

درس بیست و یکم: ساختمان مولکول ها

۱ مقدمه

چه چیزی باعث پایداری ساختمان یک مولکول می شود؟ چه چیزی باعث می شود که نیروی دافعه الکترون ها برای یکدیگر و هم چنین نیروی دافعه هسته اتم هایی که در ساختمان مولکول شرکت دارند مولکول را متلاشی نکند؟ پاسخ این سوال احتمالاً در نیروی جاذبه ای است که همه الکترون ها با هم برای هسته ها دارند و مثل یک چسب باعث نگهداشتن هسته ها در یک آرایش پایدار می شوند. اگر چنین است می توان پرسید که یک مولکول که از اتم های معینی ساخته شده است نهایتاً چه نوع آرایش تعادلی ای را اختیار خواهد کرد؟ هسته ها در چه فاصله هایی از هم قرار خواهند گرفت و حالت پایه آرایش الکترون ها چه خواهد بود؟ چه مقدار انرژی برای تجزیه مولکول لازم است؟ در این درس سعی می کنیم که به این سوالات پاسخ دهیم.

۲ تقریب بورن اوپنهایمر

مولکولی را در نظر می گیریم که از اتم های با عدد اتمی Z_1 تا Z_K تشکیل شده است. K تعداد هسته ها و $N := Z_1 + Z_2 + \dots + Z_K$ تعداد الکترون های این مولکول است. در این صورت هامیلتونی ای که در بردارنده برهم کنش های کولومبی باشد برابر است با:

$$H = \sum_{\alpha=1}^K \frac{P_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}} + \sum_{j=1}^K \frac{P_j^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{\alpha, i} \frac{Z_{\alpha} e^2}{|R_{\alpha} - r_i|}, \quad (1)$$

که در آن r_i ها و R_{α} ها نشان دهنده مکان الکترون ها و هسته ها و P_i ها و P_{α} ها نشان دهنده تکانه آنها هستند. این هامیلتونی را به شکل فشرده زیر نوشت:

$$H = T_R + T_r + V(R, r), \quad (2)$$

که در آن T_R نشان دهنده انرژی جنبشی هسته ها، T_r نشان دهنده انرژی جنبشی الکترون ها و $V(R, r)$ نشان دهنده انرژی پتانسیل است. در این معادله r و R نشان دهنده مکان کلیه الکترون ها و کلیه هسته ها هستند.

باتوجه به آنچه که تا کنون آموخته‌ایم پرواضح است که حل دقیق معادله شرودینگر برای یک مولکول کاری غیرممکن است. درنگاه اول حتی به نظر می‌رسد که درباره این هامیلتونی هیچ کارتحلیلی ای نمی‌توان انجام داد. بااین وجود همانطور که برای دیگر سیستم‌های پیچیده فیزیک نیز صادق است همواره می‌توان روش‌های تقریبی ای ابداع کرد که به کمک آنها این مسائل را به مقدار قابل ملاحظه ای ساده کرد وغالب اوقات با دنبال کردن این راه‌های تقریبی می‌توان اطلاعات فیزیکی مهمی درباره این سیستم‌ها بدست آورد. در ابداع این روش‌های تقریبی استفاده از یک شهود فیزیکی بی اندازه مهم است. این شهود به ما کمک می‌کند که راه تقریبی مناسب را برای ساده کردن مسئله پیدا کنیم. به عنوان مثال در مسئله حاضر ما می‌توانیم بالهام از فیزیک کلاسیک فکر کنیم که هسته‌ها بدلیل سنگینی شان در قیاس با الکترون‌ها بسیار آهسته حرکت می‌کنند و از این مسئله در حل تقریبی معادله شرودینگر استفاده کنیم. معادله شرودینگر برای یک مولکول چنین است:

$$[T_R + T_r + V(R, r)]\Psi_q(r, R) = E_q\Psi(r, R). \quad (3)$$

در این رابطه q مجموعه اعداد کوانتومی است که برای تعیین ویژه حالت‌های مولکول بکار می‌روند و $\Psi_q(r, R)$ ویژه حالت‌های مولکول است. برای حل این معادله نخست معادله شرودینگر زیر را حل می‌کنیم که در آن R یک متغیر دینامیکی نیست و تنها به عنوان پارامتر وارد شده است:

$$[T_r + V(r, R)]u_n(r, R) = \epsilon_n(R)u_n(r, R). \quad (4)$$

طبیعی است که انرژی‌ها و ویژه توابع انرژی در این معادله شرودینگر به پارامتر R بستگی دارند. توابع ویژه $u_n(r, R)$ یک پایه کامل و متعامد برای توابع موج الکترونی تشکیل می‌دهند؛ یعنی:

$$\int \prod_i d^3r_i u_n^*(r, R)u_m(r, R) = \delta_{m,n}. \quad (5)$$

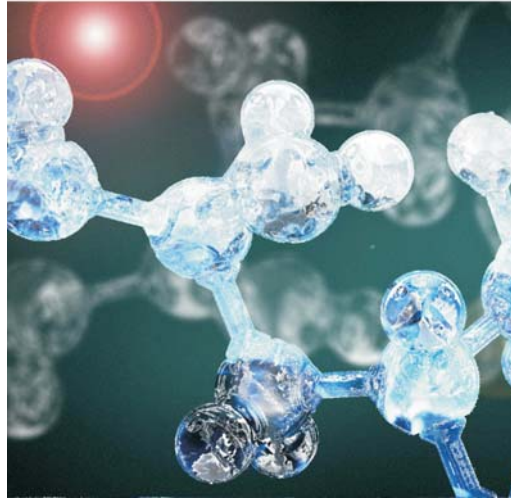
حال یک تابع موج دلخواه را می‌توان بر حسب $u_n(r, R)$ ‌ها بسط داد و در نتیجه می‌توان نوشت:

$$\Psi_q(r, R) = \sum_m \phi_m^q(R)u_m(r, R) \quad (6)$$

با جایگذاری این تابع موج در معادله شرودینگر کامل بدست می‌آوریم.

$$T_R \sum_m \phi_m^q(R)u_m(r, R) + \sum_m \epsilon_m(R)\phi_m^q(R)u_m(r, R) = E \sum_m \phi_m^q(R)u_m(r, R) \quad (7)$$

حال فرض می‌کنیم که توابع موج $u_n(r, R)$ بستگی آهسته ای به پارامتر R دارند. این تقریب به تقریب بورن – اینهایمر نامیده می‌شود. معنای این حرف آن است که عملگر انرژی جنبشی T_R وقتی روی $u_n(r, R)$ اثر می‌کند در این تقریب می‌توان اثر آن را مساوی صفر در نظر گرفت، $T_R u_n(r, R) \sim 0$. بنابراین در این صورت خواهیم داشت



شکل ۱: طرحی از یک مولکول پیچیده. با حل معادله شرودینگر می توان چگونگی ساختمان این مولکول را فهمید.

$$T_R \sum_m \phi_m^q(R) u_m(r, R) \approx \sum_m [T_R \phi_m^q(R)] u_m(r, R). \quad (8)$$

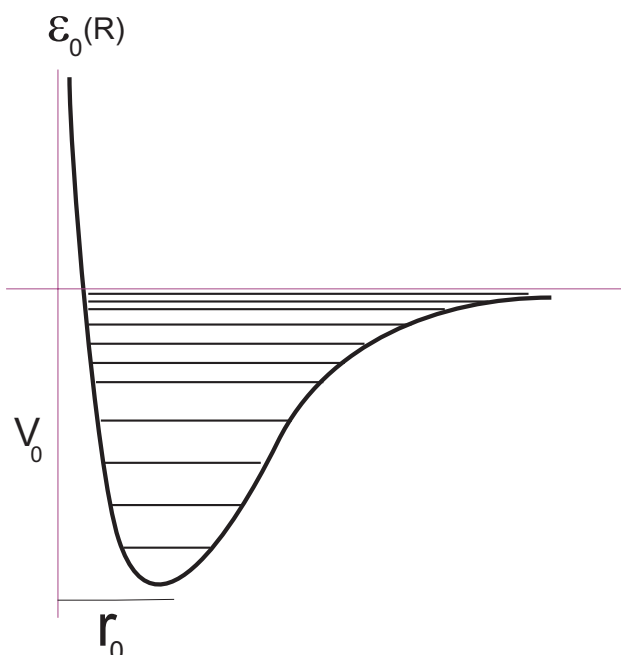
بنابراین معادله شرودینگر برای مولکول به شکل زیر درمی آید:

$$T_R \phi_m^q(R) + \epsilon_m(R) \phi_m^q(R) = E \phi_m^q(R). \quad (9)$$

اما این رابطه چیزی نیست جز یک معادله شرودینگر برای هسته ها که در پتانسیل $\epsilon_m(R)$ حرکت می کنند. بنابراین انرژی هایی را که در قسمت اول از حل معادله شرودینگر برای الکترون ها بدست آورده ایم نقش پتانسیل برای معادله شرودینگر هسته ها را ایفا می کند. با حل کردن این معادله می توان توابع موج هسته ها را بدست آورد. بخصوص آنچه که برای ما اهمیت دارد بررسی حالت پایه است یعنی وقتی که الکترون ها کمترین انرژی خود را دارند که به معنای آن است که در معادله بالا از $\epsilon_0(R)$ یعنی انرژی حالت پایه الکترونی استفاده کنیم.

بنابراین وقتی که انرژی حالت پایه الکترونی را به عنوان تابعی از مختصات هسته ها بدست آوریم می توانیم مسئله کوانتومی هسته ها را حل کنیم. در ادامه این درس سعی می کنیم تا حد امکان این مسئله را شرح دهیم. در ساده ترین حالت می توانیم مولکول هیدروژن یعنی H_2 را در نظر بگیریم.

برای سادگی نخست فرض کنید که R فقط یک مختصه است. مثلاً می توانیم فرض کنیم که هسته اتم های هیدروژن فقط روی یک خط حرکت می کنند و R فاصله بین دو هسته از یکدیگر روی این خط است. شکل ۲ نمونه ای از $\epsilon_0(R)$ را نشان می دهد. دو هسته ی هیدروژن در چنین پتانسیلی که یک پتانسیل جاذبه است حرکت می کنند. این پتانسیل بیان می کند که اگر



شکل ۲: نمونه‌ای از پتانسیل مولکولی

مولکول‌ها هیچ انرژی جنبشی نداشته باشند به فاصله‌ی r_0 از یکدیگر قرار می‌گیرند. بنابراین r_0 فاصله متوسط هسته‌ها از یکدیگر است. هم چنین V_0 نشان می‌دهد که چه مقدار انرژی برای تجزیه مولکول یعنی رها شدن هسته‌ها از قید جاذبه یکدیگر لازم است. شکل ۲ هم چنین بیان می‌کند که هسته‌ها را نمی‌توان زیاد به هم فشرد زیرا پتانسیل دافعه در r های خیلی کوچک تر از r_0 مانع این کار می‌شود. پس با بدست آوردن $\epsilon_0(R)$ تا این جا توانستیم دو پارامتر فیزیکی مهم را بدست آوریم، یکی فاصله متوسط هسته‌ها از هم (یا به عبارت دیگر اندازه مولکول) و دیگری انرژی لازم برای تجزیه مولکول^۱ را:

$$\left. \frac{\partial \epsilon_0(R)}{\partial R} \right|_{R=r_0} = 0, \quad V_0 = -\epsilon_0(r_0). \quad (10)$$

برای مولکول هیدروژن مقادیری که بدست می‌آید عبارتند از:

$$\begin{aligned} r_e &= 1.401 a_0 = 0.7414 \text{ \AA}, \\ V_0 &= 4.7477 \text{ ev}. \end{aligned} \quad (11)$$

امامی دانیم که هسته‌ها بدلیل داشتن انرژی جنبشی در می‌نیم پتانسیل باقی نمی‌مانند و حول این نقطه نوسان می‌کنند. مثل هر پتانسیل دیگری در نزدیکی نقطه تعادل می‌توان پتانسیل $\epsilon_0(R)$ را با یک پتانسیل نوسانی مثل

$$V(x) = \frac{1}{2} \mu \omega^2 x^2$$

بخوبی تقریب زد که در آن μ جرم کاهش یافته هسته‌ها یعنی $\frac{1}{2}M$ و $x = R - r_0$ انحراف از نقطه تعادل است. مقدار ω را

¹Dissociation Energy

می توان براحتی از روی $\epsilon_0(R)$ بدست آورد. در حقیقت داریم

$$\epsilon_0(R) \approx \epsilon_0(r_0) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \epsilon_0(R)}{\partial R^2} \Big|_{R=r_0} x^2 \quad (12)$$

بنابراین

$$\mu\omega^2 = \frac{\partial^2 \epsilon_0(R)}{\partial R^2} \Big|_{R=r_0} \quad (13)$$

می دانیم که طیف این پتانسیل برابر است با

$$E_n^{vib} = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right). \quad (14)$$

البته باید دقت کرد پتانسیل هارمونیک بهترین تقریب ممکن برای $\epsilon_0(R)$ نیست. به همین دلیل طیف واقعی نوسانی یک مولکول با طیف بالا از چند جهت متفاوت است، نخست اینکه طیف واقعی همانطور که در شکل ۲ نشان داده شده است متساوی الفاصله نیست، ثانیاً تعداد ترازهای نوسانی آن بی نهایت نیست بلکه محدود است. در ادامه این بخش بجای پتانسیل هارمونیک، پتانسیل دیگری بکار می بریم و توصیف بهتری از طیف نوسانی مولکول بدست خواهیم آورد، اما قبل از آن بهتر است که درکی از فرکانس نوسانات مولکول و هم چنین مقدار انرژی نوسانی آن پیدا کنیم.

هرگاه جرم هسته ها را M بگیریم از رابطه بالا فرکانس نوسانات دو هسته یعنی ω حول وضعیت تعادلی بدست می آید، زیرا

$$\frac{1}{2} M \omega^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \epsilon_0}{\partial R^2} \right)_0. \quad (15)$$

برای یک مولکول پیچیده تر که در آن منظور از R مکان همه هسته هاست $\epsilon_0(R)$ یک تابع چند متغیره و $\left(\frac{\partial^2 \epsilon_0}{\partial R^2} \right)_0$ یک ماتریس است که ویژه مقادیر آن را با $M_i \omega_i^2$ نشان می دهیم که در آن ω_i ها فرکانس های طبیعی هسته ها و M_i ها پارامترهایی از مرتبه جرم هسته هاستند. می توانیم مرتبه این فرکانس ها را تخمین بزنیم. برای این کار دقت می کنیم که ϵ_0 انرژی الکترونی است که در فضای درون اتم با ابعاد a_0 حبس شده است بنابراین از مرتبه زیر است:

$$\epsilon_0 \approx \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{a_0} \right)^2 \quad (16)$$

با توجه به این که R نیز از مرتبه a_0 یعنی ابعاد مولکولی یا اتمی است بدست می آوریم:

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \epsilon_0}{\partial R^2} \right)_0 \sim \frac{1}{2} \frac{\epsilon_0}{a_0^2}, \quad (17)$$

ودرتبیجه با ترکیب این رابطه با 15 خواهیم داشت:

$$M\omega^2 \sim \frac{\hbar^2}{ma_0^4}, \quad (18)$$

ویا

$$\omega \sim \sqrt{\frac{m}{M}} \frac{\hbar}{ma^2}. \quad (19)$$

باداشتن این فرکانس می توان مرتبه انرژی نوسانی مولکول را تخمین زد و آن را با انرژی های الکترونی مقایسه کرد. داریم

$$\frac{E_{vib}}{E_{electron}} \sim \frac{\hbar\omega}{\epsilon} = \sqrt{\frac{m}{M}}. \quad (20)$$

هرگاه جرم هسته ها را از مرتبه 10^4 برابر جرم الکترون هابگیریم به این نتیجه می رسیم که

$$\frac{E_{vib}}{E_{electron}} \sim 10^{-2}. \quad (21)$$

درنتیجه طول موج هایی که از تحریکات نوسانی مولکول ها ساطع می شود حدود 10^3 برابر طول موجی است که از تحریکات الکترونی یعنی طول موج مرئی بدست می آید، یعنی

$$\lambda_{vib} \sim 10^2 \times 3500 \text{ Angstrom} \sim 0.35 \mu\text{m}. \quad (22)$$

این طول موج ها در محدوده طول موج مادون قرمزاست.

همانطور که درابتدا گفتیم پتانسیل هارمونیک بهترین پتانسیلی نیست که برپتانسیل بین هسته ها منطبق می شود و به همین دلیل طیف انرژی های نوسانی مولکول ها متساوی الفاصله نیست. در حقیقت از نظر تجربی طیف انرژی نوسانی مولکولی مثل هیدروژن به صورت زیراست:

$$E_n = \hbar\omega \left[\left(n + \frac{1}{2}\right) - x_e \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 + y_e \left(n + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots \right] \quad (23)$$

که در آن پارامترکوچکی است و $y_e \ll x_e$. پارامترهای x_e و y_e را می توان به صورت تجربی بدست آورد. هم چنین تعداد کل لایه های نوسانی نیز محدود است. این تعداد را با n_{max} نشان می دهیم. این پارامترها برای مولکول هیدروژن عبارتند از:

$$\omega = 1.3203 \times 10^{14} \quad \lambda = 142760 \text{ \AA}, \\ x_e = 0.027567, \quad y_e = 0.0001635$$

$$n_{max} = 14. \quad (24)$$

تا کنون برای سادگی یک حالت ایده آل و فرضی را بررسی کردیم که در آن هسته‌های مولکول دواتمی روی یک خط حرکت می‌کردند و در نتیجه تنها حرکت ممکن برای آنها حرکت نوسانی بود. اما در حالت واقعی می‌دانیم که هسته‌ها آزادند که حرکت سه بعدی انجام دهند. معمولاً گفته می‌شود که مولکول دواتمی هم می‌تواند حرکت نوسانی انجام دهد که طیف آن را در بالا بدست آوردیم و هم می‌تواند حرکت دورانی انجام دهد که طیف آن را در یکی از درس‌های گذشته مطالعه کرده‌ایم. در این جا می‌خواهیم با دقت بیشتری این موضوع را بفهمیم. در این جا بهتر است که خواننده یک بار دیگر بحث مربوط به چرخنده‌ی صلب را مطالعه کند. برای سادگی دسترسی این موضوع را به عنوان ضمیمه این درس آورده‌ایم. فعلاً برای سادگی بیابید این بار مولکول هیدروژن را به عنوان یک چرخنده صلب با ممان اینرسی $I = \frac{1}{2}Mr_e^2$ در نظر آوریم و از حرکت نوسانی آن صرف نظر کنیم. آنگاه طیف آن برابر است با

$$E_l^{rot} = \frac{\hbar^2}{2I}l(l+1) \quad (25)$$

که دارای واگنی $2l+1$ گانه است. قبل از ادامه بحث بهتر است که مرتبه فرکانس‌های ناشی از دوران مولکول حول وضعیت تعادلی آن را بدست آوریم. برای یک مولکول داریم

$$E_{Rot} \sim \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I} \sim \frac{l(l+1)\hbar^2}{2Ma_0^2} \sim \frac{m}{M}E_{electron}, \quad (26)$$

و در نتیجه

$$\frac{E_{Rot}}{E_{electron}} \sim 10^{-4}, \quad (27)$$

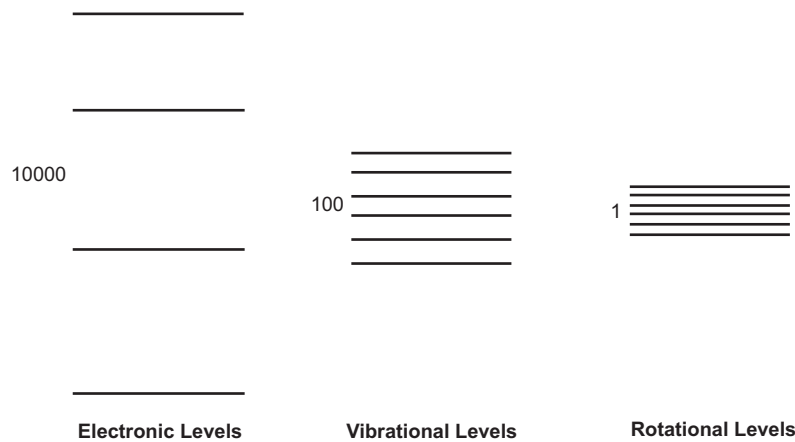
و یا

$$\lambda_{Rot} \sim 10^4 \lambda_{electron} \sim 10^4 \times 3500 \text{ Angstrom} \sim 0.35 \text{ cm}. \quad (28)$$

این طول موج‌ها در محدوده میکروموج است. بنابراین اگر یک بار دیگر به فرکانس‌ها یا انرژی‌های مربوط به ترازهای الکترونی نگاه کنیم مرتبه آنها به شکل زیر است:

$$E^{rot} \sim 10^{-2} E^{vib} \sim 10^{-2} E^{elec} \quad (29)$$

شکل ۳ ترازهای انرژی الکترونی را با ترازهای انرژی نوسانی و دورانی مولکول مقایسه می‌کند.



شکل ۳: مقایسه شماتیک از ترازهای انرژی الکترونی و ترازهای انرژی نوسانی و دورانی یک مولکول. اعداد کنار لایه ها مقیاس نسبی انرژی هاست.

۳ نگاه دقیق تر به طیف دورانی و نوسانی مولکول هیدروژن

مسلم است که این نحوه نگاه کردن به مسئله یعنی هر بار در نظر گرفتن یک نوع از درجات آزادی و بدست آوردن طیف آن در چارچوب مکانیک کوانتومی پذیرفتنی نیست. برای حل یک مسئله به طور دقیق می بایست هامیلتونی کامل را که در بردارنده همه درجات آزادی است در نظر گرفت و سپس طیف آن هامیلتونی کامل را بدست آورد. این طیف کامل به ما خواهد گفت که هر تراز انرژی با چه اعداد کوانتومی مشخص می شود و چه انرژی ای دارد. با توجه به این موضوع هامیلتونی کامل مولکول هیدروژن را در نظر می گیریم. داریم

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_2^2 + \epsilon_0(R) \right] \psi(R_1, R_2) = E\psi(R_1, R_2) \quad (30)$$

با تغییر متغیرهای

$$R_{cm} = \frac{1}{2}(R_1 + R_2), \quad r = R_1 - R_2 \quad (31)$$

این معادله به شکل زیر در می آید:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{4M} \nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 + \epsilon_0(r) \right] \psi(R_{cm}, r) = E\psi(R_{cm}, r) \quad (32)$$

از آنجا که هیچ جمله ای در پتانسیل به مختصه مرکز جرم بستگی ندارد، معلوم می شود که ویژه توابع این هامیلتونی به شکل

زیر هستند:

$$\psi(R_{cm}, r) = \psi_0(R_{cm})\phi(r) \quad (33)$$

که در آن $\psi_0(\mathbf{R}_{cm})$ یک موج تخت مربوط به حرکت آزاد مرکز جرم است که دارای انرژی انتقالی $E_0 \equiv E_{tran}$ است و $\phi(\mathbf{r})$ در معادله زیر صدق می کند:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 + \epsilon_0(r) \right] \phi(r) = (E - E_{tran})\phi(r). \quad (34)$$

دقت کنید که $E - E_{trans}$ مقدار انرژی داخلی مولکول است زیرا انرژی انتقالی حرکت مرکز جرم از E کم شده است. بنابراین می توانیم بنویسیم

$$E_{int} := E - E_{tran} \quad (35)$$

که در آن E_{int} انرژی داخلی است. حال برای حل این معادله به این نکته توجه می کنیم که $\epsilon_0(r)$ فقط به اندازه r بستگی دارد و بنابراین مثل هر پتانسیل دیگری که دارای تقارن دورانی است تابع موج $\phi(\mathbf{r})$ را می توان به صورت زیر نوشت:

$$\phi(r) = \frac{1}{r} P(r) Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (36)$$

که در آن $P(r)$ یک تابع موج شعاعی است که در معادله شرودینگر شعاعی زیر صدق می کند:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} + \epsilon_0(r) \right] P(r) = (E_{int})P(r). \quad (37)$$

حل این معادله برای پتانسیل $\epsilon_0(r)$ در حالت کلی ممکن است دشوار باشد. بنابراین سعی می کنیم از تقریب پتانسیل هارمونیک برای $\epsilon_0(r)$ استفاده کنیم. قرار می دهیم $r = r_0 + x$ که در آن r_0 نقطه تعادل پتانسیل است و $P(r) = P(r_0 + x) = \psi(x)$ در این صورت خواهیم داشت:

$$\epsilon_0(r) \approx \epsilon_0(r_0 + x) = \epsilon_0(r_0) + \frac{1}{2} \mu \omega^2 x^2 \quad (38)$$

در این صورت معادله به شکل زیر در می آید:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu(r_0 + x)^2} + \frac{1}{2} \mu \omega^2 x^2 \right] \psi(x) = \epsilon_{int} \psi(x). \quad (39)$$

دقت کنید که در این رابطه $\epsilon_{int} := E_{int} - \epsilon_0(r_0)$ همان مقدار انرژی داخلی مولکول است، با این تفاوت که این بار مبدأ انرژی صفر تغییر کرده است. حال آخرین تقریب را اعمال می کنیم و آن اینکه در مخرج $\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu(r_0+x)^2}$ از x در مقابل r_0 صرف نظر می کنیم تا معادله به شکل زیر دربیاید:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} \mu \omega^2 x^2 \right] \psi(x) = \left(\epsilon_{int} - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r_0^2} \right) \psi(x). \quad (40)$$

اما این معادله چیزی نیست جز معادله شرودینگر برای نوسانگر هارمونیک ساده که طیف آن را به خوبی می شناسیم. ویژه توابع این هامیلتونی عبارتند از $\psi_n(x)$ (که فرم صریح آن را در درسهای گذشته بدست آورده ایم و در این جا مورد علاقه ما نیست) و انرژی های آن برابر است با $\hbar\omega(n + \frac{1}{2})$. بنابراین داریم

$$\epsilon_{int} := \hbar\omega(n + \frac{1}{2}) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r_0^2} \quad (41)$$

این رابطه بیان می کند که انرژی داخلی شکل ساده ای دارد و با دو عدد کوانتومی n و l مشخص می شوند. هرلایه انرژی دارای $2l+1$ واگنی است. این انرژی مجموع دو انرژی نوسانی به صورت $\hbar\omega(n + \frac{1}{2})$ و دورانی به صورت $\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r_0^2}$ است. تابع موج داخلی نیز به صورت $\psi_n(x) Y_{l,m}(\theta, \phi)$ است که در آن $\psi_n(x)$ نشان دهنده ارتعاشات مولکولی و $Y_{l,m}$ نشان دهنده دوران مولکول است.

اگر به روابط 40 و 41 نگاه کنیم می توانیم بگوییم که در تقریب خوبی هامیلتونی داخلی مولکول (یعنی آن بخشی که حرکت مرکز جرم را آن حذف کرده ایم) و تابع موج و انرژی را می توان به صورت زیر نوشت:

$$H^{int} = \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} \mu \omega^2 x^2 + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r_0^2} \right] =: H^{vib} + H^{rot}, \quad (42)$$

و

$$\Psi(r, \theta, \phi) = \Psi^{vib}(r) \Psi^{rot}(\theta, \phi) \quad (43)$$

و در نتیجه

$$E^{int} = E^{vib} + E^{rot} = \hbar\omega(n + \frac{1}{2}) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r_0^2}. \quad (44)$$

۴ بدست آوردن پتانسیل مولکولی برای مولکول هیدروژن یک باریونیده

در این بخش یک مولکول خاص مثل مولکولک هیدروژن یک باریونیده را مطالعه می کنیم. هسته های هیدروژن ها را روی یکی از محورهای مختصات به فاصله $R/2$ و $-R/2$ از مبدا قرار می دهیم. بردارهای موقعیت هسته ها را با $\frac{1}{2}\mathbf{R}$ و $-\frac{1}{2}\mathbf{R}$ و بردار مکان الکترون را با \mathbf{r} نشان می دهیم. در این صورت هامیلتونی کامل به شکل زیر خواهد بود:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_{\mathbf{R}}^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_{\mathbf{r}}^2 - \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}/2|} - \frac{e^2}{|\mathbf{r} + \mathbf{R}/2|} + \frac{e^2}{R} - E \right) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = 0. \quad (45)$$

هامیلتونی H_0 و معادله شرودینگر برای الکترون ها که در آن از انرژی جنبشی هسته ها صرف نظر شده است چنین است:

$$H_0 u_0(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \left(\frac{p_e^2}{2m} - \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}/2|} - \frac{e^2}{|\mathbf{r} + \mathbf{R}/2|} + \frac{e^2}{R} \right) u_0(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \epsilon_0(R) u_0(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (46)$$

این معادله را بطور دقیق می توان در دستگاه مختصات بیضوی حل کرد. بجای حل دقیق ما سعی می کنیم از یک تابع آزمایشی استفاده کرده و با استفاده از روش وردشی یک حد بالا برای انرژی حالت پایه یعنی $\epsilon_0(R)$ بدست بیاوریم. بنابراین بنابر قضیه وردشی می دانیم که منحنی دقیق $\epsilon_0(R)$ همواره پایین تر از منحنی $\epsilon_0(R)$ که با استفاده از روش وردشی بدست می آید قرار خواهد گرفت. حال سوال این است که تابع موج وردشی خود را چگونه انتخاب کنیم. برای این کار دقت می کنیم که اگر فاصله هسته ها از هم دور باشد، الکترون ممکن است بایکی از هسته ها تشکیل یک اتم هیدروژن بدهد و هسته دیگر نیز تنها بماند. چنین توابع موجی به صورت زیر نوشته می شوند:

$$\psi_1(\mathbf{r}) = \left(\frac{1}{\pi a_0^3} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-|\mathbf{r} - \mathbf{R}/2|/a_0}, \quad (47)$$

و

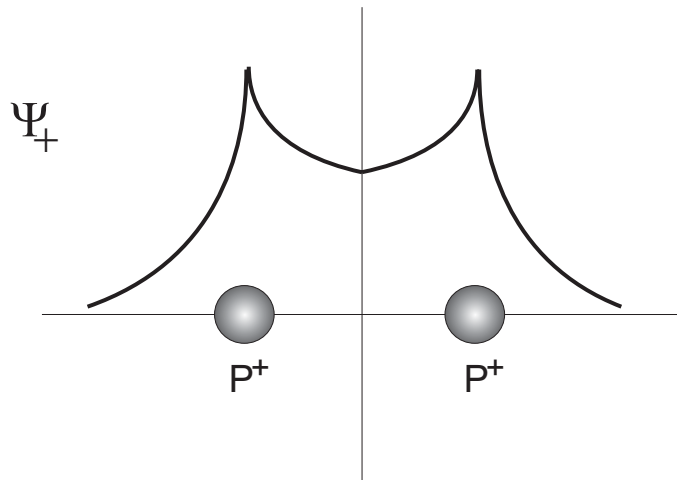
$$\psi_2(\mathbf{r}) = \left(\frac{1}{\pi a_0^3} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-|\mathbf{r} + \mathbf{R}/2|/a_0}. \quad (48)$$

حال یک تابع موج وردشی به صورت ترکیب خطی از این دو اوربیتال در نظر می گیریم:

$$\psi(\mathbf{r}) = \alpha \psi_1(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \beta \psi_2(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (49)$$

اما می دانیم که هامیلتونی تحت تعویض جای دو هسته تغییر نمی کند. به عبارت دیگر هامیلتونی با عملگری که جای دو هسته را عوض می کند یعنی \mathbf{R} را به $-\mathbf{R}$ تبدیل می کند متقارن است. بنابراین حالت پایه آن نیز می تواند ویژه حالت مشترک این عملگر و هامیلتونی باشد. پس می توان تابع موج وردشی را به یکی از دو صورت زیر در نظر گرفت:

$$\begin{aligned} \psi_+(\mathbf{r}) &= [\psi_1(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \psi_2(\mathbf{r}, \mathbf{R})] \\ \psi_-(\mathbf{r}) &= [\psi_1(\mathbf{r}, \mathbf{R}) - \psi_2(\mathbf{r}, \mathbf{R})]. \end{aligned} \quad (50)$$



شکل ۴: تابع موج وردشی Ψ_+ که در آن احتمال حضور الکترون در ناحیه بین دو هسته قابل توجه است.

دقت کنید که توابع ψ_1 و ψ_2 بهنجار هستند ولی توابع موج بالا بهنجار نیستند. حال عبارت های

$$E_{\pm}(R) \equiv \frac{\langle \psi_{\pm} | H_0 | \psi_{\pm} \rangle}{\langle \psi_{\pm} | \psi_{\pm} \rangle}, \quad (51)$$

را محاسبه می کنیم. دقت کنید که توابع موج هیچ پارامتر آزادی ندارند که نسبت به آن ها وردش بدهیم و عبارت های بالا را کمینه کنیم. این موضوع هیچ اشکالی ندارد زیرا به هر حال قضیه وردشی برای هرتابع موجی صادق است. در عبارت 51 مخرج کسر برابر است با:

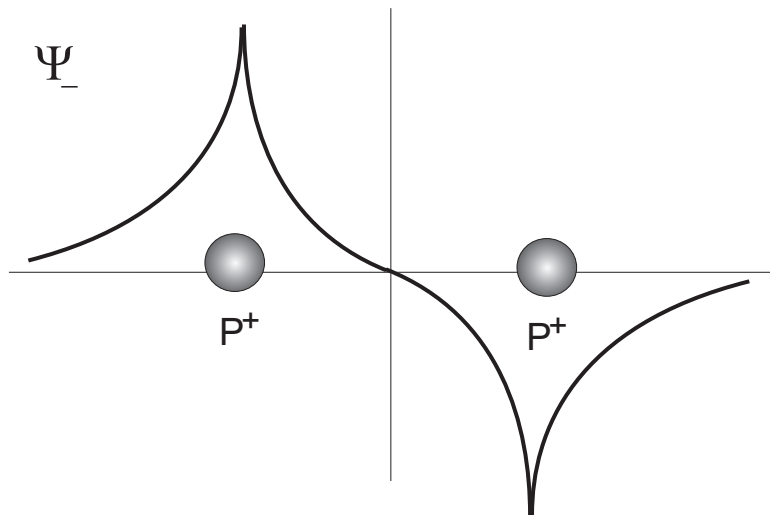
$$\langle \psi_{\pm} | \psi_{\pm} \rangle = \langle \psi_1 \pm \psi_2 | \psi_1 \pm \psi_2 \rangle = 2 \pm 2S, \quad (52)$$

که در آن S میزان همپوشانی دو تابع موج را نشان می دهد و به همین دلیل انتگرال همپوشانی نامیده می شود. واضح است که برای R های بزرگ S به سمت صفر میل می کند. در ضمیمه این درس نشان داده شده است که چگونه می توان با استفاده از مختصات بیضوی این انتگرال و انتگرال های مشابه دیگر را حساب کرد. از نتایج بدست آمده در ضمیمه استفاده می کنیم. با استفاده از نمادهایی که در ضمیمه توضیح داده شده اند داریم:

$$\begin{aligned} S &= \int d^3\mathbf{r} \psi_1(\mathbf{r})\psi_2(\mathbf{r}) = \frac{1}{\pi a_0^3} \int d^3\mathbf{r} e^{-r_1/a_0} e^{-r_2/a_0} \\ &= \frac{1}{\pi a_0^3} \int \frac{R^3}{8} (u^2 - v^2) du dv d\phi e^{-Ru/a_0} = e^{-R/a_0} \left(1 + \frac{R}{a_0} + \frac{1}{3} \frac{R^2}{a_0^2} \right). \end{aligned} \quad (53)$$

برای محاسبه صورت کسر دقت می کنیم که هامیلتونی را می توان به شکل ساده تری بازنویسی کرد:

$$\langle \psi_{\pm} | H_0 | \psi_{\pm} \rangle = \langle \psi_1 \pm \psi_2 | H_0 | \psi_1 \pm \psi_2 \rangle = 2\langle \psi_1 | H | \psi_1 \rangle \pm 2\langle \psi_1 | H | \psi_2 \rangle, \quad (54)$$



شکل ۵: تابع موج وردشی Ψ_- که در آن احتمال حضور الکترون در ناحیه بین دو هسته ناچیز است.

که در آن از متقارن بودن H تحت تبدیل \mathbf{R} به $-\mathbf{R}$ استفاده کرده ایم. داریم

$$\langle \psi_1 | H_0 | \psi_1 \rangle = \langle \psi_1 | \frac{P^2}{2m} - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2} + \frac{e^2}{R} | \psi_1 \rangle = E_0 + \frac{e^2}{R} - \langle \psi_1 | \frac{e^2}{r_2} | \psi_1 \rangle, \quad (55)$$

که در آن $E_0 = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{a_0}$ انرژی حالت پایه اتم هیدروژن است. هم چنین

$$\langle \psi_1 | H_0 | \psi_2 \rangle = \langle \psi_1 | \frac{P^2}{2m} - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2} + \frac{e^2}{R} | \psi_2 \rangle = (E_0 + \frac{e^2}{R}) S - \langle \psi_1 | \frac{e^2}{r_2} | \psi_2 \rangle. \quad (56)$$

بنابراین تنها می بایست دو انتگرال را حساب کنیم تا صورت کسر محاسبه شود. بازهم محاسبه این انتگرال ها در مختصات بیضوی ساده است. بدست می آوریم

$$\begin{aligned} \langle \psi_1 | \frac{e^2}{r_2} | \psi_1 \rangle &= \frac{1}{\pi a_0^3} \int d^3 \mathbf{r} e^{-r_1/a_0} \frac{e^2}{r_2} e^{-r_1/a_0} \\ &= \frac{1}{\pi a_0^3} \int \frac{R^3}{8} (u^2 - v^2) du dv d\phi e^{-\frac{R}{a_0}(u+v)} \frac{e^2}{\frac{R}{2}(u-v)} \\ &= \frac{e^2 R^2}{2a_0^3} \int_1^\infty du \int_{-1}^1 dv (u+v) e^{-\frac{R}{a_0}(u+v)} \\ &= \frac{e^2}{R} \left(1 - \left(1 + \frac{R}{a_0} \right) e^{-\frac{2R}{a_0}} \right). \end{aligned} \quad (57)$$

هم چنین

$$\begin{aligned}
 \langle \psi_1 | \frac{e^2}{r_2} | \psi_2 \rangle &= \frac{1}{\pi a_0^3} \int d^3 \mathbf{r} e^{-r_1/a_0} \frac{e^2}{r_2} e^{-r_2/a_0} \\
 &= \frac{1}{\pi a_0^3} \int \frac{R^3}{8} (u^2 - v^2) du dv d\phi e^{-\frac{R}{a_0}u} \frac{e^2}{\frac{R}{2}(u-v)} \\
 &= \frac{e^2 R^2}{2a_0^3} \int_1^\infty du \int_{-1}^1 dv (u+v) e^{-\frac{R}{a_0}u} \\
 &= \frac{e^2}{a_0} \left(1 + \frac{R}{a_0}\right) e^{-\frac{R}{a_0}}. \tag{58}
 \end{aligned}$$

با جایگذاری در عبارات های مربوطه و تعریف $\rho := \frac{R}{a_0}$ بدست می آوریم:

$$\begin{aligned}
 \langle \psi_1 | H_0 | \psi_1 \rangle &= -\frac{e^2}{2a_0} + \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{R} \left(1 - \left(1 + \frac{R}{a_0}\right) e^{-\frac{2R}{a_0}}\right) \\
 &= -\frac{e^2}{2a_0} + \frac{e^2}{R} \left(1 + \frac{R}{a_0}\right) e^{-\frac{2R}{a_0}} \\
 &= \frac{e^2}{a_0} \left[-\frac{1}{2} + \frac{1}{\rho} (1 + \rho) e^{-2\rho}\right]. \tag{59}
 \end{aligned}$$

هم چنین

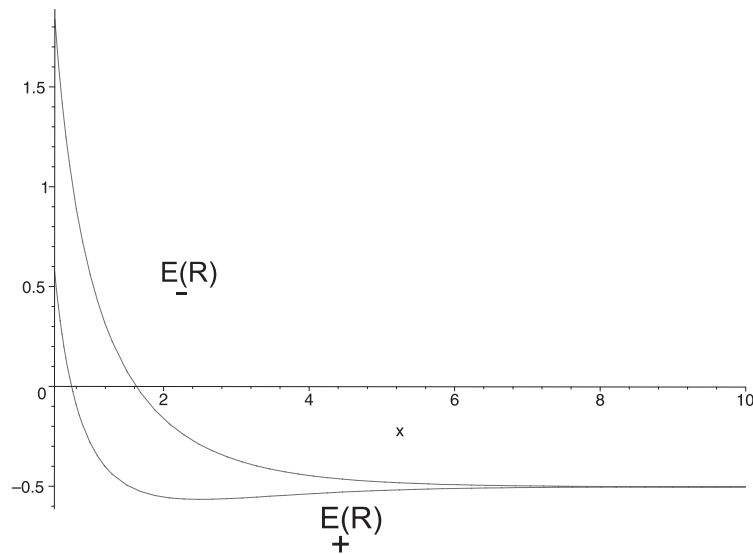
$$\begin{aligned}
 \langle \psi_1 | H_0 | \psi_2 \rangle &= \left(-\frac{e^2}{2a_0} + \frac{e^2}{R}\right) S - \frac{e^2}{a_0} \left(1 + \frac{R}{a_0}\right) e^{-\frac{R}{a_0}} \\
 &= \frac{e^2}{a_0} \left[-\frac{1}{6}\rho^2 - \frac{7}{6}\rho - \frac{1}{2} + \frac{1}{\rho}\right] e^{-\rho}. \tag{60}
 \end{aligned}$$

حال می بایست نتایج این محاسبات را برای تعیین طرف راست 51 بکار ببریم. با تعریف پارامتر بدون دیمانسیون $\rho = \frac{R}{a_0}$ طرف راست 51 به شکل زیر درمی آید:

$$\begin{aligned}
 E_{\pm}(R) &= \frac{\langle \psi_1 | H_0 | \psi_1 \rangle \pm \langle \psi_1 | H_0 | \psi_2 \rangle}{1 \pm S} \\
 &= \frac{e^2 \left[-\frac{1}{2} + \frac{1}{\rho} (1 + \rho) e^{-2\rho}\right] \pm \left[-\frac{1}{6}\rho^2 - \frac{7}{6}\rho - \frac{1}{2} + \frac{1}{\rho}\right] e^{-\rho}}{1 \pm e^{-\rho} \left(1 + \rho + \frac{1}{3}\rho^2\right)} \tag{61}
 \end{aligned}$$

نسبت $E(R)$ را به $\frac{e^2}{a_0}$ که یک کمیت بدون دیمانسیون است، برای تابع ψ_+ با $E_+(R)$ و برای تابع ψ_- با $E_-(R)$ نشان می دهیم. می توانیم این دو تابع را برحسب ρ رسم کنیم.

وقتی که این دو تابع را برحسب ρ رسم می کنیم (شکل 6) متوجه می شویم که تابع $\epsilon_-(R)$ به ازای هیچ مقداری از R دارای یک نقطه کمینه نیست ولی تابع $\epsilon_+(R)$ دارای یک مقدار کمینه است. فاصله تعادل دو هسته هیدروژن فاصله ای است



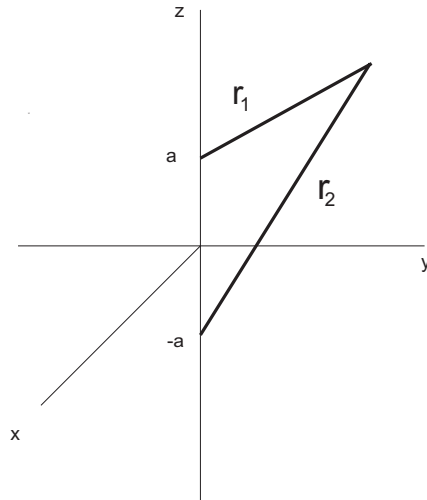
شکل ۶: منحنی های $E_+(R)$ و $E_-(R)$.

که در آن $E(R)$ کمینه می شود. از روی شکل می بینیم که منحنی $E_-(R)$ دارای هیچ نقطه کمینه ای نیست ولی منحنی $E_+(R)$ دارای یک نقطه کمینه در نقطه $\frac{R}{a_0} \approx 2.4$ است. این نتیجه به این معناست که در حالت پایه تابع موج الکترونی یک تابع پاد متقارن مثل ψ_- نیست. دلیل فیزیکی این امر نیز این است که در یک تابع موج پاد متقارن احتمال حضور الکترون در بین دو هسته بسیار کم است و این باعث می شود که الکترون نتواند با بار منفی اش و نیروی جاذبه ای که برای هر دو هسته دارد آنها را به هم پیوند دهد و یک ساختار پایدار به وجود بیاورد. ولی یک در تابع موج الکترونی متقارن مثل ψ_+ ابر الکترونی در ناحیه بین دو هسته رقیق نیست و می تواند دو هسته را به هم پیوند دهد.

در این درس اصول کلی روش بورن اینهایمر را برای مطالعه ساختمان مولکول ها مطالعه کردیم و آموختیم که مطالعه سیستم هایی با بیش از یک ذره تا چه اندازه می تواند دشوار باشد. این موضوع نشان می دهد که برای مطالعه سیستم های بس ذره ای می بایست یک اسلوب قدرتمند به کاربرد تا بتوان به کمک آن به صورت روش مند به مطالعه سیستم های متفاوت بس ذره ای نظیر اتم ها، مولکول ها و جامدات و مایعات متراکم پرداخت. خواننده در درس های آینده نظیر فیزیک آماری، فیزیک حالت جامد و فیزیک بس ذره ای با این اسلوب آشنا خواهد شد.

۵ ضمیمه یک : محاسبه چند انتگرال در مختصات بیضوی

در این ضمیمه نشان می دهیم که چگونه با استفاده از مختصات بیضوی می توان انتگرال های مربوط به مولکول هیدروژن را به آسانی محاسبه کرد. نخست مختصات بیضوی را که عموماً برای مطالعه مسائل دو مرکزی در فیزیک به کار می روند را معرفی می کنیم. یک مسئله دو مرکزی بجای تقارن دورانی تقارن بیضوی دارد.



شکل ۷: مختصات بیضوی

۱.۵ مختصات بیضوی

برای فضای سه بعدی می توان هر نقطه را بجای آنکه با مختصات دکارتی آن یعنی (x, y, z) مشخص کنیم با مختصاتی موسوم به مختصات بیضوی (u, v, ϕ) مشخص کنیم. برای توصیف این مختصات به ترتیب زیر عمل می کنیم. فرض کنید که دو مرکز مورد بحث دارای مختصات $p_1 := (0, 0, a)$ و $p_2 := (0, 0, -a)$ باشند. فاصله یک نقطه دلخواه از p_1 را با r_1 و فاصله همان نقطه تا p_2 را با r_2 نشان می دهیم، شکل (۷).

حال مختصات بیضوی برای نقطه دلخواه را به شکل زیر تعریف می کنیم:

$$u := \frac{r_1 + r_2}{2a}, \quad v := \frac{r_1 - r_2}{2a}, \quad \phi = \phi. \quad (62)$$

با توجه به روابط بالا معلوم می شود که منحنی های u - ثابت، بیضی هایی با کانون های p_1 و p_2 و منحنی های v ثابت نیز هذلولی های دو پارچه هستند. محدوده پارامترهای u ، v و ϕ عبارت است از:

$$u \in (1, \infty), \quad v \in (-1, 1), \quad \phi \in (0, 2\pi). \quad (63)$$

رابطه این مختصات با مختصات قدیم عبارت است از:

$$\begin{aligned} u &= \frac{1}{2a}(r_1 + r_2), \\ v &= \frac{1}{2a}(r_1 - r_2), \\ \phi &= \tan^{-1} \frac{y}{x}. \end{aligned} \quad (64)$$

که در آن

$$r_1 = \sqrt{(z-a)^2 + x^2 + y^2}, \quad r_2 = \sqrt{(z+a)^2 + x^2 + y^2}. \quad (65)$$

هم چنین می توان معکوس این تبدیلات را نیز بدست آورد. برای این کار از رابطه 64 استفاده می کنیم و می نویسیم

$$r_1 = a(u + v), \quad r_2 = a(u - v), \quad (66)$$

و با مربع کردن طرفین و استفاده از 65،

$$\begin{aligned} (z - a)^2 + x^2 + y^2 &= a^2(u + v)^2, \\ (z + a)^2 + x^2 + y^2 &= a^2(u - v)^2. \end{aligned} \quad (67)$$

با کم کردن این دو رابطه از هم بدست می آوریم:

$$z = -auv, \quad (68)$$

که با جایگذاری آن در یکی از روابط قبلی خواهیم داشت:

$$a^2(1 + uv)^2 + x^2 + y^2 = a^2(u + v)^2, \quad (69)$$

و پس از ساده کردن

$$x^2 + y^2 = a^2(u^2 - 1)(1 - v^2). \quad (70)$$

نهایتاً روابط معکوس به شکل زیر درمی آیند:

$$\begin{aligned} x &= a\sqrt{(u^2 - 1)(1 - v^2)} \cos \phi \\ y &= \sqrt{(u^2 - 1)(1 - v^2)} \sin \phi \\ z &= -auv. \end{aligned} \quad (71)$$

می توانیم بردارهای مماس بر منحنی های u ثابت، v ثابت و ϕ ثابت را تشکیل دهیم و ضرب داخلی آنها را حساب کنیم. این بردارهای مماس نیز به شکل زیر تعریف می شوند:

$$\begin{aligned} e_u &:= \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial u} := \left(\frac{\partial x}{\partial u}, \frac{\partial y}{\partial u}, \frac{\partial z}{\partial u} \right) \\ e_v &:= \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial v} := \left(\frac{\partial x}{\partial v}, \frac{\partial y}{\partial v}, \frac{\partial z}{\partial v} \right) \\ e_\phi &:= \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial \phi} := \left(\frac{\partial x}{\partial \phi}, \frac{\partial y}{\partial \phi}, \frac{\partial z}{\partial \phi} \right). \end{aligned} \quad (72)$$

محاسبه ساده و سراسر نشان می دهد که:

$$\begin{aligned} e_u &= \left(\frac{au(1-v^2)\cos\phi}{\xi}, \frac{au(1-v^2)\sin\phi}{\xi}, -av \right) \\ e_v &= \left(\frac{av(1-u^2)\cos\phi}{\xi}, \frac{av(1-u^2)\sin\phi}{\xi}, -au \right) \\ e_\phi &= (-a\xi\sin\phi, a\xi\cos\phi, 0), \end{aligned} \quad (73)$$

که در آن $\xi := \sqrt{(u^2-1)(1-v^2)}$.

از محاسبه این بردارها دو درس می توان آموخت، یکی آنکه آنها دوه دو برهم عمودند یعنی اینکه دستگاه مختصات بیضوی یک دستگاه متعامد است و دوم اینکه می توان اندازه این بردارها که همان فاکتورهای مقیاس است را محاسبه کرد. بدین ترتیب بدست می آوریم:

$$\begin{aligned} h_u &= a\sqrt{\frac{u^2-v^2}{u^2-1}} \\ h_v &= a\sqrt{\frac{u^2-v^2}{1-v^2}} \\ h_\phi &= a\sqrt{(u^2-1)(1-v^2)}. \end{aligned} \quad (74)$$

بخصوص می توانیم عنصر حجم در دستگاه مختصات بیضوی را حساب کنیم:

$$dxdydz = h_u h_v h_\phi dudvd\phi = a^3(u^2-v^2)dudvd\phi. \quad (75)$$

هم چنین خواننده می تواند عملگر لاپلاسی را در این مختصات حساب کند و از آن برای جداکردن معادله شرودینگر و حل دقیق مولکول یک باریونیده هیدروژن استفاده کند.

۶ ضمیمه دو: چرخندهی صلب

چرخندهی صلب یا *Rigid Rotator* ساده ترین مثالی است که می توانیم حل کنیم. این مثال از این نظر نیز اهمیت دارد که مدلی ساده برای نشان دادن بعضی از درجات آزادی یک مولکول دواتمی است. در یک مولکول دواتمی مثل H_2 هسته های هیدروژن در یک فاصله متوسط از هم قرار می گیرند و حول آن فاصله می توانند نوسانات کوچکی انجام دهند. علاوه بر این نوسانات این مولکول می تواند حرکات چرخشی نیز انجام دهد. برای سادگی اگر از حرکات نوسانی صرف نظر کنیم و فرض کنیم که فاصله بین دو هسته ثابت است آنگاه مولکول هیدروژن یک چرخندهی صلب خواهد بود. در یکی در درس های آینده وقتی به ساختمان مولکول ها می پردازیم مولکول هیدروژن را با تفصیل بیشتری مطالعه می کنیم، فعلاً به چرخنده صلب می پردازیم. فرض کنید دو ذره به جرم های M_1 و M_2 در فاصله ثابت r_0 از یکدیگر قرار گرفته اند. هامیلتونی این سیستم دو ذره ای به

صورت زیر است:

$$H = \frac{P_1^2}{2M_1} + \frac{P_2^2}{2M_2} \quad (76)$$

دقت کنید که در این هامیلتونی پتانسیل برابر صفر در نظر گرفته شده است زیرا دو ذره تحت هیچ نیرویی نیستند. در واقع اثر نیروی بین دو ذره آن چنان بوده است که فاصله بین دو ذره ثابت و برابر با R_0 است. این قید را در هامیلتونی فوق و معادله شرودینگر ناشی از آن همواره رعایت می کنیم. بردارهای مکان دو ذره را به ترتیب با \mathbf{R}_1 و \mathbf{R}_2 نشان می دهیم. حال متغیرهای جدیدی به شکل زیر تعریف می کنیم:

$$\begin{aligned} \vec{r} &:= \vec{R}_1 - \vec{R}_2, & \vec{R} &:= \frac{M_1 \vec{R}_1 + M_2 \vec{R}_2}{M_1 + M_2} \\ \vec{p} &:= \frac{M_2 \vec{P}_1 - M_1 \vec{P}_2}{M_2 + M_1}, & \vec{P} &:= \vec{P}_1 + \vec{P}_2. \end{aligned} \quad (77)$$

تمرین: تحقیق کنید که متغیرهای جدید نیز کانونیک هستند یعنی

$$[X_i, P_j] = i\hbar\delta_{ij}, \quad [x_i, p_j] = i\hbar\delta_{ij}, \quad (78)$$

و بقیه روابط جابجایی برابر صفر هستند.

بردار \vec{r} در واقع نشان دهنده‌ی وضعیت جهش چرخنده صلب است و \vec{R} نیز مرکز جرم چرخنده صلب را نشان می دهد. هم چنین \vec{P} تکانه کل و \vec{p} تکانه نسبی است. اگر به یاد بیاوریم که $\vec{P}_1 = M_1 \vec{v}_1$ و $\vec{P}_2 = M_2 \vec{v}_2$ ، آنگاه معلوم می شود که $\vec{p} = \mu(\vec{v}_1 - \vec{v}_2)$ که در آن μ جرم کاهش یافته است که مطابق با تعریف برابر است با

$$\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}. \quad (79)$$

حال می توانیم هامیلتونی را بر حسب متغیرهای جدید بنویسیم. یک محاسبه ساده نشان می دهد که هامیلتونی بر حسب متغیرهای جدید برابر است با

$$H = \frac{P^2}{2M} + \frac{p^2}{2\mu} \equiv H_{cm} + H_{rot} \quad (80)$$

که در آن $M = M_1 + M_2$ جرم کل و μ جرم کاهش یافته است. دقت کنید که این نوع تغییر متغیر را همواره می توانیم مستقل از نوع پتانسیلی که بین دو ذره برقرار است انجام دهیم و یک مسئله دو جسمی را تبدیل به یک مسئله یک جسمی کنیم. نمونه‌ای از این کار را وقتی که اتم هیدروژن را مطالعه می کنیم و جرم محدود هسته را در نظر می گیریم خواهیم دید. اما اکنون به چرخنده صلب بازمی گردیم. هامیلتونی چرخنده صلب مجموع دو هامیلتونی است که با هم جابجایی شوند و در درسهای گذشته

دیده ایم که ویژه توابع انرژی در این حالت برابرند با حاصلضرب ویژه توابع هامیلتونی های جداگانه و ویژه مقادیر انرژی نیز عبارتند از مجموع ویژه انرژی ها. اما هامیلتونی $H_{cm} = \frac{P^2}{2M}$ هامیلتونی یک ذره آزاد است (زیرا بردار \mathbf{R} هیچ محدودیتی ندارد)، و ویژه توابع آن امواج تخت هستند. بنابراین کافی است که ویژه توابع هامیلتونی $H_{rot} = \frac{p^2}{2\mu}$ را نگاه کنیم. در پایه مختصات این هامیلتونی به شکل زیر است:

$$H_{rot} = \frac{2}{\mu} \nabla^2 \quad (81)$$

اگر به معادله ی ?? نگاه کنیم و در آن $V(r)$ و هم چنین \mathbf{P} را برابر با صفر قرار دهیم (چون که اندازه r ثابت است و تغییر نمی کند) به معادله زیر برای تابع موج نسبی می رسم:

$$\left[\frac{L^2}{2\mu r_0^2} \right] \psi(\theta, \phi) = E \psi(\theta, \phi), \quad (82)$$

واضح است که این معادله حل های ساده ای دارد. در واقع ویژه توابع چیزی نیستند جز توابع $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ و انرژی ها نیز برابرند با

$$E_l := \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r_0^2}. \quad (83)$$

هر انرژی E_l دارای واگنی $2l+1$ گانه است.

با قرار دادن این توابع موج در کنار توابع موج تخت مربوط به هامیلتونی مرکز جرم توابع موج کامل برای چرخنده صلب بدست می آید:

$$\Psi_{P,l,m}(R, r) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{\frac{i}{\hbar} P \cdot R} \psi_{l,m}(\theta, \phi). \quad (84)$$