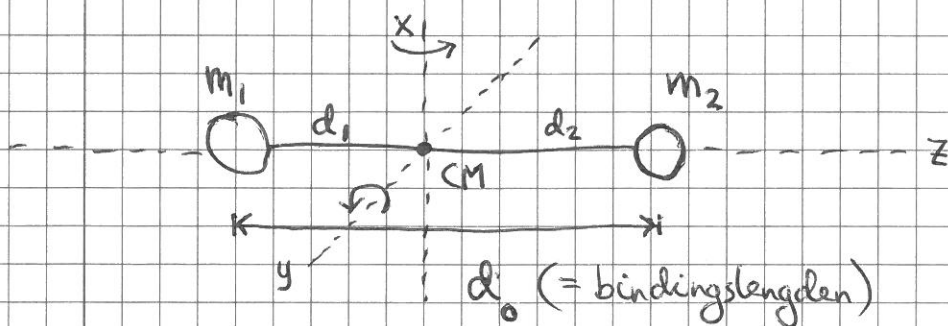


Stiv rotator

104

[PCH 5.5; DJG Problem 4.25; IØ 5.3]

Eks: Toatomig molekyl (der vibrasjonene neglisjeres)



$$d_1 m_1 = d_2 m_2$$
$$d_1 + d_2 = d_0$$

Klassisk rotasjonsenergi:

$$K = \frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2 = \frac{1}{2} m_1 \omega^2 d_1^2 + \frac{1}{2} m_2 \omega^2 d_2^2$$
$$= \frac{1}{2} I \omega^2 = \cancel{\frac{1}{2} I \left(\frac{L}{I}\right)^2} = \frac{L^2}{2I}$$

Tregghetsmoment (whp (M)): $I = m_1 d_1^2 + m_2 d_2^2 = I_x = I_y$ ($I_z = 0$)

Dreieimpuls: $L = I \omega$ ($\vec{L} = I \vec{\omega}$; $\vec{\omega} = \sum_{xyz} \omega_j \vec{e}_j$)

QM:

$$K \rightarrow \hat{K} \Rightarrow \hat{H} = \hat{K} = \frac{\hat{L}^2}{2I}$$

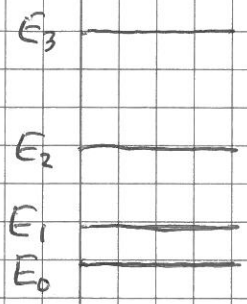
Fra s. 98: $\hat{L}^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}(\theta, \varphi)$

$$\Rightarrow \Psi_{lm}(\theta, \varphi) = Y_{lm}(\theta, \varphi) \left. \begin{array}{l} l = 0, 1, 2, \dots \\ m = 0, \pm 1, \dots, \pm l \end{array} \right\}$$
$$E_l = K_l = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I}$$

dvs degenerasjonsgrad $g_l = 2l + 1$

$$\Delta E_l = E_l - E_{l-1} = \frac{\hbar^2}{2I} \{ l(l+1) - (l-1)l \} = \frac{\hbar^2}{I} \cdot l$$

$$\Rightarrow E_1 - E_0 = \hbar^2/I \text{ etc.}$$



Vanlige molekyler ($H_2, N_2, O_2, HCl, CO, \dots$):
 m_j fra 1u til $\sim 50u$,
 $d_0 \sim 1 \text{ \AA}$ til 1.5 \AA

$$\Rightarrow I \sim 1 \text{ til } 100 \text{ u \AA}^2 \quad (I = \mu d_0^2; \mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2) \text{ redusert masse})$$

$$\Rightarrow \hbar^2/I \sim 4 \text{ meV og nedover}$$

Termisk energi ved romtemp: $k_B T \approx 25 \text{ meV}$

\Rightarrow Molekyler i todatomig gass ved 300K befinner seg i grunnstilstanden og i elektriske tilstander, mhp rotasjonsfrihetsgradene.
 (2 uavh. kvadratiske ledd i E)

Jf. vibrasjon (s. 85): $\Delta E \sim 100 \text{ meV}$ og oppover

\Rightarrow 2-atomige molekyler ved 300K er stort sett i grunnstilstanden, mhp vibr. frihetsgradene (2 uavh. kvadr. ledd i E)

$\Rightarrow C_V = \frac{5}{2} k_B$ pr molekyl ved 300K, og ikke $\frac{7}{2} k_B$, som forventet fra det klassiske ekvipartisjonsprinsippet, uten QM!

Overganger mellom nivå l og $l \pm 1$ kan skje via absorpsjon eller emisjon av foton, med energi $\hbar\omega = \Delta E_{rot.}$

Kulesymmetrisk potensial $V(r)$

• [PGH 5.6 ; DTG 4.1 ; IØ 5.4]

Fra s. 95: $\hat{H} = \hat{K}_r + \hat{K}_L + V(r)$

med $\hat{K}_r = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right)$

$$\hat{K}_L = \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2}$$

• $\Rightarrow [\hat{H}, \hat{L}^2] = [\hat{H}, \hat{L}_i] = 0$ (s 96-98 ; $i = x, y, z$)

(s 96) \Rightarrow Felles egenfunksjoner for \hat{H} , \hat{L}^2 og en av komponentene \hat{L}_i

og \hat{L}^2 , L_x , L_y og L_z er bevegelseskonstanter (se s 45)

$\Rightarrow \Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$ (som i 2D, s. 91)

• Da $\hat{L}^2 Y_{lm} = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}$ gir innsetning i TUSL,

ders $\hat{H}\Psi = E\Psi$, og divisjon med Y_{lm} ligningen for $R(r)$:

$$R'' + \frac{2}{r} R' + \left\{ \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - V(r)] - \frac{l(l+1)}{r^2} \right\} R = 0 \quad \text{(Radial-ligningen)}$$

Litt enklere ligning kan oppgis for $u = r \cdot R$:

• $R' = (u/r)' = u'/r - u/r^2 \Rightarrow R'' + \frac{2}{r} R' = u''/r$
 $R'' = u''/r - 2u'/r^2 + 2u/r^3$

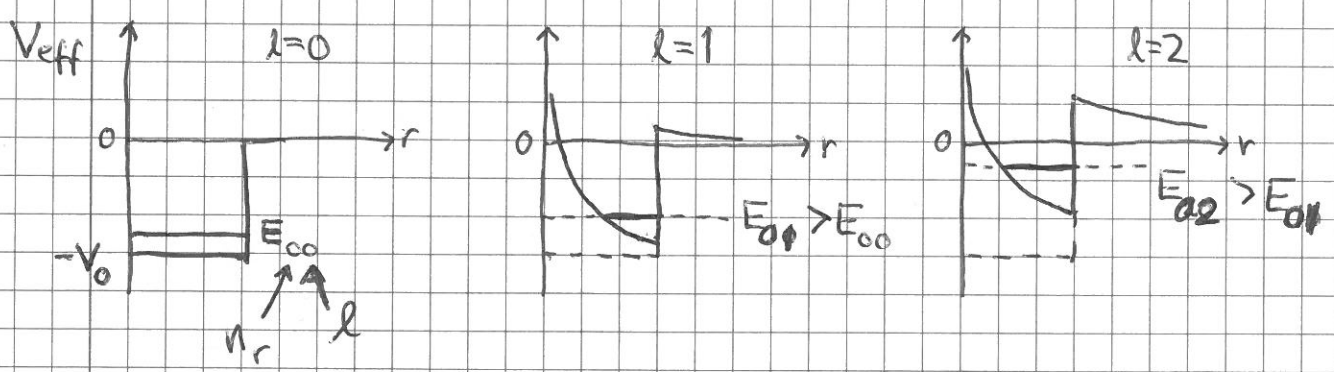
$$\Rightarrow \frac{u''}{r} + \left\{ \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - V(r)] - \frac{l(l+1)}{\hbar^2} \right\} \frac{u}{r} = 0$$

$$\Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2\mu} u''(r) + V_{\text{eff}}^l(r) u(r) = E u(r)$$

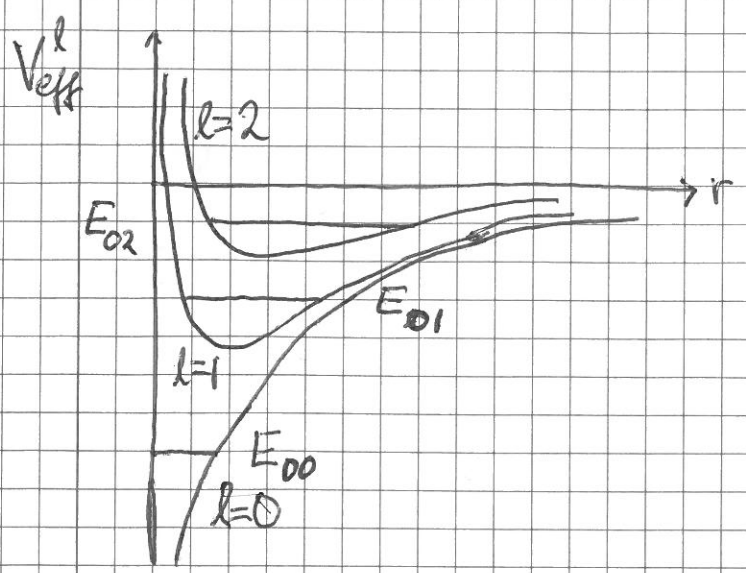
dvs som 1D problem med "effektivt potensial"

$$V_{\text{eff}}^l(r) = V(r) + \underbrace{\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}}_{\text{centrifugal-leddet}}$$

Eks 1: $V(r) = \begin{cases} -V_0 & ; r < a \\ 0 & ; r > a \end{cases}$ ("kulebrønn")



Eks 2: $V(r) = -e^2/4\pi\epsilon_0 r$ (Coulombpot.; $Z=1$ (hydrogen))



Generelle betraktninger:

- Sentrifugalkraften gjør $r \geq 0$ til klassisk forbudt område, fra et "1D perspektiv"
- Må ha $u(0) = 0$; hvis ikke divergerer $R = \frac{u}{r}$ når $r \rightarrow 0$
- Har generelt en eller flere bundne tilstander for gitt l -verdi, med økende antall nullpunkter n_r (= radielt kvantetall), og tilhørende energi $E_{n_r, l} = E_{0l} < E_{1l} < E_{2l} < \dots$
- Kvantetallet m inngår ikke i TUSL for u og R
 - $\Rightarrow E$ må være uavhengig av $m = 0, \pm 1, \dots, \pm l$
 - \Rightarrow Deg. grad $g_l = 2l + 1$ for energiværdiet $E_{n_r, l}$ (dis gitt n_r og l)
 - (Husk: Ikke degenerasjon i 1D \Rightarrow Kun 1 tilstand "mhp n_r ")
- ~~Ant~~ Antak at $V \rightarrow 0$ når $r \rightarrow \infty$; har da også $V_{\text{eff}} \rightarrow 0$ når $r \rightarrow \infty$
 - $\Rightarrow E < 0$ for bundne tilstander
 - For store r : $u'' \approx (-2\mu E/\hbar^2) u \equiv \kappa^2 u$
 - $\Rightarrow u(r) \sim \exp(-\kappa r)$
 - $\kappa = \sqrt{-2\mu E/\hbar^2}$

• Anta $V(r)$ (Typisk $\sim 1/r$) mindre singular enn sentrifugalleddet nær $r \rightarrow 0$

$\Rightarrow u'' \approx [l(l+1)/r^2]u$ nær $r \rightarrow 0$

$\Rightarrow u(r) \sim r^{l+1}$ nær $r \rightarrow 0$ ($u \sim r^{-l}$ gir ikke-normérbar Ψ)

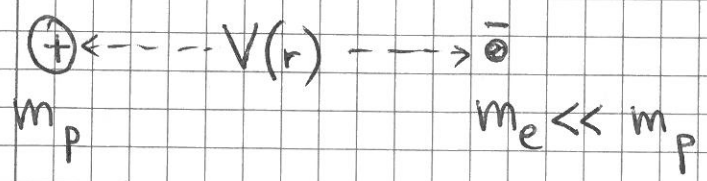
$\Rightarrow R(r) \sim r^l$ nær $r \rightarrow 0$

Holder også for $l=0$:

$u_0'' = \frac{2\mu}{\hbar^2} [V(r)-E]u_0 \Rightarrow u_0 \sim r e^{-r/a} \sim r$ nær $r \rightarrow 0$
($\Rightarrow R_0 \sim e^{-r/a}$, som sett på øving ...)

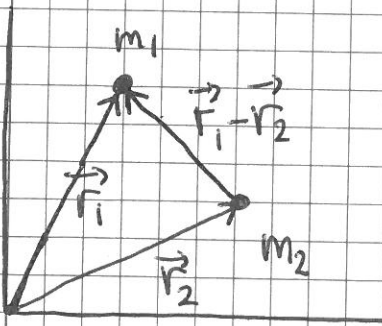
Coulombpotensialet; H-atomet

[PCH 5.7 ; DFG 4.2 ; IØ 5.5]



\Rightarrow Nesten beregelig elektron omkring fast kjerne, men ikke helt!

Men: Skal se at 2-partikkelproblemet er ekvivalent med 2 stk uavh. 1-partikkelproblemer, tyngdepunkt-beregelsen (fri partikkel) og relativbevegelsen (partikkel med redusert masse i potensialet $V(r)$).



$$\vec{R}_{CM} = \frac{m_1 \vec{r}_1 + m_2 \vec{r}_2}{M} ; M = m_1 + m_2$$

$$\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2 ; \mu = \frac{m_1 m_2}{M}$$

$$\Rightarrow \vec{r}_1 = \vec{R}_{CM} + \frac{m_2}{M} \vec{r}, \quad \vec{r}_2 = \vec{R}_{CM} - \frac{m_1}{M} \vec{r}$$

$$\Rightarrow K = \frac{1}{2} m_1 \dot{\vec{r}}_1^2 + \frac{1}{2} m_2 \dot{\vec{r}}_2^2 = \dots =$$

$$= \frac{1}{2} M \dot{\vec{R}}_{CM}^2 + \frac{1}{2} \mu \dot{\vec{r}}^2 = \vec{P}^2 / 2M + \vec{p}^2 / 2\mu$$

$$\Rightarrow \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{CM}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(r)$$

$$\Rightarrow \Psi(\vec{R}_{CM}, \vec{r}) = \Psi_{CM}(\vec{R}_{CM}) \cdot \Psi_r(\vec{r})$$

og TUSL separerer i

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{CM}^2 \Psi_{CM} = E_{CM} \Psi_{CM}$$

(dvs: CM beveger seg som fri partikkel, "uinteressant")
(masse M)

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \Psi_r + V(r) \Psi_r = E_r \Psi_r$$

dvs: partikkel med masse μ i potensial $V(r)$

$$\text{Total energi: } E = E_{CM} + E_r$$

For H-atomet: $m_p/m_e \approx 1836$

(111)

• $\Rightarrow \mu \approx 0.9995 m_e$

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) = \frac{u(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u}{dr^2} + V_{\text{eff}}^l(r) u(r) = E u(r) ; u(0) = 0$$

med $V_{\text{eff}}^l(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}$

• [Hvis kjerne med Z protoner: $e^2 \rightarrow Ze^2$]

Store r: $u(r) \sim \exp(-\kappa r)$; $\kappa = \sqrt{-2\mu E/\hbar^2}$ (s. 108)

Små r: $u(r) \sim r^{l+1}$ (s. 109)

Dividerer lign. for u med $4E$:

•
$$\frac{d^2 u}{d\left\{\sqrt{-8\mu E/\hbar^2} r\right\}^2} + \left\{ -\frac{e^2}{16E\pi\epsilon_0 r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{8E\mu r^2} - \frac{1}{4} \right\} u = 0$$

\Rightarrow innfører $\rho \equiv \sqrt{-8\mu E/\hbar^2} r$ (dimensjonsløs)

$\Rightarrow \frac{d^2 u}{d\rho^2} + \left\{ \frac{\lambda}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} - \frac{1}{4} \right\} u = 0$

med $\lambda = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar} \sqrt{\frac{\mu}{-2E}}$ (dim. løs)

Ser at $\kappa r = \rho/2 \Rightarrow u \sim e^{-\rho/2}$ for store ρ

⇒ vi prøver $u(\rho) = e^{-\rho/2} \cdot v(\rho)$

⇒ $\frac{du}{d\rho} = e^{-\rho/2} (-\frac{1}{2}v + v')$

$\frac{d^2u}{d\rho^2} = e^{-\rho/2} (\frac{1}{4}v - v' + v'')$

⇒ $v'' - v' + \frac{\lambda}{\rho}v - \frac{l(l+1)}{\rho^2}v = 0$

Prøver rekkeutviklingen

$v(\rho) = c_0 \rho^{l+1} + c_1 \rho^{l+2} + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} c_k \rho^{l+1+k}$

Hvareller innsetting gir rekursjonsformelen

$c_k = c_{k-1} \cdot \frac{l+k-\lambda}{k(2l+1+k)} ; k=1,2,\dots$

Hvis rekka ikke bytter av, vil $c_k/c_{k-1} \sim 1/k$

for store k, som tilsvarer at $v(\rho) \sim \exp(\rho)$ og $u(\rho) \sim \exp(+\rho/2)$, dvs den uakseptable divergente løsningen.

Avbryttskraw: $\lambda =$ heltall minst lik $l+1$

⇒ $\lambda = n = l+1 + n_r ; n_r = 0,1,2,\dots$

Gir energikvantiseringen:

$$\lambda = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar} \sqrt{\frac{\mu}{-2E}} = n = l+1 + n_r$$

$= \alpha c$ (finsstrukturkonstanten \cdot lysfarten, se s. 12)

$$\Rightarrow E = -\mu c^2 \alpha^2 / 2n^2 = -\mu c^2 \alpha^2 / 2(l+1+n_r)^2$$

[Z protoner $\Rightarrow \alpha \rightarrow Z\alpha$]

$$\left. \begin{array}{l} l = 0, 1, 2, \dots \\ n_r = 0, 1, 2, \dots \end{array} \right\} \Rightarrow n = 1, 2, 3, \dots$$

H-atomet: $\mu \approx m_e$, $\alpha \approx 1/137 \Rightarrow E_n \approx -\frac{13.6 \text{ eV}}{n^2}$

Merk at summen av l og n_r bestemmer E_n , ikke l og n_r hver for seg! (Spesielt for $1/r$ -potensialet)

Degenerasjon:

$$(n_r = n-1, n-2, n-3, \dots, 0)$$

$$n_r \geq 0 \Rightarrow l = n-1-n_r = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

Dis n mulige l -verdier for gitt verdi av n .

For hver l -verdi: $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$

Dis $2l+1$ mulige m -verdier for gitt verdi av l

$$\Rightarrow g_n = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 1 + 3 + 5 + \dots + (2n-1) \quad (n \text{ ledd})$$

$$= \cancel{1 + (2n-1)} \underbrace{[1 + 2n - 1]}_{2n} + \underbrace{[3 + 2n - 3]}_{2n} + \dots \quad \left(\frac{n}{2} \text{ ledd}\right)$$

$$= 2n \cdot \frac{n}{2} = \underline{\underline{n^2}} \quad [\text{Gjelder ogs\u00e5 for odde } n; \text{ sjekk selv!}]$$