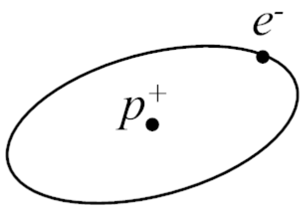
TFYA35 Molekylfysik
Föreläsning 5

Thomas Ederth
Linköpings universitet
IFM

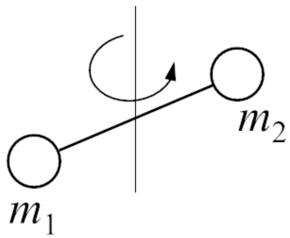
5-1 Rotation i planet

Enkel atom



$m_p \gg m_e \Rightarrow$ betrakta enbart elektronens rörelse (kring fixerad kärna).

Diatomär molekyl



Molekylen roterar kring masscentrum. Betrakta den relativa rörelsen hos en av massorna $\Rightarrow$

Reducerad massa : $\mu = \dfrac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$

Om rotationen sker utan hinder kan rörelsen beskrivas som rotation av massan μ kring origo med $V = 0$ och på konstant avstånd r. SE blir då:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2\psi(x,y)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi(x,y)}{\partial y^2}\right)_{r=r_0} = E\psi(x,y)$$

Byt till polära koordinater $(x,y) \curvearrowright (r,\varphi)$:

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right) \curvearrowright \left(\frac{1}{r_0^2}\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}\right) \quad \Rightarrow$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r_0^2}\frac{\partial^2\psi(\varphi)}{\partial \varphi^2} = E\psi(\varphi)$$

5-1 Rotation i planet (forts.)

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r_0^2}\frac{\partial^2\psi(\varphi)}{\partial\varphi^2} = E\psi(\varphi)$$

Denna SE har lösningar:

$$\psi_+(\varphi) = A_+ e^{im_l\varphi}$$
$$\psi_-(\varphi) = A_- e^{-im_l\varphi}$$

Normera!

$$1 = \int \psi^*\psi d\tau = \int_0^{2\pi} A_+^2 |e^{im_l\varphi}|^2 d\varphi =$$
$$= A_+^2 \int_0^{2\pi} d\varphi = A_+^2 2\pi \Rightarrow A_+ = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

(P.s.s. för A_-)

$$\Rightarrow$$

$$\psi_+(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im_l\varphi}$$
$$\psi_-(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-im_l\varphi}$$

φ är entydig endast om

$$\psi(\varphi) = \psi(\varphi + 2\pi) \quad \Rightarrow$$

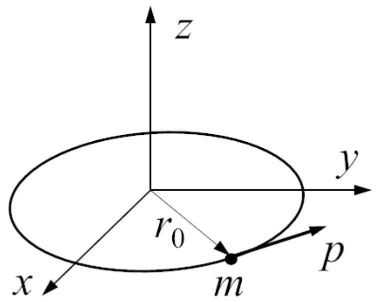
$$\Rightarrow \quad e^{im_l\varphi} = e^{im_l(\varphi+2\pi)} \quad \Rightarrow \quad e^{im_l 2\pi} = 1$$

Detta är uppfyllt enbart om m_l är ett heltal, $m_1 = 0, \pm 1, \pm 2, ...$

Insätting av ψ_+ i SE ger

$$E_{m_l} = \frac{\hbar^2 m_l^2}{2\mu r_0^2} = \frac{\hbar^2 m_l^2}{2I}, \quad m_1 = 0, \pm 1, \pm 2, ...$$

5-2 Rörelsemängdsmoment i 2D



$$\bar{L} = \bar{r} \times \bar{p}$$

På en cirkel i
xy-planet där
$\bar{r} \perp \bar{p}$ gäller

$$L_z = \pm|\bar{L}| = \pm r_0 p$$

Rotationskinetisk energi

$$E = \frac{\bar{L}^2}{2I} = \Big/ \begin{array}{c}\text{rotation i}\\ xy-\text{planet}\end{array} \Big/ = \frac{L_z^2}{2I}$$

Kvantmekaniskt gäller

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad \Rightarrow \quad L_z = \pm r_o p = \pm\frac{hr_0}{\lambda}$$

Kravet på periodicitet ger att

$$m_l \lambda = 2\pi r_0$$

$$L_z = \Big/ \lambda = \frac{2\pi r_0}{m_l} \Big/ = \pm\frac{hr_0 m_l}{2\pi r_0} = \pm m_l \hbar$$

$$\Rightarrow E_m = \frac{L_z^2}{2I} = \frac{m_l^2 \hbar^2}{2I}, \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, ...$$

5-3 Rörelsemängdsmoment i 3D

$$\bar{L} = \bar{r} \times \bar{p} = \begin{vmatrix} \hat{x} & \hat{y} & \hat{z} \\ r_x & r_y & r_z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix} = L_x \hat{x} + L_y \hat{y} + L_z \hat{z} =$$

$$= (r_y p_z - p_y r_z)\,\hat{x} + (r_z p_x - p_z r_x)\,\hat{y} + (r_x p_y - p_x r_y)\,\hat{z}$$

Motsvarande kvantmekaniska operatorer bildas helt analogt:
(OBS! $(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})$ är enhetsvektorer, alla andra $\hat{}$-storheter är operatorer!)

$$\hat{L} = \hat{r} \times \hat{p} = \begin{vmatrix} \hat{x} & \hat{y} & \hat{z} \\ \hat{r}_x & \hat{r}_y & \hat{r}_z \\ \hat{p}_x & \hat{p}_y & \hat{p}_z \end{vmatrix} = \hat{l}_x \hat{x} + \hat{l}_y \hat{y} + \hat{l}_z \hat{z} = \left\{ \begin{array}{c} \hat{r}_x = x \\ \hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \\ \text{etc.} \end{array} \right\} =$$

$$= -i\hbar \left[(y\hat{p}_z - \hat{p}_y z)\,\hat{x} + (z\hat{p}_x - \hat{p}_z x)\,\hat{y} + (x\hat{p}_y - \hat{p}_x y)\,\hat{z} \right] \Rightarrow$$

$$\hat{l}_x = -i\hbar \left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y} \right), \quad \hat{l}_y = -i\hbar \left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z} \right), \quad \hat{l}_z = -i\hbar \left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x} \right)$$

5-3 Rörelsemängdsmoment i 3D (forts.)

I planpolära koordinater fås $\hat{l}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}$

I sfäriska koordinater blir rörelsemängdsmomentets komponenter

$$\begin{cases} \hat{l}_x = -i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right) \\ \hat{l}_y = -i\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right) \\ \hat{l}_z = -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right) \end{cases} \quad \begin{matrix} \{r, \varphi, \theta\} \\ \Rightarrow \\ r = r_0 \end{matrix} \quad \begin{cases} \hat{l}_x = -i\hbar\left(-\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) \\ \hat{l}_y = -i\hbar\left(\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) \\ \hat{l}_z = -i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) \end{cases}$$

Dessa komponenter är komplementära, och kommuterar inte:

$$[\hat{l}_x, \hat{l}_y] = i\hbar\hat{l}_z \qquad [\hat{l}_y, \hat{l}_z] = i\hbar\hat{l}_x \qquad [\hat{l}_z, \hat{l}_x] = i\hbar\hat{l}_y$$

Eftersom $\hat{l}_x, \hat{l}_y, \hat{l}_z$ är parvis komplementära, kan vi (enligt Heisenbergs osäkerhetsrelation) bara bestämma *en* komponent hos $\bar{L}$ i taget!

Utgående från uttrycken för komponenterna till höger här ovanför, verkar det som en bra idé att bestämma $\hat{l}_z$, och alltså att lägga z-axeln i den riktning vi vill bestämma projektionen av $\bar{L}$.