

## Rozdział 33

### (U.12) Potencjał centralny

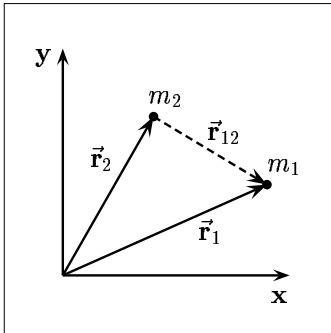
#### 33.1 Układ środka masy i ruch względny. Przypomnienie z fizyki klasycznej

Rozważmy dwa ciała o masach  $m_1$  i  $m_2$ . Zakładamy, że na ten układ dwóch ciał nie działają żadne siły zewnętrzne, zaś ciała oddziałują przez pole centralne o energii

$$V \equiv V(\vec{r}_{12}) = V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2). \quad (33.1)$$

Dopuszczamy tu siły newtonowskie działające wzdłuż linii łączącej obie cząstki. Niekoniecznie muszą to być siły centralne zależne tylko od odległości pomiędzy cząstkami.

Hamiltonian takiego układu będzie mieć oczywiście postać



$$H = \frac{\vec{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\vec{p}_2^2}{2m_2} + V(\vec{r}_{12}), \quad (33.2)$$

gdzie  $\vec{p}_j = m_j \vec{v}_j = m_j \dot{\vec{r}}_j$ . Hamiltonian ten jest niezależny jawnie od czasu (czas jest zmienną cykliczną), więc energia jest stałą ruchu – jest zachowana. Hamiltonowskie równania ruchu

$$\dot{\vec{r}}_j = \frac{\vec{p}_j}{m_j}, \quad \dot{\vec{p}}_j = -\nabla V(\vec{r}_{12}), \quad (33.3)$$

**Rys. 33.1:** Dwie cząstki i ich położenie względne  $\vec{r}_{12} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ .

ze względu na obecność energii potencjalnej nie dają się (w ogólnym przypadku) rozseparować. Powyższy opis wiążemy z układem odniesienia, który nazwiemy laboratoryjnym (LAB).

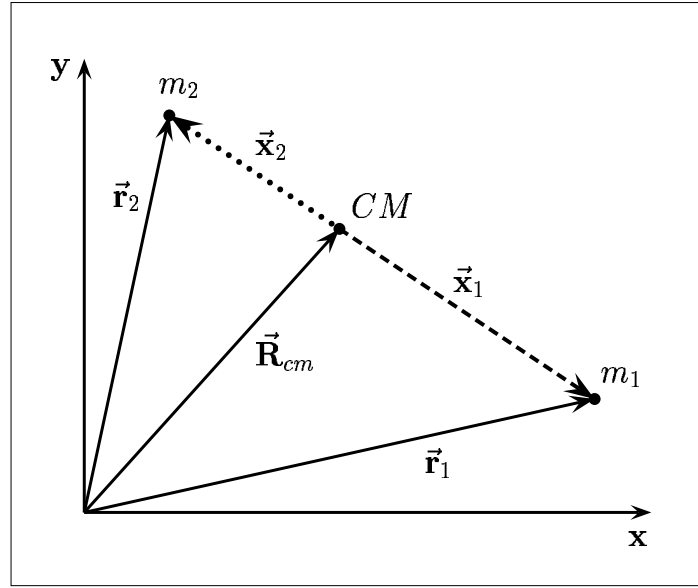
Aby rozseparować powyższe równania wygodnie jest dokonać przejścia do układu odniesienia związanego ze środkiem masy rozważanego układu dwóch cząstek. Położenie środka masy względem układu LAB dane jest wektorem

$$\vec{R}_{cm} = \frac{m_1 \vec{r}_1 + m_2 \vec{r}_2}{m_1 + m_2}. \quad (33.4)$$

Układ odniesienia związany ze środkiem masy oznaczmy jako CM (*center of mass*). Położenia wyrażone w LAB (tj.  $\vec{r}_1$  i  $\vec{r}_2$ ) związane są z położeniami  $\vec{x}_1$  oraz  $\vec{x}_2$  w CMS, za pomocą relacji

$$\vec{r}_1 = \vec{x}_1 + \vec{R}_{cm} = \frac{m_2 \vec{r}_{12}}{m_1 + m_2} + \vec{R}_{cm} \quad (33.5a)$$

$$\vec{r}_2 = \vec{x}_2 + \vec{R}_{cm} = -\frac{m_1 \vec{r}_{12}}{m_1 + m_2} + \vec{R}_{cm}. \quad (33.5b)$$



**Rys. 33.2:** Układ środka masy znajdującego się w punkcie  $CM$ .  $\vec{R}_{cm}$  – położenie środka masy względem układu laboratoryjnego (LAB).  $\vec{r}_1, \vec{r}_2$  – położenia cząstek w LAB.  $\vec{x}_1, \vec{x}_2$  – położenia cząstek względem środka masy. Położenie względne cząstek  $\vec{r}_{12} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2 = \vec{x}_1 - \vec{x}_2$ .

Biorąc pochodne czasowe w relacjach (33.5) obliczamy prędkości cząstek w LAB za pomocą ich odpowiedników w CMS. Następnie budujemy energię kinetyczną, która okazuje się być postaci

$$E_{kin} = \frac{1}{2} \mu \dot{\vec{r}}_{12}^2 + \frac{1}{2} (m_1 + m_2) \dot{\vec{R}}_{cm}^2, \quad (33.6)$$

gdzie  $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$  jest tzw. masą zredukowaną układu dwóch cząstek. Nietrudno sprawdzić, że całkowity pęd obu cząstek w układzie CMS:  $m_1 \dot{\vec{x}}_1 + m_2 \dot{\vec{x}}_2 = 0$ . Wygodnie jest jednak jako zmienne kanoniczne wybrać:

$$\text{położenie względne : } \vec{r} \equiv \vec{r}_{12}, \quad (33.7a)$$

$$\text{położenie środka masy : } \vec{R} \equiv \vec{R}_{cm}. \quad (33.7b)$$

Odpowiednie pędy kanoniczne otrzymamy przez różniczkowanie energii kinetycznej względem  $\dot{\vec{r}}$  i  $\dot{\vec{R}}$

$$\vec{p} = \mu \dot{\vec{r}}, = \frac{m_2 \vec{p}_1 - m_1 \vec{p}_2}{m_1 + m_2} = \frac{\mu}{m_1} \vec{p}_1 - \frac{\mu}{m_2} \vec{p}_2 \quad (33.8a)$$

$$\vec{P} = (m_1 + m_2) \dot{\vec{R}} = \vec{p}_1 + \vec{p}_2. \quad (33.8b)$$

Energię układu – hamiltonian możemy wówczas zapisać jako

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2\mu} + \frac{\vec{P}^2}{2M} + V(\vec{r}), \quad (33.9)$$

gdzie  $M = m_1 + m_2$  jest całkowitą masą układu dwóch cząstek. Hamiltonian ten prowadzi do równań ruchu

$$\ddot{\vec{r}} = -\nabla_{\vec{r}} V(\vec{r}), \quad \ddot{\vec{R}} = 0. \quad (33.10)$$

Omówiony w skrócie formalizm pozwala na następujące wnioski:

- Z drugiego równania (33.10) wynika, że  $\dot{\vec{\mathbf{R}}} = \text{const.}$ , co oznacza, że ruch środka masy jest jednostajny, prostoliniowy (na układ nie działają żadne siły zewnętrzne. Fakt ten wynika także ze stwierdzenia, że zmienna kanoniczna  $\vec{\mathbf{R}}$  jest cykliczna (nie występuje w hamiltonianie), więc odpowiadający jej pęd kanoniczny jest stałą ruchu.
- Układ CMS porusza się ruchem jednostajnym względem LAB. Jeśli więc LAB był układem inercyjnym, to takim też jest CMS.
- Wyrażenie  $\vec{\mathbf{P}}^2/2M$  jest energią kinetyczną układu jako całości. W myśl poprzedniego punktu jest to stała. A więc drugi składnik hamiltonianu (33.9) jest stałą, nie wpływa na kształt równań ruchu i dlatego też, bez straty ogólności, można go pominąć, pisząc

$$H = \frac{\vec{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + V(\vec{\mathbf{r}}). \quad (33.11)$$

Innymi słowy jest to hamiltonian układu dwóch cząstek w inercyjnym układzie odniesienia jakim jest CMS. Oczywiście w tym układzie środek masy spoczywa.

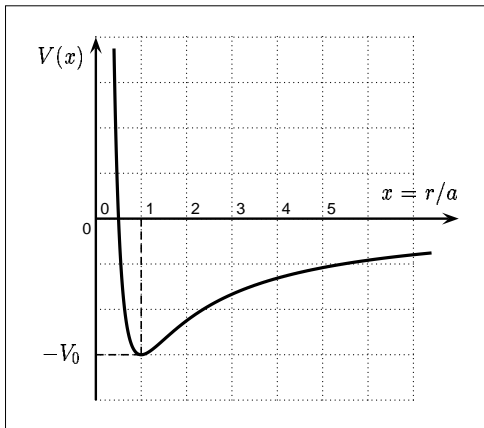
- Hamiltonian (33.11) opisuje ruch fikcyjnej cząstki względem nieruchomego centrum siły. Jest on energią ruchu względnego. Rozwiązując problem ruchu względnego w CMS i dokonując odpowiednich transformacji, możemy ponownie wrócić do układu LAB.

## 33.2 Model molekuly dwuatomowej. Potencjał Kratzera

### 33.2.1 Wprowadzenie

Jednym z modeli potencjału oddziaływania dwóch atomów tworzących molekulę jest tzw. potencjał Kratzera

$$V(r) = -2V_0 \left( \frac{a}{r} - \frac{a^2}{2r^2} \right), \quad (33.12)$$



Rys. 33.3: Potencjał Kratzera

gdzie  $V_0$  i  $a$  są stałymi dodatnimi. Jest to dość uproszczony model, bowiem nie opisuje on wewnętrznej struktury atomów. Są tu one "w przybliżeniu" cząstkami punktowymi o masach  $m$  i  $M$ . Potencjał ten można stosować do opisu molekul, w których jeden z atomów jest znacznie cięższy (np. molekula jodowodoru HJ). Wówczas masa zredukowana układu  $\mu = mM/(M+m)$  praktycznie pokrywa się z masą lżejszego atomu. Cięższy atom leży wówczas w środku układu współrzędnych i (z dobrym przybliżeniem) jest nieruchomy. Założenie  $M \gg m$  nie jest jednak konieczne i będziemy się posługiwać masą zredukowaną  $\mu$  opisując molekulę w układzie środka masy. Nie będziemy tu wnikać w przesłanki fizyczne pozwalające wyprowadzić, czy też uzasadnić postać potencjału (33.12). Przyjmiemy, że potencjał ten może być

modelem oddziaływania międzyatomowego w molekuale dwuatomowej. Zajmiemy się rozwiązaniem odpowiedniego równania Schrödingera. Problem ma oczywiście symetrię sferyczną, więc stosować będziemy radialne równanie Schrödingera. Zanim tym się zajmiemy poczynimy kilka uwag na temat potencjału (33.12).

Parametry określające potencjał Kratzera można powiązać (co omówimy dokładniej nieco dalej) z następującymi wielkościami fizycznymi

- częstością drgań molekuly

$$\omega = \sqrt{\frac{2V_0}{\mu a^2}}, \quad (33.13)$$

gdzie  $\mu$  masa zredukowana dwóch atomów  $\mu = mM/(M + m)$ ;

- momentem bezwładności molekuly

$$I = \mu a^2, \quad (33.14)$$

przy czym można pokazać, że w realnych wypadkach doświadczalnych zachodzi nierówność

$$I\omega = \sqrt{2V_0 \mu a^2} \gg \hbar. \quad (33.15)$$

Potencjał Kratzera ma oczywiste własności

$$\begin{aligned} \lim_{r \rightarrow 0} V(r) &= +\infty, \\ \lim_{r \rightarrow \infty} V(r) &= 0. \end{aligned} \quad (33.16)$$

Co więcej, potencjał ten ma minimum, bowiem pochodna

$$\begin{aligned} \frac{dV(r)}{dr} &= -2V_0 \left( -\frac{a}{r^2} + \frac{a^2}{r^3} \right) \\ &= 2V_0 \frac{a}{r^2} \left( 1 - \frac{a}{r} \right), \end{aligned} \quad (33.17)$$

znika w punkcie  $r = a$ . Wartość  $V(r)$  w minimum wynosi  $V(a) = -V_0$  (patrz rysunek). Fakty te określają sens fizyczny parametrów (stałych)  $V_0$  i  $a$ . Są one wyznaczone doświadczalnie, ich konkretne wartości zależą od tego jakie atomy (jakich pierwiastków chemicznych) wchodzi w skład badanej molekuly.

### 33.2.2 Radialne równanie Schrödingera

Potencjał Kratzera jest potencjałem centralnym, więc stosują się do niego wszelkie poczynione uprzednio uwagi. Równanie Schrödingera w układzie środka masy

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(r) \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}), \quad (33.18)$$

sprowadza się do równania radialnego (14.48), tj.

$$\frac{d^2 u(r)}{dr^2} + \left\{ \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[ E + 2V_0 \left( \frac{a}{r} - \frac{a^2}{2r^2} \right) \right] - \frac{l(l+1)}{r^2} \right\} u(r) = 0. \quad (33.19)$$

Pełna funkcja falowa (we współrzędnych sferycznych) jest postaci

$$\psi(\vec{r}) = \psi(r, \theta, \varphi) = \frac{u(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (33.20)$$

przy czym funkcja radialna  $u(r)$  musi spełniać warunek

$$u(r) \xrightarrow{r \rightarrow 0} 0. \quad (33.21)$$

Funkcja radialna  $u(r)$  na pewno będzie zależeć od orbitalnej liczby kwantowej  $l$ , a także (jak się spodziewamy) od jeszcze jakiejś innej. Na razie jednak nie zaznaczamy jawnie tych zależności.

### Zmienne bezwymiarowe

Zanim przystąpimy do rozwiązywania równania radialnego, dokonamy zamiany zmiennych. Wprowadzamy bezwymiarową zmienną

$$x = \frac{r}{a} \quad \Rightarrow \quad \frac{d}{dr} = \frac{1}{a} \frac{d}{dx} \quad \Rightarrow \quad \frac{d^2}{dr^2} = \frac{1}{a^2} \frac{d^2}{dx^2}. \quad (33.22)$$

Równanie radialne zapisane w zmiennej  $x$  przyjmuje postać

$$\frac{d^2 u(x)}{dx^2} + \left[ \frac{2\mu a^2 E}{\hbar^2} + 2 \frac{2\mu a^2 V_0}{\hbar^2} \left( \frac{1}{x} - \frac{1}{2x^2} \right) - \frac{l(l+1)}{x^2} \right] u(r) = 0. \quad (33.23)$$

Wygodnie jest wprowadzić dodatkowe (bezwymiarowe) wielkości pomocnicze

$$\beta^2 = - \frac{2\mu a^2}{\hbar^2} E, \quad \text{oraz} \quad \gamma^2 = \frac{2\mu a^2}{\hbar^2} V_0, \quad (33.24)$$

Liczba  $\gamma^2$  jest – w myśl poczynionych założeń dodatnia, więc  $\gamma \in \mathbb{R}$ . Znak parametru  $\beta^2$  zależy od znaku energii  $E$ . Stany związane (do badania których się tutaj ograniczamy) odpowiadają energii ujemnej  $E = -|E|$ . Wówczas wielkość  $\beta^2$  jest dodatnia i możemy napisać

$$\beta = \sqrt{\frac{2\mu a^2}{\hbar^2} |E|} > 0, \quad (33.25)$$

co automatycznie ustala znak liczby  $\beta$ . Stosując wprowadzone oznaczenia w równaniu (33.23) sprowadzamy radialne równanie Schrödingera do

$$\frac{d^2 u(x)}{dx^2} + \left[ -\beta^2 + \frac{2\gamma^2}{x} - \frac{\gamma^2 + l(l+1)}{x^2} \right] u(r) = 0. \quad (33.26)$$

Musimy teraz rozwiązać to równanie.

### Rozwiązania asymptotyczne dla $x \gg 1$

Dla dostatecznie dużych wartości argumentu  $x$  możemy w równaniu (33.26) zaniedbać człony zawierające  $x$  w mianownikach. Równanie to redukuje się wtedy do

$$\frac{d^2 u(x)}{dx^2} - \beta^2 u(r) \approx 0. \quad (33.27)$$

Rozwiązanie tego równania jest następujące (co łatwo sprawdzić)

$$u(x) \xrightarrow{x \gg 1} e^{\beta x} + e^{-\beta x}. \quad (33.28)$$

Ponieważ  $\beta$  jest parametrem dodatnim, więc rozwiązanie  $e^{\beta x}$  jako nienormowalne możemy odrzucić. Wobec tego oczekujemy, że radialna funkcja falowa dla dużych  $x$  to

$$u(x) \xrightarrow{x \gg 1} e^{-\beta x}. \quad (33.29)$$

### Rozwiązania asymptotyczne dla $x \rightarrow 0$

W tym przypadku dominuje człon zawierający  $x^{-2}$ . Równanie (33.26) sprowadza się więc do

$$\frac{d^2 u(x)}{dx^2} - \frac{\gamma^2 + l(l+1)}{x^2} u(x) = 0. \quad (33.30)$$

Rozwiązania szukamy teraz w postaci  $u(x) = x^s$ . Postulat ten, po podstawieniu do (33.30) daje związek

$$s(s-1) - (\gamma^2 + l(l+1)) = 0. \quad (33.31)$$

Jest to trójmian kwadratowy względem niewiadomej  $s$ . Jego rozwiązania to

$$s_{\pm} = \frac{1}{2} \pm \sqrt{\gamma^2 + (l + \frac{1}{2})^2}. \quad (33.32)$$

Parametr  $\gamma$  jest dodatni, więc wyrażenie pod pierwiastkiem jest większe niż  $\frac{1}{2}$ . Wobec tego rozwiązanie, w którym  $s_- < 0$ , jest fizycznie niedopuszczalne, bo jest rozbieżne w zerze. A zatem jedynie możliwe jest rozwiązanie z  $s_+$ , bowiem zapewnia, że funkcja radialna znika w zerze. A więc dla małych odległości międzyatomowych radialna funkcja falowa powinna zachowywać się jak

$$u(x) \xrightarrow{x \rightarrow 0} x^s, \quad \text{gdzie} \quad s = \frac{1}{2} + \sqrt{\gamma^2 + (l + \frac{1}{2})^2} > 1. \quad (33.33)$$

### Równanie dla pomocniczej funkcji $f(x)$

Biorąc pod uwagę zachowanie asymptotyczne (33.29) i (33.33) szukamy funkcji radialnej  $u(x)$  w postaci

$$u(x) = x^s e^{-\beta x} f(x), \quad (33.34)$$

gdzie  $f(x)$  jest funkcją nieznaną. Musi ona jednak zachowywać się "przyzwoicie", aby nie popsuć przedyskutowanych wyżej zachowań asymptotycznych. Poszukiwana funkcja  $f(x)$  musi spełniać równanie, które znajdujemy, podstawiając postulat (33.34) do równania radialnego (33.26). Wykonując niezbędne różniczkowania i skracając czynnik  $x^{s-1} e^{-\beta x}$  otrzymujemy

$$x \frac{d^2 f(x)}{dx^2} + (2s - 2\beta x) \frac{df(x)}{dx} + (2\gamma^2 - 2\beta s) f(x) = 0. \quad (33.35)$$

Równanie to przypomina konfluentne równanie hipergeometryczne. Aby lepiej to zobaczyć, dokonamy ponownie zamiany zmiennej. Tym razem wprowadzamy

$$\xi = 2\beta x \quad \Rightarrow \quad \frac{d}{dx} = 2\beta \frac{d}{d\xi} \quad \Rightarrow \quad \frac{d^2}{dx^2} = 4\beta^2 \frac{d^2}{d\xi^2}. \quad (33.36)$$

Po prostych przekształceniach, z (33.35) dostajemy

$$\xi \frac{d^2 f(\xi)}{d\xi^2} + (2s - \xi) \frac{df(\xi)}{d\xi} - \left( s - \frac{\gamma^2}{\beta} \right) f(\xi) = 0. \quad (33.37)$$

Rzeczywiście więc mamy równanie konfluentne hipergeometryczne (patrz *Dodatki matematyczne*) z parametrami

$$a = s - \frac{\gamma^2}{\beta}, \quad \text{oraz} \quad c = 2s. \quad (33.38)$$

Możemy skorzystać ze znanych rozwiązań (A.2) pisząc (wracając od razu do zmiennej  $x$ )

$$f(x) = A {}_1F_1\left(s - \frac{\gamma^2}{\beta}, 2s, 2\beta x\right) + B x^{1-2s} {}_1F_1\left(s - \frac{\gamma^2}{\beta} - 2s, 2 - 2s, 2\beta x\right), \quad (33.39)$$

gdzie do stałej  $B$  wciągnęliśmy czynnik  $(2\beta)^{1-2s}$ . Drugi składnik rozwiązania po podstawieniu do (33.34) wyprodukuje czynnik  $x^s x^{1-2s} = x^{1-s}$ . Ponieważ  $s > 1$ , więc czynnik taki da osobliwe zachowanie funkcji  $u(x)$  w okolicach zera. Wobec tego ta część rozwiązania jest нефизyczna. Trzeba więc przyjąć  $B = 0$ , dzięki czemu w (33.39) zostaje tylko pierwszy składnik. Tak obliczoną funkcję  $f(x)$  podstawiamy do (33.34) otrzymując funkcję radialną w postaci

$$u(x) = A x^s e^{-\beta x} {}_1F_1\left(s - \frac{\gamma^2}{\beta}, 2s, 2\beta x\right) \quad (33.40)$$

Konieczna jest dalsza dyskusja uzyskanego rozwiązania. Wynika to stąd, że dla dużych argumentów konfluentna funkcja hipergeometryczna (patrz (A.9)) zachowuje się jak

$${}_1F_1(a, c, 2\beta x) \xrightarrow{x \rightarrow \infty} (2\beta x)^{a-c} e^{2\beta x}, \quad (33.41)$$

co w zestawieniu z (33.40) sprawia, że dla dużych  $x$ -ów funkcja radialna rozbiega jak  $e^{\beta x}$  i tym samym jest nienormowalna. Jediną możliwością jest zredukowanie konfluentnej funkcji hipergeometrycznej do wielomianu. Zachodzi to wtedy, gdy jej pierwszy parametr jest niedodatnią liczbą całkowitą, to jest gdy

$$a = s - \frac{\gamma^2}{\beta} = -n, \quad \text{gdzie} \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (33.42)$$

Warunek ten omówimy nieco dalej. Warto jednak zauważyć, że radialna funkcja falowa zależy teraz od dwóch liczb kwantowych: od  $l$  (poprzez parametr  $s$ ) i od wprowadzonej tu liczby  $n$  – radialnej liczby kwantowej.

### 33.2.3 Pełna funkcja falowa

Pełna funkcja falowa dla molekuly (w układzie środka masy i we współrzędnych sferycznych) ma postać (33.20), Przy czym funkcja radialna dana jest w (33.40). Łącząc te wyniki i wracając do wyjściowych zmiennych mamy

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{r} A \exp\left(-\frac{\beta r}{a}\right) \left(\frac{r}{a}\right)^s {}_1F_1\left(-n, 2s, \frac{2\beta r}{a}\right) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (33.43)$$

gdzie jawnie zaznaczyliśmy liczby kwantowe od których zależy funkcja falowa. Możemy jeszcze przededefiniować stałą normalizacyjną  $A$  wciągając do niej wszelkie stałe parametry, wówczas pełna funkcja falowa przyjmuje postać

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = A r^{s-1} \exp\left(-\frac{\beta r}{a}\right) {}_1F_1\left(-n, 2s, \frac{2\beta r}{a}\right) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (33.44)$$

Przypominamy ponadto, że

$$\beta^2 = -\frac{2\mu a^2}{\hbar^2} E, \quad \gamma^2 = \frac{2\mu a^2}{\hbar^2} V_0, \quad \text{oraz} \quad s = \frac{1}{2} + \sqrt{\gamma^2 + \left(l + \frac{1}{2}\right)^2}. \quad (33.45)$$

Radialna liczba kwantowa  $n$  jest związana z pozostałymi parametrami poprzez relację (33.42), co musimy jeszcze przedyskutować.

### 33.2.4 Kwantowanie energii

#### Wyrażenie ścisłe

Warunek (33.42) określający dopuszczalne fizycznie funkcje falowe (przy nieujemnych  $n$ )

$$\frac{\gamma^2}{\beta} - s = n, \quad (33.46)$$

określa również dozwolone energii molekuly bowiem parametr  $\beta$  zależy od energii. Istotnie, biorąc go z (33.25) dostajemy

$$\gamma^2 \sqrt{\frac{\hbar^2}{2\mu a^2 |E|}} = n + s. \quad (33.47)$$

Analizujemy z założenia tylko stany związane, dla których energia jest ujemna, więc rozwikłując powyższą formułę mamy

$$E_{nl} = - \frac{\hbar^2}{2\mu a^2} \cdot \frac{\gamma^4}{(n + s)^2}. \quad (33.48)$$

W myśl wprowadzonych oznaczeń (33.24) mamy  $\hbar^2 \gamma^2 / 2\mu a^2 = V_0$ , więc wstawiając  $s$  dane w (33.33) ostatecznie piszemy

$$\begin{aligned} E_{nl} &= -V_0 \gamma^2 \left[ n + \frac{1}{2} + \sqrt{\gamma^2 + \left(l + \frac{1}{2}\right)^2} \right]^{-2} \\ &= -V_0 \left[ \frac{n + \frac{1}{2}}{\gamma} + \sqrt{1 + \frac{1}{\gamma^2} \left(l + \frac{1}{2}\right)^2} \right]^{-2} \end{aligned} \quad (33.49)$$

Stan podstawowy molekuly dwuatomowej, tj. stan o najniższej energii odpowiada liczbom kwantowym  $n = l = 0$ . Jego energia wynosi

$$E_{00} = -V_0 \left[ \frac{1}{2\gamma} + \sqrt{1 + \frac{1}{4\gamma^2}} \right]^{-2} = -E_{dis}. \quad (33.50)$$

Rozerwanie wiązania międzyatomowego wymaga dostarczenia molekuule właśnie takiej energii. Jest to więc, innymi słowy, energia dysocjacji molekuly.

Powyższe wyniki są ścisłe, w tym sensie, że w ramach naszego modelu nie poczyniliśmy żadnych dodatkowych założeń upraszczających. Otrzymane poziomy energetyczne, są numerowane liczbami kwantowymi  $n$  i  $l$ , które są nieujemnymi liczbami całkowitymi. Dla danego  $l$ , magnetyczna liczba kwantowa  $m$  przyjmuje  $(2l + 1)$  dozwolonych wartości i tyle też wynosi degeneracja poziomu  $E_{nl}$ . Jest to, jak wiemy, degeneracja o charakterze zasadniczym, typowa dla układów fizycznych ze sferycznie symetrycznym potencjałem.

#### Wyrażenie przybliżone

Zauważmy teraz, że założenia (33.15) wynika oszacowanie

$$\frac{I\omega}{\hbar} = \sqrt{2V_0 \frac{\mu a^2}{\hbar^2}} = \gamma \gg 1, \quad (33.51)$$

które przyjmiemy na razie "na wiarę", a które uzasadnimy nieco dalej. Założymy jeszcze, że liczby kwantowe  $n$  i  $l$  są niezbyt duże, tak że spełnione są warunki dodatkowe

$$\frac{n + \frac{1}{2}}{\gamma} \ll 1, \quad \text{oraz} \quad \frac{l + \frac{1}{2}}{\gamma} \ll 1. \quad (33.52)$$

Przy tych założeniach możemy rozwinąć wyrażenie (33.49) dla energii molekuly rozwinąć w szereg. Najpierw rozwinimy pierwiastek, korzystając ze wzoru  $\sqrt{1+x} \approx 1 + x/2 - x^2/8$ . Otrzymujemy wówczas

$$E_{nl} \approx -V_0 \left[ 1 + \frac{n + \frac{1}{2}}{\gamma} + \frac{(l + \frac{1}{2})^2}{2\gamma^2} - \frac{(l + \frac{1}{2})^4}{2\gamma^4} \right]^{-2}. \quad (33.53)$$

Zgodnie z poczynionymi założeniami, wszystkie wyrazy (za wyjątkiem jedynek) są bardzo małe. Możemy ponownie rozwinąć w szereg. Musimy jednak być ostrożni. Chcemy bowiem dokonać obliczeń z dokładnością do wyrazów rzędu  $\gamma^{-3}$ . Wobec tego że mamy tu składniki rzędu  $\gamma^{-1}$  musimy w rozwinięciu uwzględnić wyrazy trzeciego rzędu. Korzystamy teraz z rozwinięcia  $(1+x)^{-2} \approx 1 - 2x + 3x^2 - 4x^3$ . Stosując je do (33.53) dostajemy

$$\begin{aligned} E_{nl} \approx -V_0 & \left[ 1 - 2 \left( \frac{n + \frac{1}{2}}{\gamma} + \frac{(l + \frac{1}{2})^2}{2\gamma^2} - \frac{(l + \frac{1}{2})^4}{2\gamma^4} \right) \right. \\ & + 3 \left( \frac{n + \frac{1}{2}}{\gamma} + \frac{(l + \frac{1}{2})^2}{2\gamma^2} - \frac{(l + \frac{1}{2})^4}{2\gamma^4} \right)^2 \\ & \left. - 4 \left( \frac{n + \frac{1}{2}}{\gamma} + \frac{(l + \frac{1}{2})^2}{2\gamma^2} - \frac{(l + \frac{1}{2})^4}{2\gamma^4} \right)^3 \right]. \end{aligned} \quad (33.54)$$

Wykonujemy teraz wszelkie niezbędne mnożenia i potęgowania, pozostawiamy jednak wyrazy co najwyżej rzędu  $\gamma^{-3}$ . W rezultacie otrzymujemy

$$\begin{aligned} E_{nl} \approx -V_0 + V_0 & \left[ \frac{2(n + \frac{1}{2})}{\gamma} + \frac{(l + \frac{1}{2})^2}{\gamma^2} - \frac{3(n + \frac{1}{2})^2}{\gamma^2} \right. \\ & \left. - \frac{3(n + \frac{1}{2})(l + \frac{1}{2})^2}{\gamma^3} + \frac{4(n + \frac{1}{2})^3}{\gamma^3} \right]. \end{aligned} \quad (33.55)$$

Z wyrażenia tego bez trudu otrzymujemy przybliżoną wartość energii dysocjacji

$$E_{dis} = -E_{00} \approx V_0 - \frac{V_0}{\gamma} + \frac{V_0}{2\gamma^2} - \frac{V_0}{8\gamma^3}, \quad (33.56)$$

co można także otrzymać dokonując rozwinięcia ścisłej formuły (33.50).

W uzyskanych przybliżeniach dla energii molekuly pierwszy wyraz jest równy minimalnej wartości energii potencjalnej. Wskazuje to, że dokonaliśmy rozwinięcia w otoczeniu minimum energii potencjalnej  $V_{min} = -V_0$ . Rozważymy to teraz dokładniej.

### 33.2.5 Rozwinięcie potencjału w otoczeniu $r_{min} = a$

Potencjał Kratzera (33.12) możemy przepisać w postaci

$$\begin{aligned} V(r) &= -2V_0 \left[ \frac{a}{a + (r - a)} - \frac{a^2}{2[a + (r - a)]^2} \right] \\ &= -2V_0 \left[ \frac{1}{1 + \frac{r-a}{a}} - \frac{1}{2[1 + (\frac{r-a}{a})]^2} \right]. \end{aligned} \quad (33.57)$$

Oczywiście  $(r - a)$  jest odchyleniem odległości pomiędzy atomami tworzącymi molekułę od wartości  $r_{min} = a$ , której odpowiada minimalna wartość potencjału. Wprowadźmy teraz odchylenie bezwymiarowe  $y$  i przyjmijmy, że jest ono małe, to jest

$$y = \frac{r - a}{a}, \quad \text{oraz} \quad y \ll 1. \quad (33.58)$$

Potencjał Kratzera (33.57) zapiszemy za pomocą zmiennej  $y$

$$V(r) = -2V_0 \left[ \frac{1}{1+y} - \frac{1}{2(1+y)^2} \right]. \quad (33.59)$$

Oba ułamki dla małych  $y$  rozwijamy w szeregi z dokładnością do  $y^2$  i otrzymujemy

$$\begin{aligned} V(r) &= -2V_0 \left[ (1-y+y^2) - \frac{1}{2}(1-2y+3y^2) \right] \\ &= -V_0 + V_0 y^2 = -V_0 + V_0 \frac{(r-a)^2}{a^2}. \end{aligned} \quad (33.60)$$

Widzimy więc, że potencjał Kratzera w otoczeniu minimum zachowuje się podobnie do potencjału oscylatora harmonicznego  $V_{osc} = \frac{1}{2}\mu\omega^2 y^2 = \frac{1}{2}\mu\omega^2 (r-a)^2$ . Porównując to z wyrażeniem (33.60) odczytujemy

$$\frac{V_0}{a^2} = \frac{1}{2}\mu\omega^2 \quad \text{skąd wynika} \quad \omega = \sqrt{\frac{2V_0}{\mu a^2}}, \quad (33.61)$$

co oczywiście uzasadnia notację (33.13) wprowadzoną na początku naszych rozważań. Uzyskane przybliżenie harmoniczne nie powinno być niczym nieoczekiwanym. Każdą krzywą w okolicach jej minimum można bowiem przybliżyć parabolą.

Potencjał oscylatora wyznacza poziomy energetyczny rozłożony w równych odległościach wynoszących  $\hbar\omega$ . Przybliżenie potencjału Kratzera przez potencjał oscylatora jest dobre tylko w niewielkim otoczeniu minimum. Oczekujemy więc, że głębokość minimum powinna być duża w porównaniu z odległościami pomiędzy (przybliżonymi) poziomami oscylatorowymi. A więc powinna zachodzić relacja

$$\hbar\omega \ll V_0 \quad \text{to znaczy} \quad \sqrt{\frac{2\hbar^2 V_0}{\mu a^2}} \ll V_0. \quad (33.62)$$

Oczywiście relacja ta jest równoważna następującej

$$1 \ll \sqrt{\frac{\mu a^2 V_0}{2\hbar^2}} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2\mu a^2 V_0}{\hbar^2}} = \frac{\gamma}{2}, \quad (33.63)$$

a zatem oszacowanie  $\gamma \gg 1$  (por (33.51)) wynika nie tylko z doświadczenia, ale także z przybliżenia harmonicznego. Mówiąc inaczej, możemy stwierdzić, że doświadczenie potwierdza stosowność przybliżenia harmonicznego.

### 33.2.6 Dyskusja przybliżonego wyrażenia dla $E_{nl}$

Przybliżone wyrażenie (33.55) możemy teraz zapisać inaczej. Z (33.61) mamy  $\omega^2 = 2V_0/\mu a^2$  oraz  $I = \mu a^2$ , więc

$$V_0 = \frac{1}{2}I\omega^2 \quad \text{oraz} \quad \gamma = \sqrt{\frac{2\mu a^2 V_0}{\hbar^2}} = \sqrt{\frac{2I}{\hbar^2} \frac{I\omega^2}{2}} = \frac{I\omega}{\hbar}. \quad (33.64)$$

Za pomocą tych oznaczeń możemy zapisać  $E_{nl}$  w postaci

$$\begin{aligned}
 E_{nl} \approx & -V_0 + \frac{I\omega^2}{2} \left[ \frac{2\hbar}{I\omega} \left(n + \frac{1}{2}\right) + \frac{\hbar^2}{I^2\omega^2} \left(l + \frac{1}{2}\right)^2 - \frac{3\hbar^2}{I^2\omega^2} \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \right. \\
 & \left. - \frac{3\hbar^3}{I^3\omega^3} \left(n + \frac{1}{2}\right)\left(l + \frac{1}{2}\right)^2 + \frac{4\hbar^3}{I^3\omega^3} \left(n + \frac{1}{2}\right)^3 \right] \\
 \approx & -V_0 + \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right) + \frac{\hbar^2}{2I} \left(l + \frac{1}{2}\right)^2 - \frac{3\hbar^2}{2I} \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \\
 & - \frac{3\hbar^3}{2I^2\omega} \left(n + \frac{1}{2}\right)\left(l + \frac{1}{2}\right)^2 + \frac{2\hbar^3}{I^2\omega} \left(n + \frac{1}{2}\right)^3. \quad (33.65)
 \end{aligned}$$

Wyrażenie składa się z sześciu członów, które teraz po kolei omówimy.

- Pierwszy składnik to minimalna wartość potencjału  $-V_0 = -\frac{1}{2}I\omega^2$ . Nie jest on bezpośrednio mierzalny w doświadczeniach typu spektroskopowego. Przy przejściach pomiędzy poziomami (przy obliczaniu różnic energii  $\Delta E = E_{n'l'} - E_{nl}$ ) zawsze się on znosi.
- Drugi składnik  $\hbar\omega(n + \frac{1}{2})$  jest energią drgań harmoniczných molekuly wzdłuż osi łączącej atomy. Liczbę kwantową  $n$  nazywamy dlatego liczbą oscylacyjną. Składnik ten jest dodatni, więc wzbudzenia oscylacyjne podnoszą energię molekuly.
- Trzeci składnik o postaci

$$\frac{\hbar^2}{2I} \left(l + \frac{1}{2}\right)^2 = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1) + \frac{\hbar^2}{8I} \quad (33.66)$$

wiążemy z energią rotacji molekuly wokół jej środka masy. Liczbę  $l$  nazywamy wówczas rotacyjną (zamiast orbitalną). I ten składnik jest dodatni, więc także podnosi energię.

- Czwarty człon  $-3\hbar^2(n + \frac{1}{2})^2/2I$  jest ujemny. Prowadzi on do obniżenia energii drgań molekuly. Jest to typowy człon anharmoniczny, jest to poprawka do przybliżenia harmonicznego, bowiem potencjał Kratzera tylko w bardzo małym otoczeniu minimum jest harmoniczny.
- Człon piąty o postaci  $-3\hbar^3(n + \frac{1}{2})(l + \frac{1}{2})^2/2I^2\omega$  opisuje sprzężenie pomiędzy oscylacjami a rotacją molekuly. Jest to znowu odzwierciedlenie faktycznej anharmoniczności potencjału Kratzera.
- I wreszcie człon szósty

$$\frac{2\hbar^3}{I^2\omega} \left(n + \frac{1}{2}\right)^3 = \frac{4\hbar}{3I\omega} \left(n + \frac{1}{2}\right) \cdot \frac{3\hbar^2}{2I} \left(n + \frac{1}{2}\right)^2. \quad (33.67)$$

Pierwszy czynnik  $4\hbar/3I\omega \ll 1$  (zgodnie z założeniem), zaś  $(n + \frac{1}{2})$  jest niewielkie. Widzimy więc, że szósty składnik energii jest kolejną poprawką anharmoniczną, na dodatek znacznie mniejszą niż poprawka kwadratowa dana czwartym członem. Zazwyczaj więc ten ostatni składnik energii można zaniedbać.

W świetle tej dyskusji przybliżoną energię molekuly (w modelu Kratzera) zapiszemy w postaci

$$\begin{aligned}
 E_{nl} \approx & -V_0 + \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right) + \frac{\hbar^2}{2I} \left(l + \frac{1}{2}\right)^2 \\
 & - \frac{3\hbar^2}{2I} \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 - \frac{3\hbar^3}{2I^2\omega} \left(n + \frac{1}{2}\right)\left(l + \frac{1}{2}\right)^2, \quad (33.68)
 \end{aligned}$$

choć przybliżenie to jest nieco "gorsze" niż rezultat (33.65).

Przypomnijmy, że rozważania powyższe są słuszne dla liczb kwantowych  $(n + \frac{1}{2})$  i  $(l + \frac{1}{2})$  małych w porównaniu z parametrem  $\gamma = I\omega/\hbar$ . Nasze przybliżenie, a także i jego dyskusja zawodzą dla dużych wzbudzeń. Wtedy trzeba posługiwać się ścisłym wzorem (33.49).

### 33.2.7 Wartość $\langle r \rangle$ w stanie podstawowym

Wartość oczekiwana  $\langle r \rangle$  w stanie podstawowym jest po prostu średnią odległością między dwoma atomami tworzącymi niewzbudzoną molekułę. Wartość ta wynosi

$$\langle r \rangle = \langle \psi_{000} | r | \psi_{000} \rangle = \int d\Omega \int_0^\infty r^2 dr \psi_{000}^*(r, \theta, \varphi) r \psi_{000}(r, \theta, \varphi), \quad (33.69)$$

gdzie musimy podstawić funkcję falową wynikającą z (33.43) lub (33.44). Aby tego dokonać, musimy ją jawnie skonstruować i unormować.

#### Funkcja falowa stanu podstawowego

Na podstawie wzoru (33.44), w którym kładziemy  $n = l = m = 0$ . Parametr  $s$  wynosi wówczas  $s = \frac{1}{2} + \sqrt{\gamma^2 + 1/4}$ . Mamy więc

$$\psi_{000}(r, \theta, \varphi) = A r^{s-1} \exp\left(-\frac{\beta r}{a}\right) {}_1F_1\left(0, 2s, \frac{2\beta r}{a}\right) Y_{00}(\theta, \varphi), \quad (33.70)$$

Konfluentna funkcja hipergeometryczna z pierwszym argumentem równym niedodatniej liczbie całkowitej jest, jak wiadomo, wielomianem. W rozważanym przypadku redukuje się do wielomianu stopnia zerowego, jest więc tożsamościowo równa 1 (patrz także (A.6)). Harmonika sferyczna  $Y_{00} = 1/\sqrt{4\pi}$ . Wobec tego funkcja falowa ma postać

$$\psi_{000}(r, \theta, \varphi) = \frac{A}{\sqrt{4\pi}} r^{s-1} \exp\left(-\frac{\beta r}{a}\right) \quad (33.71)$$

i jej normowanie nie przedstawia problemu. Obliczamy więc całkę

$$\begin{aligned} 1 &= \int d\Omega \int_0^\infty r^2 dr |\psi_{000}|^2 = \frac{|A|^2}{4\pi} \int d\Omega \int_0^\infty r^2 dr r^{2(s-1)} \exp\left(-\frac{2\beta r}{a}\right) \\ &= |A|^2 \int_0^\infty dr r^{2s} \exp\left(-\frac{2\beta r}{a}\right) = |A|^2 \Gamma(2s+1) \left(\frac{2\beta}{a}\right)^{-2s-1}, \end{aligned} \quad (33.72)$$

bowiem całka kątowna jest trywialna, zaś całkę radialną bierzemy z tablic. Do obliczenia wartości oczekiwanej (33.69) potrzebujemy właśnie  $|A|^2$ , więc nie musimy zajmować się fazą stałej normalizacyjnej i po prostu mamy

$$|A|^2 = \frac{1}{\Gamma(2s+1)} \left(\frac{a}{2\beta}\right)^{-2s-1}. \quad (33.73)$$

Obliczenia wartości oczekiwanej odległości międzyatomowej nie przedstawiają teraz żadnych poważniejszych trudności. Do wzoru (33.69) podstawiamy funkcję falową daną w (33.71) i otrzymujemy

$$\begin{aligned} \langle r \rangle &= \frac{|A|^2}{4\pi} \int d\Omega \int_0^\infty r^2 dr r^{2(s-1)} \exp\left(-\frac{2\beta r}{a}\right) r \\ &= |A|^2 \int_0^\infty dr r^{2s+1} \exp\left(-\frac{2\beta r}{a}\right) \\ &= |A|^2 \Gamma(2s+2) \left(\frac{a}{2\beta}\right)^{2s+2}, \end{aligned} \quad (33.74)$$

Biorąc teraz  $|A|^2$  daną w (33.73) dostajemy

$$\langle r \rangle = \frac{\Gamma(2s+2)}{\Gamma(2s+1)} \cdot \frac{a}{2\beta} = a \frac{2s+1}{2\beta} \quad (33.75)$$

Rozważamy tutaj stan podstawowy molekuly, w którym  $n = 0$ . Z warunku kwantowania (33.46) wynika, dla tego przypadku, że  $\gamma^2 = s\beta$ . Dzięki temu z (33.75) eliminujemy parametr  $\beta$ , a zatem

$$\langle r \rangle = a \frac{2s^2 + s}{2\gamma^2}. \quad (33.76)$$

Następnie podstawiamy  $s = \frac{1}{2} + \sqrt{\gamma^2 + 1/4}$  i porządkujemy otrzymane wyrażenie

$$\begin{aligned} \langle r \rangle &= \frac{a}{2\gamma^2} \left[ 2 \left( \frac{1}{2} + \sqrt{\gamma^2 + \frac{1}{4}} \right)^2 + \frac{1}{2} + \sqrt{\gamma^2 + \frac{1}{4}} \right] \\ &= a \left[ 1 + \frac{3}{4\gamma^2} + \frac{3}{2\gamma} \sqrt{1 + \frac{1}{4\gamma^2}} \right], \end{aligned} \quad (33.77)$$

co stanowi wynik ścisły. Tak jak poprzednio przyjmujemy, że parametr  $\gamma \gg 1$  i rozwijamy w szereg wyrażenie pod pierwiastkiem

$$\begin{aligned} \langle r \rangle &\approx a \left[ 1 + \frac{3}{4\gamma^2} + \frac{3}{2\gamma} \left( 1 + \frac{1}{8\gamma^2} \right) \right] \\ &\approx a + \frac{3a}{2\gamma} \left( 1 + \frac{1}{2\gamma} \right) = a + \frac{3a\hbar}{2I\omega} \left( 1 + \frac{1}{2I\omega} \right), \end{aligned} \quad (33.78)$$

gdzie podstawiliśmy  $\gamma = I\omega/\hbar$ , (patrz (33.51)). Obliczona wartość  $\langle r \rangle$  jest średnią odległością pomiędzy atomami tworzącymi molekulę. jest ona nieco większa niż odległość  $a$  odpowiadająca minimum energii potencjalnej.

\*\*\*\*\*