מולקולה דו אטומית AB

$$\hat{H}(\hat{x}_a \hat{p}_a \hat{s}_a, \hat{x}_b \hat{p}_b \hat{s}_b) = \frac{\hat{p}_a^2}{2m_a} + \frac{\hat{p}_b^2}{2m_b} + V(|x_a - x_b|)$$

נגדיר קואורדינטות קנוניות חדשות

$$\hat{R} \equiv \frac{m_a \hat{x}_a + m_b \hat{x}_b}{m_a + m_b} \qquad \hat{P} \equiv \hat{p}_a + \hat{p}_b$$

$$\hat{r} \equiv \hat{x}_a - \hat{x}_b \qquad \hat{p} \equiv \frac{m_b \hat{p}_a - m_a \hat{p}_b}{m_a + m_b}$$

$$\hat{\Sigma} \equiv (\hat{S}_a, \hat{S}_b)$$ סימון קולקטיבי

$$\hat{H}(\hat{R}\hat{P}, \hat{r}\hat{p}, \hat{\Sigma}) = \frac{\hat{P}^2}{2M} + \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(r)$$

$$M = m_a + m_b \qquad m = \frac{m_a m_b}{m_a + m_b}$$

נוסחאות מועילות :

$$[\hat{r}, \hat{p}] = i \mapsto \hat{p} \to -i\frac{\partial}{\partial r}, \quad \hat{p}^2 \to -\nabla_r^2$$

$$\hat{p}^2 = \hat{p}_r^2 + \frac{1}{r^2}\hat{L}^2$$ לפלסיאן בקואורדינטות כדוריות

$$\hat{p}_r^2 \to -\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2} r \qquad (r = |r|)$$

$$\hat{L}^2 \to -\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right)$$

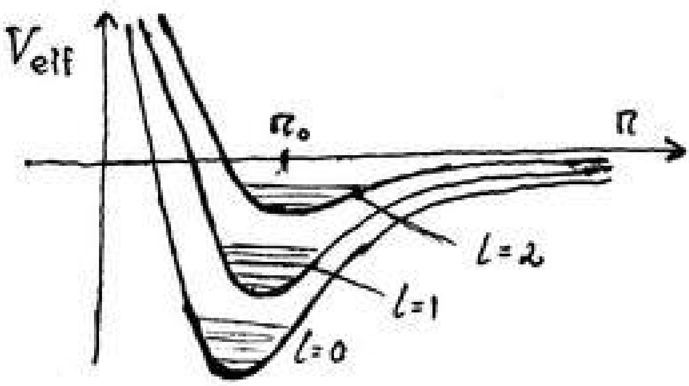
$$\hat H = \frac{\hat P^2}{2M} + \frac{\hat p_r^2}{2m} + \frac{\hat l^2}{2mr^2} + V(r)$$

$\hat\Sigma$ $\hat l_z$ $\hat l^2$ $\hat P$ מתחלפים עם $\hat H$
לכן נחפש מצבים עצמיים שהם
סימולטנית מצבים עצמיים שלהם.

$$\hat H\Big|_{P l l_z \Sigma}(\hat r \hat p) = \frac{P^2}{2M} + \frac{\hat p_r^2}{2m} + V_{eff}(r;l)$$

$$V_{eff}(r;l) \equiv V(r) + \frac{l(l+1)}{2mr^2}$$

כך שקבלנו רדוקציה לבעיית שרדינגר חד מימדית.



המצבים הסטציונריים של המולקולה:

$$|P\, l\, l_z\, n\, \Sigma\rangle$$

$P \to (P_x\, P_y\, P_z)$
$l = 0, 1, 2 \ldots l_{max}$
$l_z = -l \ldots +l$
$n = 0, 1, 2 \ldots n_{max}^{(l)}$
Σ = spin-state

בקירוב זה הרוטציות איטיות. לכ״ב מתקיים:

$$\frac{1}{2mr_0^2} \ll \omega_l$$

$$\epsilon_{P l l_z n \Sigma} \simeq \frac{P^2}{2M} - \mathcal{E}_0 + \frac{l(l+1)}{2mr_0^2} + \left(\frac{1}{2}+n\right)\omega_l$$

$$|P\, l\, l_z\, n\, \Sigma\rangle \to \frac{1}{\sqrt{V}} e^{iP\cdot R}\, Y^{l l_z}(\theta,\varphi)\, \varphi^n(r;\omega_l)\, \chi^{\Sigma}_{s_a s_b}$$

הצגת המצב הספינורי $|\Sigma\rangle$

ההצגה הסטנדרטית נקבעת על ידי $\hat{S}^a_z$, $(\hat{S}^a)^2$

$$(\hat{S}^a)^2 = S^a(S^a+1) \qquad (\text{for spin } S^a \text{ חלקיק})$$

$$\hat{S}^a_z = -S^a \dots +S^a$$

עבור שני חלקיקים

$$\Sigma = |S^a_z\ S^b_z\rangle$$

דוגמה: $\Sigma = \uparrow\uparrow, \uparrow\downarrow, \downarrow\uparrow, \downarrow\downarrow$ spin ½ חלקיק

עדיפות להצגה חדשה הנקבעת על ידי

$$\hat{S}^2,\ \hat{S}_z \qquad (\text{where } \hat{S} \equiv \hat{S}^a + \hat{S}^b)$$

$$\hat{S}^2 = S(S+1) \qquad S = 0 \dots S^a + S^b$$

$$\hat{S}_z = S_z \qquad S_z = -S \dots +S$$

$$\Sigma = |S\ S_z\rangle$$

דוגמה: spin ½ חלקיק

$$S = 0\ (\times 1) \ \text{singlet}$$
$$S = 1\ (\times 3) \ \text{triplet}$$

להעיר לגבי הסימטריה של החלק המרחבי בהחלפת חלקיקים: $x_a \rightleftarrows x_b$

$$r \to -r \ ; \quad \theta \to \pi - \theta,\ \varphi \to \varphi + \pi \ ;$$

$$Y^{l l_z}(\theta,\varphi) \to (-1)^l\, Y^{l l_z}(\theta,\varphi) \ :$$

$$\epsilon_{P l l_z n \Sigma} \approx \frac{P^2}{2M} - \mathcal{E}_0 + \frac{l(l+1)}{2mr_0^2} + \left(\tfrac{1}{2}+n\right)\omega_0$$

$$Z = \sum_{P l l_z n \Sigma} e^{-\beta \epsilon_{P l l_z n \Sigma}} \simeq V\left(\frac{m}{2\pi\beta}\right)^{3/2} e^{\beta \mathcal{E}_0} \cdot e^{-\frac{1}{2}\beta\omega_0} \cdot Z^{rot}$$

$$\underline{\underline{Z^{rot}}} = \sum_{l l_z \Sigma} e^{-\frac{\beta}{2mr_0^2} l(l+1)} = \underline{\underline{\sum_{l \Sigma} (2l+1)\, e^{-\frac{\beta}{2mr_0^2} l(l+1)}}}$$

$$Z^{rot} = (2S^a+1)(2S^b+1) \sum_l (2l+1)\, e^{-\frac{\beta}{2mr_0^2} l(l+1)}$$

legitimate states l = even

$$Z^{rot} = \sum_{l=\text{even}} (2l+1)\, e^{-\frac{\beta}{2mr_0^2} l(l+1)}$$

A = spin 0 part.

legitimate states (antisymmetric)

l = even $\quad \Sigma = |S=0\rangle$

l = odd $\quad \Sigma = |S=1\; S_z=-1\rangle, |1 0\rangle, |1 1\rangle$

A = spin $1/2$ part.

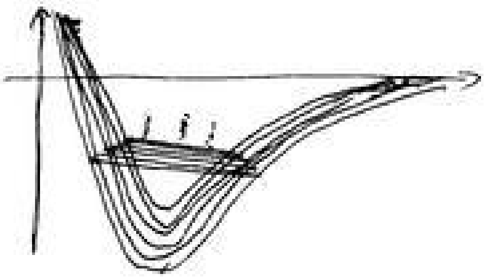
$$Z^{rot} = 1 \cdot \sum_{l=\text{even}} + 3 \cdot \sum_{l=\text{odd}}$$

$$\text{Prob}(P l l_z n \Sigma) \propto e^{-\beta \epsilon_{P l l_z n \Sigma}}$$

$$P(\text{singlet}) = \sum_{\substack{P l l_z n \\ \Sigma = \text{singlet}}} P(P l l_z n \Sigma) = \left(\frac{1 \cdot \sum_{l=\text{even}}}{1 \cdot \sum_{l=\text{even}} + 3 \cdot \sum_{l=\text{odd}}} \right)$$

חישוב פונקצית החלוקה עבור AB

הנחה בסיסית $\frac{1}{2mr_0^2} \ll \omega_c$



טמפ' נמוכה $\underline{T} \ll \frac{1}{2mr_0^2} \ll \omega_c$

טמפ' גבוהה $\frac{1}{2mr_0^2} \ll \underline{T} \ll \omega_c$

$$Z = V\left(\frac{m}{2\pi\beta}\right)^{3/2} e^{\beta\epsilon_0}\cdot \sum_{n=0}^{?}\sum_{l=0}^{?}\sum_{l_z=-l}^{l} e^{-\beta\left(\frac{1}{2}\omega_c + \frac{1}{2mr_0^2}l(l+1)\right)}$$

<u>הנחה א'</u> ניתן לקחת רק את $n=0$
התרומה של אוסף הרמות הויברציוניות זניחה

<u>הנחה ב'</u> ניתן לבחור $\omega_c \approx \omega_0$
הברות לכן ניתן להוציא את $e^{-\frac{1}{2}\beta\omega_c}$ החוצה
ולהישאר עם הסכום

$$Z^{rot} = \sum_{l=0}^{?}(2l+1)\, e^{-\frac{\beta}{2mr_0^2}l(l+1)} \simeq$$

$$\simeq \begin{cases} 1 + 3e^{-\left(\frac{1}{mr_0^2}\right)\frac{1}{T}} + \dots \\ \int_0^{\infty} du\, e^{-\left(\frac{\beta}{2mr_0^2}\right)u} \simeq 2mr_0^2\, T \end{cases}$$

מולקולות מינים AA

spin 0

$l = \text{even}$ — מזשחר חלקיקים

$$Z^{rot} = \sum_{l\,\text{even}} (2l+1)\, e^{-\frac{\beta}{2mr_0^2} l(l+1)}$$

$$\rightarrow 1 \qquad T \ll \frac{1}{mr_0^2} \ll \omega_L$$

$$\rightarrow mr_0^2\, T \qquad \frac{1}{mr_0^2} \ll T \ll \omega_L$$

---

spin 1/2

$l = \text{even}$ $\quad \Sigma: \; S = 0\ (\times 1)$ $\quad$ singlet

$l = \text{odd}$ $\quad \Sigma: \; S = 1\ (\times 3)$ $\quad$ triplet

$$Z^{rot} = 1 \times Z^{rot}_{l\,even} + 3 \times Z^{rot}_{l\,odd}$$

$$\begin{cases} 1 \\ mr_0^2\, T \end{cases}$$

$$\begin{cases} 3 e^{-\left(\frac{1}{mr_0^2}\right)\frac{1}{T}} \\ mr_0^2\, T \end{cases}$$

$$P(\text{triplet}) = 9 e^{-\left(\frac{1}{mr_0^2}\right)\frac{1}{T}} \; ; \; 3/4 \; :$$