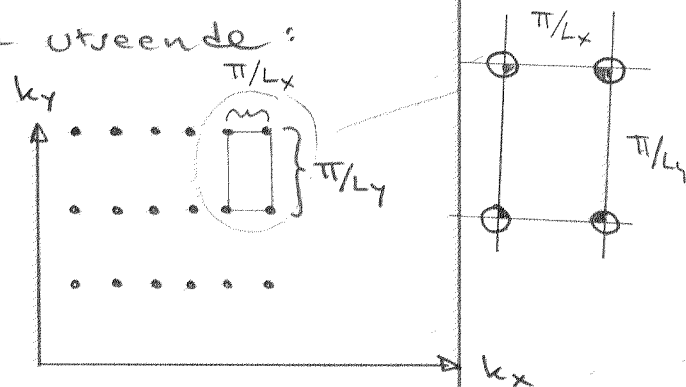
För de stående vågor som är tillåtna kan man visa

att $k_x = \frac{\pi}{L_x}, \frac{2\pi}{L_x}, \frac{3\pi}{L_x}, \dots$ och $k_y = \frac{\pi}{L_y}, \frac{2\pi}{L_y}, \frac{3\pi}{L_y}, \dots$

vilket i en figur får följande utseende:

Varje prick (tillstånd) upptar en yta i k-rummet med storleken

$$\frac{\pi}{L_x} \cdot \frac{\pi}{L_y} = \frac{\pi^2}{A}$$

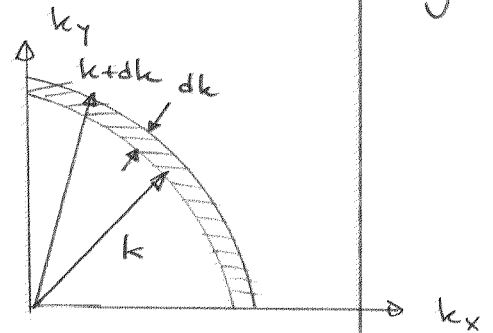


Tillståndstätheten i 2 dimensioner blir $D(k) = \frac{A}{\pi^2}$

Nu betraktar vi tillståndstätheten med mer verklig upplösning

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \Rightarrow \text{alla tillstånd som ligger på samma avstånd till origo har samma energi}$$

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \quad E + dE = \frac{\hbar^2}{2m} (k + dk)^2$$



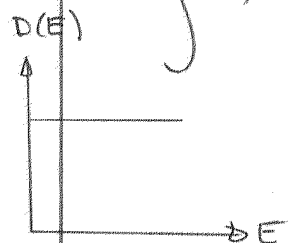
alla tillstånd i det streckade området ger tillstånd med energier i $[E, E + dE]$. Vad blir $D(E)$? ett kvart varv

Detta område upptar arean $(2\pi k \cdot dk) \frac{1}{4} =$

$$D(k) \cdot \frac{\pi}{2} k \cdot dk = D(E) \cdot dE \Rightarrow D(E) = D(k) \frac{\pi}{2} k \cdot \frac{dk}{dE}$$

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \Rightarrow dE = \frac{\hbar^2}{m} k \cdot dk \Rightarrow \frac{dk}{dE} = \frac{m}{\hbar^2} \frac{1}{k}$$

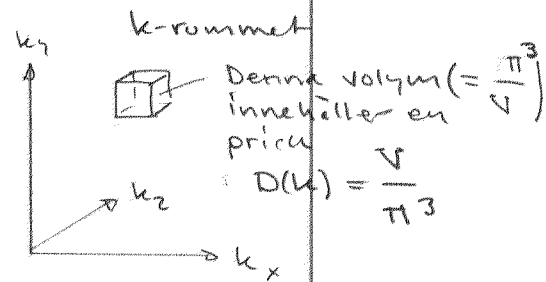
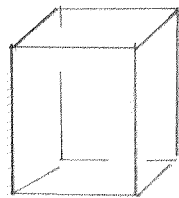
$$\Rightarrow D(E) = \frac{A}{\pi^2} \frac{\pi}{2} \frac{m}{\frac{\hbar^2}{(2\pi)^2}} = \frac{2\pi A}{\hbar^2} \cdot m = \text{konstant}$$



Lödan: $V = L_x \cdot L_y \cdot L_z$

FÖ 10/4

3 dim.

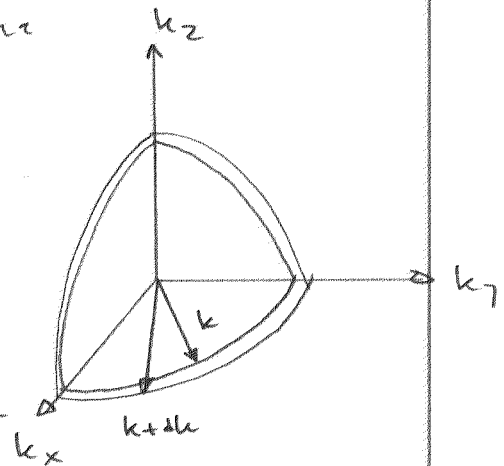


Samma resonemang som i 2 dimensioner. Alla tillstånd i $(k, k+dk)$ har energier i $[E, E+dE]$

Alle tillstånd som ligger på samma avstånd från origo i k-rymden har samma energi.

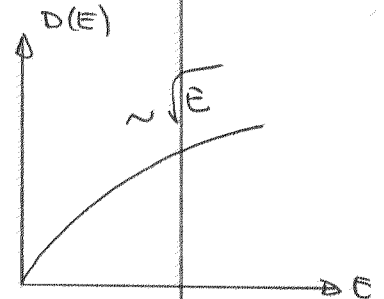
$$D(k) \cdot \frac{1}{8} 4\pi k^2 \cdot dk = D(E) \cdot dE$$

$\frac{1}{8}$ av ett sfäriskt skal med radie k och skalfjocklek dk .



pss som tidigare: $E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \Rightarrow dE = \frac{\hbar^2}{m} k \cdot dk$

$$\Rightarrow D(E) = V \cdot 2\pi \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2}$$

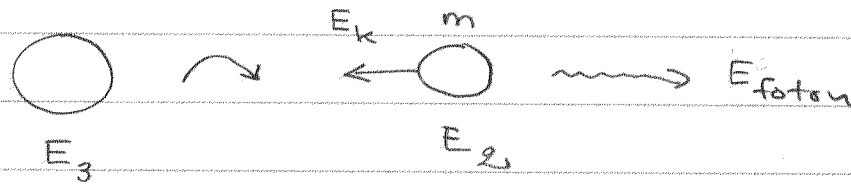


1, 2 & 3 dim:

Om varje tillstånd (i k-rymden) har plats för X partiklar multipliceras $D(E)$ med X .

För elektroner (med två möjliga spinn-orienteringar) är $X=2$.

Int. uppg. 3



Utan hänsyn till rhytenergi enligt Bohrmodellen

$$E_3 - E_2 = \Delta E = 13,6 \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{9} \right) = \frac{hc}{\lambda_0} \Rightarrow \lambda_0 = 656 \text{ nm.}$$

Med hänsyn till rhytenergi:

$$E_3 = E_2 + E_k + \frac{hc}{\lambda} \Rightarrow E_3 - E_2 = E_k + \frac{hc}{\lambda}$$

$$\therefore \frac{hc}{\lambda_0} = E_k + \frac{hc}{\lambda} \Rightarrow E_k = \frac{hc}{\lambda_0} - \frac{hc}{\lambda}$$

Bevarande av rörelsemängd: $\bar{p}_{\text{atom}} = -\bar{p}_{\text{foton}}$

$$|\bar{p}_{\text{foton}}| = \frac{h}{\lambda}$$

$$E_k = \frac{p_{\text{atom}}^2}{2m} = \frac{h^2}{2m\lambda^2}$$

$$\therefore \frac{hc}{\lambda_0} - \frac{hc}{\lambda} = \frac{h^2}{2m\lambda^2}$$

bildar $\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} = \frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_0} !$

$$\frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_0 \lambda} = \frac{h}{2mc\lambda^2} \Rightarrow \frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} = \frac{h}{2mc\lambda} \approx \frac{h}{2mc\lambda_0} =$$

$$= \frac{6,63 \cdot 10^{-34}}{2 \cdot 1,67 \cdot 10^{-27} \cdot 656 \cdot 10^{-9} \cdot 3 \cdot 10^8} = \underline{\underline{1 \cdot 10^{-9}}}$$

Ideal gas.

Maxwell-Boltzmanns Förd. fun tillämpg.

3 dim.

$$f(E) = C_1 \cdot e^{-E/kT}$$

$$D(E) = C_2 \cdot E^{1/2}$$

$$dN = f(E) \cdot D(E) \cdot dE = \text{antalet partiklar med } E \in [E, E+dE]$$

$$N = \int dN = \int_0^{\infty} D(E) \cdot f(E) \cdot dE = C_1 C_2 \int_0^{\infty} E^{1/2} e^{-E/kT} dE$$

$$\Rightarrow C_1 \cdot C_2 = \frac{2\pi N}{(\pi kT)^{3/2}}$$

$$\therefore dN = \frac{2\pi N}{(\pi kT)^{3/2}} E^{1/2} e^{-E/kT} dE \quad (1)$$

Medelhastigheten $\langle v \rangle$:

$$\langle v \rangle = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} v \cdot dN = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} v \frac{dN}{dv} \cdot dv$$

$$E = \frac{1}{2} m v^2 \Rightarrow dE = m v \cdot dv \quad \text{insätter i (1) ovan}$$

$$\Rightarrow \frac{dN}{dv} = \frac{2\pi N}{(\pi kT)^{3/2}} \left(\frac{m}{2}\right)^{1/2} \cdot v \cdot e^{-\frac{1}{2} m v^2 / kT} m v =$$

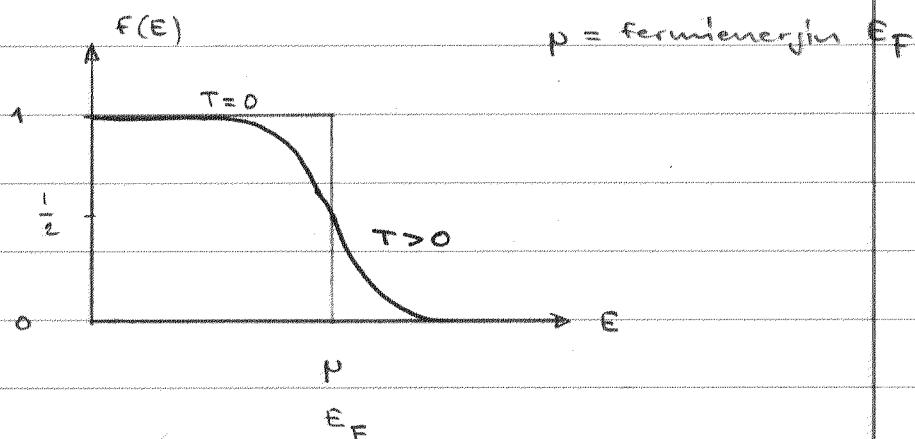
$$= 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 \cdot e^{-\frac{1}{2} m v^2 / kT}$$

$$\therefore \langle v \rangle = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \underbrace{\int_0^{\infty} v^3 \cdot e^{-\frac{1}{2} m v^2 / kT} dv}_{\frac{1}{2} (2kT/m)^{1/2}}$$

$$\Rightarrow \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

Elektroner har halvtaligt spinn

Fermi-Diracs förd. funktion $\bar{n}$ av särskilt stort intresse:



Antalet partiklar dN som har energier i intervallet $[E, E+dE]$ ges av

$$N(E) \cdot dE = D(E) \cdot F(E) \cdot dE$$

ex. Fria elektroner

$$V = 1 \text{ m}^3$$

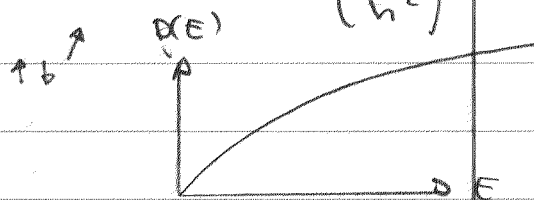
$$N = 1 \cdot 10^{28}$$

$$\text{el. täthet } 1 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$$

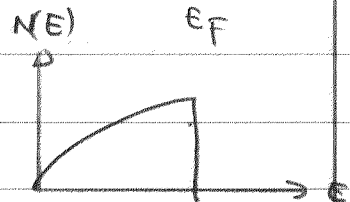
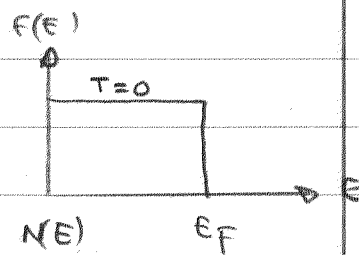
(10^{28} typiskt metallvärde)

Tre dimensioner

$$D(E) = 2 \cdot V \cdot 2\pi \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} E^{1/2}$$



Hur stor $\bar{n}$ E_F ?



$$N = \int_0^\infty dN = \int_0^\infty f(E) D(E) \cdot dE =$$

$$= [T=0] = \int_0^{E_F} D(E) \cdot dE$$

sätt in värden $\Rightarrow E_F = 1,65 \text{ eV}$

Om $T \neq 0$ påverkas varken V el. N .

Medelenergin för partiklar $\langle E \rangle$ 3 dim.

Maxwell-Boltzmann

$$\langle E \rangle_{MB} = \frac{U}{N} = \frac{\int_0^{\infty} E \cdot dN}{N} =$$

$$= \frac{1}{N} \int_0^{\infty} E \cdot \frac{2\pi N}{(\pi kT)^{3/2}} E^{1/2} e^{-E/kT} dE$$

$$\left[x = E/kT \Rightarrow \begin{cases} dE = kT \cdot dx \\ E = x \cdot kT \end{cases} \right]$$

$$= \frac{2\pi}{(\pi kT)^{3/2}} (kT)^{3/2} \cdot kT \int_0^{\infty} x^{3/2} e^{-x} dx$$

$$\cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot kT \cdot \frac{3}{4} \cdot \sqrt{\pi}$$

$$= \frac{3}{2} kT \quad \text{Hurra!}$$



ober. av partikel-täthet

Fermi-Dirac, $T=0$

$$\langle E \rangle_{FD} = \frac{\int_0^{\infty} E \cdot dN}{\int_0^{\infty} dN} =$$

$$= \frac{\int_0^{\infty} f(E) \cdot D(E) E dE}{\int_0^{\infty} f(E) \cdot D(E) \cdot dE} = [T=0] =$$

$$= \frac{\int_0^{E_F} 1 \cdot D(E) \cdot E \cdot dE}{\int_0^{E_F} 1 \cdot D(E) \cdot dE} =$$

$$= \frac{\text{konst} \int_0^{E_F} E^{1/2} \cdot E \cdot dE}{\text{konst} \int_0^{E_F} E^{1/2} \cdot dE} =$$

$$= \frac{\int_0^{E_F} E^{3/2} \cdot dE}{\int_0^{E_F} E^{1/2} dE} =$$

$$= \frac{\frac{2}{5} E_F^{5/2}}{\frac{2}{3} E_F^{3/2}} = \frac{3}{5} E_F$$

Fråga: hur stor måste temp. vara för att $\langle E \rangle_{MB} = \langle E \rangle_{FD}$ om $E_F = 3 \text{ eV}$?