

FYZIKA ATOMÁRNÍCH SOUSTAV

JARO 2012

Šárka Dvořáková

VIBRACE V MOLEKULÁCH: MOLEKULA AB JAKO PROBLÉM DVOU TĚLĚS

1. PROBLÉM DVOU TĚLĚS

Účelem řešení problému dvou těles, je pro systém skládající se ze dvou vzájemně interagujících částic zjednodušit rovnice. Nejlepší přístup je přepsat rovnice do tvaru pro centrum hmotnosti systému a dvou částic, jejichž pohyb se k tomuto centru hmotnosti vztahuje.

Pro lepší představu si uveďme Lagrangian systému dvou vzájemně interagujících částic

$$L = \frac{1}{2} m_1 \dot{\vec{r}}_1^2 + \frac{1}{2} m_2 \dot{\vec{r}}_2^2 - U(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$$

kde m_1 a m_2 jsou hmotnosti tělesa 1 a 2 s příslušnými polohovými vektory a U značí potenciální energii částic. Nyní zaveďme relativní polohový vektor \vec{r}

$$\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$$

Přičemž počátek soustavy souřadnic umístíme do centra hmotností a platí následující rovnice

$$m_1 \vec{r}_1 + m_2 \vec{r}_2 = 0$$

pak platí

$$\begin{aligned} \vec{r}_1 &= m_2 \vec{r} / (m_1 + m_2) \\ \vec{r}_2 &= -m_1 \vec{r} / (m_1 + m_2) \end{aligned}$$

Dále zavedeme veličinu zvanou redukovaná hmotnost

$$M = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$$

S využitím těchto rovnic nyní můžeme přepsat Lagrangian soustavy dvou těles do tvaru

$$L = \frac{1}{2} M \dot{\vec{r}}^2 - U(r)$$

přičemž jsme dostali rovnici, která popisuje pohyb částice s hmotností M v potenciálu $U(r)$. Dospěli jsme tedy ke zjednodušení, které již jsme schopni řešit a dostat pohybové rovnice systému.

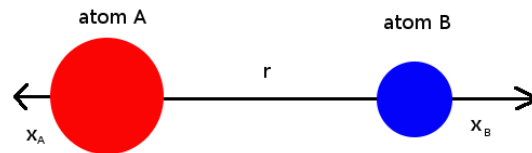
2. VIBRACE MOLEKULY AB

Molekula AB má pouze jeden stupeň volnosti příslušející vibracím, přičemž kmity jsou podélné (odvození viz. přednáška Prof. Velického). V našem případě také nebudeme uvažovat translační a rotační pohyby molekuly a budeme se zabývat pouze vibracemi.

Dále považujeme molekulu AB za systém dvou hmotných bodů spojených vazbou.

a) Klasický případ

- Pomocí Lagrangianu



Na obrázku máme molekulu AB s hmotnostmi částic m_A a m_B jejichž vzájemná vzdálenost je r . Výchylku molekuly A označíme x_A a molekuly B x_B . Přitom aby centrum hmotnosti bylo v klidu musí platit podmínka

$$m_A x_A + m_B x_B = 0$$

Lagrangian systému vypadá následovně

$$L = \frac{1}{2} m_A \dot{x}_A^2 + \frac{1}{2} m_B \dot{x}_B^2 - \frac{1}{2} k (x_A - x_B)^2$$

poslední člen rovnice (tedy potenciální energie systému) je již přeepsaná do tvaru pro vibrace (představíme si vazbu mezi molekulami jako pružinku s tuhostí k). Nyní zavedem novou relativní veličinu

$$x = x_A - x_B$$

a přepíšeme Lagrangian do tvaru

$$L = \frac{1}{2} M \dot{x}^2 - \frac{1}{2} k x^2$$

kde M je nám již známá redukovaná hmotnost $M = m_A m_B / (m_A + m_B)$.

Máme tedy Lagrangian popisující harmonický oscilátor částice s hmotností M . Napíšeme pro tento systém pohybovou rovnici, přičemž zde shrneme postup, jak se k ní dostat. Platí Lagrangeova rovnice

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} &= \frac{\partial L}{\partial x} \\ \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} &= \frac{d}{dt} (M \dot{x}) = M \ddot{x} = -kx = \frac{\partial L}{\partial x} \end{aligned}$$

dostali jsme pohybovou rovnici

$$M \ddot{x} = -kx$$

Jedná se o obecnou diferenciální rovnici druhého řádu, kterou řešíme následujícím způsobem. Rovnici přepíšeme

$$\ddot{x} + w^2 x = 0 ; \quad w^2 = \frac{k}{M}$$

předpokládáme řešení ve tvaru $x = e^{yt}$ dosazením do rovnice výše dostáváme

$$y^2 + w^2 = 0$$

$$y = \pm iw$$

Řešení tedy je

$$x = c_1 e^{+iwt} + c_2 e^{-iwt}$$

což je řešení pro harmonický oscilátor s frekvencí $w = \sqrt{\frac{k}{M}}$

- Pomocí sekulární rovnice a počítání s maticemi

Máme pohybovou rovnici v maticovém zápise, kterou získáme z rovnosti $ma = -\text{grad}U$ a použijeme harmonickou aproximaci, tzn. rozvedení potenciálu U podle Taylorova rozvoje do druhého řádu pro každý atom. Přičemž matice tuhostí je tvořena právě druhými derivacemi tohoto potenciálu podle výchylek.

$$\hat{M} \ddot{x} = -\hat{K} x$$

Matice hmotností \hat{M} a matice tuhostí \hat{K} mají pak následující tvar

$$\hat{M} = \begin{pmatrix} m_A & 0 \\ 0 & m_B \end{pmatrix}$$

$$\hat{K} = \begin{pmatrix} k & -k \\ -k & k \end{pmatrix}$$

Sekulární rovnice a její řešení vypadá následovně

$$\det(w^2 \hat{M} - \hat{K}) = 0$$

$$\det \begin{pmatrix} w^2 m_A - k & +k \\ +k & w^2 m_B - k \end{pmatrix} = 0$$

$$(w^2 m_A - k)(w^2 m_B - k) - k^2 = 0$$

$$w^4 m_A m_B - kw^2(m_A + m_B) = 0$$

tato rovnice má dvě řešení

$$w^2 = 0 \quad , \quad w^2 = \frac{k(m_A + m_B)}{m_A m_B} = \frac{k}{M}$$

Což je přesně ten výsledek, který jsme obdrželi v případě použití Lagrangeových rovnic. Navíc nám, zde vyšlo řešení $w^2 = 0$, což je tzv. Longitudinální (podélná) translace.

b) Můžeme vůbec používat klasického přiblížení?

Nyní se podívejme na vibraci molekul z hlediska kvantové teorie. Stejně jako v klasickém případě budeme využívat harmonickou aproximaci. Adiabatický¹ Hamiltonián zapsaný ve výchylkách má tvar

$$H = \frac{p_A^2}{2m_A} + \frac{p_B^2}{2m_B} - U(\vec{R}_A + \vec{x}_A, \vec{R}_B + \vec{x}_B)$$

kde $\vec{R}_{A/B}$ představuje polohový vektor rovnovážné polohy atomu A/B. Přičemž hybnost p i polohové vektory splňují kvantovací podmínky. Hamiltonovy rovnice mají tvar

$$\langle \dot{x} \rangle = \left\langle \frac{\partial H}{\partial p} \right\rangle \quad , \quad \langle \dot{p} \rangle = \left\langle -\frac{\partial H}{\partial x} \right\rangle$$

1 Adiabatická aproximace = jádra atomů pokládáme za homotné body, elektronový plyn slouží ke stabilizaci molekuly a jeho vliv je zahrnut v potenciálu U .

v kvantovém případě po dosazení tedy dostáváme

$$m_{A/B} \langle \dot{x}_{A/B} \rangle = \langle p_{A/B} \rangle$$

$$\langle p_{A/B} \rangle = - \left\langle \frac{\partial U}{\partial x_{A/B}} \right\rangle$$

v harmonické aproximaci dostáváme pohybovou rovnici pro střední výchylky, které splňují Newtonovy rovnice, jsme tedy oprávněni používat klasické aproximace pro řešení vibrace v molekulách. Rovnice v maticovém zápisu vypadá následovně

$$\hat{M} \langle \ddot{x} \rangle = -\hat{K} \langle x \rangle$$

c) Kvantový výpočet

V kvantovém případě musíme řešit Schrodingerovu rovnici

$$\frac{-\hbar^2}{2M} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + U(x) \psi(x) = E \psi(x)$$

kde opět M je redukovaná hmotnost a $\psi(x) = \psi(x_A) - \psi(x_B)$. Dále předpokládáme, že vlnovou funkci lze zapsat jako

$$\psi(x) = R(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

Přičemž nás zajímá pouze radiální část, neboť neuvažujeme rotační pohyb molekuly. Schrodingerovu rovnici přepíšeme nyní do radiálního tvaru²

$$\frac{-\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dr^2} (rR) + U(r) rR = E rR$$

nyní zavedme proměnnou $X = X(r) = rR$ a dostáváme rovnici

$$\frac{-\hbar^2}{2M} \frac{d^2 X}{dr^2} + U(r) X = E X$$

Ted' již potřebujeme pouze vyjádřit potenciál do nehož v tomto případě zahrneme harmonický pohyb.

$$U(r) = \frac{1}{2} M \omega^2 r^2$$

Získáváme tak Schrodingerovu rovnici pro harmonický oscilátor, ze které dostáváme vibrační energie ve tvaru

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega$$

kde v značí nové kvantové číslo, tzv. vibrační číslo. Řešení pro X je vyjádřeno pomocí tzv. Hermiteových polynomů

$$X_v(\xi) = C_v e^{-\frac{\xi^2}{2}} H_v(\xi) \quad , \quad \xi \equiv \frac{r^2}{\sqrt{\frac{\hbar}{M\omega}}}$$

kde C_v je konstanta a $H_v(\xi)$ je onen Hermiteův polynom.

Použitá literatura

- (1) Landau a Lifshitz, Mechanics
- (2) Ivanov, Theoretical and Quantum mechanics
- (3) Velický, přednášky prováděné v kurzu Fyzika atomárních soustav F4110, MU, jaro 2012

2 $\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (fr)$ radiální část Laplaceova operátoru ve sférických souřadnicích