Hệ hai hạt – Trục quay cứng nhắc

Lý Lê

Ngày 25 tháng 9 năm 2009

Tóm tắt nội dung

Nguyên tử hydro là một trong số rất ít những hệ nhiều hạt tương tác lẫn nhau mà phương trình Schrödinger của nó được giải một cách chính xác. Những kết quả thu được phù hợp với thực nghiệm là một minh chứng về sự áp dụng của cơ học lượng tử vào một hệ hóa học cụ thể. Để chuẩn bị cho việc khảo sát nguyên tử hydro và các ion giống hydro, chúng ta tìm hiểu những hệ tương tự nhưng đơn giản hơn.

1 Trường xuyên tâm

Khi hàm thế năng của hệ có tính đối xứng cầu, nghĩa là chỉ phụ thuộc vào khoảng cách của hạt $V = V(r)$, thì trường thế được tạo ra là ***trường xuyên tâm*** (central force). Một hạt khi chuyển động trong trường thế năng sẽ chịu một lực tác dụng là

$$\mathbf{F} = -\mathbf{i}\frac{\partial V}{\partial x} - \mathbf{j}\frac{\partial V}{\partial y} - \mathbf{k}\frac{\partial V}{\partial z} = -\nabla V(x,y,z) \tag{1}$$

Thế năng V là một hàm chỉ phụ thuộc vào bán kính r, không phụ thuộc vào θ và φ, nên

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_{r,\varphi} = \left(\frac{\partial V}{\partial \varphi}\right)_{r,\theta} = 0$$

Mặt khác, ta có

$$x = r\sin\theta\cos\varphi; \qquad y = r\sin\theta\sin\varphi; \qquad z = r\cos\theta$$

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2$$

Do đó

$$\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_{y,z} = \frac{dV}{dr}\left(\frac{\partial r}{\partial x}\right)_{y,z} = \frac{x}{r}\frac{dV}{dr}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial y}\right)_{x,z} = \frac{dV}{dr}\left(\frac{\partial r}{\partial y}\right)_{x,z} = \frac{y}{r}\frac{dV}{dr}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial z}\right)_{x,y} = \frac{dV}{dr}\left(\frac{\partial r}{\partial z}\right)_{x,y} = \frac{z}{r}\frac{dV}{dr}$$

Phương trình (1) trở thành

$$\mathbf{F} = -\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}(\mathbf{i}x + \mathbf{j}y + \mathbf{k}z) = -\frac{dV(r)}{dr}\frac{\mathbf{r}}{r} \tag{2}$$

Hamiltonian của một hạt trong không gian ba chiều được viết như sau

$$\widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r) \tag{3}$$

với ∇^2 là toán tử Laplacian. Trong hệ tọa độ Đê-các-tơ, ta có

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \tag{4}$$

Trong hệ tọa độ cầu, ta có

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{r^2}\cot\theta\frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \tag{5}$$

Mặt khác

$$\widehat{L}^2 = -\hbar^2(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot\theta\frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2})$$

Vì vậy

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r^2\hbar^2}\widehat{L}^2 \tag{6}$$

Từ (3) và (6), ta được

$$\widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}) + \frac{1}{2mr^2}\widehat{L}^2 + V(r) \tag{7}$$

Khi r là hằng số, ta có

$$\frac{\partial^2}{\partial r^2} = \frac{\partial}{\partial r} = 0$$

và nếu $V(r) = 0$ thì

$$\widehat{H} = \frac{1}{2mr^2}\widehat{L}^2$$

Đây chính là Hamiltonian của hạt chuyển động trên một mặt cầu.

Phương trình (7) cho ta thấy mối liên hệ giữa năng lượng và mô-men góc. Câu hỏi được đặt ra là chúng ta có thể xác định đồng thời được cả năng lượng và mô-men góc hay không? Để trả lời câu hỏi này chúng ta xét tính giao hoán của $\widehat{H}$ với $\widehat{L}^2$ và với $\widehat{L}_z$. Ta có

$$[\widehat{H}, \widehat{L}^2] = [\widehat{T}, \widehat{L}^2] + [\widehat{V}, \widehat{L}^2] \tag{8}$$

Trước tiên, ta xét

$$
\begin{aligned}
[\widehat{T}, \widehat{L}^2] &= [-\frac{\hbar^2}{2m}(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}) + \frac{1}{2mr^2}\widehat{L}^2, \widehat{L}^2] \\
&= -\frac{\hbar^2}{2m}[(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}), \widehat{L}^2] + \frac{1}{2m}[\frac{1}{r^2}\widehat{L}^2, \widehat{L}^2] \\
&= -\frac{\hbar^2}{2m}[(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}), \widehat{L}^2] + 0
\end{aligned}
$$

Vì $\widehat{L}^2$ chỉ phụ thuộc vào θ và φ, không phụ thuộc vào r, nên nó sẽ giao hoán với tất cả những toán tử chỉ phụ thuộc vào r. Do đó

$$
-\frac{\hbar^2}{2m}\Big[(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}), \widehat{L}^2\Big] = 0
$$

Như vậy

$$
[\widehat{T}, \widehat{L}^2] = 0 \tag{9}
$$

Tương tự

$$
[\widehat{V}, \widehat{L}^2] = [V(r), \widehat{L}^2] = 0 \tag{10}
$$

vì $V(r)$ cũng chỉ phụ thuộc vào r.

Tóm lại, khi hàm thế năng không phụ thuộc vào θ và φ, thì ta có

$$
[\widehat{H}, \widehat{L}^2] = 0 \tag{11}
$$

Tiếp theo, chúng ta xét $[\widehat{H}, \widehat{L}_z]$, với

$$
\widehat{L}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}
$$

Do đó

$$
\begin{aligned}
[\widehat{H}, \widehat{L}_z] &= [\widehat{T}, \widehat{L}_z] + [\widehat{V}, \widehat{L}_z] \\
&= [-\frac{\hbar^2}{2m}(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}) + \frac{1}{2mr^2}\widehat{L}^2, \widehat{L}_z] + [\widehat{V}, \widehat{L}_z] \\
&= -\frac{\hbar^2}{2m}[(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}), -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}] + \frac{1}{2m}[\frac{1}{r^2}\widehat{L}^2, \widehat{L}_z] + [V(r), -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}] \\
&= 0
\end{aligned}
$$

Như vậy, trong trường xuyên tâm thì

$$
[\widehat{H}, \widehat{L}^2] = 0; \qquad [\widehat{H}, \widehat{L}_z] = 0 \tag{12}
$$

Nghĩa là, chúng ta có thể tìm được một bộ các đặc hàm chung cho $\widehat{H}$, $\widehat{L}^2$ và $\widehat{L}_z$. Gọi ψ là những đặc hàm chung này, ta có

$$
\widehat{H}\psi = E\psi \tag{13}
$$

$$
\widehat{L}^2\psi = l(l+1)\hbar^2\psi \tag{14}
$$

$$
\widehat{L}_z\psi = m_l\hbar\psi \tag{15}
$$

Từ (7), phương trình Schrödinger $\widehat{H}\psi = E\psi$ trở thành

$$\Big[-\frac{\hbar^2}{2m}(\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r})+\frac{1}{2mr^2}\widehat{L}^2+V(r)\Big]\psi = E\psi$$

hay

$$-\frac{\hbar^2}{2m}(\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r})\psi+\frac{1}{2mr^2}\widehat{L}^2\psi+V(r)\psi = E\psi$$

Với $\widehat{L}^2\psi = l(l+1)\hbar^2\psi$, ta suy ra

$$\Big[-\frac{\hbar^2}{2m}(\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r})+\frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2}+V(r)\Big]\psi = E\psi \tag{16}$$

Các đặc hàm $Y(\theta,\varphi)$ của $\widehat{L}^2$ là những hàm theo θ và φ, không phụ thuộc r. Vì vậy, nếu nhân chúng với một hàm bất kì của r thì đó vẫn là những đặc hàm của $\widehat{L}^2$. Do đó

$$\psi = R(r)Y(\theta,\varphi) \tag{17}$$

Hàm sóng ψ của hạt chuyển động trong trường xuyên tâm hay trường đối xứng cầu là một hàm tích. Hàm $R(r)$ được gọi là phần bán kính; hàm $Y(\theta,\varphi)$ được gọi là phần góc.

Kết hợp (16) với (17), ta được

$$-\frac{\hbar^2}{2m}(R''+\frac{2}{r}R')+\frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2}R+V(r)R = ER(r) \tag{18}$$

Bằng cách sử dụng dạng đặc biệt cho $V(r)$ trong (18) ta có thể xác định được hàm $R(r)$ cho những bài toán cụ thể.

2 Các hạt không tương tác và phương pháp tách biến

Nguyên tử hydro là một hệ gồm hai hạt tương tác lẫn nhau, và để chuẩn bị cho việc giải bài toán nguyên tử hydro, chúng ta khảo sát một hệ đơn giản hơn gồm hai hạt không tương tác lẫn nhau.

Cho một hệ gồm hai hạt 1 và 2 không tương tác với nhau. Tọa độ của chúng lần lượt là $q_1(x_1,y_1,z_1)$ và $q_2(x_2,y_2,z_2)$. Toán tử Hamilton của hệ

$$\widehat{H} = \widehat{H}_1+\widehat{H}_2 \tag{19}$$

với $\widehat{H}_1$ chỉ phụ thuộc vào q_1 và $\widehat{H}_2$ chỉ phụ thuộc vào q_2. Phương trình Schrödinger cho hệ như trên là

$$(\widehat{H}_1+\widehat{H}_2)\psi(q_1,q_2) = E\psi(q_1,q_2) \tag{20}$$

Đặt $\psi(q_1,q_2) = \psi_1(q_1)\psi_2(q_2)$, ta có

$$\widehat{H}_1[\psi_1(q_1)\psi_2(q_2)]+\widehat{H}_2[\psi_1(q_1)\psi_2(q_2)] = E\psi_1(q_1)\psi_2(q_2) \tag{21}$$

Bởi vì $\widehat{H}_1$ chỉ phụ thuộc vào tọa độ và động lượng của hạt 1 nên

$$\widehat{H}_1[\psi_1(q_1)\psi_2(q_2)] = \psi_2(q_2)\widehat{H}_1\psi_1(q_1) \tag{22}$$

Tương tự, vì $\widehat{H}_2$ chỉ phụ thuộc vào tọa độ và động lượng của hạt 2 nên

$$\widehat{H}_2[\psi_1(q_1)\psi_2(q_2)] = \psi_1(q_1)\widehat{H}_2\psi_2(q_2) \tag{23}$$

Do đó, (21) trở thành

$$\psi_2(q_2)\widehat{H}_1\psi_1(q_1) + \psi_1(q_1)\widehat{H}_2\psi_2(q_2) = E\psi_1(q_1)\psi_2(q_2) \tag{24}$$

hay

$$\frac{\widehat{H}_1\psi_1(q_1)}{\psi_1(q_1)} + \frac{\widehat{H}_2\psi_2(q_2)}{\psi_2(q_2)} = E \tag{25}$$

Đặt

$$E_1 = \frac{\widehat{H}_1\psi_1(q_1)}{\psi_1(q_1)}; \qquad E_2 = \frac{\widehat{H}_2\psi_2(q_2)}{\psi_2(q_2)} \tag{26}$$

Từ đó, ta có

$$\widehat{H}_1\psi_1(q_1) = E_1\psi_1(q_1) \tag{27}$$

$$\widehat{H}_2\psi_2(q_2) = E_2\psi_2(q_2) \tag{28}$$

Đây là hai phương trình Schroedinger độc lập. Giải chúng sẽ cho ta các hàm sóng $\psi_1(q_1), \psi_2(q_2)$ và những giá trị năng lượng E_1, E_2, từ đó ta xác định được ψ và E. Như vậy, chúng ta có thể biến đổi bài toán hai hạt thành hai bài toán một hạt, nếu hai hạt không tương tác lẫn nhau.

Kết quả trên cũng có thể áp dụng cho hệ nhiều hạt không tương tác lẫn nhau. Đối với hệ chứa nhiều hạt không tương tác lẫn nhau thì năng lượng của hệ bằng tổng năng lượng riêng của các hạt

$$E = E_1 + E_2 + \cdots + E_n \tag{29}$$

và hàm sóng của hệ là tích những hàm sóng riêng của các hạt

$$\psi = \psi(q_1)\psi(q_2)\cdots\psi(q_n) \tag{30}$$

3 Các hạt tương tác lẫn nhau

Để có thể áp dụng lí thuyết cơ học lượng tử vào nguyên tử hydro, chúng ta cần tìm toán tử Hamiltonian và phương trình Schrödinger phù hợp. Đối với hệ gồm hai hạt 1 và 2 với tọa độ tương ứng là (x_1, y_1, z_1) và (x_2, y_2, z_2), thế năng tương tác giữa các hạt là một hàm phụ thuộc vào tọa độ tương đối (x, y, z) của các hạt, với

$$x = x_2 - x_1; \qquad y = y_2 - y_1; \qquad z = z_2 - z_1 \tag{31}$$

Xét hai hạt có khối lượng m_1 và m_2. Vị trí của chúng được xác định theo vector vị trí $\mathbf{r_1}$ và $\mathbf{r_2}$ như sau

$$\mathbf{r_1} = \mathbf{i}x_1 + \mathbf{j}y_1 + \mathbf{k}z_1$$

$$\mathbf{r_2} = \mathbf{i}x_2 + \mathbf{j}y_2 + \mathbf{k}z_2$$

Khoảng cách giữa hai hạt được xác định bằng vector $\mathbf{r}$

$$\mathbf{r} = \mathbf{r_2} - \mathbf{r_1} = \mathbf{i}x + \mathbf{j}y + \mathbf{k}z \tag{32}$$

Trọng tâm khối lượng của hai hạt là điểm C nằm trên vector $\mathbf{r}$ và có tọa độ (X, Y, Z) được xác định như sau

$$X = \frac{m_1x_1 + m_2x_2}{m_1 + m_2}; \qquad Y = \frac{m_1y_1 + m_2y_2}{m_1 + m_2}; \qquad Z = \frac{m_1z_1 + m_2z_2}{m_1 + m_2} \tag{33}$$

Gọi $\mathbf{R}$ là vector nối gốc tọa độ với trọng tâm khối lượng C, ta có

$$\mathbf{R} = \mathbf{i}X + \mathbf{j}Y + \mathbf{k}Z = \frac{m_1\mathbf{r_1} + m_2\mathbf{r_2}}{m_1 + m_2} \tag{34}$$

Từ (34) và (32) ta có phương trình biểu diễn $\mathbf{r_1}$, $\mathbf{r_2}$ theo $\mathbf{r}$ và $\mathbf{R}$ như sau

$$\mathbf{r_1} = \mathbf{R} - \frac{m_2}{M}\mathbf{r}; \qquad \mathbf{r_2} = \mathbf{R} + \frac{m_1}{M}\mathbf{r} \tag{35}$$

với $M = m_1 + m_2$ là tổng khối lượng của hệ.

Nếu chúng ta giới hạn hệ đang khảo sát có thế năng V là hàm chỉ phụ thuộc vào vector vị trí tương đối $\mathbf{r}$ thì theo cơ học cổ điển, hàm Hamiltonian là

$$H = \frac{|p_1|^2}{2m_1} + \frac{|p_2|^2}{2m_2} + V(\mathbf{r}) \tag{36}$$

trong đó p_1 và p_2 là động lượng của các hạt

$$p_1 = m_1\frac{d\mathbf{r_1}}{dt}; \qquad p_2 = m_2\frac{d\mathbf{r_2}}{dt} \tag{37}$$

Kết hợp (35) và (37) ta được

$$p_1 = m_1\Big(\frac{d\mathbf{R}}{dt} - \frac{m_2}{M}\frac{d\mathbf{r}}{dt}\Big); \qquad p_2 = m_2\Big(\frac{d\mathbf{R}}{dt} + \frac{m_1}{M}\frac{d\mathbf{r}}{dt}\Big) \tag{38}$$

Thế (38) vào (36) cho ta

$$H = \frac{1}{2}M\Big|\frac{d\mathbf{R}}{dt}\Big|^2 + \frac{1}{2}\mu\Big|\frac{d\mathbf{r}}{dt}\Big|^2 + V(\mathbf{r}) \tag{39}$$

trong đó

$$\mu = \frac{m_1m_2}{M} = \frac{m_1m_2}{m_1 + m_2}$$

và được gọi là khối lượng rút gọn.

Đặt $p_R = M\dfrac{d\mathbf{R}}{dt}$ và $p_r = \mu\dfrac{d\mathbf{r}}{dt}$. Khi đó ta có thể xem p_R và p_r là động lượng của hạt có khối lượng M và của hạt có khối lượng μ tương ứng. Như vậy, hàm Hamiltonian trở thành

$$H = \frac{p_M^2}{2m} + \left[\frac{p_\mu^2}{2m} + V(\mathbf{r})\right] \tag{40}$$

Như vậy, động năng của hệ bằng tổng động năng do sự chuyển động tịnh tiến toàn bộ hệ và động năng do sự chuyển động tương đối của hai hạt. Phương trình (40) có thể được xem như là hàm Hamiltonian của một hệ gồm một hạt chuyển động tự do có khối lượng M và một hạt có khối lượng μ chuyển động trong trường thế năng $V(r)$, và hai hạt này không tương tác lẫn nhau. Từ kết quả của bài toán hai hạt không tương tác, năng lượng của hệ gồm các hạt tương tác có thể được tính như sau

$$E = E_M + E_\mu$$

Trong đó E_M được xác định từ phương trình

$$\frac{\widehat{p}_M^2}{2m}\psi_M = E_M\psi_M \tag{41}$$

E_μ được xác định dựa vào phương trình

$$\left[\frac{\widehat{p}_\mu^2}{2m} + V(\mathbf{r})\right]E_\mu = E_\mu\psi_\mu \tag{42}$$

Đối với nguyên tử hydro, gồm một electron (e) và một proton (p), năng lượng tổng cộng của nguyên tử sẽ là

$$E = E_M + E_\mu$$

trong đó E_M là năng lượng chuyển động tịnh tiến trong không gian của toàn bộ nguyên tử có khối lượng $M = m_p + m_e$; E_μ được xác định nhờ vào (42) với $\mu = \dfrac{m_p m_e}{m_p + m_e}$; V là thế năng tương tác giữa electron và proton.

4 Trục quay cứng nhắc

Hệ gồm hai hạt khối lượng m_1 và m_2 quay xung quanh trọng tâm khối lượng và luôn giữ khoảng cách (d) cố định được gọi là trục quay cứng nhắc.

Theo cơ học cổ điển, một hạt có khối lượng m_i khi quay trong một mặt phẳng cách gốc tọa độ một khoảng cách không đổi r_i thì sẽ có một vector mô-men góc quay tương ứng là

$$\mathbf{L}_i = \mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i = m_i(\mathbf{r}_i \times \mathbf{v}_i) \tag{43}$$

trong đó $\mathbf{v}_i$ là vân tốc thẳng của hạt. Nếu gọi t là thời gian để hạt hoàn thành một vòng quay có chiều dài bằng chu vi của đường tròn bán kính r_i thì ta có

$$t = \frac{2\pi r_i}{v_i} \tag{44}$$

Đại lượng nghịch đảo của t là số vòng quay trên một đơn vị thời gian hay tần số quay ν. Từ (44), vận tốc v_i có thể được biểu diễn như sau

$$v_i = \frac{2\pi r_i}{t} = 2\pi\nu r_i = \omega r_i \tag{45}$$

với $\omega = 2\pi\nu$ được gọi là vận tốc góc.

Vì vector vận tốc $\mathbf{v}_i$ và vector bán kính $\mathbf{r}_i$ vuông góc với nhau nên tích hữu hướng của hai vector này được xác định như sau

$$\mathbf{r}_i \times \mathbf{v}_i = |\mathbf{r}_i||\mathbf{v}_i| \sin\frac{\pi}{2} = |\mathbf{r}_i||\mathbf{v}_i| \tag{46}$$

Do đó, độ lớn L_i của vector $\mathbf{L}_i$ sẽ là

$$L_i = m_i r_i v_i = \omega m_i r_i^2 \tag{47}$$

Khi khoảng cách giữa hai hạt không thay đổi thì thế năng tương tác giữa chúng bằng hằng số. Do đó hàm Hamiltonian theo cơ học cổ điển được viết như sau

$$H = \frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} + V = \frac{1}{2}m_1 v_1^2 + \frac{1}{2}m_2 v_2^2 + V \tag{48}$$

Nếu áp dụng (45) vào (48), ta thu được

$$H = \frac{1}{2}\omega^2(m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2) + V = \frac{1}{2}I\omega^2 + V \tag{49}$$

trong đó r_1, r_2 là khoảng cách từ hạt thứ nhất và từ hạt thứ hai đến trọng tâm khối lượng; và

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 \tag{50}$$

được gọi là mô-men quán tính. Như vậy, ta có

$$r_1 + r_2 = d; \qquad m_1 r_1 = m_2 r_2 \tag{51}$$

Từ đó, ta tính được

$$r_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2}d; \qquad r_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2}d \tag{52}$$

Thế (52) vào (50), cho ta

$$I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}d^2 = \mu d^2 \tag{53}$$

Mô-men góc L tổng cộng của hai hạt

$$L = L_1 + L_2 = \omega m_1 r_1^2 + \omega m_2 r_2^2 = (m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2)\omega = I\omega \tag{54}$$

So sánh (54) với (49), ta thấy

$$H = \frac{L^2}{2I} + V \tag{55}$$

Đây là hàm Hamiltonian theo mô-men góc trong cơ học cổ điển. Tương ứng, trong cơ học lượng tử, chúng ta sẽ có toán tử Hamilton theo toán tử mô-men góc như sau

$$\widehat{H} = \frac{1}{2I}\widehat{L}^2 + V \tag{56}$$

Vì $[\widehat{H}, \widehat{L}^2] = 0$ nên $\widehat{H}$ và $\widehat{L}^2$ có những đặc hàm chung. Như đã biết, hàm $Y(\theta, \varphi)$ là đặc hàm của $\widehat{L}^2$; do đó, nó cũng là đặc hàm của $\widehat{H}$. Như vậy, ta có

$$\widehat{H}Y(\theta, \varphi) = EY(\theta, \varphi) \tag{57}$$

$$\widehat{L}^2 Y(\theta, \varphi) = j(j+1)\hbar^2 Y(\theta, \varphi) \tag{58}$$

trong đó chúng ta dùng số lượng tử j thay vì l để phân biệt đây là mô-men góc của trục quay cứng nhắc.

Từ (56) và (57) cho ta

$$\widehat{H}Y(\theta, \varphi) = [\frac{1}{2I}\widehat{L}^2 + V]Y(\theta, \varphi) = EY(\theta, \varphi) \tag{59}$$

Vì V là hằng số nên (59) trở thành

$$\frac{1}{2I}\widehat{L}^2 Y(\theta, \varphi) = E_{rot} Y(\theta, \varphi)$$

với $E_{rot} = E - V$ và được gọi là năng lượng quay của trục.

Mặt khác, ta có

$$\widehat{L}^2 Y(\theta, \varphi) = \frac{1}{2I} j(j+1)\hbar^2 Y(\theta, \varphi)$$

Do đó

$$E_{rot} Y(\theta, \varphi) = \frac{1}{2I}\widehat{L}^2 Y(\theta, \varphi) = \frac{1}{2I} j(j+1)\hbar^2 Y(\theta, \varphi) \tag{60}$$

Như vậy, các mức năng lượng E_{rot} của trục quay cứng nhắc nhận những giá trị như sau

$$E_{rot} = \frac{1}{2I} j(j+1)\hbar^2 = j(j+1)B \qquad (j = 0, 1, 2, 3, \ldots) \tag{61}$$

trong đó $B = \dfrac{\hbar^2}{2I}$ được gọi là hằng số quay. Ta thấy khi j tăng, sự chênh lệch giữa hai mức năng lượng kế tiếp cũng tăng theo.

5 Phổ quay của phân tử hai nguyên tử

Trong không gian, phân tử hai nguyên tử (hoặc phân tử thẳng hàng nói chung) có các kiểu quay (a) xung quanh trục liên kết, theo qui ước là trục Oz[1]; (b) trong mặt phẳng vuông góc với trục Ox; (c) trong mặt phẳng vuông góc với trục Oy. Trong đó, sự quay theo (a) có mô-men quán tính rất bé ($I_A \approx 0$); sự quay theo (b) và (c) có mô-men quán tính bằng nhau ($I_B = I_C$).

Một cách gần đúng, sự quay của phân tử hai nguyên tử quanh trọng tâm khối lượng của nó cũng giống như sự quay của một trục quay cứng nhắc. Khoảng cách giữa hai nguyên tử hay độ dài liên kết chính là độ dài của trục quay. Năng lượng quay của phân tử ở trạng thái $j = n$ là

$$E_n = n(n+1)B$$

Năng lượng quay của phân tử ở trạng thái $j = n+1$ là

$$E_{n+1} = (n+1)(n+2)B$$

Khi từ trạng thái $j = n+1$ về trạng thái $j = n$, phân tử sẽ phát ra một photon với năng lượng là

$$E_\gamma = (n+1)(n+2)B - n(n+1)B = 2(n+1)B$$

Ngược lại, để kích thích phân tử từ trạng thái $j = n$ lên trạng thái $j = n+1$, cần cung cấp một năng lượng $E = 2(n+1)B$. Thông thường, năng lượng này tương ứng với năng lượng của vùng vi sóng (microwave hay hồng ngoại xa). Trong phổ quay của phân tử, theo qui tắc chọn lọc (selection rule), sự dịch chuyển chỉ xảy ra khi

$$\Delta j = \pm 1$$

Nghĩa là không có sự dịch chuyển từ $j = 0$ lên $j = 2, 3, \ldots$ hay từ $j = 1$ lên $j = 3, 4, \ldots$ Chúng ta cũng cần lưu ý một điểm quan trọng nữa đó là chỉ những phân tử khi quay mô-men lưỡng cực của nó thay đổi thì mới quan sát thấy phổ quay. Các đơn chất như H_2 hay N_2 không tương tác với sóng điện từ khi quay nên chúng không có phổ quay.

Ví dụ: Xác định độ dài liên kết của $^{12}C^{32}S$. Cho biết, phân tử $^{12}C^{32}S$ có một vạch phổ quay thuần túy tần số thấp nhất ở vùng hồng ngoại xa là 48991 Hz.

Phổ quay thuần túy tần số thấp nhất tương ứng với sự dịch chuyển từ $j = 0$ lên $j = 1$. Do đó, năng lượng của photon bị hấp thụ cho sự dịch chuyển này là

$$E = 2(n+1)B = 2B$$

[1] Trọng tâm của phân tử được đặt tại gốc tọa độ

với $E = h\nu$ và $B = \frac{\hbar^2}{2I} = \frac{h^2}{8\pi I}$, suy ra

$$I = \frac{h}{4\pi^2\nu}$$

Mặt khác, ta có

$$I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} d^2 = \mu d^2$$

Do đó

$$d = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{h}{\mu\nu}} = 1,5537 \cdot 10^{-10} m = 1,5537 \text{Å}$$

với

$$h = 6,626 \cdot 10^{-34} Js$$

$$\mu = \frac{12 \cdot 32}{12 + 32} = 8,727 amu = 14,487 \cdot 10^{-27} kg$$

Bài tập

1. Xét một hệ gồm hai hạt không tương tác với nhau trong hộp một chiều. Khối lượng của mỗi hạt là $m_1 = 9,0 \times 10^{-26}$ g và $m_2 = 5,0 \times 10^{-26}$ g. Chiều dài của hộp là $l = 1,00 \times 10^{-8}$ cm. Tính năng lượng của hệ ở trạng thái cơ bản và ở trạng thái kích thích thấp nhất.
2. Nguyên tử H gồm một electron và một proton. Tính khối lượng thu gọn μ_H của nguyên tử hydro. Từ đó tính tỉ số $\dfrac{\mu_H}{m_e}$. Cho biết

$$m_e = 9,10939 \times 10^{-31}\ kg$$
$$m_p = 1,672623 \times 10^{-27}\ kg$$

3. Khối lượng của mặt trăng là $7,34 \times 10^{22}$ kg và của trái đất là $5,98 \times 10^{24}$ kg. Tìm khoảng cách từ trọng tâm khối lượng của hệ gồm trái đất và mặt trăng đến tâm của mặt trăng. Cho biết khoảng cách giữa tâm trái đất và tâm mặt trăng là $3,818 \times 10^5$ km.
4. Công thức tính chênh lệch năng lượng quay giữa hai trạng thái $j = n$ và $j = n + 1$ của một phân tử hai nguyên tử có thể được biểu diễn như sau

$$\Delta E = An(n+1)\ (cm^{-1})$$

Lập công thức tính hằng số A theo $\hbar$, I và c (vận tốc ánh sáng).
5. Phân tử $^{12}C^{16}O$ có một vạch phổ quay thuần túy tần số thấp nhất ở vùng hồng ngoại xa (ứng với sự dịch chuyển $j = 0 \to j = 1$) là 115271 MHz.

a) Tính độ dài liên kết trong $^{12}C^{16}O$. Xác định trọng tâm khối lượng của phân tử.

b) Dự đoán hai tần số phổ quay thấp thứ hai và thứ ba tiếp theo của $^{12}C^{16}O$ ở vùng hồng ngoại xa (ứng với sự dịch chuyển $j = 1 \to j = 2$ và $j = 2 \to j = 3$).

c) Dự đoán tần số phổ quay thấp nhất của $^{13}C^{16}O$. Giả sử độ dài liên kết của $^{12}C^{16}O$ và $^{13}C^{16}O$ bằng nhau.