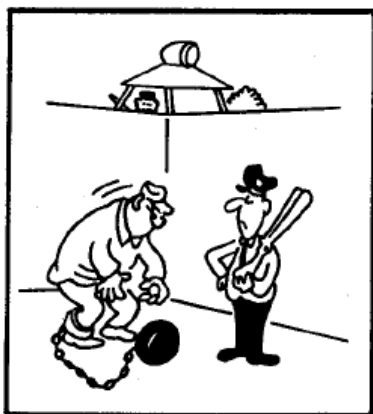


VIII. Merev test forgásának kvantummechanikája



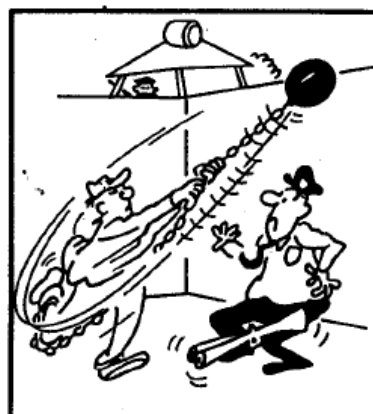
Ground Level



One Quantum



Large J



Transition Moment



Forbidden Transition



Excited State

With permission from Professor Henry A. Bent, Department of Chemistry, North Carolina State University.

Képzeljük el, hogy a molekula izotróp, mindenféle külső elektromágneses tértől és erőtől mentes, térben forog. A mag- és elektronmozgás Born–Oppenheimer (BO) szétválasztása és az ezt követő BO közelítés bevezetése után (enélkül az elektron és magmozgás bonyolult molekuláris Hamilton operátorokon keresztül csatolódná, és így a rezgési és forgási mozgások legegyszerűbb modellezéséhez is rendkívül bonyolult numerikus problémákat kellene megoldani) az alábbi, a magmozgásra vonatkozó Schrödinger egyenletet kívánjuk megoldani:

$$\hat{H}_N \Psi_N = E_N \Psi_N$$

ahol

$$\hat{H}_N = \hat{T}_{\text{trans}} + \hat{T}_{\text{rot}} + \hat{T}_{\text{vib}} + \hat{T}_{\text{vib-rot}} + V .$$

A rezgési mozgás tipikusan sokkal gyorsabb, mint a forgó mozgás. Ha ez igaz, akkor a rezgési-forgási kölcsönhatási tag, $\hat{T}_{\text{vib-rot}}$, az adott rezgési állapotra átlagolható, azaz a forgási Hamilton operátor egy ν kvantumszámmal jellemezhető rezgési állapotra

$$\hat{H}_{\text{rot},\nu} = \hat{T}_{\text{rot}} + \langle \hat{T}_{\text{vib-rot}} \rangle_{\nu}$$

alakban írható fel (forgó mozgásra $V_{\text{rot}} = 0$). Ennek megfelelően a magmozgásokra vonatkozó hullámfüggvény

$$\Psi_N \approx \Psi_{\text{trans}} \Psi_{\text{vib}} \Psi_{\text{rot},\nu}$$

alakú (szorzat), míg a forgó mozgás Schrödinger–egyenletének alakja

$$\hat{H}_{\text{rot},\nu} \Psi_{\text{rot},\nu} = E_{\text{rot},\nu} \Psi_{\text{rot},\nu} .$$

A klasszikus mechanika a forgó mozgás kinetikus energia függvényét az alábbi alakokban szolgáltatja:

$$T_{\text{rot}} = \frac{1}{2}I_a\omega_a^2 + \frac{1}{2}I_b\omega_b^2 + \frac{1}{2}I_c\omega_c^2$$

illetve

$$T_{\text{rot}} = \frac{J_a^2}{2I_a} + \frac{J_b^2}{2I_b} + \frac{J_c^2}{2I_c},$$

ahol $J_{a,b,c}$ a forgási impulzus nyomaték (momentum) komponensek a testcentrált (molekula-centrált) koordináta rendszerben.

A függvények helyett használjunk kvantummechanikai operátorokat:

$$\hat{H}_{\text{rot},\nu} = \frac{\hat{J}_a^2}{2I_{a,\nu}} + \frac{\hat{J}_b^2}{2I_{b,\nu}} + \frac{\hat{J}_c^2}{2I_{c,\nu}},$$

ahol a tehetetlenségi nyomatékok értéke kis mértékben függ a ν kvantumszámmal jellemzett rezgési állapottól. Tartsuk szem előtt a tehetetlenségi nyomatékok rezgési állapot függését akkor is, amikor a továbbiakban nem fogjuk kiírni a ν indexeket.

Elviekben természetesen a \hat{J}_X , \hat{J}_Y , és \hat{J}_Z tércentrált impulzusmomentum komponenseket is felhasználhatjuk a Hamilton operátor felírásakor. Bár az impulzus momentum operátorok négyzetére fennáll, hogy

$$\hat{J}^2 = \hat{J}_a^2 + \hat{J}_b^2 + \hat{J}_c^2 = \hat{J}_X^2 + \hat{J}_Y^2 + \hat{J}_Z^2,$$

nem csak a tehetetlenségi nyomaték tenzor időfüggősége a különbség a két koordinátarendszer választás között, hanem a komponensek kommutátorokban is eltérések mutatkoznak:

$$[\hat{J}_X, \hat{J}_Y] = i\hbar\hat{J}_Z$$

$$[\hat{J}_a, \hat{J}_b] = -i\hbar\hat{J}_c$$

$$[\hat{J}_Y, \hat{J}_Z] = i\hbar\hat{J}_X$$

$$[\hat{J}_b, \hat{J}_c] = -i\hbar\hat{J}_a$$

$$[\hat{J}_Z, \hat{J}_X] = i\hbar\hat{J}_Y$$

$$[\hat{J}_c, \hat{J}_a] = -i\hbar\hat{J}_b$$

A forgási Schrödinger-egyenlet megoldásai

$$\hat{H}_{\text{rot}} = \frac{\hat{J}_a^2}{2I_a} + \frac{\hat{J}_b^2}{2I_b} + \frac{J_c^2}{2I_c} = \frac{\hat{J}_X^2}{2I_X} + \frac{\hat{J}_Y^2}{2I_Y} + \frac{J_Z^2}{2I_Z}$$

A tehetetlenségi tenzor elemek értékétől függetlenül fennáll, hogy

$$[\hat{H}_{\text{rot}}, \hat{J}^2] = 0 \quad \text{és} \quad [\hat{H}_{\text{rot}}, \hat{J}_Z] = 0.$$

Ennek megfelelően a Ψ_{rot} forgási sajátfüggvények a \hat{J}^2 és a \hat{J}_Z operátorok közös sajátfüggvényei.

Az impulzus momentumok elméletéből tudjuk (sok-sok további részletért ld. R. N. Zare: *Angular Momentum*, Wiley-Interscience: New York, 1988), hogy

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{rot}} \Psi_{\text{rot}} &= E_{\text{rot}} \Psi_{\text{rot}} , \\ \hat{J}_{\text{rot}}^2 \Psi_{\text{rot}} &= \hbar^2 J(J+1) \Psi_{\text{rot}} \quad \text{és} \quad J = 0, 1, 2, 3, \dots , \end{aligned}$$

valamint

$$\hat{J}_Z \Psi_{\text{rot}} = \hbar M \Psi_{\text{rot}} \quad \text{és} \quad M = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J ,$$

ahol J a teljes impulzus momentumnak megfelelő kvantumszám, illetve M \mathbf{J} -nek a tércentrál Z tengelyre való vetítésének megfelelő kvantumszám.

A forgás három szabadsági fokának három forgási koordinátát lehet megfeleltetni. A szokásos választást az ún. Euler-szögek (ϕ, θ, χ) jelentik $(0 \leq \phi \leq 2\pi; 0 \leq \theta \leq \pi; 0 \leq \chi \leq 2\pi)$. Segítségükkel –persze némi algebrai nehézségek árán– az impulzus momentum operátor felírható mind a tér-, mind a testcentrál koordináta rendszerben:

$$\hat{J}_a = i\hbar \left(\cos \chi \csc \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} - \cos \chi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \chi} - \sin \chi \frac{\partial}{\partial \theta} \right),$$

$$\hat{J}_b = i\hbar \left(-\sin \chi \csc \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} + \sin \chi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \chi} - \cos \chi \frac{\partial}{\partial \theta} \right),$$

$$\hat{J}_c = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \chi},$$

és

$$\hat{J}_X = i\hbar \left(\cos \varphi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} - \cos \varphi \csc \theta \frac{\partial}{\partial \chi} + \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} \right),$$

$$\hat{J}_Y = i\hbar \left(\sin \varphi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} - \sin \varphi \csc \theta \frac{\partial}{\partial \chi} - \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} \right),$$

$$\hat{J}_Z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}.$$

Továbbá azt is meg lehet határozni, hogy

$$\hat{J}^2 = -\hbar^2 \left(\csc^2 \theta \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \csc^2 \theta \frac{\partial^2}{\partial \chi^2} - 2 \cot \varphi \csc \varphi \frac{\partial^2}{\partial \varphi \partial \chi} + \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right).$$

A \hat{J}_Z , illetve \hat{J}_c operátorok definíciója alapján megállapíthatjuk, hogy bármely típusú pörgettyűre a három-dimenziós forgási probléma egy két- és egy egy-dimenziós problémára esik szét, valamint

$$\Psi_{\text{rot}} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} F(\theta, \chi) \exp(iM\varphi).$$

Bizonyos egyszerűbb pörgettyű típusokra a forgási probléma tovább egyszerűsödik. Vizsgáljuk a megoldást a különböző pörgettyű típusokra külön-külön.

Lineáris molekulák

Idáig a következőket tanultuk a lineáris molekulák forgásáról:

$$I_c = I_b > I_a = 0,$$

valamint azt, hogy csak egy forgási állandó létezik, melyet B -vel jelölünk, és értéke megegyezik C -vel.

A Hamilton operátor csak a (ϕ, θ) Euler szögektől függ, χ -től nem. Ennek megfelelően a következőket írhatjuk:

$$\hat{H}_{\text{rot}} = \frac{\hat{J}^2}{2I_b},$$

$$\hat{J}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin^2 \theta} \right) \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \text{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial^2}{\partial \theta^2},$$

$$\hat{J}^2 Y_{JM}(\theta, \phi) = \hbar^2 J(J+1) Y_{JM}(\theta, \phi),$$

és

$$\Psi_{\text{rot}} = Y_{JM}(\theta, \phi).$$

A forgási energiaszintekre a következő kifejezés vonatkozik:

$$E_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I_b},$$

továbbá

$$J = 0, 1, 2, \dots \quad \text{és} \quad M = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J.$$

Minden egyes forgási szint csak a J forgási kvantumszámtól függ, ennek megfelelően M szerint $(2J+1)$ -szeresen degenerált. A spektroszkópiában szokásos az un. term értékek (egység: cm^{-1}) használata:

$$F_{\text{rot}} = \frac{E_{\text{rot}}}{hc} = \tilde{B}J(J+1),$$

Gömbi pörgettyű (spherical top)

Idáig a következőket tanultuk a gömbi pörgettyűk forgásáról:

$$I_c = I_b = I_a = I \Leftrightarrow A = B = C ,$$

azaz csak egy egyedi forgási állandó létezik, melyet B -vel jelölünk. Ekkor

$$\hat{H}_{\text{rot}} = \frac{\hat{J}_a^2}{2I} + \frac{\hat{J}_b^2}{2I} + \frac{\hat{J}_c^2}{2I} = \frac{\hat{J}^2}{2I}$$

és

$$(1/2I)\hat{J}^2\Psi = E\Psi .$$

A sajátfüggvények felírhatók, mint

$$\Psi_{\text{rot}} = \Psi_{JKM}(\phi, \theta, \chi) = \sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2}} \exp(iM\phi) d_{MK}^J(\theta) \exp(iK\chi) ,$$

a sajátértékek pedig mint

$$E_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I} , \quad J = 0, 1, 2, \dots .$$

A forgási Hamilton operátorok általában nem kommutálnak \hat{J}_a -val. Azonban a gömbi pörgettyűkre $[\hat{H}_{\text{rot}}, \hat{J}_\alpha] = 0$. A \hat{J}_a operátor sajátértékei $K\hbar$, ahol $K = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J$. A K kvantumszám a gömbi pörgettyű impulzusmomentumának a molekulacentrált tengelyre eső vetületét jellemzi. A megfelelő sajátfüggvények természetesen $(1/\sqrt{2\pi})\exp(iK\chi)$ alakúak, azaz a gömbi pörgettyű sajátfüggvényei:

$$H_{JKM}(\theta) \left(\frac{1}{2\pi} \right) \exp(iM\phi) \exp(iK\chi) , \text{ ahol } H_{JKM}(\theta) := \sqrt{\frac{2J+1}{2}} d_{MK}^J(\theta) .$$

A rendszert tehát három kvantumszám jellemzi: J , K és M . A kvantumszámok definíciójának (jelen esetben is $M = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J$) megfelelően minden forgási energiaszint $(2J+1)^2$ -szeresen degenerált. A forgási term értékek:

$$F_{\text{rot}} = \frac{E_{\text{rot}}}{hc} = \tilde{B}J(J+1) ,$$

csakúgy, mint a kétatomos molekulákra.

Szimmetrikus pörgettyű (symmetric top)

1. eset: Nyújtott (prolate) szimmetrikus pörgettyű

$$I_c = I_b > I_a \neq 0 \Leftrightarrow A > B = C$$

Két egyedi forgási állandó létezik, A és B , és a jelölési konvenció szerint $A > B$. Példák: CH_3I , CH_3Cl , allén, amerikai futball labda. Ekkor

$$\hat{H}_{\text{rot}} = \frac{\hat{J}_a^2}{2I_a} + \frac{\hat{J}_b^2 + \hat{J}_c^2}{2I_b} = \frac{\hat{J}_a^2}{2I_a} + \frac{\hat{\mathbf{J}}^2 - \hat{J}_a^2}{2I_b} = \frac{\hat{\mathbf{J}}^2}{2I_b} + \frac{\hat{J}_a^2}{2} \left(\frac{1}{I_a} - \frac{1}{I_b} \right).$$

Az utóbbi alakot nyilván azért alakítottuk ki, hogy kihasználhassuk a megoldás során, hogy $[\hat{H}_{\text{rot}}, \hat{\mathbf{J}}^2] = 0$ és $[\hat{H}_{\text{rot}}, \hat{J}_a] = 0$.

Eddigi tudásunk alapján a következőket írhatjuk:

$$\hat{H}_{\text{rot}} \Psi_{\text{rot}} = E_{\text{rot}} \Psi_{\text{rot}}$$

$$\hat{\mathbf{J}}^2 \Psi_{\text{rot}} = \hbar^2 J(J+1) \Psi_{\text{rot}}$$

$$\hat{J}_a \Psi_{\text{rot}} = \hbar K \Psi_{\text{rot}} \quad K = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

$$\hat{J}_z \Psi_{\text{rot}} = \hbar M \Psi_{\text{rot}} \quad M = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

A Schrödinger egyenlet felírása,

$$\hat{H}_{\text{rot}} \Psi_{\text{rot}} = \left[\frac{\hat{\mathbf{J}}^2}{2I_b} + \frac{\hat{J}_a^2}{2} \left(\frac{1}{I_a} - \frac{1}{I_b} \right) \right] \Psi_{\text{rot}} = \Psi_{\text{rot}} \left[\frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I_b} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{I_a} - \frac{1}{I_b} \right) \hbar^2 K^2 \right],$$

alapján a forgási energiaszintekre azt kapjuk, hogy

$$E_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I_b} + \frac{\hbar^2 K^2}{2} \left(\frac{1}{I_a} - \frac{1}{I_b} \right).$$

Az energiakifejezésnek megfelelő term értékek:

$$F_{\text{rot}} = \frac{E_{\text{rot}}}{hc} = \tilde{B}J(J+1) + (\tilde{A} - \tilde{B})K^2.$$

A forgási hullámfüggvény alakja

$$\Psi_{\text{rot}} = \Psi_{JKM}(\phi, \theta, \chi) = \sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2}} \exp(iM\phi) d_{MK}^J(\theta) \exp(iK\chi),$$

ahol (ismétlés) K \mathbf{J} -nek a molekulacentrált z tengelyre (nyújtott szimmetrikus

pörgettyűre az a főtengetyre) vett vetületének megfelelő kvantumszám, M pedig \mathbf{J} -nek a tércentrált Z tengelyre vett vetületének megfelelő kvantumszám.

2. eset: Lapított (oblate) szimmetrikus pörgettyű

$$I_c > I_b = I_a \neq 0 \Leftrightarrow A = B > C$$

Két egyedi forgási állandó létezik, B és C , ahol a jelölési konvenció szerint $B > C$. A nyújtott szimmetrikus pörgettyű formuláinak kis megváltoztatása segítségével azt kapjuk a term értékekre, hogy

$$F_{\text{rot}} = \frac{E_{\text{rot}}}{hc} = \tilde{B}J(J+1) + (\tilde{C} - \tilde{B})K^2 .$$

A lapított szimmetrikus pörgettyű forgási hullámfüggvényei:

$$\Psi_{\text{rot}} = \Psi_{JKM}(\theta, \phi, \chi) = \frac{1}{2\pi} G_{JKM}(\theta) e^{iM\phi} e^{iK\chi}, \text{ ahol } G_{JKM}(\theta) = \sqrt{\frac{2J+1}{2}} d_{MK}^J(\theta).$$

Ismételten visszaidézhetjük, hogy ϕ a térbeli Z tengely körüli forgatás (azaz M \mathbf{J} -nek a Z tengelyre vett vetületéhez kapcsolódik), míg χ a testcentrált tengely körüli forgatás (azaz K \mathbf{J} -nek a molekulacentrált z tengelyre vett vetületéhez kapcsolódik).

$E_{\text{rot}}(J,K)$ degenerációja (nyújtott és lapított esetre egyaránt):

$K = 0$ $(2J+1)$ -szeres degeneráció M -ben

$K \neq 0$ $2(2J+1)$ -szeres degeneráció: $(2J+1)$ -szeres M -ben, 2 -szeres $|K|$ -ban

Elektromos tér rákapcsolásával az M szerinti degeneráltságot szüntethetjük meg.

Megjegyzendő még, hogy (1) szimmetrikus pörgettyűkre (és hasonlóan a lineáris molekulákra, valamint a gömbi pörgettyűkre) a Schrödinger-egyenletet analitikusan meg tudjuk oldani, a megoldás során az ún. Wigner-féle forgatási mátrixok lépnek fel; és (2) a gyakorlatban találtak egy véletlenszerű szimmetrikus pörgettyű molekulát, a DSSD-t, melyre $A - B = 69916.28$ MHz, $A - \frac{1}{2}(B + C) = 69916.42$ MHz és $C - B = 0.293$ MHz.

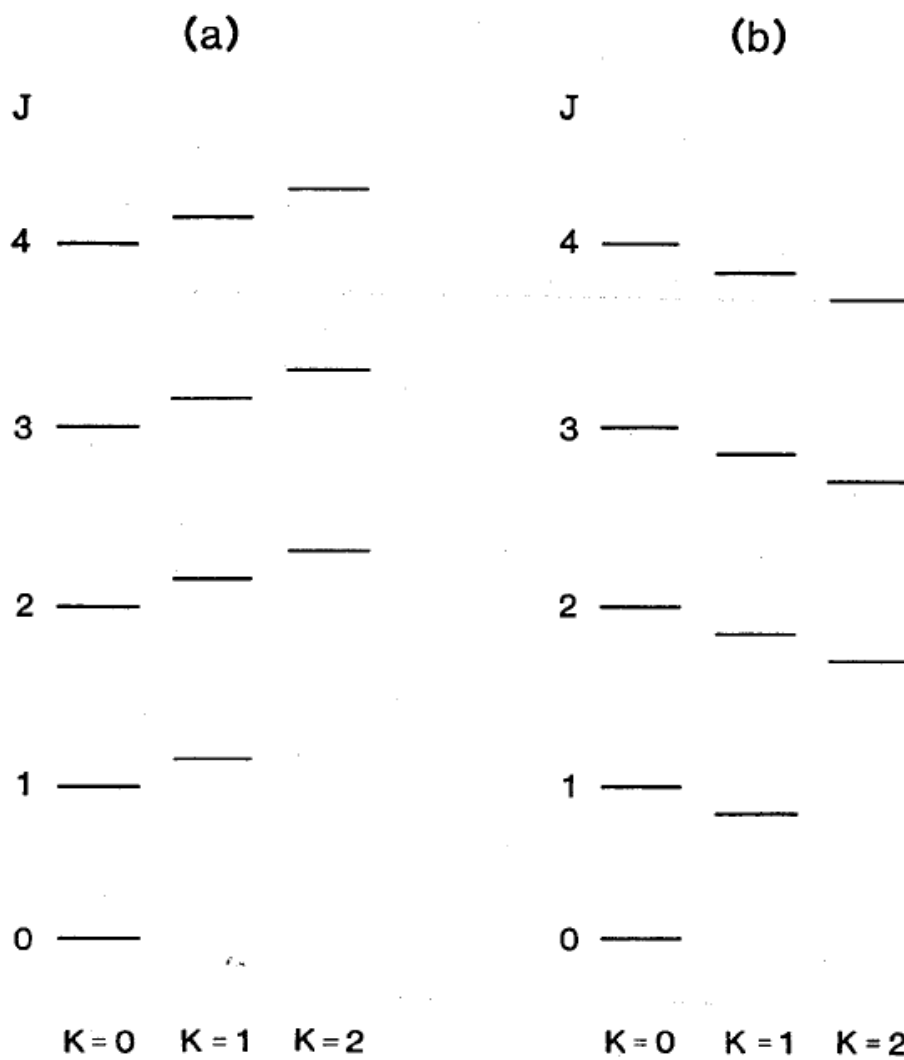


FIGURE 6.8 Energy-level structure for (a) prolate top and (b) oblate top. All levels with $K \neq 0$ are doubly degenerate.

Aszimmetrikus pörgettyű (asymmetric top)

$$I_c > I_b > I_a \neq 0 \Leftrightarrow A > B > C$$

Három egyedi forgási állandó létezik, A , B és C , ahol a jelölési konvenció szerint $A > B > C$.

$$\hat{H}_{\text{rot}} = \frac{\hat{J}_a^2}{2I_a} + \frac{\hat{J}_b^2}{2I_b} + \frac{\hat{J}_c^2}{2I_c}$$

$$[\hat{H}_{\text{rot}}, \hat{J}^2] = 0 \quad \hat{J}^2 \Psi_{\text{rot}} = \hbar^2 J(J+1) \Psi_{\text{rot}}$$

$$[\hat{H}_{\text{rot}}, \hat{J}_Z] = 0 \quad \hat{J}_Z \Psi_{\text{rot}} = \hbar M \Psi_{\text{rot}}$$

$$[\hat{H}_{\text{rot}}, \hat{J}_a] \neq 0 \quad K \text{ nem jó kvantumszám}$$

A J és M kvantumszámok jó kvantumszámok maradnak. Az aszimmetrikus pörgettyűkre vonatkozó Schrödinger egyenletet nem lehet megoldani zárt alakban tetszőleges J értékre. Analitikus megoldás csak alacsony J értékekre adható meg. Tetszőleges J értékre numerikus (adott A , B és C forgási állandó értékekre vonatkozó) megoldás azonban könnyen megadható.

A term értékeket a nyújtott, illetve lapított szimmetrikus pörgettyű határesetnek megfelelő formulákkal szokás megadni:

nyújtott határeset

$$F(J, K) = \frac{E(J, K)}{hc} \approx \bar{B}J(J+1) + (\tilde{A} - \bar{B})K^2$$

$$\bar{B} = \frac{1}{2}(\tilde{B} + \tilde{C})$$

lapított határeset

$$F(J, K) = \frac{E(J, K)}{hc} \approx \bar{B}J(J+1) + (\tilde{C} - \bar{B})K^2$$

$$\bar{B} = \frac{1}{2}(\tilde{A} + \tilde{B})$$

A gyakorlatban megéri az aszimmetrikus pörgettyűk Hamilton operátorát a szimmetrikus pörgettyűknél megszokott (pl. nyújtott pörgettyűkre $H_R = AJ_a^2 + B(J_b^2 + J_c^2) = B\mathbf{J}^2 + (A - B)J_a^2$) alakba átírni. Ehhez első lépésként legyen

$$H_R = aJ_a^2 + bJ_b^2 + cJ_c^2 = \frac{1}{2}(a+b)(J_a^2 + J_b^2) + cJ_c^2 + \frac{1}{2}(a-b)(J_a^2 - J_b^2),$$

majd ebből azt kapjuk, hogy

$$H_R = \alpha\mathbf{J}^2 + \beta J_c^2 + \gamma\left((J^+)^2 + (J^-)^2\right),$$

ahol $J^\pm = J_a \pm iJ_b$, $\alpha = \frac{1}{2}(a+b)$, $\beta = c - \frac{1}{2}(a+b)$ és $\gamma = \frac{1}{4}(a-b)$.

A harmadik tag jelenléte miatt tér el az aszimmetrikus pörgettyű hullámfüggvényének alakja a szimmetrikusétól. Ennek megfelelően γ -nak a többi konstanshoz való viszonya (többszörre γ/β) határozza meg a közelítés helyességét.

A merev aszimmetrikus pörgettyű forgásának Hamilton-operátorát át lehet írni a következő alakba is:

$$H_R = \frac{1}{2}(A+C)\mathbf{J}^2 + \frac{1}{2}(A-C)H(\kappa),$$

ahol $H(\kappa) = J_a^2 + \kappa J_b^2 - J_c^2$ és κ az un. Ray-féle aszimmetria paraméter:

$$\kappa = (2B - A - C)/(A - C).$$

κ értéke -1 a nyújtott (prolát, $A > B = C$) szimmetrikus pörgettyű és $+1$ a lapított (oblát, $A = B > C$) szimmetrikus pörgettyű esetére. Nagyon aszimmetrikus molekulákra $\kappa \approx 0$.

A felírtaknak megfelelően az aszimmetrikus pörgettyű energiaszintjeinek kvantummechanikai megkeresése során a következő –már megismert– mátrixelemekre lesz szükségünk:

$$\langle JK | \mathbf{J}^2 | JK \rangle = J(J+1)$$

$$\langle JK | J_c^2 | JK \rangle = K^2$$

$$\langle JK+2 | J^- J^- | JK \rangle = \langle JK | J^+ J^+ | JK+2 \rangle = \sqrt{(J-K)(J+K+1)(J-K-1)(J+K+2)}$$

$$\langle JK-2 | J^+ J^+ | JK \rangle = \langle JK | J^- J^- | JK-2 \rangle = \sqrt{(J+K)(J-K+1)(J+K-1)(J-K+2)}$$