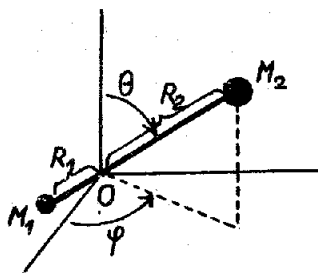


3. Tuhý rotátor

3.1) Řešení

V odst. VII.5.1 jsme se zabývali kmity dvouatomové molekuly a uvedli jsme, že vedle vibračního pohybu jader, může molekula rotovat jako celek. Všimněme si nyní právě tohoto případu, kdy vzdálenost jader je neměnná, rovná R_0 (molekula představuje útvar podobný čince). Nebudeme se opět zajímat o pohyb těžiště, ale soustředíme se pouze na rotaci vzhledem k těžišti, do nějž položíme počátek souřadné soustavy (obr.22).



Obr.22

Proměnné θ, φ určují polohu tuhého rotátoru (hmotnosti M_1, M_2 v pevné vzdálenosti R_0) jehož těžiště je v počátku souřadnic O ; $R_1 + R_2 = R_0$.

Moment setrvačnosti rotátoru I vzhledem k bodu O je

$$I = M_1 R_1^2 + M_2 R_2^2 \quad (37)$$

Protože $R_T = 0$ (srov. (VII.78)), platí

$$\frac{R_1}{M_2} = \frac{R_2}{M_1} = \frac{R_0}{M_1 + M_2} \quad (38)$$

takže moment setrvačnosti (37) lze též psát

$$I = \mu R_0^2 \quad (39)$$

kde $\mu = M_1 M_2 / (M_1 + M_2)$ je redukovaná hmotnost (viz (VII.79)).

Pohyb rotátoru je tedy ekvivalentní pohybu fiktivní částice s hmotností μ , která rotuje v konstantní vzdálenosti R_0 kolem bodu O ; osa rotace je přitom volná¹⁾.

Klasický výraz pro kinetickou energii rotátoru je $T = L^2 / 2I$; potenciální energie $V(R_0)$ je konstanta, kterou můžeme položit rovnou nule. Klasický hamiltonián pak je $H = L^2 / 2I$ a kvantověmechanický hamiltonián pro tuhý rotátor je

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2I} \mathcal{L}^2 = \frac{1}{2\mu R_0^2} \mathcal{L}^2 \quad (40)$$

¹⁾ Úloha o rotaci částice kolem pevně dané osy (částice by se pohybovala v rovině kolmé k ose) není z hlediska kvantové mechaniky korektní; v tomto případě by totiž byly dvě projekce \vec{L} (do osy) rovny nule a odpovídající operátory by proto komutovaly; to je však v rozporu se základními komutátory (1).

Stacionární Schrödingerova rovnice pro tuhý rotátor

$$\mathcal{H}(r, \theta, \varphi) = E \psi(r, \theta, \varphi)$$

po dosažení hamiltoniánu (40) a malé úpravě dá

$$\mathcal{L}^2 \psi(r, \theta, \varphi) = 2\mu R_0^2 E \psi(r, \theta, \varphi) \quad (41)$$

Operátor \mathcal{L}^2 působí jen na θ a φ takže ve vlnové funkci $\psi(r, \theta, \varphi)$ figuruje r pouze jako parametr ($r=R_0$), který v dalším nebudeme vypisovat. Rovnici (41) máme již vyřešenu. Vlastní funkce \mathcal{L}^2 jsou $Y_l^m(\theta, \varphi)$, odpovídající vlastní hodnoty $l(l+1)\hbar^2$ se musí rovnat $2\mu R_0^2 E$.

Možné hodnoty energie rotátoru tudíž jsou

$$E_l = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu R_0^2} \quad (42)$$

Přitom hodnota E_l je $(2l+1)$ -násobně degenerovaná, neboť k ní přísluší $(2l+1)$ vlastních funkcí

$$\psi_{lm}(\theta, \varphi) = Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (m=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l).$$

Platí

$$\mathcal{H} Y_l^m(\theta, \varphi) = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu R_0^2} Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (43)$$

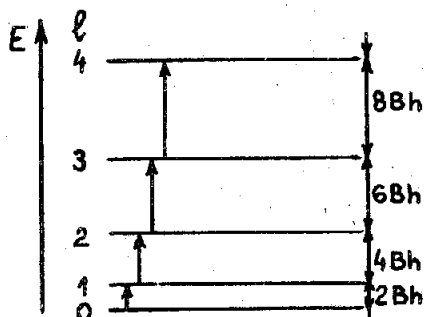
V molekulové spektroskopii se zavádí rotační konstanta

$$B = \frac{\hbar}{4\pi I} = \frac{\hbar}{4\pi\mu R_0^2} = \frac{h}{8\pi^2\mu R_0^2} \quad (44)$$

která má rozměr frekvence (někdy se ve jmenovateli (44) píše ještě rychlost světla c ; B má potom rozměr vlnočtu (převrácené hodnoty délky) a v soustavě CGS vychází v cm^{-1}).

Po zavedení B se dají vlastní hodnoty \mathcal{H} psát (obr.23)

$$E_l = B h l(l+1) \quad (h, \text{nikoliv } \hbar!) \quad (45)$$



Obr.23

Několik prvních energetických hladin tuhého rotátoru. Každá z hladin s $l \geq 1$ je od nejbližší nižší vzdálena o $2Bh$. Šipky vyznačují možné přechody při absorpci elektromagnetického záření.

Vzdálenost dvou sousedních hladin E_l, E_{l-1} je

$$E_l - E_{l-1} = Bh[l(l+1) - (l-1)l] = 2Bh l \quad (46)$$

3.2) Rotační spektra dvouatomových molekul

Rotátor může emitovat nebo absorbovat elektromagnetickou energii při přechodech z jednoho energiového stavu do druhého. Výpočet pravděpodobnosti přechodu (viz kap. XI, XII) ukáže, že nenulová pravděpodobnost je ¹⁾ pouze pro přechod mezi hladinami $E_{l'}$, E_l s $\Delta l = l - l' = \pm 1$ (výběrová pravidla). Bohrovská frekvence $\nu_{l+1,l} = (E_{l+1} - E_l)/h$ emitovaného (absorbovaného) záření je z (46)

$$\nu_{l+1,l} = 2B(l+1), \quad (47)$$

takže čáry jsou (na frekvenční stupnici) ekvidistantně vzdálené. Absorpční čáry odpovídající uvedeným přechodům leží v daleké infračervené oblasti (připomeňme, že čistě vibrační přechody dávaly čáry v blízké ič oblasti (odst. VII.5.1.3)).

Tabulka 5

Pozorované vlnočty $\tilde{\nu} = \nu/c$ pro molekulu HCl (podle [22])

| l+l' | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|-------------------------------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|
| $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ | 83,03 | 104,1 | 124,3 | 145,03 | 165,51 | 185,86 | 206,38 |
| $\Delta\tilde{\nu}$ | 21,1 | 20,2 | 20,73 | 20,48 | 20,35 | 20,52 | |

Podle (47) $\Delta\tilde{\nu} = 2\tilde{B}_{\text{HCl}}$ ($\tilde{B} = B/c$), což dává

$$\tilde{B}_{\text{HCl}} = \frac{h}{8\pi^2 c I_{\text{HCl}}} \approx 10,34 \text{ cm}^{-1} \quad (48)$$

Odtud můžeme vypočítat moment setrvačnosti

$$I_{\text{HCl}} = 2,69 \cdot 10^{-40} \text{ g cm}^2 \quad (49)$$

S $M_{\text{Cl}} = 6,0 \cdot 10^{-23} \text{ g}$ a $M_{\text{H}} = 0,17 \cdot 10^{-24} \text{ g}$ dostáváme redukovanou hmotnost

$\mu_{\text{HCl}} = 1,63 \cdot 10^{-24} \text{ g}$. Vztah (39) pak dá

$$R_{\text{HCl}} = 1,29 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \quad (50)$$

Tak jsme dostali z naměřené infračervené absorpce odhad velikosti molekuly HCl, který velmi dobře souhlasí s hodnotami získanými jiným způsobem. Zdůrazněme však, že hodnota R_{HCl} byla získána na základě klasických představ o kvantověmechanickém systému a není totožná s odpovídající kvantověmechanickou střední hodnotou.

Klasická představa nás může přivést i ke vztahu, který by mohl lépe vystihnout experimentální hodnoty $\tilde{\nu}$ ($\Delta\tilde{\nu}$ v tabulce 5 není přesně konstantní jak by plynulo z (47)). Molekula HCl není zcela tuhý rotátor.

¹⁾ V tzv. dipólové aproximaci, která dává právě ty nejsilnější absorpční nebo emisní čáry (viz odst. XII.1.3)

Vzdálenost mezi H a Cl není neměnná a mění se v závislosti na rychlosti rotace. Představme si, že v obr.22 jsou atomy spojeny pružinou (místo tyčí). Jestliže molekula rotuje kolem osy kolmé k pružině, potom v rovnováze musí být odstředivá síla $L^2/(\mu R^3)$ rovna dostředivé síle $k(R-R_0)$, kde k charakterizuje silové působení pružiny (srov.(VII.1)) a R_0 je rovnovážná vzdálenost u nerotující molekuly; platí tedy

$$k(R-R_0) = \frac{L^2}{\mu R^3} \quad (51)$$

Celková energie soustavy (kinetická + potenciální energie, tj. (40) + (VII.6)) je

$$E = \frac{L^2}{2\mu R^2} + \frac{1}{2} k(R-R_0)^2 \quad (52)$$

Protože R se málo liší od R_0 , můžeme použít rozvoj

$$R^2 = R_0^2 \left(1 + 2 \frac{R - R_0}{R_0} + \dots \right), \quad (53)$$

což spolu s (52) dá

$$E \approx \frac{1}{2\mu R_0^2} L^2 + \frac{1}{2\mu^2 k R_0^6} (L^2)^2 + \text{malé členy úměrné } (L^2)^3 + \dots \quad (54)$$

První člen je energie tuhého rotátoru, druhý člen představuje příspěvek od odstředivé síly.

Kvantověmechanický hamiltonián získáme z (54) náhradou L^2 operátorem \mathcal{L}^2

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2\mu R_0^2} \mathcal{L}^2 + \frac{1}{2\mu^2 k R_0^6} (\mathcal{L}^2)^2 \quad (55)$$

Vlastní funkce tohoto \mathcal{H} jsou opět sférické funkce Y_l^m a odpovídající vlastní hodnoty jsou

$$E_l = h [b l(l+1) + d l^2(l+1)^2], \quad (56)$$

kde b, d jsou konstanty (srov.(45) kde je jen konstanta B).

Místo (47) tak dostáváme

$$\nu_{l+1, l} = 2b(l+1) - 4d(l+1)^3 \quad (57)$$

Tato závislost skutečně lépe vystihuje hodnoty z tab.5; proložení závislosti (57) těmito hodnotami (tak aby součet čtverců odchylek byl minimální) dá

$$\tilde{b}_{\text{HCl}} \equiv b_{\text{HCl}}/c = 10,395 \text{ cm}^{-1}; \quad \tilde{d}_{\text{HCl}} \equiv d_{\text{HCl}}/c = 0,0004 \text{ cm}^{-1}$$

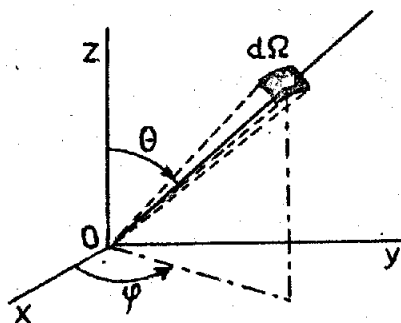
Malá hodnota d ukazuje, že představa o tuhém rotátoru je pro molekulu HCl velmi dobrým přiblížením.

3.3) Hustota pravděpodobnosti

Pravděpodobnost $w_{lm}(\theta, \varphi)$, že rotátor, který je v kvantovém stavu s vlnovou funkcí $\psi_{lm}(\theta, \varphi) = Y_{lm}^m(\theta, \varphi)$, bude nalezen v infinitesimálním prostorovém úhlu $d\Omega$ (viz (5)) ve směru daném úhly θ, φ je

$$w_{lm}(\theta, \varphi) d\Omega = |Y_{lm}^m(\theta, \varphi)|^2 d\Omega \quad (58)$$

Uvědomíme-li si, že všechny sférické funkce závisí na φ jen přes faktor $\exp(\pm im\varphi)$, je jasné, že $|Y_{lm}^m(\theta, \varphi)|^2$, a tudíž $w_{lm}(\theta, \varphi)$, nezávisí na φ ; pro všechna l, m budou úhlové závislosti hustoty pravděpodobnosti výskytu, tj. funkce $w_{lm}(\theta, \varphi)$, rotačně symetrické kolem osy Oz. S výhodou se proto zobrazují v polárních souřadnicích (obr.24); pro $l=0,1,2,3$ jsou tyto grafy v obr.25.



Obr.24

K zobrazení $|Y_{lm}^m(\theta, \varphi)|^2$ v polárních souřadnicích. Zvolíme osu z a na ní počátek O. Z něho ve směru daném úhly θ, φ nakreslíme polopaprsek a na něj vyneseme délku $|Y_{lm}^m|^2$. Takto získané body leží na ploše, která je rotačně symetrická kolem osy z. Proto v obr.25 jsou zakresleny jen křivky, které vzniknou řezem této plochy nějakou rovinou obsahující osu z.

4. Skládání momentů hybnosti

V předcházejících odstavcích jsme studovali orbitální moment hybnosti \vec{L} jedné částice. Z kapitoly V víme, že částice má i vlastní moment hybnosti \vec{S} (spin). V odst. VI.3 jsme se navíc naučili skládat spiny dvou stejných fermionů ve výsledný spin. Logicky bychom nyní měli řešit tyto problémy: i) výsledný orbitální moment hybnosti soustavy částic; ii) skládání orbitálního \vec{L} a spinového \vec{S} momentu hybnosti jedné částice v celkový moment hybnosti \vec{J} ; iii) celkový moment hybnosti soustavy částic. Problematika skládání momentů hybnosti je poměrně rozsáhlá; důležitá je ve fyzice atomů, molekul a jmenovitě pro spektroskopii. Není možné (a ani by to neodpovídalo pojetí skriptu) se jí zde zabývat v celé šíři. Na následujících řádcích se proto omezíme na základní úvahu o skládání dvou momentů hybnosti; pro určitost provedeme rozbor pro momenty hybnosti \vec{L} , závěry však platí obecně pro libovolné dva momenty hybnosti.