Katı Döneçin Kuantum Mekaniksel Çözümü

Ötelenme ve titreşim yanında moleküllerin dönme hareketlerinin de kimyadaki önemi büyüktür. İki atomlu moleküllerin dönme hareketi rijid rotor modeli ile incelenmektedir. Rijid rotor modeli dönme-titreşim spektrumlarının açıklanması ve molekül yapısının aydınlatılmasında kullanılmaktadır.

Eğer, taneciklerin dönme eksenine olan uzaklıkları ve dolayısı ile tanecikler arasındaki uzaklık sabit ise iki atomlu moleküllere benzeyen böyle bir sisteme ***rijid roto (katı döneç)*** adı verilir.

Dönme düzlemi sabit kaldığında sisteme ***sabit eksenli rijid rotor*** adı verilir.

Dönme düzlemi sürekli değişen iki atomlu moleküllere ***serbest eksenli rijid rotor*** denmektedir.

Kuantum mekaniğinin varsayımları kullanılarak iki kütleli bir rijid rotor için Hamiltonian operatörü ve özdeğer eşitliği aşağıdaki gibi yazılır.

Varsayım 1:

$$H = T + V$$

$$H = T + 0 = T$$

$$H = T = \frac{p^2}{2\mu} = \left(\frac{1}{2\mu}\right)\left(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2\right)$$

Varsayım 2:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2\mu}\left[\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)^2 + \left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial y}\right)^2 + \left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial z}\right)^2\right]$$

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)$$

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2$$

Varsayım 3-4:

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\Psi = E\Psi$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]\Psi = E\Psi$$

Dönme sırasında θ ve ϕ açıları değiştiği halde tanecikler arasındaki r uzaklığı sabit kaldığından dalga fonksiyonu yalnızca θ ve ϕ'ya bağlı olacaktır.

$$\Psi(\theta,\phi) \equiv Y(\theta,\phi)$$

şeklinde gösterilen bu dalga fonksiyonunun r'ye göre türevi sıfır olacağından özdeğer denklemi aşağıdaki şeklini alır.

$$-\frac{\hbar^2}{2l}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]Y(\theta,\phi) = E\,Y(\theta,\phi)$$

Dalga fonksiyonu $Y \equiv Y(\theta,\phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi) = \Theta\boldsymbol{\Phi}$ şeklinde yazıldıktan sonra özdeğer denklemi değişkenlerine ayrılarak aşağıdaki eşitlikler bulunur.

$$\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} + m_j^2\Phi = 0$$

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right)+\left(\frac{2lE}{\hbar^2}-\frac{m_j^2}{\sin^2\theta}\right)\Theta = 0$$

Basit bir diferansiyel denklem olan birinci eşitlik çözülerek dalga fonksiyonu normalize edildiğinde

$$\Phi \equiv \Phi(\phi) = \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\right)e^{im_j\phi}$$

$$m_j = 0, \pm1, \pm2, \pm3, \ldots$$

Bağıntısı bulunur. Buradaki m_j son iki eşitliği birbirine bağlayan ***dönme kuantum sayısı*** olarak bilinir.