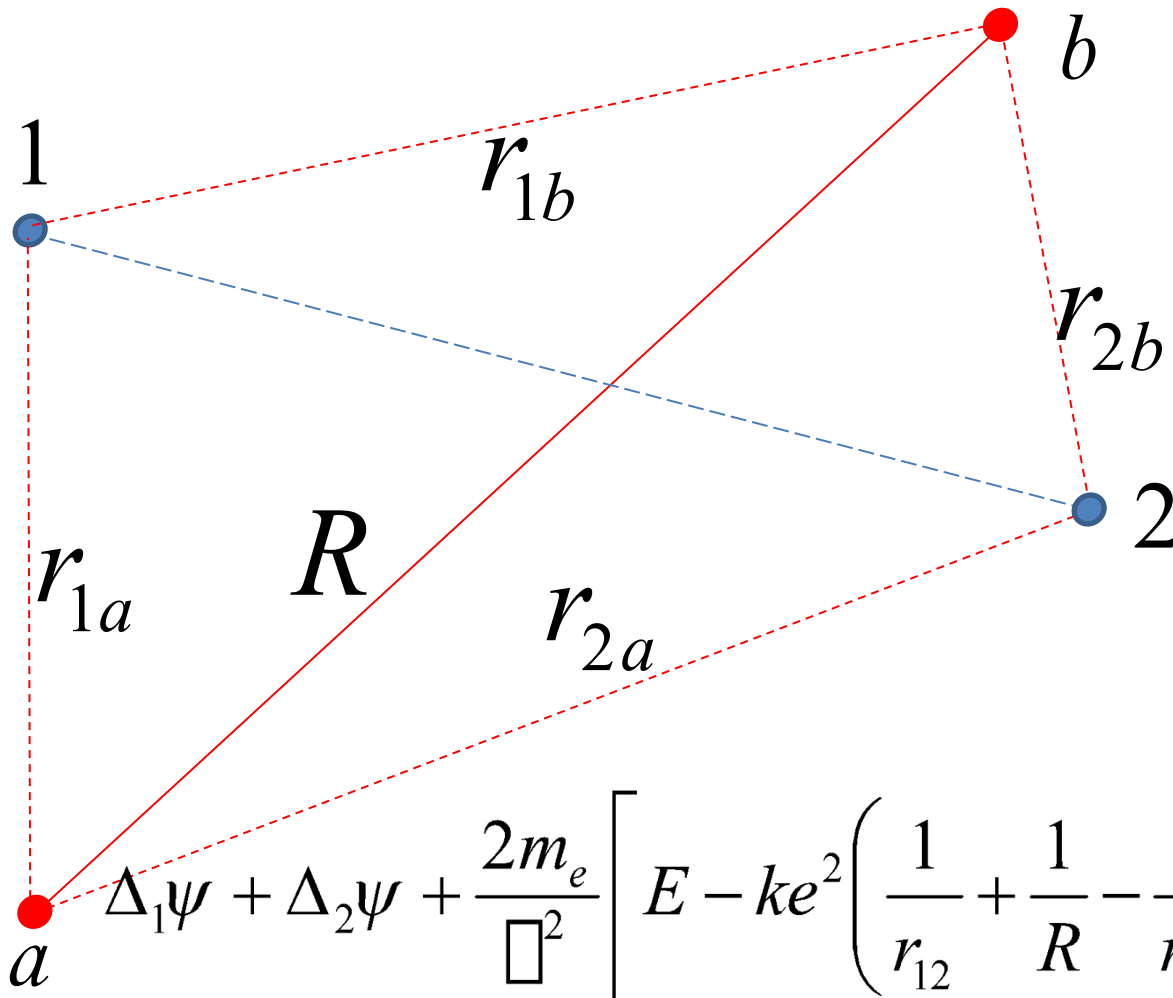


Тема IV. Молекулярные спектры

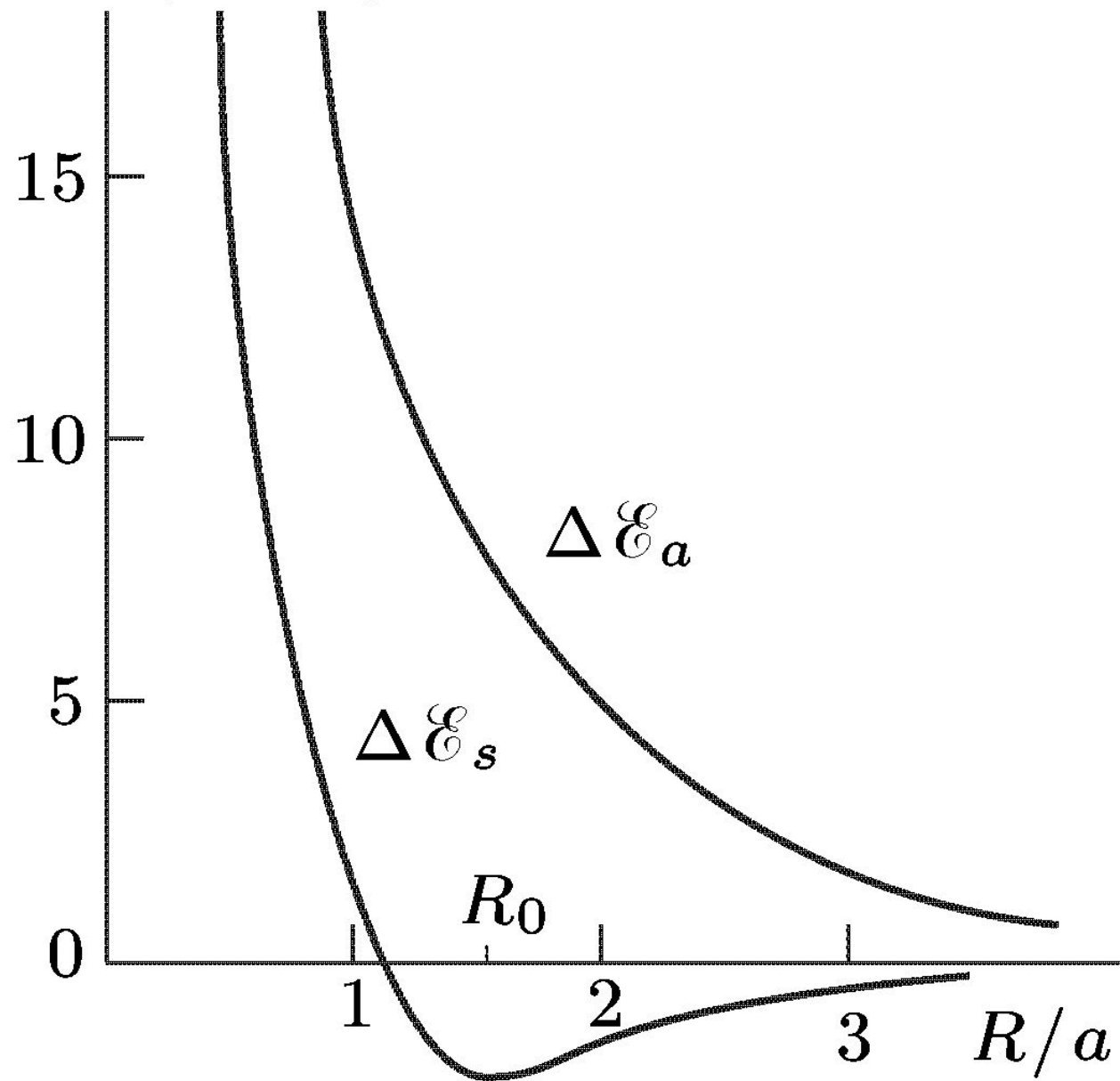
1. Энергия молекул

- а) типы молекулярных связей
- б) молекула водорода (Гайтлер, Лондон 1927)

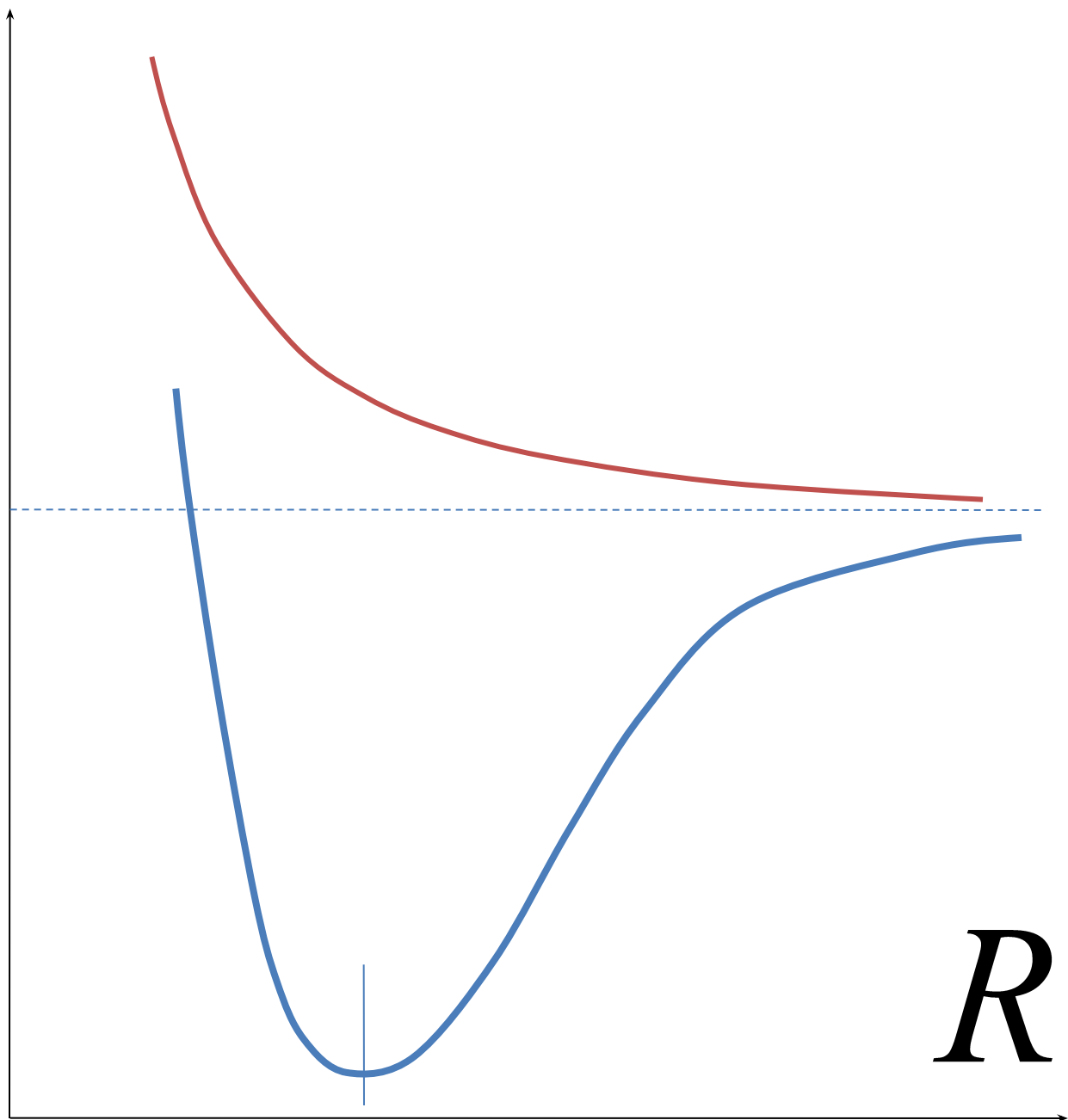


$$\Delta_1 \psi + \Delta_2 \psi + \frac{2m_e}{\hbar^2} \left[E - ke^2 \left(\frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} - \frac{1}{r_{1a}} - \frac{1}{r_{1b}} - \frac{1}{r_{2a}} - \frac{1}{r_{2b}} \right) \right] \psi = 0$$

$\Delta \mathcal{E}_s, \Delta \mathcal{E}_a, \mathfrak{B}$

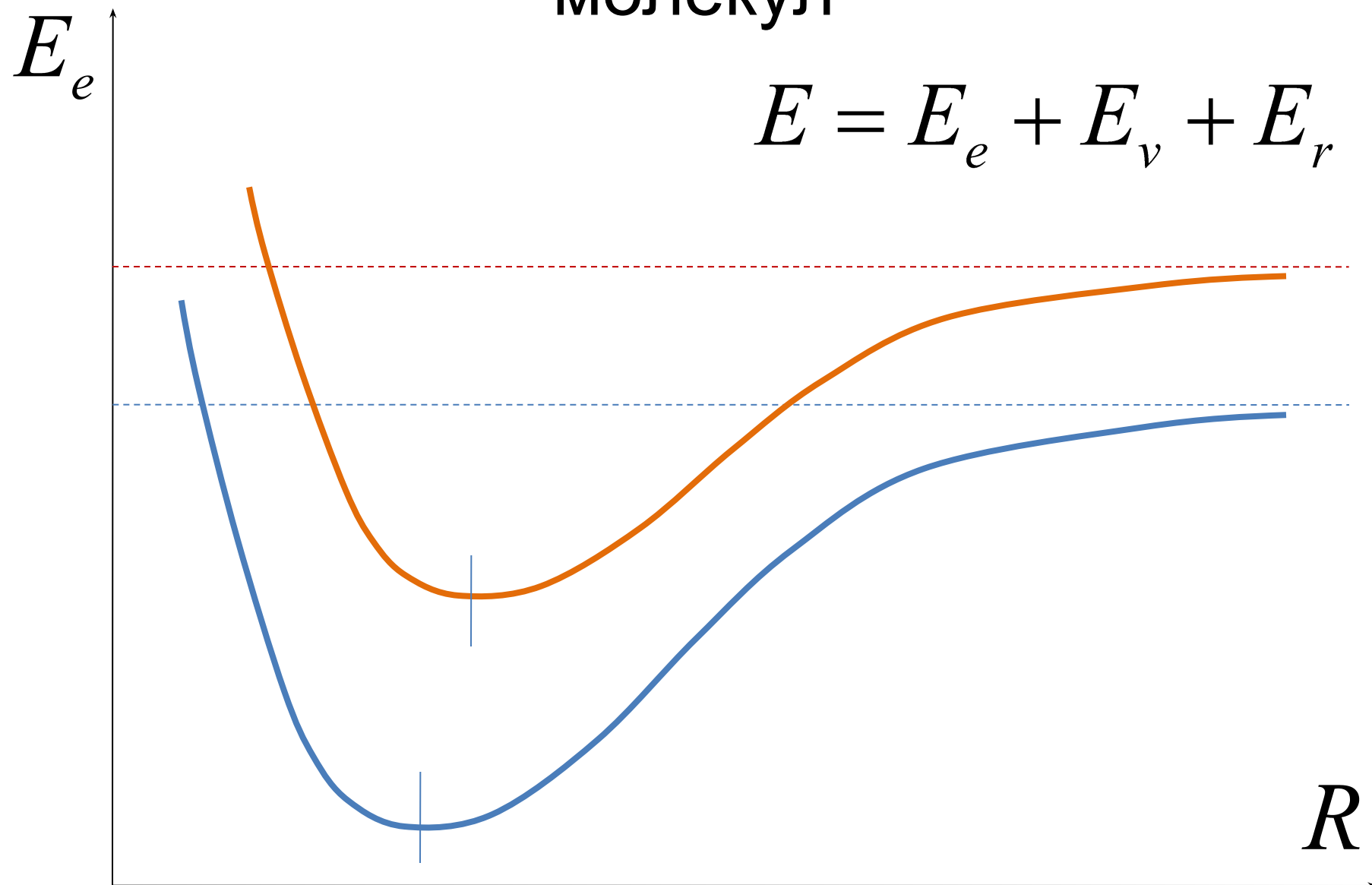


E

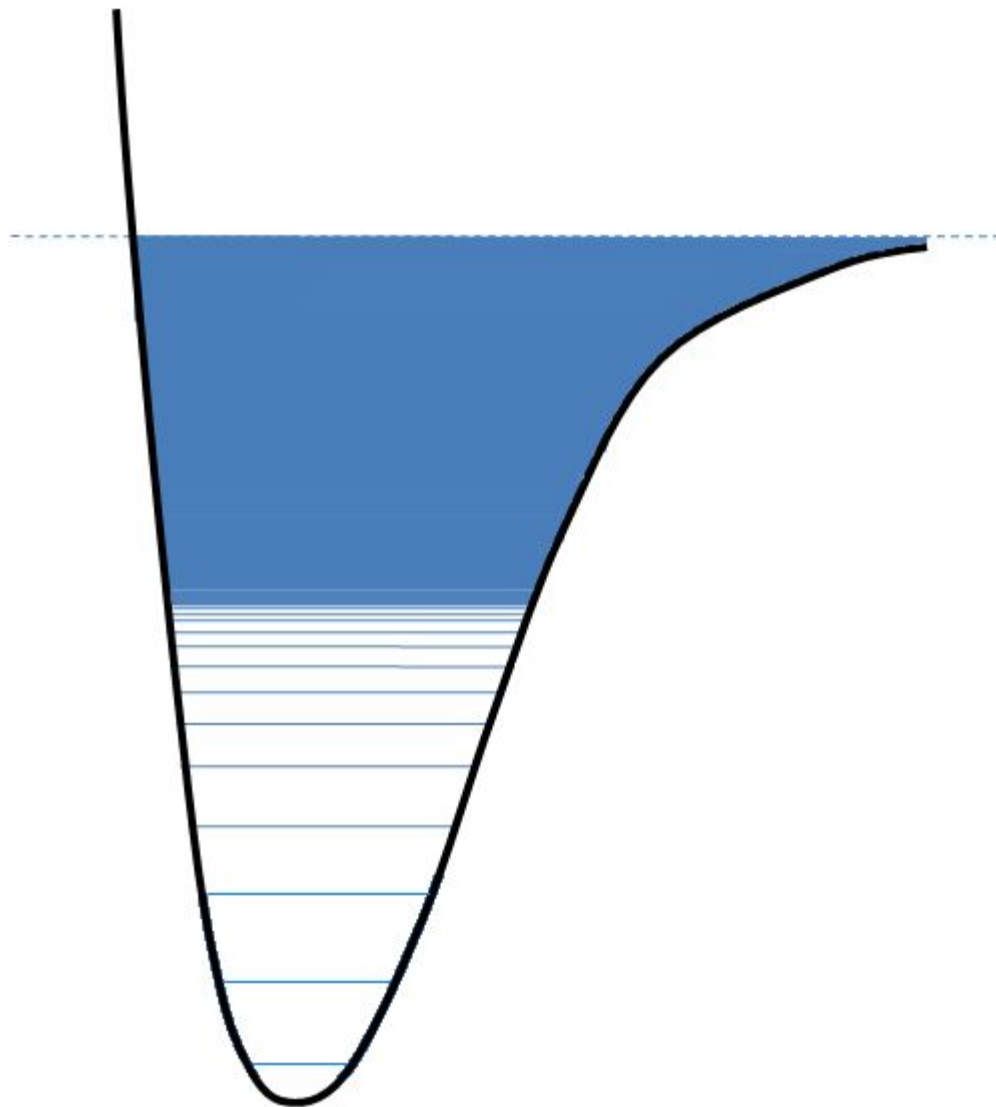
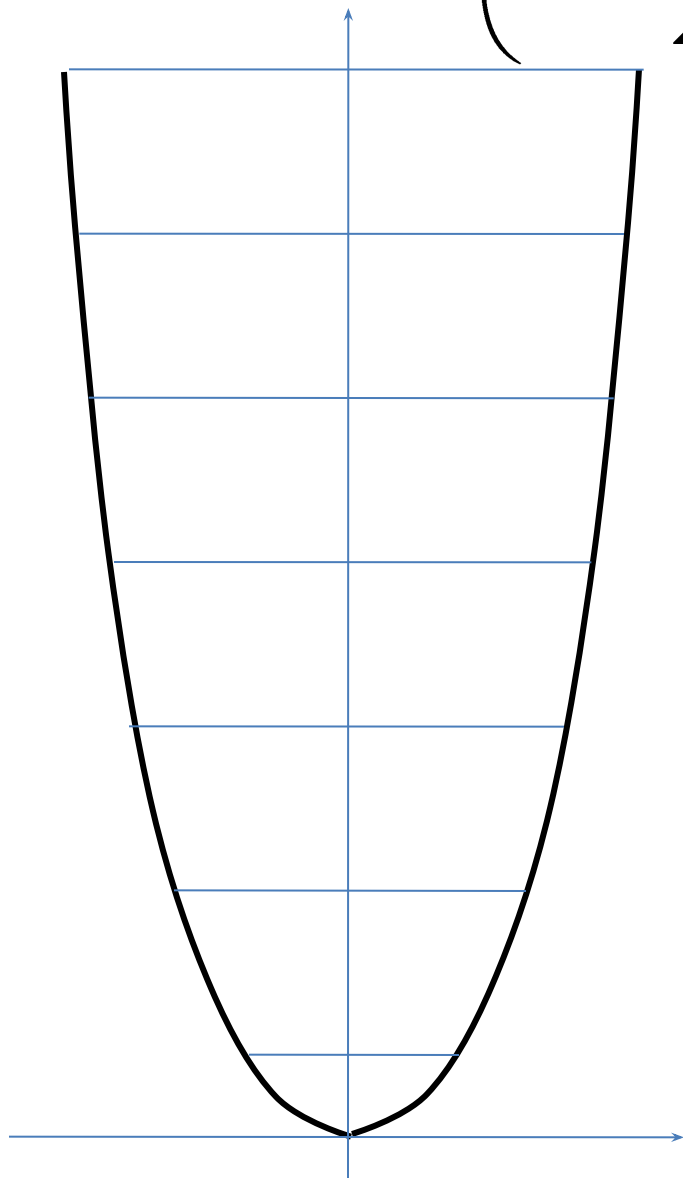


R

в) составляющие полной энергии
молекул



$$E_v = \hbar \omega \left(v + \frac{1}{2} \right)$$



F_{rep}

F_{attr}

—

—

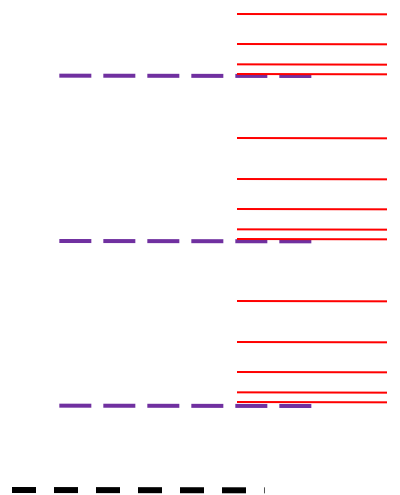
—

—

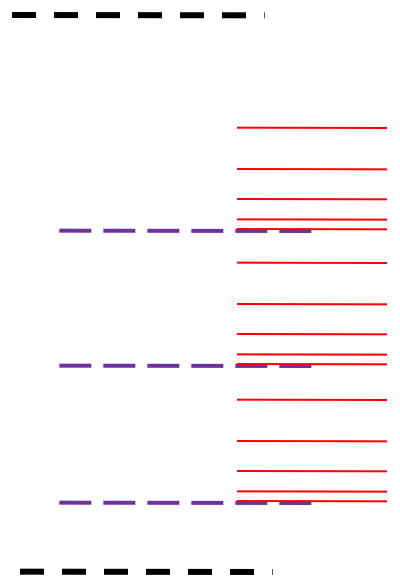
$$E_r = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{L^2}{2I} = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1)$$



$$E = E_e + \hbar \omega \left(v + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1)$$



$$\Delta E_e \gg \Delta E_v \gg \Delta E_r$$



$$\Delta v = \pm 1$$

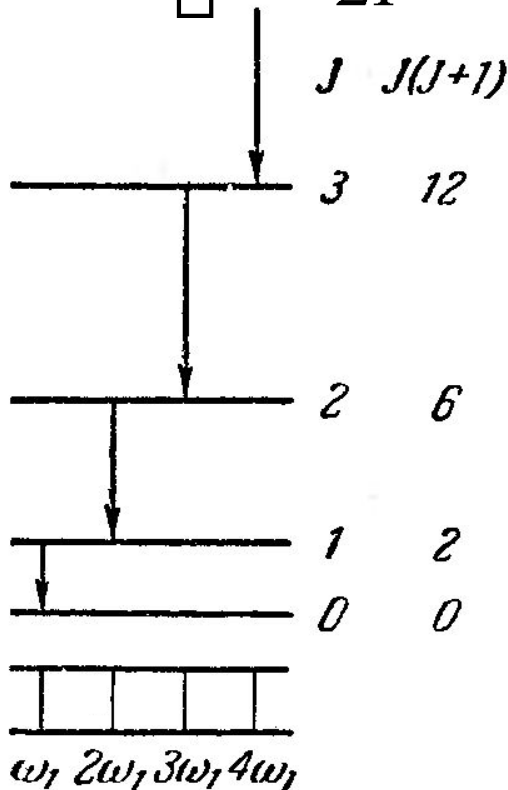
$$\Delta J = \pm 1$$

2. Спектры двухатомных молекул

а) вращательные полосы

$$\hbar\omega = \Delta E_r = \frac{\hbar^2}{2I} J'(J' + 1) - \frac{\hbar^2}{2I} J''(J'' + 1)$$

$$\omega = \frac{\Delta E_r}{\hbar} = \frac{\hbar}{2I} [(J+1)(J+2) - J(J+1)] = \frac{\hbar}{2I} \cdot 2 \cdot (J+1) = \omega_1 (J+1)$$



$$\omega_1 \sim 10^{13} \text{ сек}^{-1} \quad (\lambda \sim 100 \text{ мк})$$

$$\text{HCl } I = 2,71 \cdot 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2$$

$$R_0 = 1,29 \text{ Å}$$

б) вращательно-колебательные полосы

$$\hbar\omega = \Delta E_v + \Delta E_r = \hbar\omega_v \left(v' + \frac{1}{2} \right) - \hbar\omega_v \left(v'' + \frac{1}{2} \right) + \\ + \frac{\hbar^2 J' (J' + 1)}{2I} - \frac{\hbar^2 J'' (J'' + 1)}{2I}$$

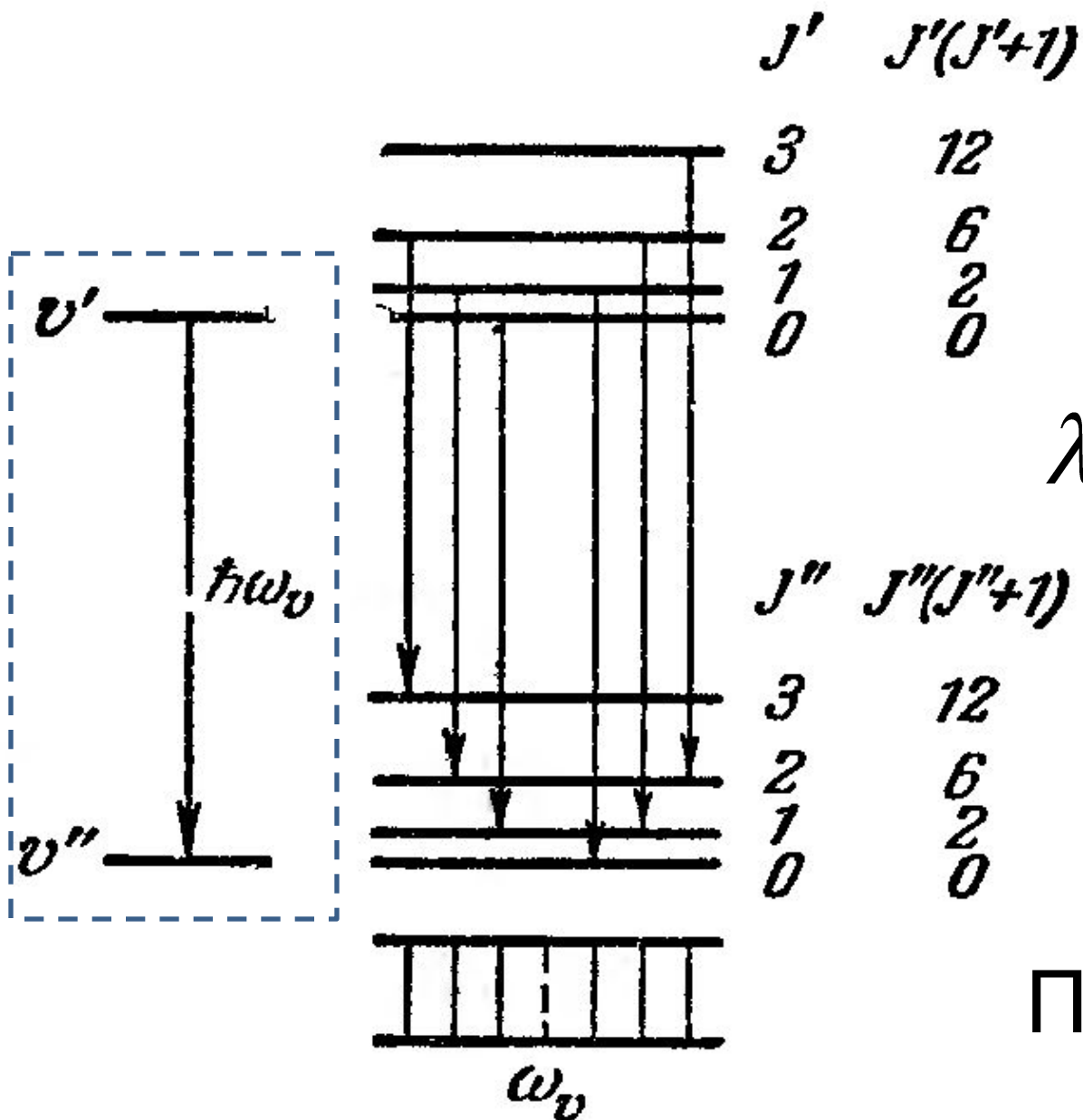
$$v' > v'' \quad J' > J'' \quad B = \frac{\hbar}{2I}$$

$$\omega = \omega_v + B [(J + 1)(J + 2) - J(J + 1)] = \omega_v + 2B(J + 1) = \\ = \omega_v + 2Bk \quad (k = 1, 2, 3, \dots) \\ J = 0, 1, 2, \dots$$

$$J' < J''$$

$$\omega = \omega_v + B [(J - 1)J - J(J + 1)] = \omega_v - 2BJ = \omega_v - 2Bk \\ J = 1, 2, 3, \dots \quad (k = 1, 2, 3, \dots),$$

$$\omega = \omega_v \pm 2Bk = \omega_v \pm \omega_1 k \quad (k = 1, 2, 3, \dots)$$



$$\lambda \sim 0,8 - 5 \text{ мкм}$$

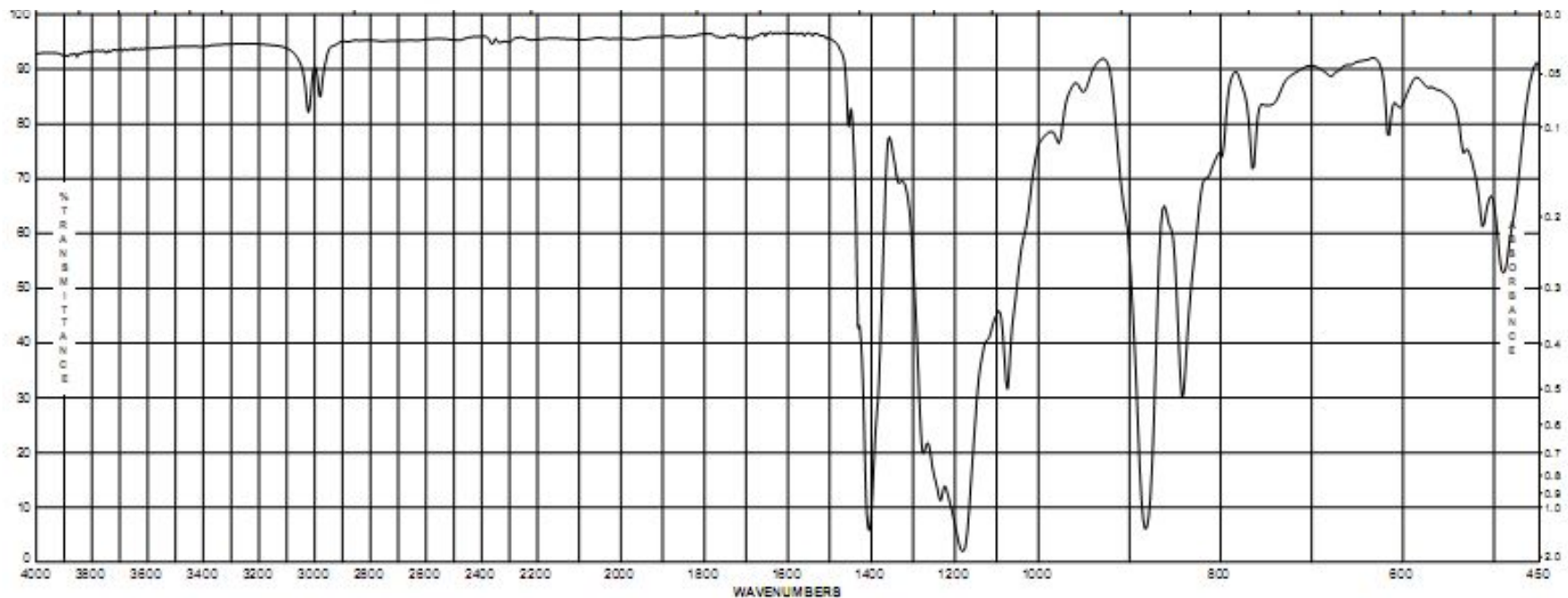
Правила отбора

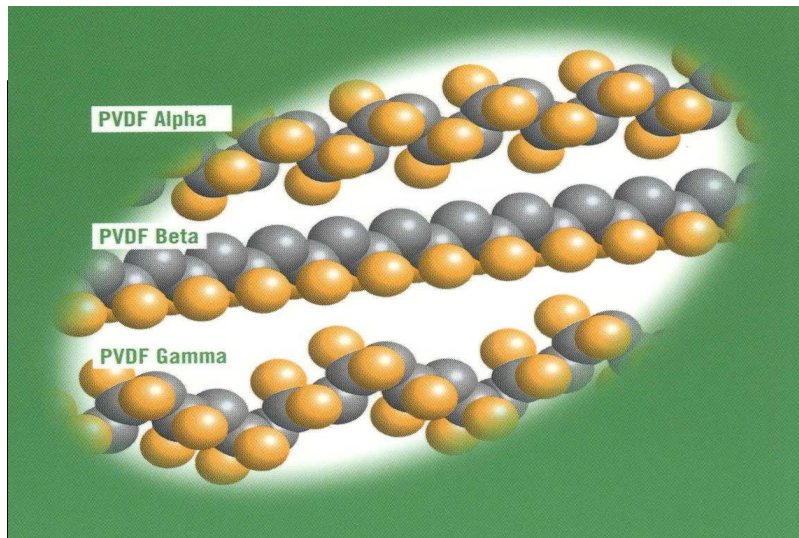
в) электронно-колебательные полосы

$$\omega = \frac{\Delta E_e + \Delta E_v + \Delta E_r}{\hbar} = \omega_0 + \frac{\Delta E_r}{\hbar}$$

$$\omega = \omega_0 + \frac{\hbar}{2I'} J' (J' + 1) - \frac{\hbar}{2I''} J'' (J'' + 1)$$

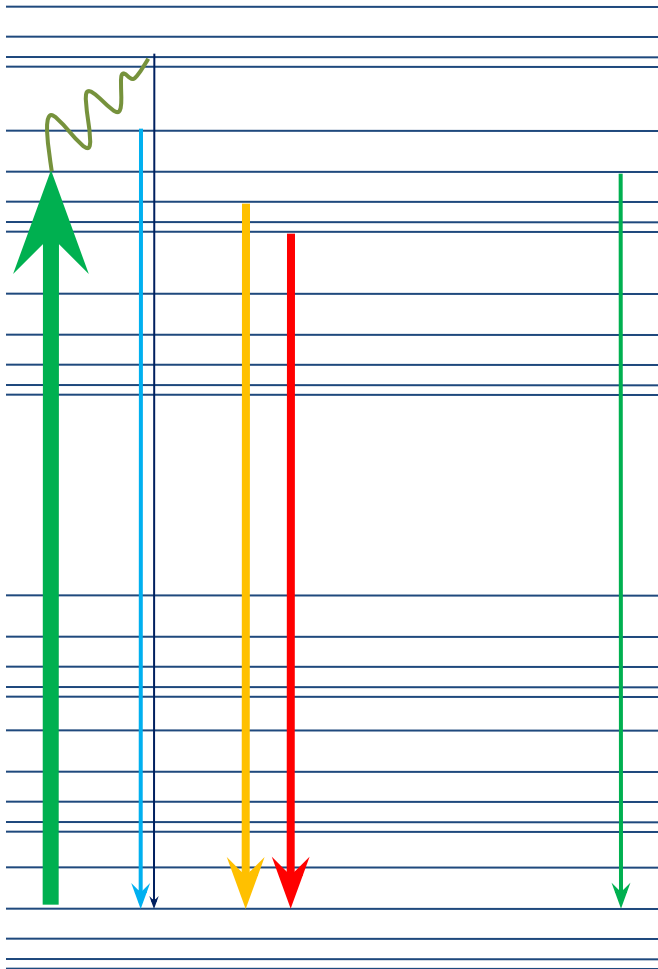
$\Delta J = 0, \pm 1$ (кроме перехода $J = 0 \rightarrow J = 0$)



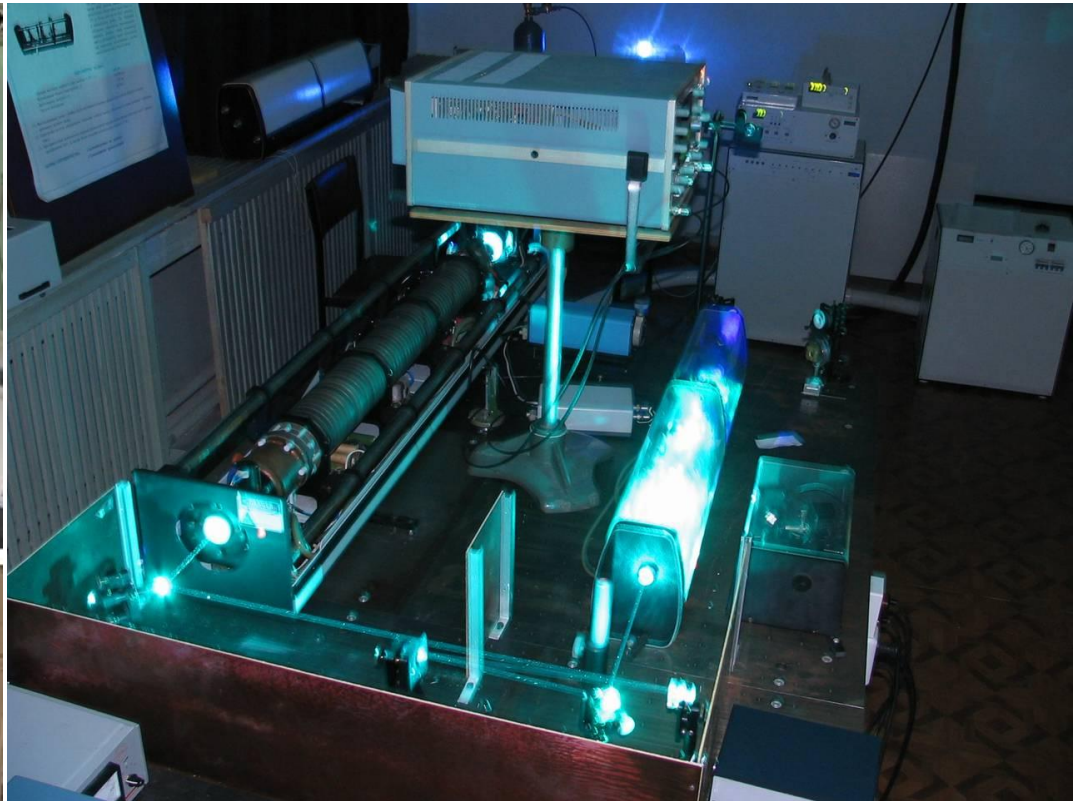


3. Комбинационное рассеяние света (эффект Рамана 1928)

$$\omega = \omega_0 \pm \omega_i$$



Наблюдается при любой
длине волны!



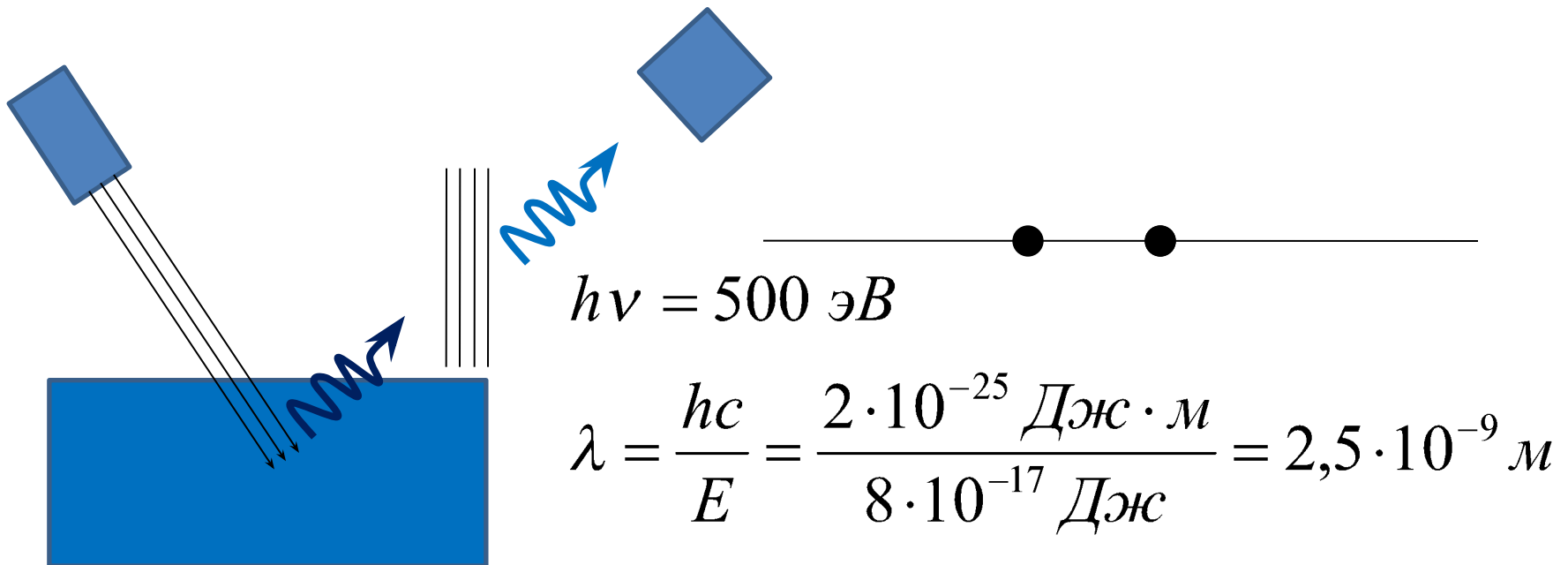


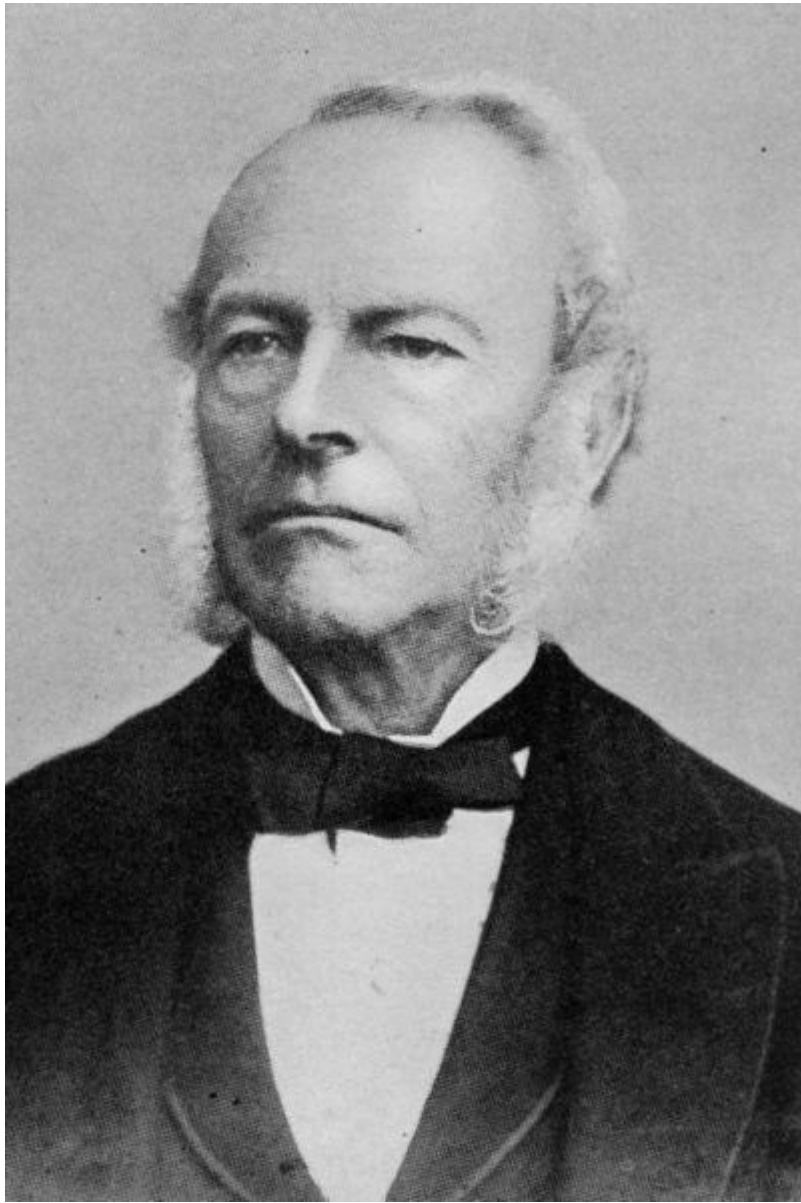
Чандрасекхара Венката Раман
சந்திரசேகர வெங்கடராமன்
1888 — 1970



4. Люминесценция. Правило Стокса (1852)

- Фосфоресценция
- Флюоресценция

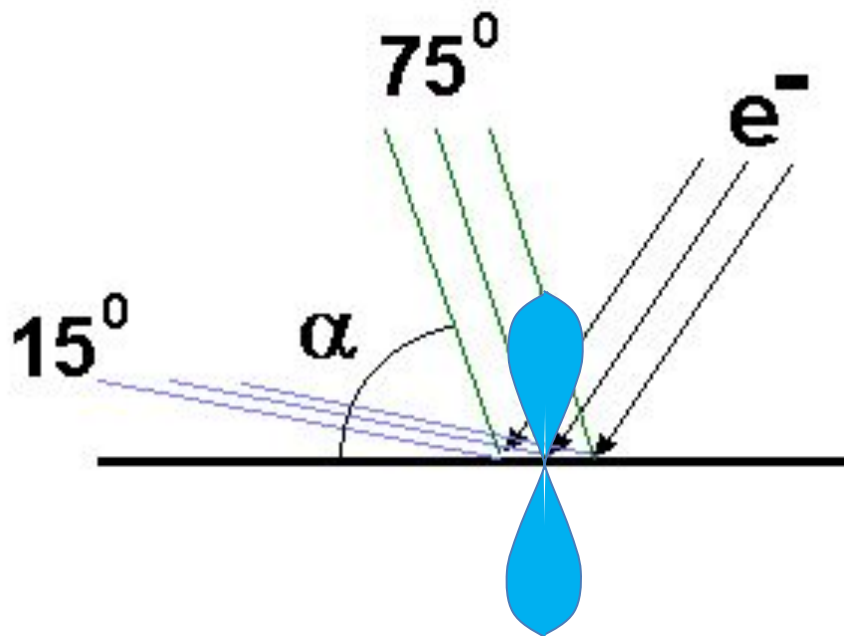




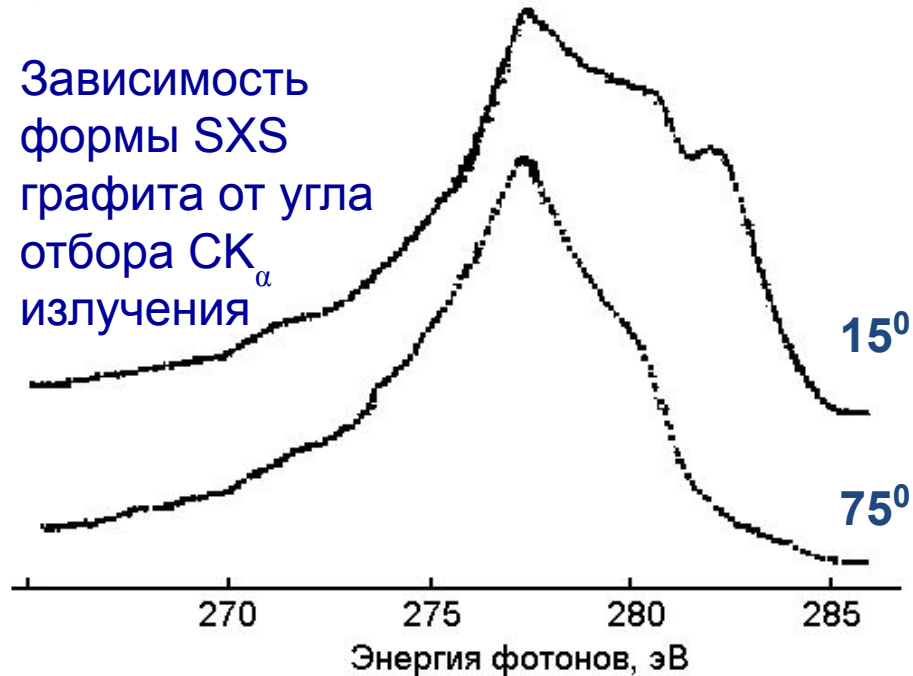
Sir George Gabriel Stokes
1819 — 1903

Анизотропия спектров рентгеновской флюоресценции НОРГ

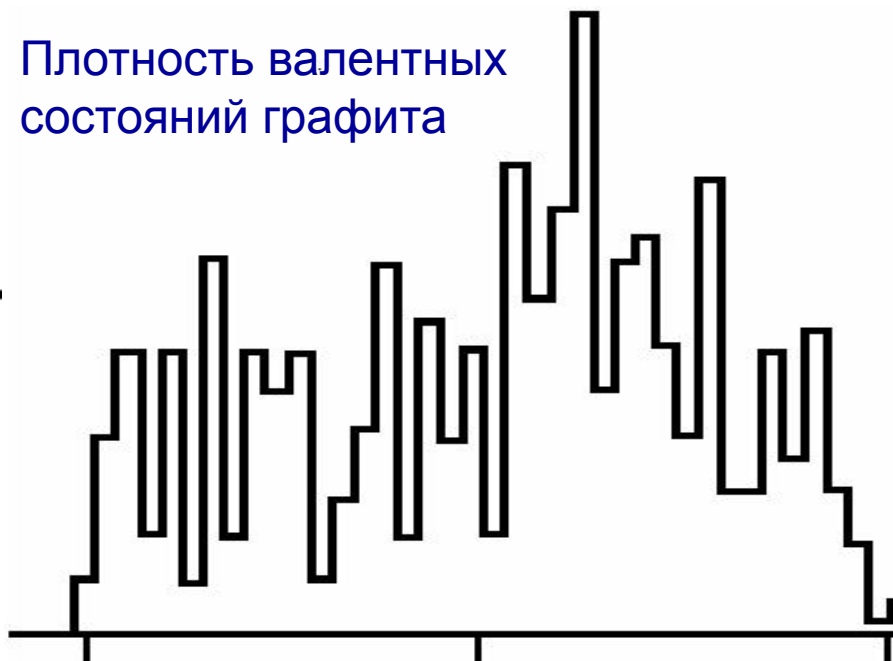
Схема эксперимента



Зависимость
формы SXS
графита от угла
отбора CK_α
излучения



Плотность валентных
состояний графита





Евгений Михайлович Байтингер
род. 1949

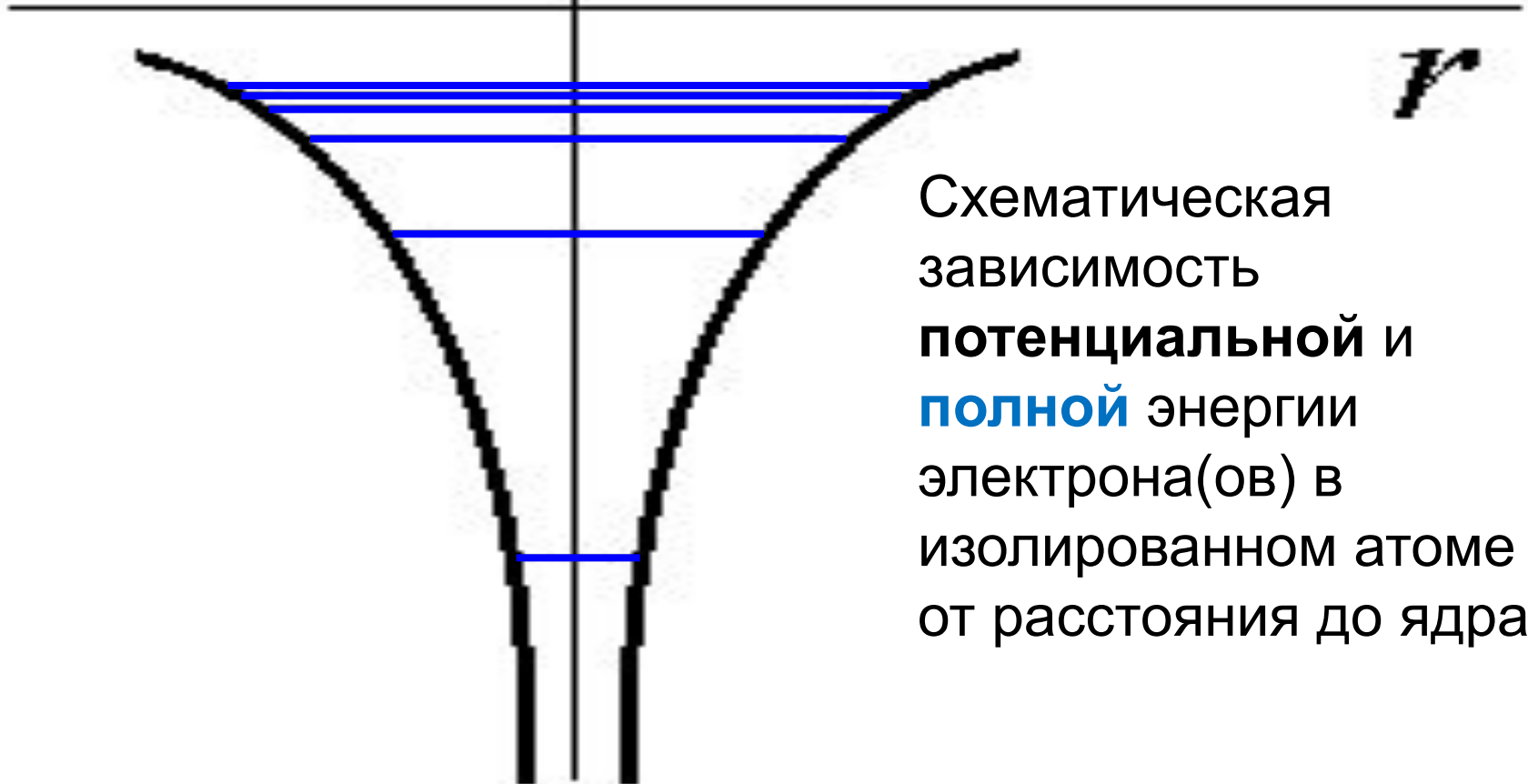


Владимир Юрьевич Карасов
1940-2006

5. Энергетические зоны в конденсированном веществе

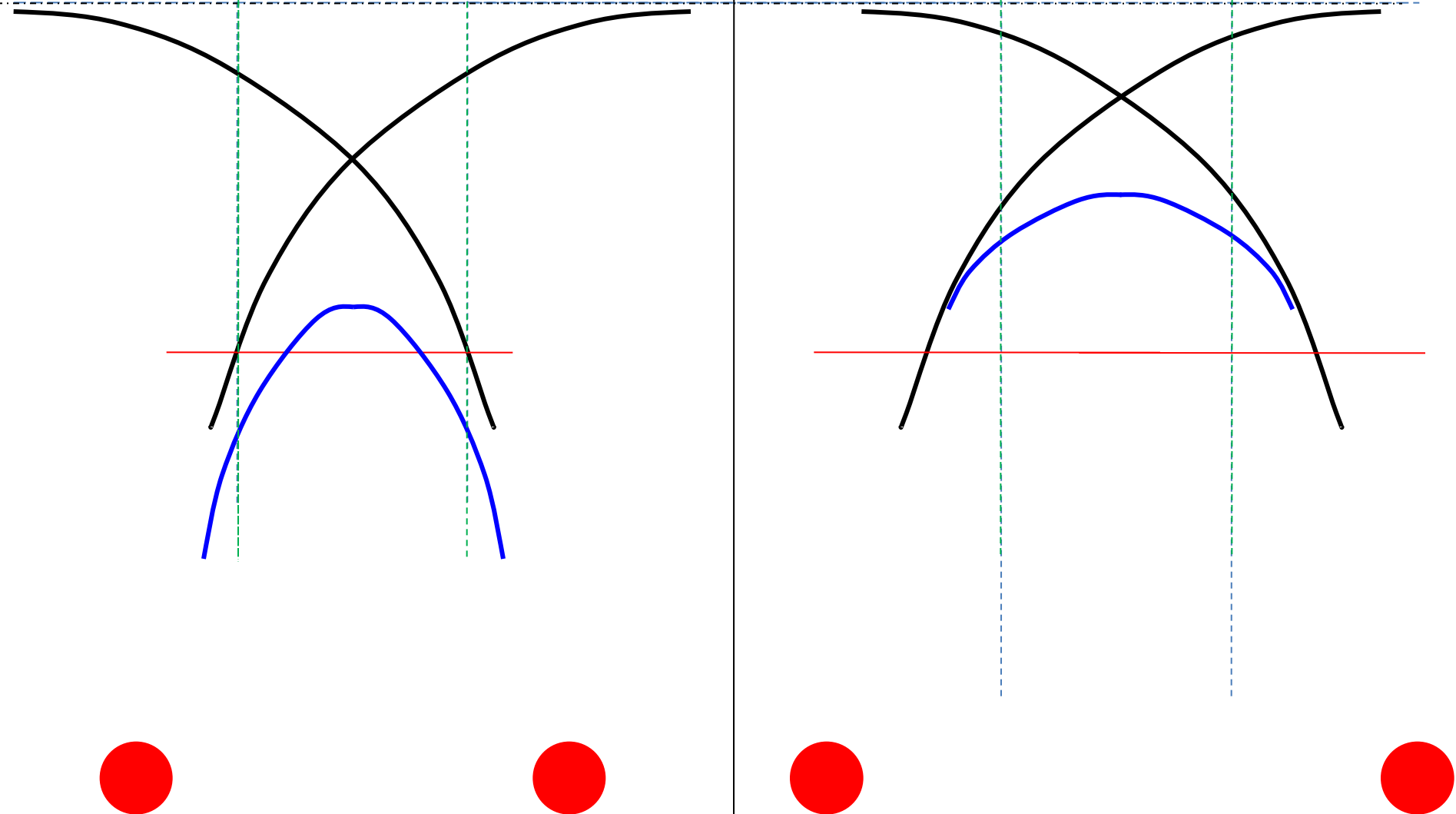
E

а) Модельные представления об энергетических состояниях электронов в изолированных атомах и кристаллах



Схематическая
зависимость
потенциальной и
полной энергии
электрона(ов) в
изолированном атоме
от расстояния до ядра

б) изменения потенциальной энергии
электрона(ов) при сближении двух атомов



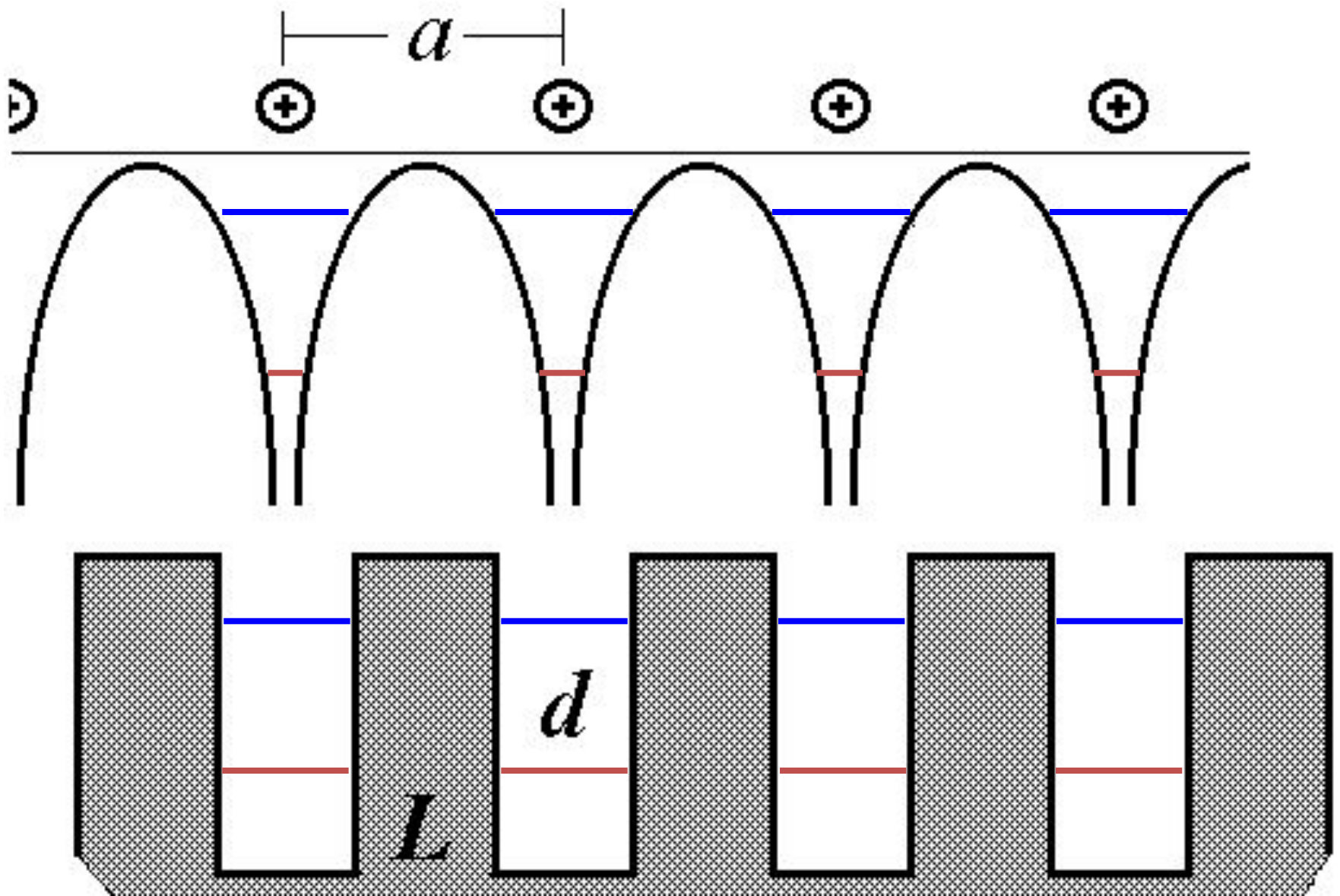
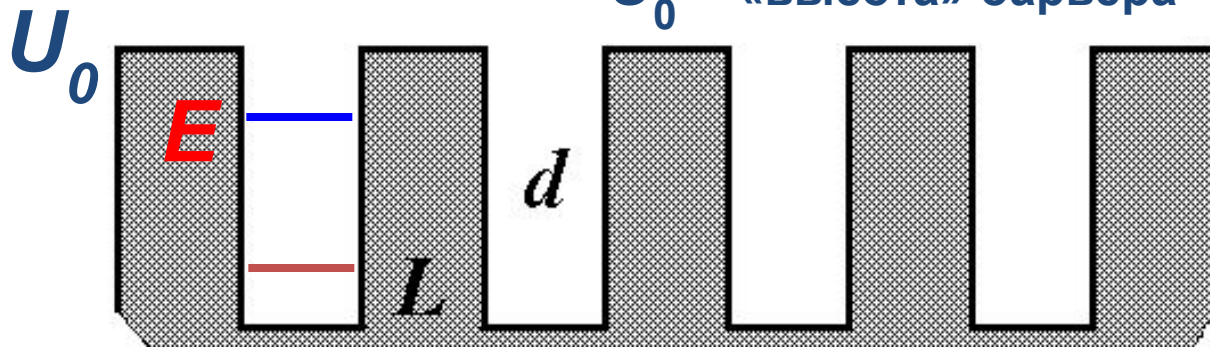


Схема вариаций **потенциальной** и **полной** энергии электрона в пределах цепочки атомов (одномерного кристалла) и ее модельная аппроксимация по Крониугу-Пенни

$$W \sim \exp \{ (-2L / h) [2m (U_0 - E)]^{1/2} \}$$

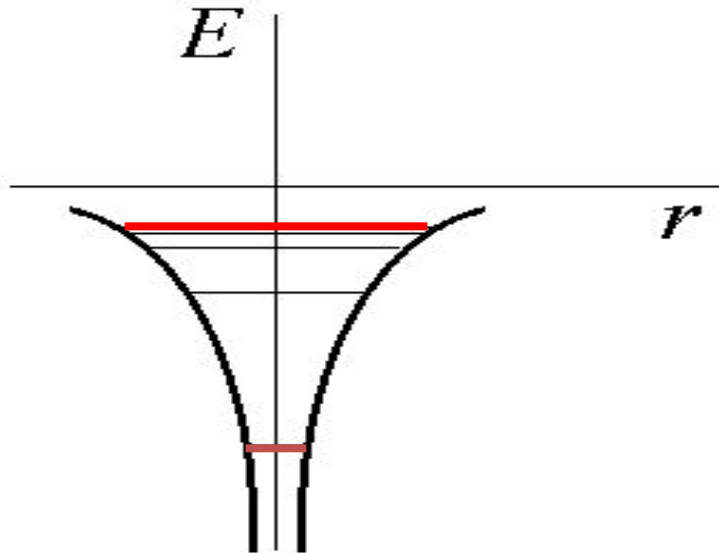
$\nu_0 = v/d$ – частота «ударов» о барьер

U_0 – «высота» барьера



Работа ионизации
некоторых атомов (эВ)

Азот	15.8
Водород	13.6
Гелий	24.5
Неон	21.5
Аргон	13.9
Ртуть	10.4
Натрий	5.1
Калий	4.3
Рубидий	4.7



Задача

Оцените ширину валентной полосы некоторого конденсированного вещества на основе соотношения неопределенностей, если работа, необходимая для ионизации атомов этого вещества ~ 10 эВ

$$L \sim 100 \text{ пм}$$

$$d \sim 100 \text{ пм}$$

$$v \sim 10^6 \text{ м/с}$$

Каково расщепление внутренних атомных уровней, если их работа ионизации $\sim 100\text{-}1000$ эВ?

Какие отличия в энергетическом состоянии электронов следует ожидать для поверхностных атомов?

$$\frac{2 \cdot 10^{-10} \text{ м}}{6,62 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}} \cdot \sqrt{2 \cdot 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ кг} \cdot 1,6 \cdot 10^{-18} \text{ Дж}} \approx 0,5$$

$$\exp(-0.5) \approx 0.6$$

$$\nu_0 = 10^{16} \text{ с}^{-1} \Rightarrow \nu \approx 6 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1} \Rightarrow \Delta t \approx \frac{10^{-15} \text{ с}}{6}$$

$$\Delta E \approx \frac{6 \cdot 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}}{10^{-15} \text{ с} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} / \text{эВ}} \approx 25 \text{ эВ}$$

$$\exp(-5) \approx 0.00674$$