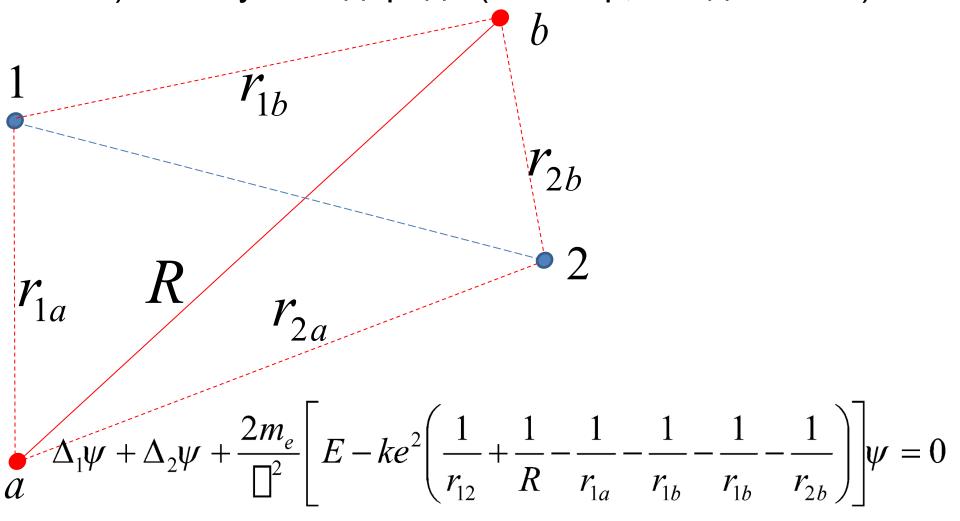
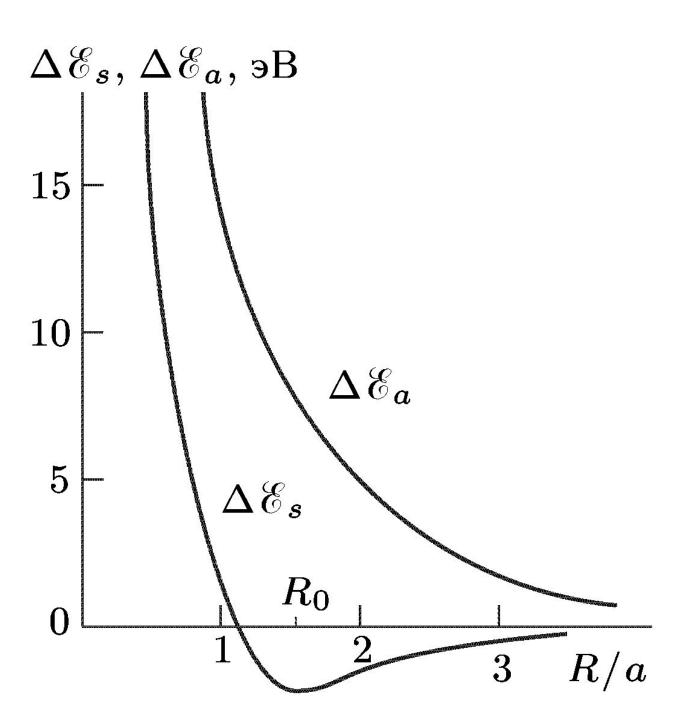
Тема IV. Молекулярные спектры

1. Энергия молекул

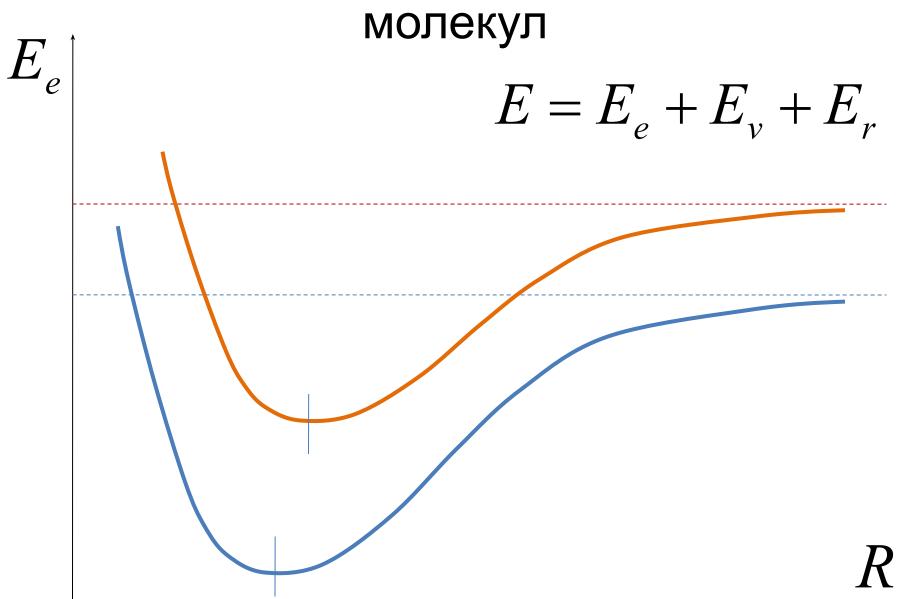
- а) типы молекулярных связей
- б) молекула водорода (Гайтлер, Лондон 1927)

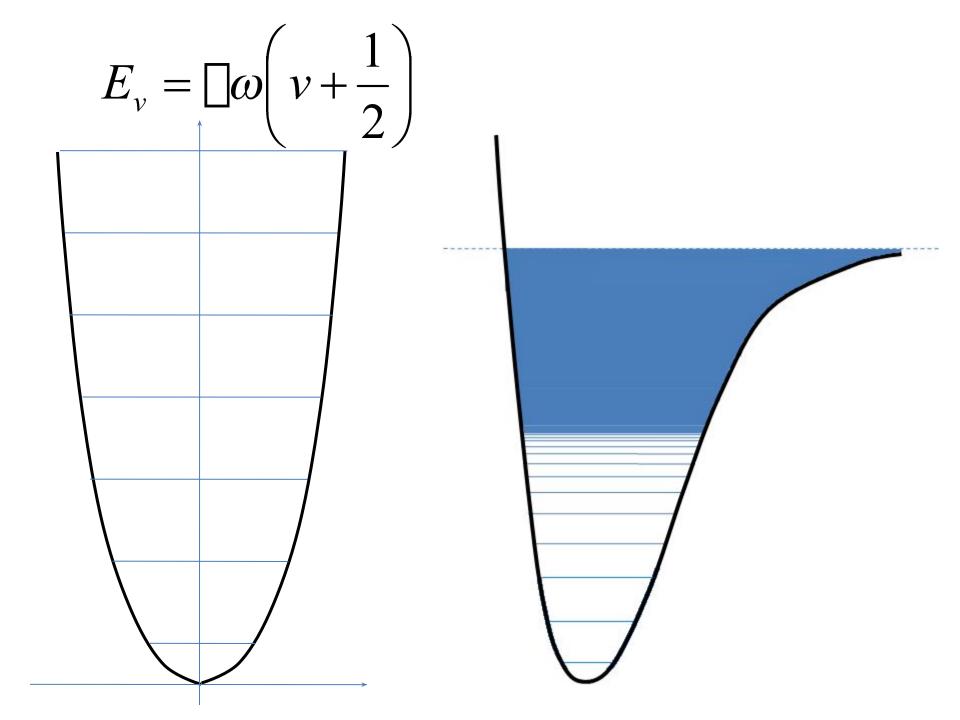


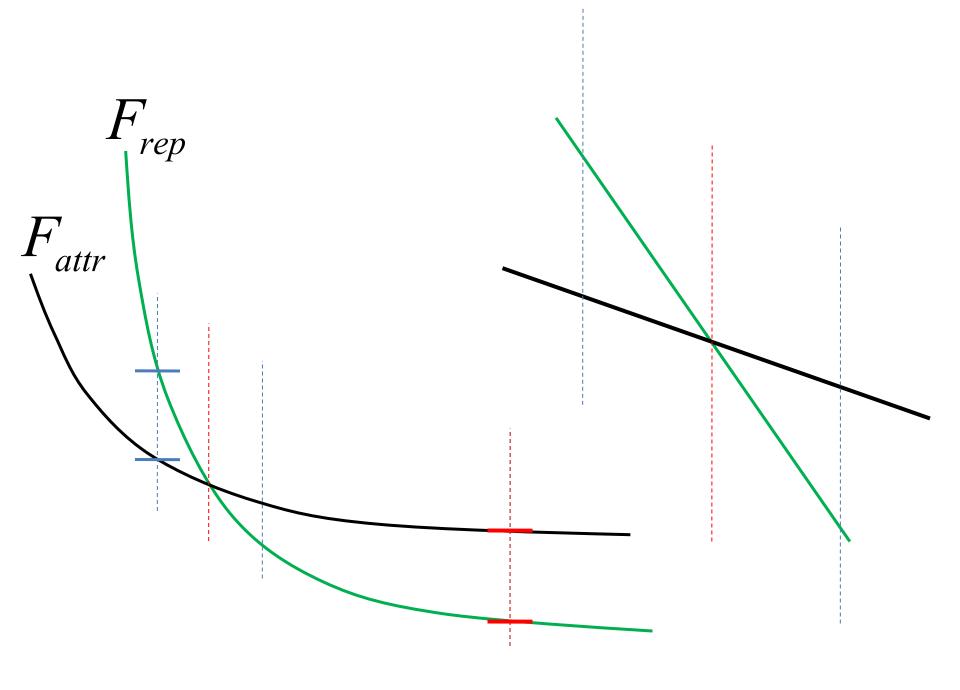


ER

в) составляющие полной энергии молекул







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

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

$$\Delta E_e >> \Delta E_v >> \Delta E_r$$

$$\Delta v = \pm 1$$

$$\Delta J = \pm 1$$

2. Спектры двухатомных молекул а) вращательные полосы

$$\Box \omega = \Delta E_{r} = \frac{\Box^{2}}{2I} J'(J'+1) - \frac{\Box^{2}}{2I} J''(J''+1)$$

$$\omega = \frac{\Delta E_{r}}{\Box} = \frac{\Box}{2I} [(J+1)(J+2) - J(J+1)] = \frac{\Box}{2I} \cdot 2 \cdot (J+1) = \omega_{1}(J+1)$$

$$J J(J+1)$$

w, 2w, 3w, 4w,

б) вращательно-колебательные полосы

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

$$v' > v''$$
 $J' > J''$ $B = \frac{h}{2I}$
 $\omega = \omega_v + B[(J+1)(J+2) - J(J+1)] = \omega_v + 2B(J+1) =$
 $= \omega_v + 2Bk$ $(k=1, 2, 3, ...)$

$$J' < J''$$

$$\omega = \omega_v + B[(J-1)J - J(J+1)] = \omega_v - 2BJ = \omega_v - 2Bk$$

$$J = 1, 2, 3, ... \quad (k = 1, 2, 3, ...),$$

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

$$J' \ J'(J'+1)$$

$$\lambda \sim 0,8-5 \ MKM$$

$$J'' \ J''(J''+1)$$

$$3 \ 12$$

$$2 \ 6$$

$$7 \ 0$$

$$7 \ 0$$

$$12$$

$$2 \ 6$$

$$7 \ 0$$

$$7 \ 0$$

$$12$$

$$12$$

$$2 \ 6$$

$$7 \ 0$$

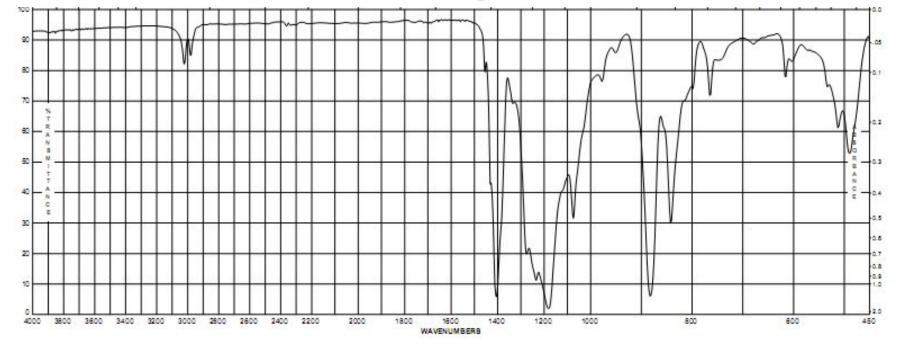
$$7 \ 0$$
Правила отбора

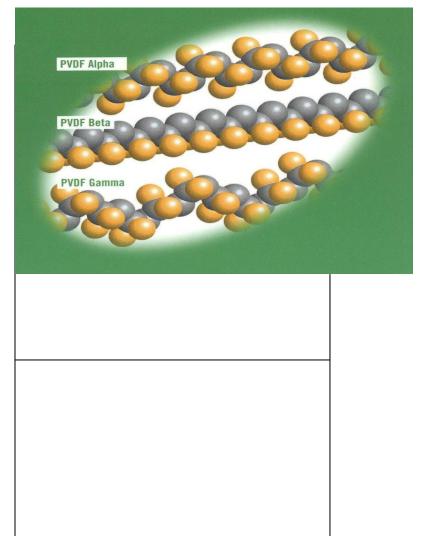
в) электронно-колебательные полосы

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

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

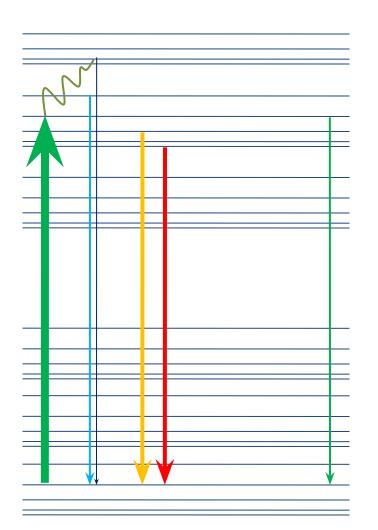
 $\Delta J=0, \pm 1$ (кроме перехода $J=0 \rightarrow J=0$)





3. Комбинационное рассеяние света (эффект Рамана 1928)

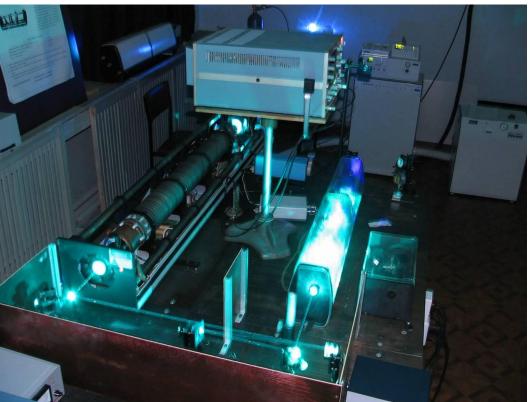
$$\omega = \omega_0 \pm \omega_i$$



Наблюдается при любой длине волны!







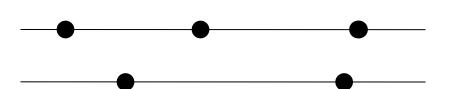


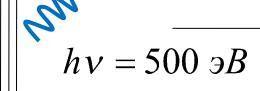
Чандрасекхара Венката Раман சந்திரசேகர வெங்கடராமன் 1888 — 1970



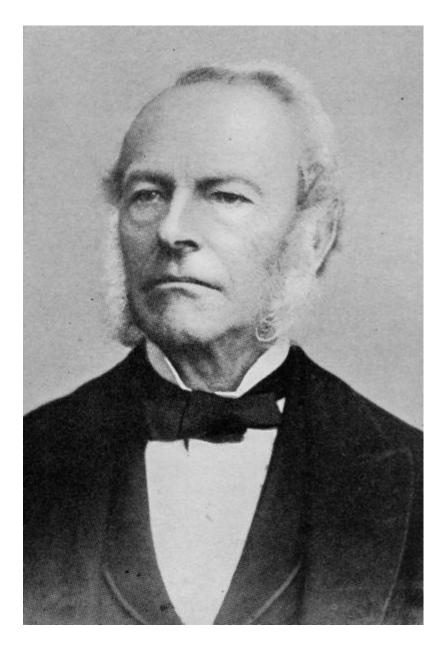
4. Люминесценция. Правило Стокса (1852)

- Фосфоресценция
- Флюоресценция

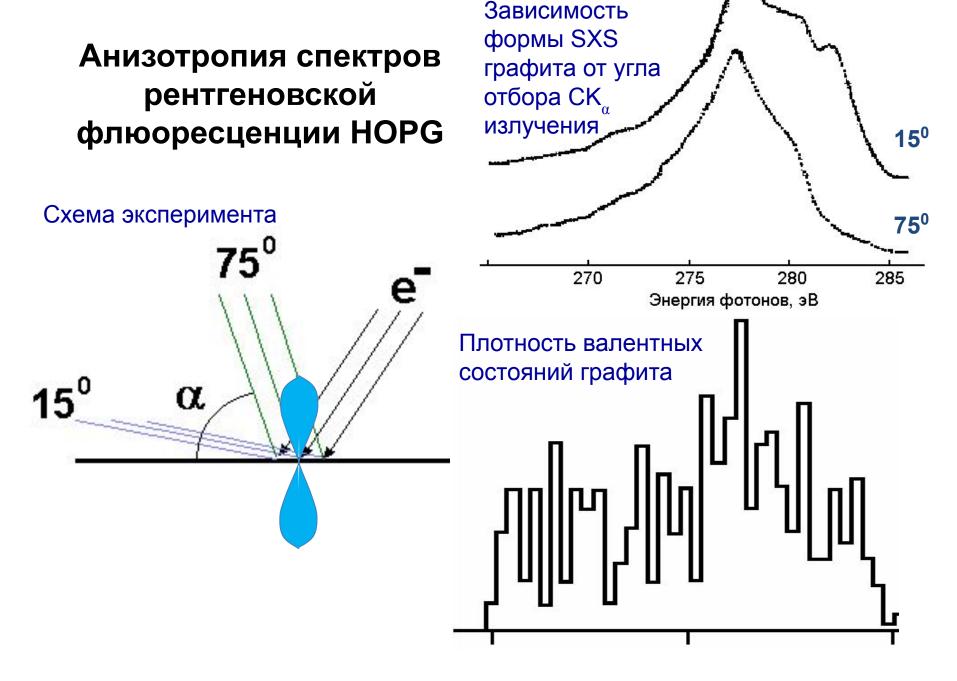




$$\lambda = \frac{hc}{E} = \frac{2 \cdot 10^{-25} \, \text{Дэнс} \cdot \text{м}}{8 \cdot 10^{-17} \, \text{Дэнс}} = 2,5 \cdot 10^{-9} \, \text{м}$$



Sir George Gabriel Stokes 1819 — 1903



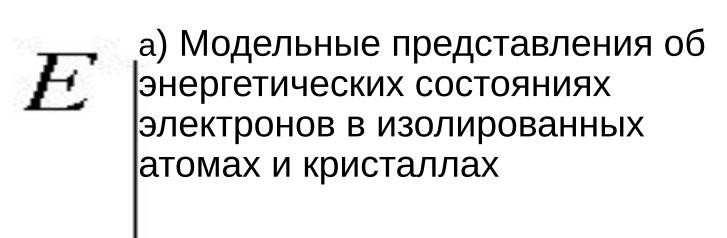


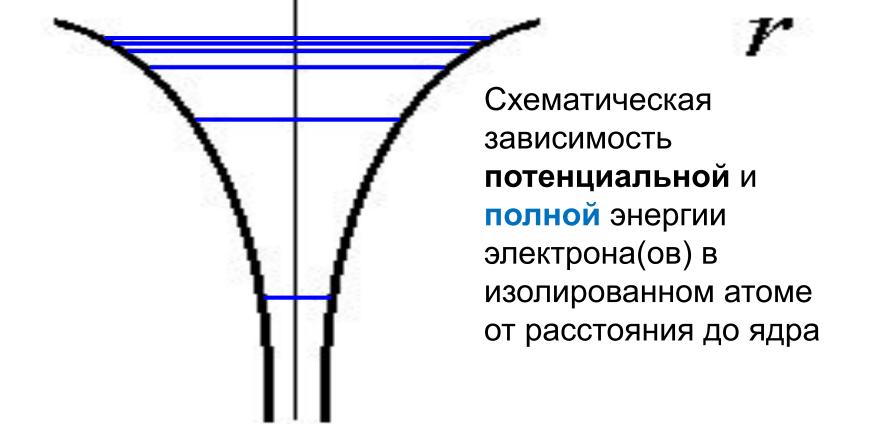
Евгений Михайлович Байтингер род. 1949

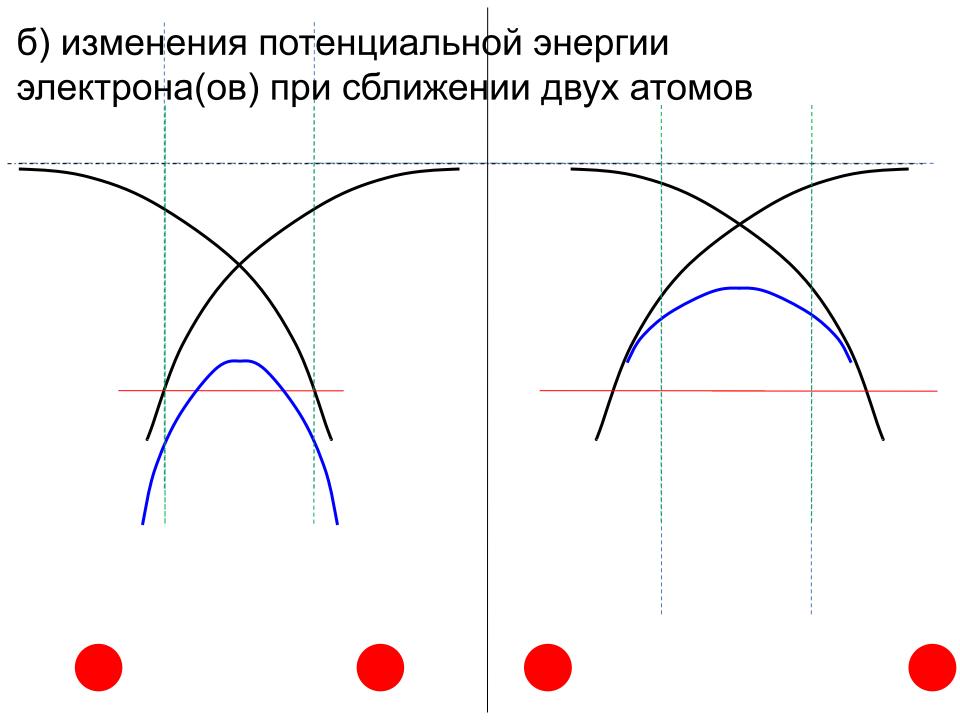


Владимир Юрьевич Карасов 1940-2006

5. Энергетические зоны в конденсированном веществе







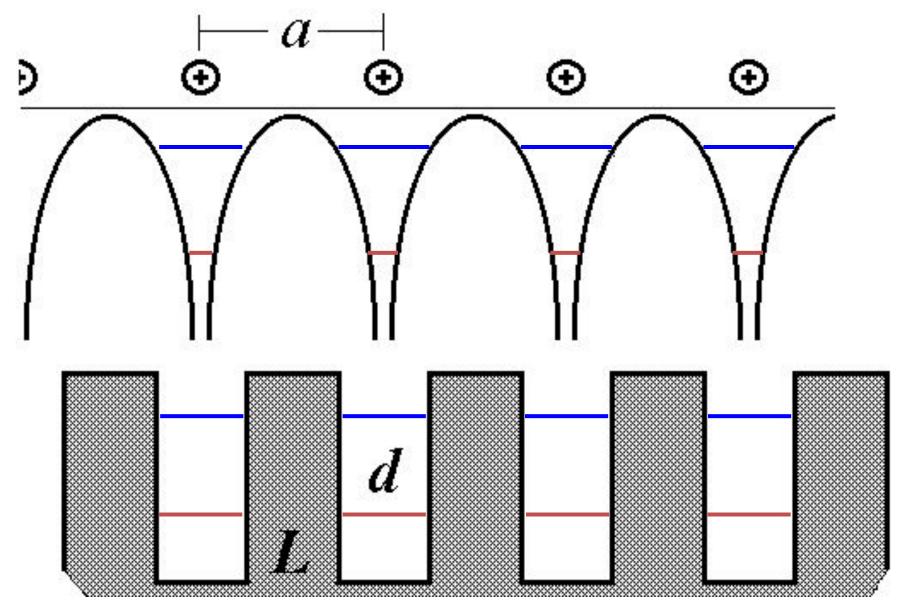
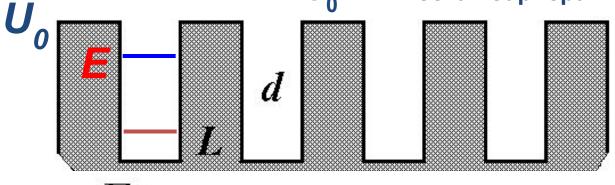


Схема вариаций **потенциальной** и **полной** энергии электрона в пределах цепочки атомов (одномерного кристалла) и ее модельная аппроксимация по Кронигу-Пенни

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

 $v_0 = v/d$ – частота «ударов» о барьер





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

E		
7		r
}	f	

Задача

Оцените ширину валентной полосы некоторого конденсированного вещества на основе соотношения неопределенностей, если работа, необходимая для ионизации атомов этого вещества ~ 10 эВ $L \sim 100$ пм $d \sim 100$ пм $v \sim 10^6$ м/с

Каково расщепление внутренних атомных уровней, если их работа ионизации ~ 100-1000 эВ?

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

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

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

$$v_0 = 10^{16} c^{-1} \Rightarrow v \approx 6 \cdot 10^{15} c^{-1} \Rightarrow \Delta t \approx \frac{10^{-15} c}{6}$$

$$\Delta E \approx \frac{6 \cdot 6,62 \cdot 10^{-34} \, \text{Дэж} \cdot c}{10^{-15} \, c \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \, \text{Дэж} / 9B} \approx 25 \, 9B$$

 $\exp(-5) \approx 0.00674$