

Absorpcija RTG žarkov

V bistvu samo fotoefekt → Svetloba izbija delce. Absorpcijo fotonov opišemo z eksponentnim zakonom:

$$\frac{dj}{j} = -\mu dx \Rightarrow j(x) = j_0 e^{-\mu x}$$

Absorpcijski koeficient μ je odvisen od energije. Glej graf. Tam kjer so črte ima špice

Molekule

Vezava s kvantnim tuneliranjem ($H_2^+ = p + p + e^-$) (Glej v zvezku)

Predstavljamo si kot dve končni potencialni jami. Glej slike

Born-Oppenheimerjev približek: razdaljo med jedroma (R) fiksiramo, ker so elektroni dosti lažji od protonov, zato se bistveno hitreje prilagodijo kakršnikoli spremembi.

Napišemo lahko torej:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{ke^2}{\left| \vec{r} + \frac{\vec{R}}{2} \right|} - \frac{ke^2}{\left| \vec{r} - \frac{\vec{R}}{2} \right|} + \frac{ke^2}{R} \right) \psi_e(\vec{r}) = E_e \psi_e(\vec{r}); \quad k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$$

Iz simetrije vidimo $\psi(-\vec{r}) = \pm\psi(\vec{r})$

Lastni valovni funkciji, ki zadoščata tej zahtevi sta:

$$\begin{aligned} \psi_+ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\phi_{1s} \left(\vec{r} - \frac{\vec{R}}{2} \right) + \phi_{1s} \left(\vec{r} + \frac{\vec{R}}{2} \right) \right) \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_a + \phi_b) \\ \psi_- &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\phi_{1s} \left(\vec{r} - \frac{\vec{R}}{2} \right) - \phi_{1s} \left(\vec{r} + \frac{\vec{R}}{2} \right) \right) \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_a - \phi_b) \end{aligned}$$

kjer so ϕ nemotene vodikove valovne funkcije $n = 1, l = 0$. To je nekakšen približek za SSE. Zapišemo lahko energijo kot:

$$E_{\pm} = E_{1s} + G \pm S$$

Kjer je G energija zaradi coulombske interakcije med jedroma in elektronom. S pa so t.i. prekrivalni členi. Račun pokazuje, da bo energija E_+ večja od E_- in molekularni ion H_2^+ bo z valovno funkcijo ψ_+ res vezan.

$$|\psi_+|^2 = \frac{1}{2} [\phi_a^2 + \phi_b^2 + 2\phi_a\phi_b]$$

Zadnji člen je tisti, ki je dodatna gostota elektronov, ki je potrebna za vezavo.

Kovalentna vez

Prvi približek oba protona pri $\vec{r} = 0$.

$$\psi(1,2) = \phi_{1s}(\vec{r}_1)\phi_{1s}(\vec{r}_2)\chi^A(1,2); \quad \chi^A(1,2) = \frac{1}{\sqrt{(2)}} (\uparrow_1\downarrow_2 - \downarrow_1\uparrow_2)$$

χ^A je **antisimetrična singletna spinska valovna funkcija**.

Protona sedaj razmaknemo na $\pm \frac{\vec{R}}{2}$. Prej zapisana valovna funkcija ni dobra, popravimo jo tako:

$$\psi_s(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\phi_{1s} \left(\vec{r}_1 - \frac{\vec{R}}{2} \right) \phi_{1s} \left(\vec{r}_2 + \frac{\vec{R}}{2} \right) + \phi_{1s} \left(\vec{r}_2 - \frac{\vec{R}}{2} \right) \phi_{1s} \left(\vec{r}_1 + \frac{\vec{R}}{2} \right) \right] \chi^A(1,2)$$

Druga možnost je, da vzamemo **simetrično (tripletno) spinsko stanje** in antisimetrična krajevni del:

$$\chi_{m_s}^S(1,2) = \begin{cases} \uparrow_1 \uparrow_2; & m_s = 1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (\uparrow_1 \downarrow_2 + \downarrow_1 \uparrow_2); & m_s = 0 \\ \downarrow_1 \downarrow_2; & m_s = -1 \end{cases}$$

$$\psi_T(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\phi_{1s} \left(\vec{r}_1 - \frac{\vec{R}}{2} \right) \phi_{1s} \left(\vec{r}_2 + \frac{\vec{R}}{2} \right) - \phi_{1s} \left(\vec{r}_2 - \frac{\vec{R}}{2} \right) \phi_{1s} \left(\vec{r}_1 + \frac{\vec{R}}{2} \right) \right] \chi_{m_s}^S(1,2)$$

Spet izračunamo energijo v obeh stanjih. Dobimo:

$$E_{S,T} = 2E_{1s} + G' \pm S'$$

Ugotovimo da je **pravilno singletno stanje** $E_S < E_T$. Tripletno stanje sploh nima minimuma.

Nekako kot da se elektrona sparita?

Ionska vez

Vodik(H) in alkalni atomi (Li, Na, K, Rb, Cs) imajo en sam e^- na zadnji lupini in eden interagira s halogenim elementom (F, Cl, Br, I), ki jim manjka samo en e^- do zaključene lupine.

Prvi elektron »odda« elektron drugemu, ki ga »sprejme«.

Primer KCl. Da je sistem vezan mora veljati:

$$E(KCl) < E(K) + E(Cl)$$

Definiramo da je energija nič, ko je vsak atom daleč vsak zase in miruje. K ima ionizacijsko energijo 4.34 eV, klor pa ima elektronsko afiniteto 3.62 eV. Ostane razlika 0.72 eV. To pomeni, da KCl ne bi smela nastajati kar sama od sebe. Elektrostatski tlak je tisti, ki ju veze do konca ampak se ne stakneta. Ko bi prišla preblizu bi prišlo do elektrostatskega odboja med oblakom elektronov in začne veljati Paulijeva prepoved. Elektronska oblaka se začneta prekrivati in elektroni ne smejo imeti istih kvantnih števil.

Te efekte lahko pospravimo v efektivni potencial:

$$V(R) = -\frac{ke_0^2}{R} + V_{odbojni}(R) + E_{ion} - E_{affin}$$

Slika sicer ni tako preprosta. Vezi so lahko tudi delež ionske in delež kovalentne.

Van der Waalsova interakcija

Po zaslugi te interakcije imamo Ne_2, Ar_2, Kr_2, Xe_2 . Temelji na interakciji dveh električnih dipolov.

Ideja je ta. V nevtralnem atomu imamo ves čas $\sqrt{\langle p_e^2 \rangle} \neq 0$ (čeprav $\langle p_e \rangle = 0$). Dipolno polje:

$$E_d = \frac{p_e^{(1)}}{4\pi\epsilon_0 R^3}, \quad \vec{p}_e^{(2)} = \alpha E_d$$

α tu ni konstanta fine strukture ampak polarizirnost.

Energija drugega dipola v polju prvega je:

$$V = -\vec{p}_e^{(2)} \cdot \vec{E}_d \text{ oz. } V = -\alpha E_d^2 = -\frac{\alpha q^2 a^2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{R^6}$$

Torej:

$$V \propto \frac{1}{R^6} \Rightarrow F = -\frac{dV}{dR} \propto \frac{1}{R^7}$$

Čeprav je ta interakcija zelo šibka ima daljši doseg kot eksponentno padajoča kovalentna vez. Pri žlahtnih plinih je to edina interakcija. Obratno VdW obstaja tudi v molekulah, ki se vežejo ionsko ali kovalentno ampak je tam efekt zanemarljiv.

Lennard-Jonesov potencial

$$V(R) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right]$$

Fittamo ϵ, σ . Običajno je $n = 12$

Vzbujena stanja in spektri molekul

Rotacija

Rotacijska energija dvoatomne molekule je:

$$E_{rot} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu R_0^2}$$

Vibracija

Odličen opis damo, če damo v SSE **Morseov** potencial:

$$V(R) = A \left[e^{-2\alpha(R-R_0)} - 2e^{-\alpha(R-R_0)} \right]$$

Sicer tudi aproksimacija z LHO dela do neke mere. Energijo dobimo:

$$E_{vib} = \hbar\omega_0 \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

Spektri dvoatomnih molekul

- I) **Cisti rotacijski prehod** ($\Delta l = \pm 1$), brez spremembe vibracijskega stanja, značilno $\Delta E \approx 10^{-3} eV$
- II) **Rotacijsko – vibracijski prehod** ($\Delta n = \pm 1, \Delta l = \pm 1$), značilno $\Delta E \approx 10^{-1} eV$
- III) **Elektronski prehod** (z možnim dodatnim rotacijskim ali vibracijskim), značilno $\Delta E \approx 10 eV$

Energija splošnega molekulskega nivoja:

$$E = E_{el} + \hbar\omega_0 \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2} l(l+1)$$

kjer je $\hbar\omega_0$ karakteristična vibracijska energija, $B = \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2}$ pa je karakteristična notranja energija.

Prehodi I

Ti zahtevajo, da ima molekula neničelen \vec{p}_e (če hočemo dipolni foton, rabimo »anteno«). Pri H_2 ne gre LiF pa je ok.

Izbirno pravilo: $\Delta l = \pm 1$

Pri absorpciji $l \rightarrow l + 1$:

$$h\nu = B[(l+1)(l+2) - l(l+1)] = 2B(l+1)$$

Pri emisiji $l \rightarrow l - 1$:

$$h\nu = 2Bl$$

V obeh primerih se frekvence spreminjajo linearno z l . Spektralne črte so ekvidistancne z razmikom $\Delta\nu = \frac{2B}{h}$. To je dobro za določitev R_0 preko B .

Prehodi II

Vibracijski prehodi ne morejo poteci v homonuklearnih dvoatomnih molekulah (npr. H_2), če ni sočasno se spremembe elektronskega stanja. Lahko se zgodijo v molekulah s permanentnim električnim dipolom (npr. LiF)

Izbirno pravilo: $\Delta n = \pm 1, \Delta l = \pm 1$

Pri absorpciji: $\Delta n = 1, l \rightarrow l + 1$:

$$h\nu_R = \hbar\omega_0 \left(1 + \frac{1}{2} \right) + B(l+1)(l+2) - \hbar\omega_0 \left(\frac{1}{2} \right) - Bl(l+1) = \hbar\omega_0 - 2B(l+1)$$

ali: $\Delta n = 1, l \rightarrow l - 1$:

$$h\nu_P = \hbar\omega_0 - 2Bl$$

Indeksa P in R predstavljata dve veji spektra (tipično v IR). Dobro za določitev konstante vzmeti kajti $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$. Iz oblike intenzitet lahko tudi ugotovimo pri kateri temperaturi smo merili. Spekter spet ekvidistance.

Prehodi III

$$h\nu_R = E'_{el} - E_{el} + \hbar\omega'_0 \left(n' + \frac{1}{2} \right) - \hbar\omega_0 \left(n + \frac{1}{2} \right) + B'(l+1)(l+2) - Bl(l+1); \quad l = 0, 1, \dots$$

$$h\nu_R = E'_{el} - E_{el} + \hbar\omega'_0 \left(n' + \frac{1}{2} \right) - \hbar\omega_0 \left(n + \frac{1}{2} \right) + B'l(l-1) - Bl(l+1); \quad l = 1, 2, \dots$$

Potencialna funkcija za vzbujena stanja je v splošnem drugačna od tiste za osnovno stanje (drug R_0 , druga konstanta vzmeti)

Ker $B \neq B'$, se kvadratični členi s l ne pokrajsajo. Spektri niso več ekvidistančni.