

Notat om Maxwell og Schrödinger og Born-Oppenheimer

Area: KJM2601

Motivasjon

I Engel er vekselvirkningen mellom det elektromagnetiske strålingsfeltet og et molekyl veldig overfladisk beskrevet. I dette notatet gir vi litt mer informasjon. Vi forsøker å belyse hvordan to ulike naturlover henger sammen, nemlig elektromagnetisme, og kvantemekanikk. Siden vi også skal beskrive molekylers spektroskopi er det nødvendig å gå litt i dybden på den kvantemekaniske beskrivelsen av atomer og molekyler.

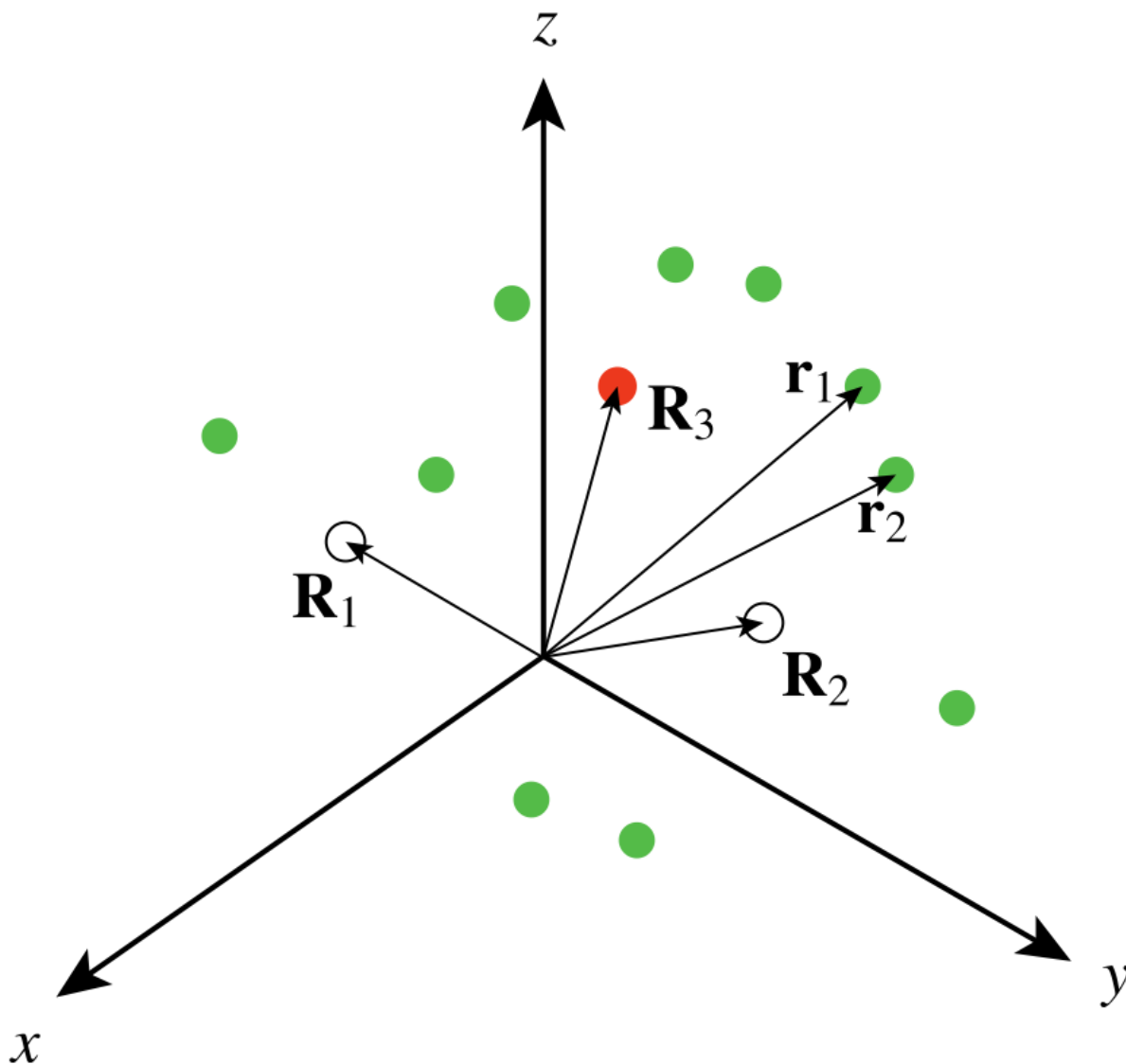
Born-Oppenheimer-tilnærmingen

Fastklemte kjerner

Vi starter med en utgreiing om Born-Oppenheimer-tilnærmingen (BO-tilnærmingen). Det er ingen overdrivelse å hevde at BO-tilnærmingen utgjør en av hovedpillarene til teoretisk kjemi.

Et molekyl består av:

- Et antall N_a **atomkjerner**, med posisjon \mathbf{R}_a , masse M_a , og ladning $-eZ_a$, der e er elementærladningen (elektronladningen). Kjernene kan bestå av både nøytroner og protoner, som sammen bestemmer masse og ladning.
- Et antall N **elektroner**, med posisjon \mathbf{r}_i , masse m_e , og ladning e .



Vi skal se bort fra **elektronspinn** i denne fremstillingen, siden det ikke øker forståelsen nevneverdig å faktisk inkludere dette. Essensen er fremdeles korrekt, og de viktigste formlene er uforandret selv med spinn med i bildet. Vi kommer tilbake til elektronspinn senere i kurset.

I utgangspunktet er både atomkjerner og elektroner partikler som bør behandles kvantemekanisk. Men massen til kjernene er mye større enn massene til elektronene. For eksempel, for et proton alene har vi

$$\frac{m_p}{m_e} \approx 1836.$$

Dette medfører at **kjernepartiklene beveger seg mye saktere enn elektronene**. Vi antar derfor i første omgang at kjernepartiklene oppfører seg som klassiske partikler; de behandles ikke med kvantemekanikk. Spesielt så antar vi at de ligger *fullstendig i ro* på tidsskalaen til elektronene. Dette kalles **fastklemte kjerne-tilnærming** ("clamped nuclei approximation"). Vi står igjen med et sett med N elektroner som skal beskrives kvantemekanisk, og posisjonene $R = (\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_{N_a})$ er fastlåst. (Her har vi innført en hendig kort-notasjon for samlingen av alle kjernepartikler.) Altså har vi en bølgefunksjon som avhenger direkte av koordinatene til elektronene, men ikke kjernene:

$$\Psi_e = \Psi_e(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N).$$

Born-tolkningen er nå at

$$P(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = |\Psi_e(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)|^2$$

er sannsynlighetstettheten for å finne *alle* elektronenes *simultant* i vektoren av posisjoner $r = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$. (Her innfører vi nok en kortnotasjon.) Elektronene er *ikke-skillbare partikler* som rett ut betyr at vi ikke kan skille mellom at partikkel 1 er ett sted og partikkel 2 et annet sted, for eksempel -- ikke engang i prinsippet! Dette filosofisk sett merksnodige prinsipp *er eksperimentelt verifisert*.

Hamiltonoperatoren til elektronene består av flere ledd:

- Elektronisk kinetisk energi \hat{T}_e
- Potensiell energi \hat{V}_{ne} som beskriver kreftene elektronene føler fra kjernene ("n" for "nuclei")
- Potensiell energi \hat{V}_{ee} som beskriver frastøtningen mellom elektronene

$$\begin{aligned}\hat{H}_e &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^{N_a} \frac{-e^2 Z_a}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_a|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \\ &= \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}.\end{aligned}$$

De eksakte uttrykkene i første linje er ikke så viktige for oss her og nå.

Vi tenker oss at vi nå løser tidsuavhengig Schödingerlikning for elektronene: Vi ser etter egenfunksjoner $\Psi_{e,k}$ og egenverdier $E_{e,k}$, slik at

$$\hat{H}_e \Psi_{e,k} = E_{e,k} \Psi_{e,k}.$$

Egenfunksjonene er normerte, slik at

$$\langle \Psi_{e,k} | \Psi_{e,k} \rangle = \int d^N r |\Psi_{e,k}|^2 = 1.$$

Det er som regel slik at egenvektorsettet ikke er komplett, ettersom det også vil være et kontinuerlig spektrum. Dette er detaljer vi ikke trenger å bry oss med.

La oss anta at vi klarer å finne løsningene, eller i det minste *grunntilstanden*, $k = 0$, med den tilhørende laveste egenverdien $E_{e,0}$. Da er det slik at siden kjerneposisjonene $R = (\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_a})$ var forhåndsvalgt, så vil energiene $E_{e,k} = E_{e,k}(R)$ og egenfunksjonene $\Psi_{e,k}(r) = \Psi_{e,k}(r; R)$ på *implisitt vis* bli funksjoner av R , siden likningen kan løses for hvert valg av R . Matematisk sier vi at vi har en *parametrisk avhengighet av R* . Dette skriver vi altså

$$\Psi_{e,n} = \Psi_{e,n}(r; R), \quad E_{e,n} = E_{e,n}(R).$$

Vi bemerker at dersom vi innfører spinn så blir eneste endring i fremstillingen at r også inneholder spinnkoordinater. Merk også at i normeringsintegralet over så integrerer vi kun over r og ikke R .

Toatomig molekyl, skjematisk

La det være $N_a = 2$ kjerner i molekylet. La $\mathbf{R}_1 = (0, 0, 0)$ og $\mathbf{R}_2 = (R_{12}, 0, 0)$. Vi ser at $R_{12} = |\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|$. Alle andre konfigurasjoner med fiksert avstand lik R_{12} er en rotasjon og/eller translasjon av konfigurasjonen vi akkurat definerte. Dermed er R_{12} den eneste variabelen som den elektroniske energien vil avhenge av.

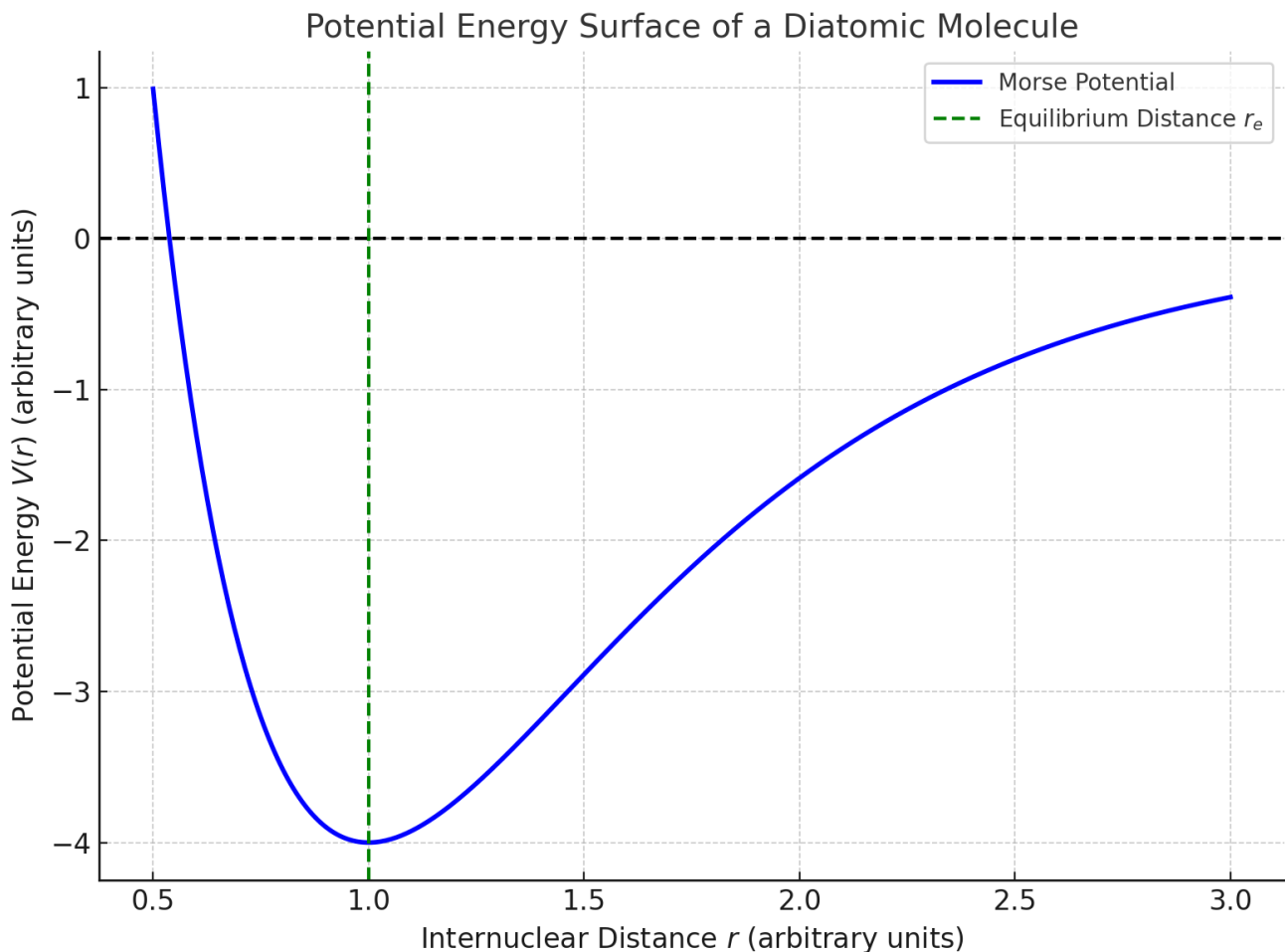
En modell for grunntilstanden som funksjon av R_{12} er *Morse-potensialet*. Dette er ganske nøyaktig i mange situasjoner. Dette potensialet er gitt som

$$V(R_{12}) = D_e[1 - \exp(-\alpha(R_{12} - r_e))]^2 - D_e$$

hvor D_e er den klassiske dissosiasjonsenergien, r_e er likevektsavstanden, og α er en parameter som påvirker hvor bratt potensialet er. I plottet er disse verdiene valgt: $D_e = 4.0$, $\alpha = 1.0$, og $r_e = 1.5$. (I Engel Seksjon 8.3 er potensialet uten den additive konstanten $-D_e$.)

Selv om potensialet er skjematisk, så viser det noen viktige poeng:

- Schrödingerlikningen for fastklemte kjerner forklarer kvalitativt at molekyler bindes sammen, siden det er energetisk gunstig at kjernene har en avstand $R_{12} = r_e$ for Morse-potensialet.
- Kjernene opplever en tiltrekkende kraft når $R_{12} > r_e$.
- Kjernene opplever en frastøtende kraft når $R_{12} < r_e$.



Kvantisering av kjernebevegelse

Nå retter vi blikket mot kjernenes kvantemekaniske beskrivelse. De er kvantemekaniske partikler, tross alt, selv om de beveger seg mye saktere enn elektronene. På tidsskalaen til *kjernene* så vil elektronene bevege seg *uendelig fort*. Dette uttrykker vi ved at uansett hvor kjernene er, så vil elektronene være beskrevet med en egentilstand for elektronbevegelse. Det betyr at vi ser etter en total bølgefunksjon på formen

$$\Psi(R, r) = \Psi_n(R) \Psi_e(r; R),$$

der $\Psi_e(r; R)$ er en egenfunksjon for $\hat{H}_e(R)$ med egenverdi $E_e(R)$, for eksempel grunntilstanden.

Det er verd å merke seg at " n " her refererer til "nuclei", og ikke et tall n .

Den totale Hamiltonoperatoren for kjerner og elektroner er

$$\hat{H}_{tot} = \hat{T}_n + \hat{V}_{nn} + \hat{H}_e$$

Skriver vi ut denne operatoren ser vi at den inneholder:

- Kinetisk energi for elektroner
- Kinetisk energi for kjerner
- Vekselvirkningspotensial kjerne-kjerne
- Vekselvirkningspotensial kjerne-elektron
- Vekselvirkningspotensial elektron-elektron

Kinetisk energi til kjernene gitt ved

$$\hat{T}_n = \sum_{a=1}^{N_a} \frac{-\hbar^2}{2M_a} \nabla_a^2$$

og potensiell energi mellom kjernene gitt ved

$$\hat{V}_{nn} = \sum_{a=1}^{N_a} \sum_{b=a+1}^{N_a} \frac{e^2 Z_a Z_b}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b|}.$$

Setter vi inn i Schrödingerlikninga får vi:

$$\hat{H}_{tot} \Psi(R, r) = \Psi_e(r; R) [\hat{T}_n + \hat{V}_{nn}] \Psi_n(R) + \Psi_n(R) \hat{T}_n \Psi_e(r; R) + E_e(R) \Psi_n(R) \Psi_e(r; R)$$

Nå multipliserer vi med $\Psi_e(r; R)^*$ og integrerer over r . Dette er fornuftig siden denne bølgefunksjonen er antatt kjent, og vi ser etter en Schrödingerlikning for kjernene alene. Dette gir:

$$[\hat{T}_n + \hat{V}_{nn}(R) + E_e(R) + U(R)] \Psi_n(R) = E_{tot} \Psi_n(R)$$

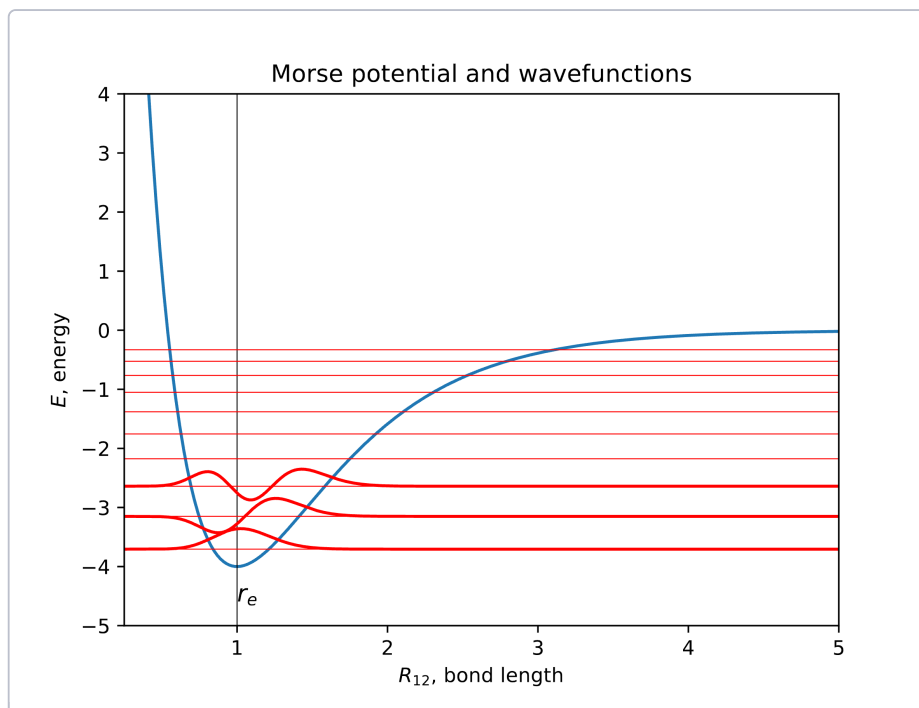
Her er

$$U(R) = \langle \Psi_e | \hat{T}_n | \Psi_e \rangle$$

Denne kalles *Born-Oppenheimer koblingstermen* og blir ofte neglisjert (dvs. den antas svært liten). Ideen er at den er invers proporsjonal med kjernemassene, og at elektronbølgefunksjonen bare svakt avhenger av kjerneposisjonene. Vi skal alltid neglisjere denne termen.

Funksjonen $E_e(R)$ er den elektroniske grunntilstandsenergien. Siden den opptrer som et potensial i kjernebevegelsens Schrödingerlikning er det også vanlig å kalle $E_e(R)$ for en **potensialenergiflate**.

For Morse-potensialet kan vi løse egenverdi problemet analytisk. I figuren nedenfor er noen av egenverdiene vist, og vi ser at de ligger forholdsvis tett. Dette er vibrasjonelle tilstander, og beskriver kvantemekanisk at et toatomig molekyl vibrerer om likevektsgeometrien.



Klassiske partikler i EM-felt: Lorentz-kraften

Det elektromagnetiske feltet består av et elektrisk felt $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ og et magnetisk felt $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$. Dette er en klassisk beskrivelse, det vil si at den ikke er kvantemekanisk. Beskrivelsen oppstod - som i all vitenskap - gjennom empiriske observasjoner vedrørende magneter og elektriske ladninger og deres bevegelser. Disse observasjonene var i det *klassiske regimet*, det vil si at kvantemekanikkens lover (nesten) aldri fikk sjanse til å vise seg i disse eksperimentene.

Når en klassisk ladning q som befinner seg i punktet $\mathbf{r}(t)$ er utsatt for et elektromagnetisk felt, så opplever ladningen en kraft

$$\mathbf{F} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$$

som kalles *Lorentz-kraften*. Her er \mathbf{v} hastigheten til partikkelen. Det som er spesielt med Lorentzkraften er at den avhenger av hastigheten til den ladede partikkelen. Slike krefter har vi ikke møtt før. Vi husker nå Newtons annen lov, $\mathbf{F} = m\mathbf{a}$, der m er massen og \mathbf{a} er akselerasjonen. Denne loven sammen med Lorentzkraften gir bevegelseslikningen for en ladet partikkel i EM-felt.

Bevegelseslikninger for EM-felt: Maxwells likninger

Men hva er loven for EM-feltene? Denne loven kalles *Maxwells likninger*, og gir utbredelsen i tid og rom av \mathbf{E} og \mathbf{B} gitt nærværet av eventuelle ladede partikler i bevegelse.

Vi ser altså en symmetri: Newton+Lorentz forteller hvordan ladninger beveger seg når det er ytre EM-felter tilstede, og Maxwell forteller hvordan EM-feltet beveger seg når det er ladninger til stede.

Maxwells likninger er som følger. Merk at $\mathbf{E} = \mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ og $\mathbf{B} = \mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$ er funksjoner av både tid og rom:

$$\begin{aligned}\nabla \cdot \mathbf{E} &= \frac{\rho}{\epsilon_0} && \text{Gauss' lov for elektrisitet} \\ \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0 && \text{Gauss' lov for magnetisme} \\ \nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} && \text{Faradays induksjonslov} \\ \nabla \times \mathbf{B} &= \mu_0 \mathbf{J} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} && \text{Ampères lov}\end{aligned}$$

Her er:

- $\epsilon_0 \approx 8.854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$ en naturkonstant som kalles *permittiviteten til tomt rom*, og vi finner den igjen i Coulombpotensialet vi har møtt tidligere.
- $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ N/A}^2$ kalles *permeabiliteten til tomt rom*
- $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$: Strømtetthetsvektorfelt ved posisjon \mathbf{r} og tid t (A/m^2).
- $\rho(\mathbf{r}, t)$: Ladningstetthetsfelt (C/m^3).
- Strømtettheten er alternativt gitt ved hastighetsvektorfeltet til ladningstettheten $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ (m/s) som $\mathbf{J} = \rho \mathbf{v}$.

Kort fortalt kan vi si at:

- Gauss' lov for elektrisitet gir oss det elektriske feltet \mathbf{E} som genereres av en ladningsfordeling ρ
- Gauss' lov for magnetisme forteller oss at det ikke finnes "magnetisk ladning"
- Faradays induksjonslov forteller at et tidsvarierende magnetfelt lager et elektrisk felt.
- Ampères lov forteller at et tidsvarierende elektrisk felt lager et magnetfelt, men også at ladninger i bevegelse påvirker magnetfeltet.

Bølgelikninger fra Maxwell

Hvordan beskriver Maxwells likninger elektromagnetiske bølger? Ved å kombinere og manipulerer Maxwells likninger kan en komme frem til følgende par av bølgelikninger:

$$\begin{aligned}\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} &= \mu_0 \frac{\partial \mathbf{J}}{\partial t} + \nabla \left(\frac{\rho}{\epsilon_0} \right) \\ \nabla^2 \mathbf{B} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{B}}{\partial t^2} &= -\mu_0 \nabla \times \mathbf{J}\end{aligned}$$

Her er c lysets hastighet gitt ved

$$c = (\mu_0 \epsilon_0)^{-1/2}.$$

Det er nå 2 viktige observasjoner vi kan gjøre:

1. *Dersom det ikke finnes ytre ladninger et sted i rommet beskriver likningene utbredelse av bølger i følge klassisk ikkedispersiv bølgelikning.*
2. *Akselererte ladninger produserer elektromagnetiske bølger.* Dette ser vi fra høyresiden i bølgelikningen for elektrisk felt, der den tidsderiverte til \mathbf{J} inneholder akselerasjonen til elektriske ladninger

I tilfellet 1., så er ikke \mathbf{E} og \mathbf{B} helt uavhengige, selv om likningen for \mathbf{B} ikke inneholder \mathbf{E} og omvendt. Maxwells likninger gir likevel relasjoner som de elektromagnetiske bølgene må tilfredsstille.

Planbølger

Et viktig spesialtilfelle for oss er *planbølgeløsninger*.

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)$$

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{B}_0 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)$$

Her har vi:

- \mathbf{E}_0 og \mathbf{B}_0 : Amplitudene til elektrisk og magnetisk felt.
- \mathbf{k} : Bølgevektor $\mathbf{k} = k\hat{\mathbf{n}}$, hvor $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ bølgetallet
- λ : Bølgelengde
- $\hat{\mathbf{n}}$: Enhetsvektor, retning for bølgepropagering.
- ω : Angulærfrekvens $\omega = ck = 2\pi\nu$.
- ν : Frekvens $c = \lambda\nu$

Vi har følgende relasjoner, som vi ikke beviser:

- $|\mathbf{B}| = \frac{|\mathbf{E}|}{c}$ (amplitudene er ikke uavhengige, men proporsjonale)
- $\mathbf{B} = \frac{1}{c}(\hat{\mathbf{n}} \times \mathbf{E})$, dvs. retningene er ikke uavhengige.
- $\hat{\mathbf{n}}$ peker i samme retning som $\mathbf{E} \times \mathbf{B}$

Vi ser også at \mathbf{E} og \mathbf{B} *oscillerer i fase*, men er ortogonale på hverandre.

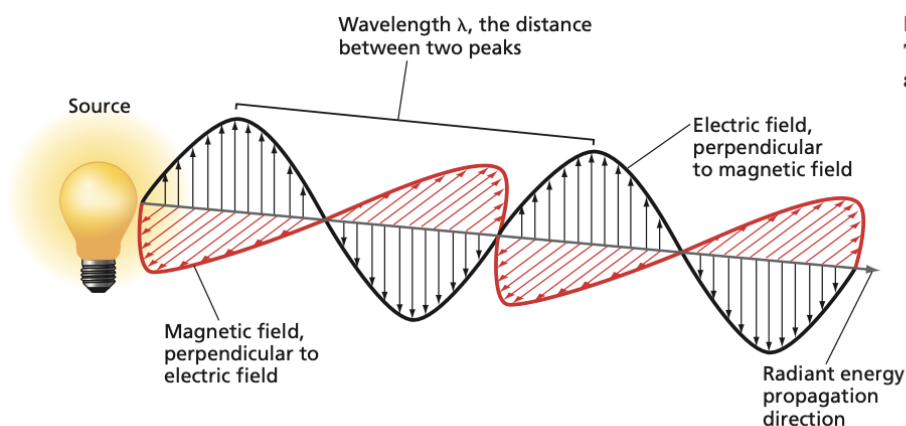


Figure 8.2

The electric and magnetic fields associated with a traveling light wave.

(Figur fra Engel.)

Energitetthet

De elektromagnetiske bølgene bærer energi. Det vil si at feltene har en *energitetthet*. Denne er gitt ved

$$u = u_E + u_B,$$

og har enhet J/m^3 . Energien har to komponenter, en fra det elektriske feltet

$$u_E = \frac{1}{2} \epsilon_0 |\mathbf{E}|^2,$$

og en fra det magnetiske feltet,

$$u_B = \frac{1}{2} \mu_0^{-1} |\mathbf{B}|^2.$$

Man kan vise at disse to faktisk er like, slik at

$$u = \epsilon_0 |\mathbf{E}|^2.$$

For en elektromagnetisk planbølge ser vi at energitettheten varierer i tid og rom. Den *instantane* energitettheten er

$$u(\mathbf{r}, t) = \epsilon_0 |\mathbf{E}_0|^2 \cos^2(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t).$$

Dersom vi tidsmidler over 1 periode av bølgen, får vi middelenergitettheten, og denne er konstant:

$$\langle u \rangle = \frac{1}{2} \epsilon_0 E_0^2$$

Faktoren 1/2 kommer fra middelveiden av cosinus i annen over en periode.

Intensiteten til en bølge er definert som effekt per areal, dvs. energi per tid per areal. For en elektromagnetisk bølge er denne gitt som

$$I = \frac{1}{2} \epsilon_0 c E_0^2$$

Elektromagnetiske potensialer, justering/gauge

Vi er nødt til å introdusere matematiske alternativer til feltene \mathbf{E} og \mathbf{B} . Dette er fordi de kvantemekaniske lovene er lettere formulert med disse størrelsene.

Magnetisk vektorpotensial:

Fra det faktum at $\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$ kan man utlede at det må finnes en $\mathbf{A} = \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ slik at

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}.$$

Størrelsen \mathbf{A} kalles *magnetisk vektorpotensial*.

Elektrisk skalarpotensial (eller bare elektrisk potensial):

En kan også utlede Faradays lov at det eksisterer en $\phi(\mathbf{r}, t)$ slik at

$$\mathbf{E} = -\nabla\phi - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}.$$

Størrelsen ϕ kalles *elektrisk skalarpotensial*, eller bare elektrisk potensial.

Det kan være greit å merke seg at potensialene ikke er entydig bestemt. Dersom $\lambda(\mathbf{r}, t)$ er en skalarfunksjon, så er det slik at $\nabla \times (\nabla \lambda) = 0$. Vi kan dermed legge til $\nabla \lambda$ til \mathbf{A} uten å endre \mathbf{B} . Tilsvarende vil \mathbf{E} forbli uendret om vi trekker fra $-\partial \lambda / \partial t$.

Ulike valg av \mathbf{A} og ϕ som gir *samme* \mathbf{E} og \mathbf{B} kalles *ulike justeringer*, på Engelsk *different gauges*. Det er veldig vanlig å bruke ordet "gauge" på norsk også. En snakker om Coulomb-gauge/justering, Lorenz gauge/justering, osv. Vi skal litt senere se på *lengdegauge for dipolapproksimasjonen*.

Kvantemekanisk beskrivelse: 1 partikkel

Det er den kvantemekaniske beskrivelsen av Lorentzkraften som er grunnlaget for den teoretiske beskrivelsen av spektroskopi. Som regel er lysets intensitet så stor at korrespondanseprinsippet indikerer at vi kan bruke en klassisk beskrivelse for EM-feltene. (Den fullstendig kvantemekaniske teorien er nødvendigvis relativistisk og kalles kvanteelektrodynamikk, "quantum electron dynamics", eller QED på engelsk.)

Den klassiske Hamiltonfunksjonen for en partikkel med masse m og ladning q i et ytre elektromagnetisk felt er

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \frac{1}{2m}(\mathbf{p} - q\mathbf{A}(\mathbf{r}, t))^2 + q\phi(\mathbf{r}, t).$$

Hamiltons bevegelseslikninger gir oss nå uttrykk som er ekvivalente med Newtons annen lov med Lorentzkrefter. Et viktig poeng her er at \mathbf{p} *ikke* er den fysiske bevegelsesmengden til partikkelen, men heller en matematisk størrelse som kalles "kanonisk bevegelsesmengde". Den fysiske bevegelsesmengden kalles da som regel $\boldsymbol{\pi} = m\mathbf{v}$,

$$\boldsymbol{\pi} = \mathbf{p} - q\mathbf{A}(\mathbf{r}, t).$$

og vi ser at Hamiltonfunksjonen faktisk er kinetisk pluss potensiell energi slik vi er vant til.

Går vi nå til kvantemekanikk, får vi en bølgefunksjon $\psi(\mathbf{r}, t)$ som vanlig, og en Hamiltonoperator gitt ved å *substituere* $-i\hbar\nabla$ for den klassiske størrelsen \mathbf{p} , og operatoren som multipliserer med \mathbf{r} for den klassiske størrelsen \mathbf{r} :

$$\hat{H}(t) = \frac{1}{2m}(-i\hbar\nabla - q\mathbf{A}(\mathbf{r}, t))^2 + \phi(\mathbf{r}, t).$$

Skriver vi ut dette får vi:

$$\hat{H}(t) = \frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \frac{-i\hbar q}{2m}(\nabla \cdot \mathbf{A}) - \frac{i\hbar q}{m}\mathbf{A} \cdot \nabla + \phi.$$

Det første leddet og det siste leddet kjenner vi godt. Det andre leddet er et ekstra potensial som er divergensen til \mathbf{A} . Det tredje leddet er en ny differensialoperator der hver derivert $\partial/\partial\mathbf{r}_i$ er multiplisert med \mathbf{A}_i :

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{i\hbar q}{m} \sum_{i \in \{x,y,z\}} A_i \frac{\partial}{\partial r_i} + \underbrace{\frac{-i\hbar q}{2m}(\nabla \cdot \mathbf{A})}_{\text{effektivt skalarpotensial}} + \phi.$$

Dipolapproksimasjonen

Anta at vi har en lysbølge som treffer partikkelen vår, eller et molekyl. Dersom bølgelengden λ er mye større enn utstrekningen av molekylet kan vi bruke *dipolapproksimasjonen*,

$$|\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}| \ll 1,$$

der \mathbf{k} er bølgetallet til lysbølgen. Da kan vi anta at det elektriske feltet er konstant over utstrekningen av systemet, det vil si

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \approx \mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 f(t).$$

Resultatet er at vi kan beskrive vekselvirkningen med det elektriske feltet som *vekselvirkningen mellom dipolmomentet til systemet og et uniformt elektrisk felt*.

Er dipolapproksimasjonen gyldig for vanlige spektroskopiske eksperimenter? Ja. Et molekyls utstrekning er typisk i størrelsesorden $1 \text{ \AA} (= 10^{-10} \text{ m})$, mens synlig lys har bølgelengde på flere hundre nanometer ($100 \text{ nm} = 10^{-7} \text{ m}$). For makromolekyler og veldig energirikt lys kan det hende at approksimasjonen blir dårligere, men for vanlige tilfeller er det en god tilnærming.

For et uniformt elektrisk felt så har vi

$$\phi(\mathbf{r}, t) = -\hat{\mathbf{d}} \cdot \mathbf{E}(t)$$

der *dipolmomentoperatoren* har 3 komponenter, 1 for hver romlig retning,

$$\hat{\mathbf{d}} = q\mathbf{r}, \quad \hat{d}_x = qx, \quad \hat{d}_y = qy, \quad \hat{d}_z = qz.$$

Altså får vi for skalarpotensialet

$$\phi(\mathbf{r}, t) = -qxEx(t) - qyEy(t) - qzEz(t).$$

Videre kan man argumentere fra Maxwells likninger at man kan sette $\mathbf{A} = 0$ overalt. Da ender vi opp med Hamiltonoperatoren:

$$\hat{H}_{\text{dipol}} = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \hat{\mathbf{d}} \cdot \mathbf{E}(t).$$

Dette er dipolapproksimasjonen i *lengdegauge*. Det finnes andre måter å velge skalar- og vektorpotensial også, men vi skal ikke snakke om det.

Heretter kan vi nå mer eller mindre "glemme" den opprinnelige beskrivelsen med vektorpotensialer og skalarpotensialer. Det viktige poenget er at *vekselvirkning mellom ladet partikkel og elektromagnetisk felt er gitt ved dipoloperatoren*.

Dipolmomentet til et molekyl

Nå returnerer vi til Born-Oppenheimer-tilnærmingen. Den totale dipoloperatoren for et molekyl må inneholde termer fra alle partiklene:

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{d}}_{tot} &= \sum_{i=1}^N e\mathbf{r}_i - \sum_{a=1}^{N_a} eZ_a\mathbf{R}_a \\ &= \hat{\mathbf{d}}_n(R) + \hat{\mathbf{d}}_e(r),\end{aligned}$$

der vi har delt dipolmomentet i et kjerne- og et elektrondipolmoment, og hvor vi har markert hvilke koordinater hver operator virker på.

La oss virke med dipoloperatoren på BO-bølgefunksjonen $\Psi(r, R) = \Psi_n(R)\Psi_e(r; R)$:

$$\hat{\boldsymbol{\mu}}_{tot}\Psi_{tot} = \hat{\boldsymbol{\mu}}_n(R)\Psi_n(R)\Psi_e(r; R) + \hat{\boldsymbol{\mu}}_e(r)\Psi_n(R)\Psi_e(r; R).$$

Så regner vi ut en delvis forventningsverdi ved å multiplisere med Ψ_e^* og integrere over elektronkoordinatenen (se hvordan vi kom frem til kjerne-Schrödingerlikninga over):

$$\int d^N r \Psi_e(r; R)^* \hat{\mathbf{d}}_{tot} \Psi_{tot}(r, R) = \hat{\mathbf{d}}_n(R) \Psi_n(R) + \boldsymbol{\mu}_e(R) \Psi_n(R)$$

der

$$\boldsymbol{\mu}_e(R) = \langle \Psi_e | \hat{\mathbf{d}}_e | \Psi \rangle = e \sum_{i=1}^N \int d^N |\Psi_e(r; R)|^2 \mathbf{r}_i$$

er elektronenes *dipolmomentforventningsverdi* for en gitt kjernekonfigurasjon R . Funksjonen $\boldsymbol{\mu}_e(R)$ er altså en slags "dipolpotensialflate", og definerer en *ny dipoloperator for kjernekoordinatene, som inkluderer elektrondipolmomentet*:

$$\hat{\boldsymbol{\mu}}(R) = \hat{\mathbf{d}}_n(R) + \hat{\boldsymbol{\mu}}_e(R)$$

Vi gjør noen enkle betraktninger rundt toatomige molekyler.

Homonukleære toatomige molekyler

For et homonukleært toatomig molekyl, som for eksempel O_2 , vil den elektroniske bølgefunksjonen $\Psi_e(r; R_{12})$ gi en symmetrisk ladningstetthet. Da vil det elektroniske dipolmomentet generelt være null; $\boldsymbol{\mu}_e(R) = 0$. Siden kjernene er identiske partikler, vil også $\Psi_n(R_{12}) = \Psi_n(-R_{12})$. Da vil også det nukleære dipolmomentet forsvinne. Dermed er det generelt slik at homonukleære toatomige molekyler ikke har noe dipolmoment i noen egentilstander.

Homonukleære toatomige molekyler har **ikke noe permanent dipolmoment**.

De kan imidlertid få **induserte dynamiske dipolmoment** dersom molekylet ikke lenger er i noen egentilstand.

Heteronukleære toatomige molekyler

For heteronukleære toatomige molekyler, f.eks. HF eller CO, så er ikke kjernene like. Dette vil føre til at elektrontettheten blir forskjøvet fra symmetrisk form, og

dermed får vi et permanent dipolmoment. Når molekylet settes i vibrasjonsbevegelse, vil dipolmomentet oscillere. Spesielt er ladningene akselererte, og da vet vi at vi får en vekselvirkning med EM-feltet. Molekylet kan absorbere eller sende ut elektromagnetisk stråling.

Heteronukleære toatomige molekyler *har generelt permanente dipolmomenter*. De kan også ha induerte *dynamiske dipolmomenter*.

Schrödingerlikningen i dipolapproksimasjonen

Nå ser vi på kjernebevegelsen i et eksternt elektromagnetisk felt via Schrödingerlikninga i dipolapproksimasjonen. Hamiltonoperatoren for kjernebevegelsen i et molekyl blir tidsavhengig og på formen:

$$\hat{H}(t) = \hat{T}_n + \hat{V}_{nn} + E_e(R) - \hat{\boldsymbol{\mu}}(R) \cdot \mathbf{E}(t)$$

Tilstanden til kjernene er nå gitt av tidsavhengig Schrödingerlikning: $\Psi_n(t=0)$ er en gitt initialbetingelse, og $\Psi_n(t)$ for $t > 0$ er gitt ved:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_n(t) = \hat{H}(t) \Psi_n(t).$$

Det er løsningen av denne likninga som forteller oss hvordan molekylet reagerer på den elektromagnetiske strålingen, og er fundamentet for molekylærspektroskopi.

Tilnærmet separasjon av kjernevariable

Schrödingerlikningene for kjernebevegelse er svært komplisert. Heldigvis går det an å gjøre tilnærminger som er svært effektive.

Massesenterbevegelse

Vi betrakter et generelt molekyl, som kan bestå av mange kjerner.

Hamiltonoperatoren for dette molekylet er *translasjonsinvariant*. Dette betyr at vi har en kontinuerlig symmetri. Da kan man separere ut *massesenterbevegelse*.

Massesenteret er definert som

$$\mathbf{R}_{\text{CM}} = \frac{1}{M} \sum_{a=1}^{N_{\text{nuc}}} M_a \mathbf{R}_a.$$

Det altså et slags gjennomsnitt. Man kan nå definere et nytt koordinatsystem, der kjernes posisjoner er relativt til massesenteret, altså:

$$\mathbf{R}_a = \mathbf{R}_{\text{CM}} + \mathbf{R}_a^{\text{rel}}.$$

Hamiltonoperatoren kan nå skrives som

$$\hat{H}_{nuc} = \frac{1}{2M} \hat{\mathbf{P}}_{\text{CM}}^2 + \hat{H}_{nuc,int},$$

der det andre leddet *ikke* inneholder massesenteret, men kun relativkoordinater.