

Úloha 3: Lineární molekula v elektrickém poli

Termín odevzdání: 29. duben

Orientace lineární molekuly je popsána směrovým vektorem

$$\vec{n} = (n_x, n_y, n_z) = (\cos \varphi \sin \theta, \sin \varphi \sin \theta, \cos \theta).$$

V kvantové mechanice pak jsou její rotace popsány vlnovou funkcí $\psi(\theta, \varphi)$. Uvažujme dynamiku rotací popsanou hamiltoniánem

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \frac{\hat{L}^2}{2I} - \frac{1}{2} [\alpha_{\parallel} \hat{n}_z^2 + \alpha_{\perp} (\hat{n}_x^2 + \hat{n}_y^2)] E^2,$$

kde \hat{L}^2 je operátor kvadrátu orbitálního momentu hybnosti, I je moment setrvačnosti molekuly, E je velikost elektrického pole a α_{\parallel} , α_{\perp} je polarizovatelnost molekuly ve směru molekulární osy a kolmo na ni. S pomocí variačního principu najděte odhad nejnižších stavů diagonalizací hamiltoniánu v bázi dané prvními devíti sférickými harmonikami Y_{lm} , $l = 0, 1, 2$, $m = -l, -l + 1, \dots, l$. Podrobněji

1. Operátor kinetické energie $\hat{T} = \hat{L}^2/2I$ je skalární operátor, operátor potenciální energie \hat{V} napište jako součet skalárního operátoru a jedné ireducibilní složky tenzorového operátoru 2. řádu. (1 bod)
2. Určete, které maticové elementy $\langle Y_{l_1 m_1} | \hat{H} | Y_{l_2 m_2} \rangle$ jsou nulové. Mezi těmi nenulovými se pokuste najít části, které jsou svázané Wignerovou-Eckartovou větou. (3 body)
3. Nenulové maticové elementy vyčíslete. Můžete použít přímou integraci, Wignerovu-Eckartovu větu nebo Gauntovu formuli. (3 body)
4. Diagonalizujte hamiltonián a najděte odhad energie stavů ve variačním prostoru. Identifikujte základní stav. (3body)

Pro zjednodušení výpočtů můžete použít substituce $\bar{\alpha} = \frac{1}{3}(\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp})$, $\Delta = (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})/\bar{\alpha}$

$$\frac{1}{2} E^2 \bar{\alpha} = \frac{\hbar^2}{2I} \lambda.$$

Navíc dosadte $\lambda \Delta = 35/6$.

Poznámka k odvození hamiltoniánu: Potenciální energie je dána polarizací molekuly v elektrickém poli podobně jako jsme to rozebírali v minulém semestru pro atom vodíku. Pro molekulu je ale polarizace symetrickým tenzorem druhého řádu. V případě lineární molekuly jsou jeho vlastní směry, jeden do směru molekulární osy \vec{n} a kolmo na ni. Takový tenzor lze v kartézských složkách napsat jako

$$\alpha_{kl} = \alpha_{\parallel} n_k n_l + \alpha_{\perp} (\delta_{kl} - n_k n_l).$$

Výsledná potenciální energie je pak dána projekcí tohoto tenzoru do směru elektrického pole $V = \frac{1}{2} \vec{E} \cdot \alpha \cdot \vec{E}$, které jsme zvolili ve směru osy z $\vec{E} = E \vec{e}_z$. Ve skutečnosti bychom také museli započítat interakci statických multipolových momentů molekuly s polem.