

HOOFDSTUK IX TIJDSAFHANKELIJKE PROCESSEN

Dit hoofdstuk is bedoeld om enig inzicht te geven in de manier waarop de intensiteiten van de lijnen in een spectrum berekend kunnen worden. Omdat een nette afleiding van de benodigde formules nogal ingewikkeld is, beperken we ons tot een globaal overzicht.

Omdat de wisselwerking van een molecule met elektromagnetische straling een tijdsafhankelijke proces is hebben we in plaats van de stationaire Schrödinger-vergelijking $H\Psi = E\Psi$ de tijdsafhankelijke S.V. nodig (I-(11))

$$\hat{H}(q,t)\Psi(q,t) = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \Psi(q,t) \quad (1)$$

Hieraan voldoen niet alleen stationaire oplossingen $\psi_k(q)e^{-iE_k t/\hbar}$, maar ook lineaire combinaties van dergelijke oplossingen:

$$\Psi(q,t) = \sum_k c_k \Psi_k(q,t) \quad (2)$$

Men noemt dit ook wel een superpositie van stationaire oplossingen. Zolang \hat{H} de tijd niet bevat is elke Ψ van de vorm (2) met coëfficiënten c_k die constant zijn in de tijd een oplossing van (1).

<1>

Verifieer dat de (niet-genormeerde) superpositie

$$\Psi(q,t) = \psi_1(q)e^{-iE_1 t/\hbar} + \psi_2(q)e^{-iE_2 t/\hbar}$$

voldoet aan (1), mits \hat{H} de tijd niet bevat. Ga na dat de waarschijnlijkheidsdichtheid $\Psi^*\Psi$ niet constant is in de tijd, maar de energie $\langle H \rangle$ wel. Er is dus behoud van energie (het systeem is een "conservatief" systeem)

Omdat de waarschijnlijkheidsdichtheid $\Psi^*\Psi$ van t afhangt beschrijft (2) een niet-stationaire toestand. De waarschijnlijkheid om de deeltjes aan te treffen op bepaalde plekken in de ruimte verandert voortdurend. Laten we dit nader bekijken voor het voorbeeld uit som 1. Indien we, voor het gemak, $\psi_1(q)$ en $\psi_2(q)$ reëel veronderstellen, dan geldt (gebruik $e^{iZ} = \cos Z + i \sin Z$):

$$\Psi^*\Psi = \psi_1^2(q) + \psi_2^2(q) + 2\psi_1(q) \cdot \psi_2(q) \cdot \cos\left[2\pi \frac{(E_1 - E_2)t}{\hbar}\right] \quad (3)$$

Hierin varieert de cosinus term van +1 (voor $t=0$, $t = \frac{\hbar}{E_1 - E_2}$, $t = 2 \frac{\hbar}{E_1 - E_2}$,

naar -1 (voor $t = \frac{1}{2} \frac{\hbar}{E_1 - E_2}$, $t = \frac{3}{2} \frac{\hbar}{E_1 - E_2}$, ...), zodat $\Psi^* \Psi$ varieert tussen

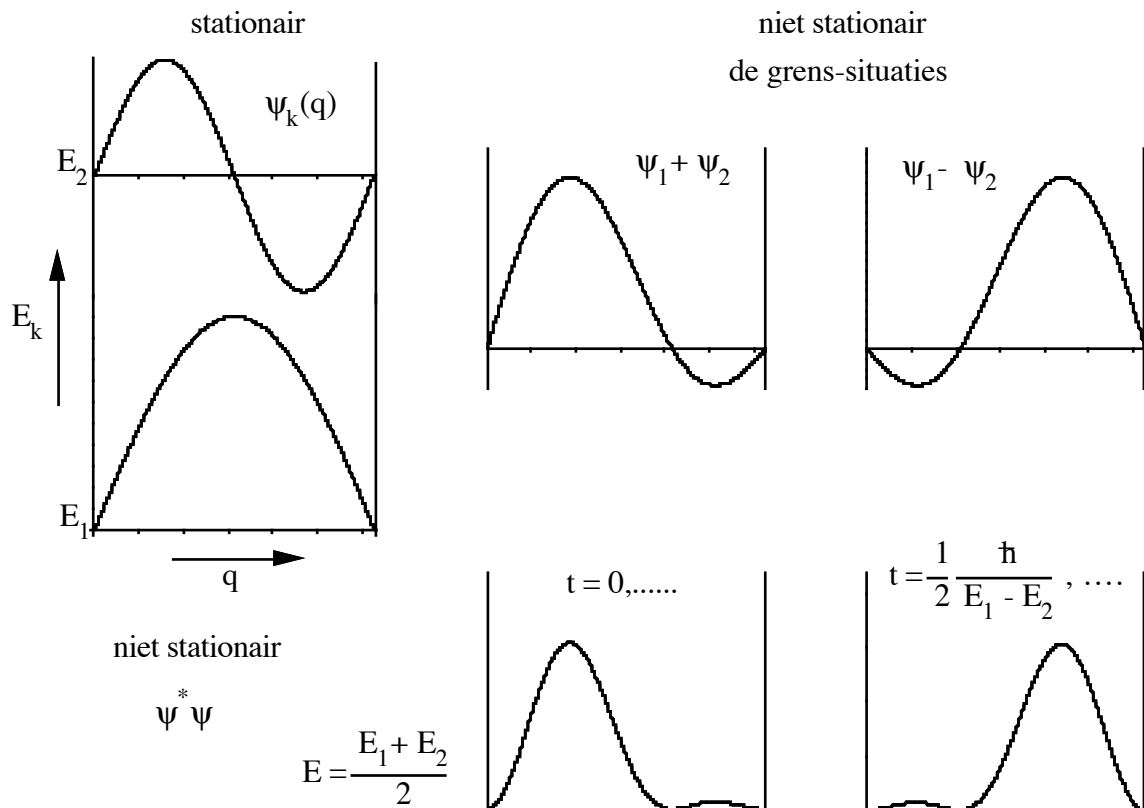
$$\Psi^* \Psi = \psi_1^2(q) + \psi_2^2(q) + 2 \psi_1(q) \cdot \psi_2(q) = (\psi_1(q) + \psi_2(q))^2 \quad (4)$$

voor $t = (n-1) \cdot \frac{\hbar}{E_1 - E_2}$, en

$$\Psi^* \Psi = \psi_1^2(q) + \psi_2^2(q) - 2 \psi_1(q) \cdot \psi_2(q) = (\psi_1(q) - \psi_2(q))^2 \quad (5)$$

voor $t = (n - \frac{1}{2}) \cdot \frac{\hbar}{E_1 - E_2}$,

Voorbeeld: superpositie van de laagste twee stationaire toestanden van een deeltje in een 1-dimensionaal doosje :



In dit voorbeeld varieert de waarschijnlijkheidsdichtheid tussen de uitersten $\psi_1 + \psi_2$ en $\psi_1 - \psi_2$ en het hele proces herhaalt zich $\frac{E_1 - E_2}{\hbar}$ keer per seconde.

Een rechtstreeks gevolg hiervan is, dat het systeem zou kunnen wisselwerken met een elektromagnetische golf van dezelfde frequentie $\nu = \frac{E_1 - E_2}{\hbar}$. Dan geldt $h\nu$ (de energie van een photon in de golf) = $E_1 - E_2$ (het energieverval tussen de twee stationaire toestanden in

de superpositie), d.w.z. aan de Planckse voorwaarde (resonantie voorwaarde) wordt dan voldaan.

Bestraalt men het systeem met een elektromagnetische golf van geschikte frequentie dan zijn elektrische en magnetische overgangen in het systeem mogelijk, waarvan we alleen de eerste soort (kort) bespreken. Elektrische overgangen worden bewerkstelligd door de elektrische component van de golf, die ter plaatse van het systeem een elektrische veldsterkte veroorzaakt ter grootte van $E_x \cos 2\pi \nu t$. (Hierbij wordt aangenomen dat de golf gepolariseerd is in de x-richting en dat het systeem klein is t.o.v. de golflengte $\lambda = c/\nu$, zodat in alle delen van het systeem de fase van de golf gelijk is, en dus E_x constant. Het veld E_x is dan homogeen).

De wisselwerking tussen het molecule en de elektromagnetische straling wordt nu beschreven m.b.v. (tijdsafhankelijke) storingsrekening. Dit houdt in dat we aan de Hamiltoniaan voor het molecule een extra term moeten toevoegen, die de potentiële energie van het molecule in het elektromagnetische veld weergeeft. Aangezien we alleen de elektrische component beschouwen, en aangezien we het veld E_x homogeen veronderstellen, reduceert deze potentiële energie term tot de potentiële energie van het moleculaire dipoolmoment M in het veld $E_x \cos 2\pi \nu t$. In operatorvorm:

$$\hat{H}_{\text{storing}} = - E_x \cos 2\pi \nu t. \hat{M}_x \quad (6)$$

waarin \hat{M}_x de operator is voor de x-component van M . Deze \hat{M}_x is een functie van de x-coördinaten van de deeltjes in het molecule (nl. $\hat{M}_x = \sum_i Q_i^* x_i$ met Q de lading van deeltje i)

M.b.v. (3) kunnen we direkt zien dat het dipoolmoment voor de lineaire combinatie (1) evenals $\Psi^* \Psi$ in de tijd varieert. Neem daartoe de verwachtingswaarde: (met factor $\frac{1}{2}$ wegens normering)

$$\begin{aligned} \langle M_x \rangle &= \int \Psi^*(q, t) \hat{M}_x \Psi(q, t) d\tau = \\ &= \frac{1}{2} \langle \psi_1 | M_x | \psi_1 \rangle_q + \frac{1}{2} \langle \psi_2 | M_x | \psi_2 \rangle_q + \langle \psi_1 | M_x | \psi_2 \rangle_q \cos [2\pi(E_1 - E_2) t/h] \end{aligned} \quad (7)$$

waarin $\langle \rangle_q$ betekent dat alleen over de coördinaten q geïntegreerd wordt (niet over t).

Hieruit zien we dat het dipoolmoment M_x varieert in de tijd (met de frekwentie $\nu = \frac{E_1 - E_2}{h}$) behalve wanneer om een of andere reden de integraal $\langle \psi_1 | M_x | \psi_2 \rangle_q$ nul zou zijn. Deze integraal, die afgekort kan worden als $(M_x)_{12}$, wordt het overgangsmoment genoemd tussen de stationaire toestanden Ψ_1 en Ψ_2 .

In aanwezigheid van de golf is \hat{H} , wegens (6), tijdsafhankelijk. Noch de stationaire toestanden $\psi_k(q,t)$ noch superposities met t-onafhankelijke coëfficiënten (zoals in som 1) zijn nu oplossingen van (I-11). Een gedetailleerde beschouwing leert dat de toestand van het systeem nu beschreven kan worden met een $\Psi(q,t)$ van de vorm

$$\Psi(q,t) = c_1(t)\Psi_1(q,t) + c_2(t)\Psi_2(q,t) \quad (8)$$

d.w.z. met tijdsafhankelijke coëfficiënten. Bevond het systeem zich aanvankelijk in de toestand $\Psi_1(q,t)$ dan zal door toedoen van de golf er een zekere kans zijn dat na enige tijd het systeem beschreven wordt door $\Psi_2(q,t)$ (en andersom). Deze kans wordt overgangswaarschijnlijkheid genoemd.

Toepassing van de tijdsafhankelijke storingsrekening leidt tot het volgende resultaat. Als we van de stationaire toestand Ψ_1 uitgaan, dan geldt na korte tijd

$$\begin{aligned} c_1 &\approx 1 \\ c_2 &\approx E_x (M_x)_{12} \end{aligned} \quad (9)$$

(In de volledige uitdrukking voor c_2 zit ook de resonantie voorwaarde $v = \frac{E_1 - E_2}{h}$ verwerkt).

De kans dat de overgang van Ψ_1 naar Ψ_2 heeft plaatsgevonden wordt gegeven door $|c_2|^2$ en deze kans is dus evenredig met

$$E_x^2 (M_x)_{12}^2 \quad (10)$$

(als aan de resonantievoorwaarde voldaan is). De overgangswaarschijnlijkheid $|c_2|^2$ is dus evenredig met E_x^2 (de intensiteit van de golf) en met het kwadraat van $(M_x)_{12}$ (het overgangsmoment). Als $(M_x)_{12} = 0$, dan is de overgang (dipool) verboden. In systemen met enige symmetrie (b.v. atomen, H_2 , harmonische oscillator, aromatische koolwaterstoffen) zijn niet alle overgangen toegestaan. De regels die aangeven wanneer $(M_x)_{12} \neq 0$ worden selectieregels genoemd.

Tenslotte kunnen we opmerken dat in deze beschouwing alleen de belangrijkste bijdrage tot \hat{H}_{storing} meegenomen is, nl. de elektrische veldsterkte en het dipoolmoment van het molecuul. In de praktijk dragen diverse andere mechanismen tot de overgangswaarschijnlijkheid bij, zoals hoger elektrische momenten (quadrupoolmoment, etc.) en de magnetische component van de elektromagnetische straling. Deze geven echter steeds aanleiding tot relatief zwakke intensiteiten.

<2>

De grondtoestand van een 2-elektron systeem wordt beschreven met de configuratie $la\bar{a}l$. Door bestralen met licht van geschikte frequentie kunnen we het systeem in een enkel-aangeslagen toestand brengen, waarin de orbitals a en b elk enkel bezet zijn.

De elektronspins kunnen dan singlet-gekoppeld zijn (golffunctie $\frac{1}{\sqrt{2}}(|a\bar{b}| - |\bar{a}b|)$) dan wel triplet-gekoppeld (golffunctie $\frac{1}{\sqrt{2}}(|a\bar{b}| + |\bar{a}b|), |ab|, |\bar{a}\bar{b}|$); (zie hoofdstuk V). De singlet toestand ligt in energie boven de triplet toestand.

Toon aan dat de overgang van de grondtoestand naar de singlet-toestand toegestaan is, mits $\langle a|x|b \rangle \neq 0$, terwijl de overgang naar de triplet-toestand (spin) verboden is. Dit is de basis voor de verschijnselen fluorescentie en fosforescentie.

<3>

De eigenfuncties $\psi_v(x)$ van de harmonische oscillator zijn afwisselend even ($v=0,2,4,6,\dots$) en oneven ($v=1,3,5,\dots$) van x . Toon aan dat overgangen waarbij $\Delta v=2$ (dus van even naar even of van oneven naar oneven) symmetrie verboden zijn.

Hint: De operator $\hat{M}_x = e \hat{x}$ is oneven
