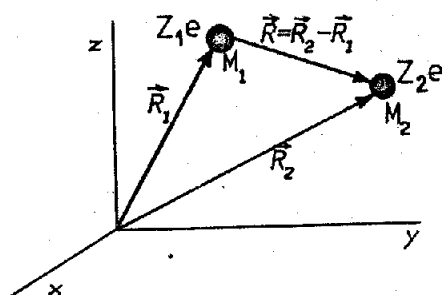


5. Kmity molekul5.1) Kmity jader dvouatomové molekuly

Úloha, o jejíž řešení nám v tomto odstavci nakonec jde, je v podstatě jednoduchá. Než však dojdeme k tomuto jednoduchému závěru, je třeba udělat několik kroků, které alespoň ve stručnosti probereme; některé z nich probereme podrobněji, neboť je budeme potřebovat i v dalším výkladu. Následující úvahy jsou úmyslně formulovány tak, aby byly snadno zobecnitelné na víceatomové molekuly, případně krystaly.

5.1.1) Obecná formulace. Adiabatická aproximace

Mějme molekulu tvořenou dvěma atomy 1 a 2 (obr.7). Řešit problém takové (z hlediska chemie vlastně nejjednodušší) molekuly v plné šíři není ani zdaleka jednoduché. Proveditelné je to vždy jen aproximativně.



Obr.7

Polohové vektory jader
v dvouatomové molekule

$$\vec{R}_1 = (X_1, Y_1, Z_1), \quad \vec{R}_2 = (X_2, Y_2, Z_2)$$

I když budeme považovat jádra za hmotné body s hmotnostmi M_1, M_2 a náboji Z_1e, Z_2e .¹⁾ (Z_1, Z_2 jsou atomová (protonová) čísla), je zde ještě $n = n_1 + n_2$ elektronů, které do molekuly přinesly atomy 1, 2. Jde tedy o kvantovou soustavu tvořenou $2+n$ mikročásticemi. Její kvantové stavy budou určeny vlnovou funkcí

$$\Psi(x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n, X_1, Y_1, Z_1, X_2, Y_2, Z_2),$$

závislou na $3n$ elektronových proměnných x_1, \dots, z_n a šesti souřadnicích jader X_1, \dots, Z_2 (veličiny vztahující se k elektronům budeme značit malými písmeny a odpovídající veličiny pro jádra písmeny velkými).

Jestliže budeme uvažovat pouze elektrostatickou interakci mezi částicemi, bude hamiltonián soustavy součtem pěti operátorů

$$\mathcal{H} = \mathcal{T}_e + \mathcal{T}_n + V_{n-n} + V_{e-n} + V_{e-e} \quad (68)$$

kde jednotlivé operátory jsou:

1) Protože energie figurující v chemických reakcích jsou vždy o několik řádů menší než vazební energie částic v jádře, je to takřka vždy možné

a) operátor kinetické energie elektronů

$$\mathcal{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 \quad (69a)$$

b) operátor kinetické energie jader

$$\mathcal{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2M_1} \left(\frac{\partial^2}{\partial X_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_1^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2M_2} \left(\frac{\partial^2}{\partial X_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_2^2} \right) \quad (69b)$$

c) elektrostatická (coulombovská) interakce mezi jádry

$$V_{n-n} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_1 Z_2 e^2}{|\vec{R}_2 - \vec{R}_1|} \quad (69c)$$

d) elektrostatická interakce mezi elektrony a jádry

$$V_{e-n} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{J=1}^2 \sum_{i=1}^n \frac{Z_J e^2}{|\vec{R}_J - \vec{r}_i|} \quad (69d)$$

kde $\vec{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$ je polohový vektor i -tého elektronu,

e) elektrostatická interakce mezi elektrony

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \cdot \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^n \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (69e)$$

V sumě (69e) se sečítá přes všechna i, j (každý elektron interaguje s každým) s vyloučením případu $i=j$ (šlo by o interakci elektronu sama se sebou); faktor $1/2$ je před ní proto, že jsme popsáním způsobem započítali každou interakci dvakrát (i -tý elektron s j -tým a j -tý s i -tým).

Přesto, že hamiltonián (68) je již vlastně aproximativní (z významných interakcí je v něm zanedbána především spin-orbitální interakce), nepřichází přesné řešení odpovídající stacionární Schrödingerovy rovnice

$$\mathcal{H} \Psi(x_1, \dots, z_n, X_1, \dots, Z_2) = E \Psi(x_1, \dots, z_n, X_1, \dots, Z_2) \quad (70)$$

do úvahy.

První krok, který se při přibližném řešení (70) dělá, spočívá v oddělení (separaci) pohybu elektronů a jader. Dosáhnout toho lze tzv. adiabatickou aproximací (někdy se ztotožňuje s tzv. Bornovou-Oppenheimerovou aproximací, kterou lze však považovat pouze za jednu z možných

realizací adiabatické aproximace; podrobněji viz např. [2, 18]). Základem pro adiabatickou aproximaci je následující úvaha. Protože jádra mají řádově $10^3 - 10^5$ -krát větší hmotnost než elektron, jsou střední rychlosti jader v molekule mnohem menší než rychlosti elektronů. (V interagující dvojici elektron-jádro působí na obě částice stejně velká síla, která však, podle 2. Newtonova zákona, uděluje těžkému jádru mnohem menší rychlost než lehkému elektronu.) Pomalu se pohybující jádra vytvářejí elektrostatické pole, v němž se pohybují lehké elektrony, které dokáží téměř okamžitě reagovat na pohyb jader; naproti tomu těžká jádra nestačí sledovat rychlé změny elektrostatického pole produkovaného elektrony a "pociťují" proto jen jakousi jeho střední hodnotu. Zmíněná aproximace považuje jádra za nepohyblivá ($M_J \rightarrow \infty$), takže v hamiltoniánu (68) je operátor $\mathcal{T}_n \equiv 0$.

Po provedení adiabatické aproximace nejsou již souřadnice jader proměnnými ve Schrödingerově rovnici (70), ale vystupují zde jen jako parametry určující pole, v němž se pohybují elektrony. Místo (70) dostáváme k řešení rovnici

$$\mathcal{H}_e \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n; \{\vec{R}_1, \vec{R}_2\}) = \mathcal{E}(\vec{R}_1, \vec{R}_2) \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n; \{\vec{R}_1, \vec{R}_2\}) \quad (71)$$

kde \mathcal{H}_e je hamiltonián \mathcal{H} (68) bez \mathcal{T}_n a \vec{R}_1, \vec{R}_2 uvádíme v $\{\}$ abychom vyznačili, že jde o parametry.

Řešit elektronovou Schrödingerovu rovnici (71) je možné opět jen aproximativně. Rozpracování různých přiblížení je hlavní náplní kvantové chemie, resp. teorie chemické vazby; my se k této otázce vrátíme ještě krátce v souvislosti s elektronovým obalem atomů v odst. IX.3.1. Nyní nás však zajímá druhá část úlohy - pohyb jader.

Předpokládáme, že známe řešení rovnice (71), tzn. známe vlastní funkce \mathcal{H}_e .

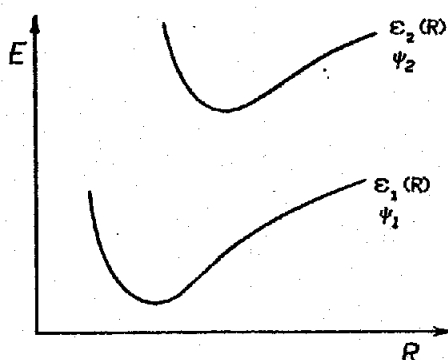
$$\psi_1(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n; \{\vec{R}_1, \vec{R}_2\}), \psi_2(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n; \{\vec{R}_1, \vec{R}_2\}), \dots, \psi_1(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n; \{\vec{R}_1, \vec{R}_2\}) \dots \quad (72a)$$

a jim odpovídající vlastní hodnoty energie, tzv. elektronové termy

$$\mathcal{E}_1(\{\vec{R}_1, \vec{R}_2\}), \quad \mathcal{E}_2(\{\vec{R}_1, \vec{R}_2\}), \quad \dots, \quad \mathcal{E}_1(\{\vec{R}_1, \vec{R}_2\}), \dots \quad (72b)$$

Obojí závisí na konfiguraci jader $\{\vec{R}_1, \vec{R}_2\}$, nebo přesněji řečeno, pouze na vzájemné poloze jader určené vektorem $\vec{R} = \vec{R}_2 - \vec{R}_1$. Častý výrok, že soubor elektronů adiabaticky sleduje pohyb jader (odtud název přiblížení) znamená, že při změně polohy jader zůstává soubor elektronů v témže kvantovém stavu ψ_1 s energií \mathcal{E}_1 a změna polohy jader tyto veličiny pouze modifikuje (obr.8).

Protože vlnové funkce (72a) tvoří úplný soubor (viz odst. IV.1.3), bylo by možné podle nich rozvinout úplnou vlnovou funkci, tzn. hledat řešení rovnice (70) ve tvaru



Obr.8

Schematické znázornění elektronových termů základního (ψ_1) a 1. excitovaného (ψ_2) stavu v závislosti na vzdálenosti jader R . Pokud jde o stabilní (vazebné) stavy molekuly, musí být na funkcích $E_i(R)$ minima, jejichž poloha obecně závisí na i .

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n; \vec{R}) = \sum_i \Phi_i(\vec{R}) \psi_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n; \vec{R}) \quad (73)$$

Určení všech koeficientů $\Phi_i(\vec{R})$ by bylo ekvivalentní přesnému řešení rovnice (70); rovnice pro $\Phi_i(\vec{R})$ získáme po dosazení (73) do (70) standardními matematickými úpravami [18,19]. Uskutečnění tohoto postupu je však prakticky nerealné, neboť vyžaduje znalost všech funkcí ψ_i (72a).

Naše aproximace spočívá v tom, že ze sumy (73) ponecháme pouze jediný člen (pro stav o nějž nám jde); řešení rovnice (70) tedy předpokládáme ve tvaru

$$\Psi^{(0)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n; \vec{R}) = \Phi_1(\vec{R}) \psi_1(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n; \vec{R}) \quad (74)$$

Po dosazení do (70) upravíme levou stranu rovnice takto (\mathcal{T}_n působí jen na Φ_1 , \mathcal{H}_e jen na ψ_1 a $\mathcal{H}_e \psi_1 = E_1 \psi_1$)

$$\mathcal{H} \Phi_1 \psi_1 = (\mathcal{T}_n + \mathcal{H}_e) \Phi_1 \psi_1 = \psi_1 \mathcal{T}_n \Phi_1 + \Phi_1 \mathcal{H}_e \psi_1 = \psi_1 \mathcal{T}_n \Phi_1 + E_1 \psi_1 \Phi_1$$

a potom levou i pravou stranu vynásobíme ψ_1^* a integrujeme přes celou oblast elektronových proměnných (funkce (72a) předpokládáme normalizované, takže $\int |\psi_1|^2 d^3\vec{r}_1 \dots d^3\vec{r}_n = 1$).

Výsledkem je rovnice pro funkce $\Phi_1(R)$:

$$(\mathcal{T}_n + E_1(\vec{R})) \Phi_1(\vec{R}) = E \Phi_1(\vec{R}) \quad (75)$$

Rovnice (75) je Schrödingerovou rovnicí pro pohyb jader. Vidíme, že v roli potenciální energie v ní skutečně vystupuje energie souboru elektronů (elektronový term) v i -tém stavu (srov. obr.8). Celková energie souboru jader E závisí tedy na stavu souboru elektronů.

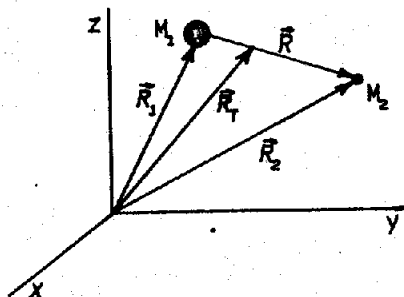
5.1.2) Problém dvou těles. Vibrační a rotační pohyb

Budeme-li se zajímat jen o pohyb jader, je naše dvouatomová molekula konkrétním příkladem obecného problému dvou těles s jedinou uvažovanou interakcí: vzájemným působením částic, závislým pouze na jejich vzdálenosti. Z klasické mechaniky je známo, že úlohu o pohybu takové soustavy je možné vždy rozdělit na dvě nezávislé úlohy (jinými slovy: je možné provést separaci proměnných), přejdeme-li od proměnných \vec{R}_1, \vec{R}_2 k novým vektorům

$$\vec{R} = \vec{R}_2 - \vec{R}_1 \quad (76a)$$

$$\vec{R}_T = \frac{M_1 \vec{R}_1 + M_2 \vec{R}_2}{M_1 + M_2} \quad (76b)$$

První z nich (\vec{R}) určuje vzájemnou polohu částic a druhý (\vec{R}_T) polohu těžiště (hmotného středu) soustavy (obr.9).



Obr.9

Polohové vektory jader \vec{R}_1, \vec{R}_2 , vektor vzájemné polohy \vec{R} a vektor \vec{R}_T určující polohu těžiště.

Transformaci (76) je možné se stejným výsledkem použít vždy i v kvantové mechanice; nic totiž nebrání tomu, abychom přešli k proměnným (76) v klasickém hamiltoniánu a až potom k hamiltoniánu kvantovému. Výchozí klasický hamiltonián uvažované soustavy 2 částic je

$$H = \frac{\vec{P}_1^2}{2M_1} + \frac{\vec{P}_2^2}{2M_2} + V(|\vec{R}_1 - \vec{R}_2|) = \frac{1}{2} M_1 \dot{\vec{R}}_1^2 + \frac{1}{2} M_2 \dot{\vec{R}}_2^2 + V(|\vec{R}_2 - \vec{R}_1|)$$

kde $\vec{P}_1 = M_1(d\vec{R}_1/dt)$, $\vec{P}_2 = M_2(d\vec{R}_2/dt)$.

Obrátíme-li vztahy (76), obdržíme

$$\vec{R}_1 = \vec{R}_T - \frac{M_2}{M_1 + M_2} \vec{R}, \quad \vec{R}_2 = \vec{R}_T + \frac{M_1}{M_1 + M_2} \vec{R} \quad (78)$$

Dosazením do (77) získáme hamiltonián v nových proměnných

$$\begin{aligned} H(\vec{R}, \vec{R}_T) &= \frac{1}{2} M_1 \left(\dot{\vec{R}}_T - \frac{M_2}{M_1 + M_2} \dot{\vec{R}} \right)^2 + \frac{1}{2} M_2 \left(\dot{\vec{R}}_T + \frac{M_1}{M_1 + M_2} \dot{\vec{R}} \right)^2 + V(|\vec{R}|) = \\ &= \frac{1}{2} M \dot{\vec{R}}_T^2 + \frac{1}{2} \mu \dot{\vec{R}}^2 + V(|\vec{R}|) = \frac{\vec{P}_T^2}{2M} + \frac{\vec{P}^2}{2\mu} + V(|\vec{R}|) \end{aligned} \quad (79)$$

V hamiltoniánu (79) značí:

$M = M_1 + M_2$ je celková hmotnost soustavy,

$\mu = M_1 M_2 / (M_1 + M_2)$ je tzv. redukována hmotnost,

$\vec{P}_T = M \dot{\vec{R}}_T = \vec{P}_1 + \vec{P}_2$ je celková hybnost soustavy a

$$\vec{P} = \mu \dot{\vec{R}} = \frac{M_1 \vec{P}_2 - M_2 \vec{P}_1}{M_1 + M_2}$$

Hamiltonián (79) představuje celkovou energii dvou fiktivních částic. Jedna z nich má hmotnost rovnou celkové hmotnosti soustavy M a pohybuje se stejně jako těžiště soustavy (její polohový vektor je \vec{R}_T a impuls \vec{P}_T). Druhá odpovídá relativnímu pohybu částic; její poloha \vec{R} je relativní polohou druhé částice vzhledem k první (obr.9), její hmotnost je μ , impuls \vec{P} a rychlost \vec{P}/μ je rovna relativní rychlosti $\vec{P}_2/M_2 - \vec{P}_1/M_1$.

Přechod ke kvantověmechanickému hamiltoniánu provedeme náhradou $\vec{R}_T = (X_T, Y_T, Z_T)$, $\vec{P}_T = (P_{TX}, P_{TY}, P_{TZ})$, $\vec{R} = (X, Y, Z)$, $\vec{P} = (P_X, P_Y, P_Z)$ operátory $\hat{\vec{R}}_T, \hat{\vec{P}}_T, \hat{\vec{R}}, \hat{\vec{P}}$. Pro původní operátory $\hat{\vec{R}}_1, \hat{\vec{R}}_2, \hat{\vec{P}}_1, \hat{\vec{P}}_2$ platily postulované komutační relace (IV.90), z nichž nenulové byly pouze

$$[X_j, P_{jX}] = i\hbar, [Y_j, P_{jY}] = i\hbar, [Z_j, P_{jZ}] = i\hbar \quad (j=1,2) \quad (80)$$

Potřebné komutátory pro složky operátorů $\hat{\vec{R}}_T, \hat{\vec{P}}_T, \hat{\vec{R}}, \hat{\vec{P}}$ spočteme snadno pomocí definičních vztahů (76), (79) a relací (80); např.

$$\begin{aligned} [X_T, P_{TX}] &= [((\mu/M_2) X_1 + (\mu/M_1) X_2), (P_{1X} + P_{2X})] = \\ &= \frac{\mu}{M_2} [X_1, P_{1X}] + \frac{\mu}{M_1} [X_2, P_{2X}] + \frac{\mu}{M_2} [X_1, P_{2X}] + \frac{\mu}{M_1} [X_2, P_{1X}] = \\ &= i\hbar \end{aligned}$$

Stejným postupem získáme

$$\begin{aligned} [Y_T, P_{TY}] &= i\hbar, [Z_T, P_{TZ}] = i\hbar \\ [X, P_X] &= i\hbar, [Y, P_Y] = i\hbar, [Z, P_Z] = i\hbar \end{aligned} \quad (81)$$

Ostatní komutátory jsou opět rovny nule. Protože nové operátory $\hat{\vec{R}}_T, \hat{\vec{P}}_T, \hat{\vec{R}}, \hat{\vec{P}}$ splňují stejné komutační relace jako původní operátory $\hat{\vec{R}}_1, \hat{\vec{P}}_1$

($i=1,2$), je možné provést přechod k souřadnicové reprezentaci hamiltoniánu (79) standardním postupem: za operátory souřadnic vezmeme přímo $\vec{R}_T = (X_T, Y_T, Z_T)$ a $\vec{R} = (X, Y, Z)$ a operátory sdružených impulsů budou

$$\vec{P}_T = -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial X_T}, \frac{\partial}{\partial Y_T}, \frac{\partial}{\partial Z_T} \right), \quad \vec{P} = -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial X}, \frac{\partial}{\partial Y}, \frac{\partial}{\partial Z} \right).$$

Schrödingerova rovnice s hamiltoniánem (79) pak je

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\vec{R}_T}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{R}}^2 + V(\vec{R}) \right] \psi(\vec{R}_T, \vec{R}) = E \psi(\vec{R}_T, \vec{R}) \quad (82)$$

kde

$$\nabla_{\vec{R}_T}^2 = \left(\frac{\partial^2}{\partial x_T^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_T^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_T^2} \right), \quad \nabla_{\vec{R}}^2 = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$$

Protože 1. člen závisí pouze na \vec{R}_T a druhé dva členy jen na \vec{R} , lze provést separaci proměnných, tzn. psát

$$\psi(\vec{R}_T, \vec{R}) = F(\vec{R}_T) \varphi(\vec{R}),$$

přičemž funkce F, φ vyhovují rovnicím

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\vec{R}_T}^2 F(\vec{R}_T) = E^{(T)} F(\vec{R}_T) \quad (83a)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{R}}^2 \varphi(\vec{R}) + V(\vec{R}) \varphi(\vec{R}) = E^{(r)} \varphi(\vec{R}) \quad (83b)$$

s tím, že

$$E = E^{(T)} + E^{(r)} \quad (83c)$$

První z nich - (83a) - je Schrödingerovou rovnicí pro volnou částici s hmotností M , která se pohybuje jako těžiště soustavy. Má známé řešení (srov. (II.1) a (D.12))

$$F_{\vec{K}}(\vec{R}_T) = (2\pi\hbar)^{-3/2} \exp(\vec{K} \cdot \vec{R}_T); \quad E^{(T)} = \frac{\hbar^2 \vec{K}^2}{2M} \quad (84)$$

kde $E^{(T)} \gg 0$ je kinetická energie spojená s translačním pohybem soustavy dvou částic jako celku.

Z fyzikálního hlediska je mnohem zajímavější druhá rovnice - (83b) - nahrazující relativní pohyb částic pohybem fiktivní částice s hmotností rovnou redukované hmotnosti μ . Popisuje vlastně chování soustavy dvou interagujících částic v souřadné soustavě spojené s těžištěm. Jestliže interakční potenciál mezi reálnými částicemi závisí pouze na jejich vzájemné vzdálenosti $|\vec{R}_2 - \vec{R}_1|$ (nikoliv na směru vektoru $\vec{R}_2 - \vec{R}_1$), pohybuje se fiktivní částice v centrálním poli $V(R)$; této úloze je věnována kapitola IX.

Řešení Schrödingerovy rovnice (83b) je komplikováno existencí více stupňů volnosti; molekula může rotovat jako celek kolem těžiště (orientace je dána směrem vektoru \vec{R}) a navíc jádra mohou kmitat (mění se velikost R). Tyto dva pohyby nejsou nezávislé: jestliže molekula vibruje, mění se její moment setrvačnosti (neboť se mění R), což se projeví na rotačním pohybu. Omezíme-li se na vibrace jader s malou amplitudou,

lze ukázat, že vazba mezi rotačním a vibračním pohybem je malá. Řešení rovnice (83b) je potom možné redukovat na dvě nezávislé úlohy:

- studium rotace molekuly s pevně danou vzdáleností jader R (je řešeno pod názvem "tuhý rotátor" v odst.VIII.3),
- jednorozměrnou úlohu o pohybu fiktivní částice s hmotností μ v poli $V(R)$. Znamená to, řešit Schrödingerovu rovnici

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + V(R) \right] \varphi(R) = E \varphi(R) \quad (85)$$

S rovnicí tohoto typu se setkáme v kapitole IX.

Vliv vazby mezi rotačním a vibračním pohybem na získané řešení je možné na konec zjistit pomocí poruchového počtu o němž pojednáme v kapitole X.

5.1.3) Morseho potenciál. Harmonická aproximace

K vyjádření potenciální energie $V(R)$ v (85) by podle předcházejícího postupu bylo třeba znát elektronové termy $\mathcal{E}_1(R)$ vystupující v (75). Protože je to cesta pracná a ne vždy schůdná, bere se často za $V(R)$ nějaký empirický potenciál, který má základní charakteristiky shodné s reálným potenciálem; patří k nim především: pro $R \rightarrow 0$ musí jít potenciál prudce k ∞ , aby se vystihla silná odpudivá interakce, musí mít minimum odpovídající rovnovážné vzdálenosti jader R_0 , pro $R > R_0$ musí odpovídat přitažlivé interakci a pro $R \rightarrow \infty$ musí jít k hodnotě rovné disociační energii molekuly. Takový potenciál závisí vždy na několika parametrech, které se určí tak, aby se pro danou molekulu dosáhlo co nejlepší shody s experimentem.

K nejčastěji užívaným patří Morseho potenciál (obr.10)

$$V(x) = D (e^{-2\alpha x} - 2 e^{-\alpha x}) \quad (86)$$

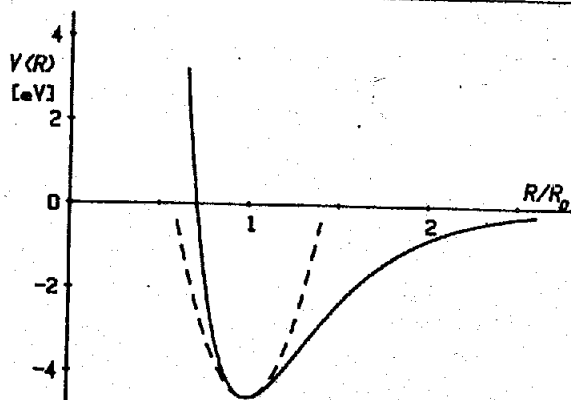
kde

$$x = \frac{R - R_0}{R_0}$$

Pro $x=0$, tj. $R=R_0$, má minimum $V(R_0) = -D$; D je zřejmě disociační energie molekuly a konstanta α souvisí se silovou konstantou k v (1) podle (3)+(88). Pro tři různé molekuly jsou veličiny $D, \alpha, \hbar^2/2\mu R_0^2$ uvedeny v tab.2 (energie je podle spektroskopických zvyklostí uvedena v cm^{-1})

Tabulka 2

Molekula	$\hbar^2/2\mu R_0^2 [\text{cm}^{-1}]$	$D [\text{cm}^{-1}]$	α
H_2	60,8296	38292	1,440
HCl	10,5930	37244	2,380
I_2	0,0374	12550	4,954



Obr. 10

Morseho potenciál pro HCl.

Čárkovaně je vyznačena harmonická aproximace v okolí R_0 (srov. (87) a (88)).

Jak uvidíme v kap. IX, je rovnice (85) shodná s rovnicí pro radiální část vlnové funkce částice v centrálním potenciálovém poli (IX.20). S potenciálem (86) a pro kvantové číslo $l=0$ (s-stav) je možné řešení nalézt v analytickém tvaru; provedeno je to podrobně např. v [15, vol. I]. My však tuto úlohu využijeme k tomu, abychom se seznámili s tzv. harmonickou aproximací.

Jsou-li výchylky atomů z rovnovážných poloh malé, tj. $x \ll R_0$, můžeme rozvinout $V(R)$ v Taylorovu řadu v okolí bodu $R = R_0$ ($x=0$)

$$V(x) = V(0) + \left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)_{x=0} \cdot x + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right)_{x=0} \cdot x^2 + \dots =$$

$$= D(-1 + \alpha^2 x^2 + \dots) = -D + \frac{1}{2} \mu \omega^2 (R - R_0)^2 + \dots \quad (87)$$

kde

$$\omega^2 = \frac{2D\alpha^2}{\mu R_0^2} \quad (88)$$

První člen, $-D$, je konstanta rovná $V(R_0)$. Její absolutní hodnota závisí na hladině vzhledem k níž energii měříme. Je vždy možné ji vybrat tak, aby platilo $V(R_0)=0$ (místo (86) bychom prostě brali $V(x) = D + V(x) =$

$D(1 - \exp(-\alpha x))^2$ a v následujícím vzorci (89) by pak nebylo $-D$).

Člen úměrný $(\partial V / \partial x)_{x=0}$ je vždy roven nule, neboť v $x=0$ má funkce $V(x)$ minimum. První člen (závislý na x), který není nikdy roven nule, je člen úměrný x^2 . Ukončíme-li rozvoj tímto členem, bude potenciální energie kvadratickou funkcí výchylky z rovnovážné polohy; dosadíme-li ji do Schrödingerovy rovnice, získáme již dobře známou rovnici pro harmonický oscilátor s frekvencí (88) a energiovými hladinami

$$E_n = \sqrt{\frac{2D}{\mu}} \cdot \frac{\hbar \alpha}{R_0} \left(n + \frac{1}{2} \right) - D \quad (n=0,1,2,\dots) \quad (89)$$

Právě provedeným postupem, tj. rozvedením potenciální energie soustavy podle výchylek částic z rovnovážných poloh a ukončením řady kvadratickými

členy, jsme realizovali tzv. harmonickou aproximaci. Je to základní aproximace pro řešení úloh o kmitech jader v molekulách a pevných látkách. "Harmonickou" se nazývá proto, že pro potenciální energii rovnou kvadratické funkci výchylek jader z rovnovážné polohy je vždy možné přejít k takovým proměnným, že v nich je hamiltonián soustavy ekvivalentní hamiltoniánu souboru nezávislých harmonických oscilátorů (52); na něj pak může navázat kvazičásticové pojetí popsané v odst. 3.2.

Uvědomte si, že oscilátor s frekvencí (88) nelze ztotožňovat s jedním nebo druhým jádrem ! Jde o fiktivní (energeticky ekvivalentní) oscilátor, jehož souřadnice ($R-R_0$) je funkcí výchylek obou jader ve směru jejich spojnice, jak je jasné vidět ze vztahů (78).

Odhadněme si ještě velikost frekvencí (88). Vyjádříme-li je (jak je běžné ve spektroskopii) v cm^{-1} , budou ležet v rozmezí několika desítek až tisíc cm^{-1} . Tomu odpovídají vlnové délky od několika μm do stovek μm , takže se jedná o infračervenou oblast. Z (88) je vidět, že ω roste s poklesem redukované hmotnosti μ a s růstem konstant D, α . Tak např. pro molekuly H_2 , D_2 jsou frekvence

$$\nu_{\text{H}_2} = 4401 \text{ cm}^{-1}, \quad \nu_{\text{D}_2} = 3112 \text{ cm}^{-1}$$

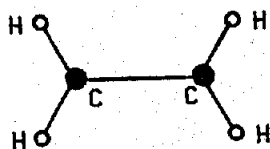
Chemická vazba mezi jádry je určována elektronovým obalem, který by měl být u obou molekul stejný, takže by měla být stejná i funkce $V(R)$ (tzn. konstanty D, α). Protože však $\mu_{\text{H}_2} = \mu_{\text{D}_2} / 2$, mělo by platit

$\nu_{\text{H}_2} = \sqrt{2} \nu_{\text{D}_2}$, což skutečně souhlasí s uvedenými experimentálními hodnotami. Naproti tomu u molekul s blízkými redukovanými hmotnostmi, ale různou stabilitou (různými D, α), bude frekvence vyšší pro stabilnější molekulu (je větší D a α); příkladem mohou být $^{85}\text{Rb}^{79}\text{Br}$ s $\nu = 181 \text{ cm}^{-1}$ a $^{85}\text{Rb}^{84}\text{Kr}$ s $\nu \approx 13 \text{ cm}^{-1}$.

Experimentálně se molekulární vibrace projevují především v infračervených absorpčních spektrech a při Ramanově rozptylu. Aby k takovému procesu došlo, je nutná interakce soustavy (molekuly) s nějakým vnějším polem. Dokonale izolovaná soustava by totiž měla setrvávat ve stacionárním stavu libovolně dlouho. Prakticky ovšem, každý kvantověmechanický systém je v interakci s nějakým (třeba i velmi slabým) vnějším polem, které nebylo započteno při hledání stacionárních stavů soustavy; zpravidla to bude vnější elektromagnetické pole, případně i vnitřní elektromagnetické pole produkované pohybem nábojů v soustavě. Má-li soustava diskretní soubor stavů (např. jako oscilátor), potom vlivem takového pole může dojít k přechodu z jednoho stacionárního stavu do druhého. Základní formule, udávající pravděpodobnost, že k takovému přechodu dojde, odvodíme v kap. XI, XII.

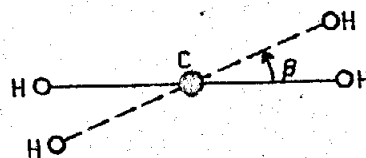
5.2) Torzní kmity

V molekule ethyleny leží všech šest atomů v rovnovážném stavu v rovině (obr.11). Představme si nyní, že bez změny polohy C=C vazby pootočíme jednu z CH₂ skupin kolem osy vytyčené C=C vazbou o úhel β vzhledem k druhé CH₂ skupině (obr.12). Protože stabilní konfigurace je



Obr.11

Rovinná struktura molekuly ethyleny. Úhly mezi C-H a C=C vazbou jsou blízké 120°

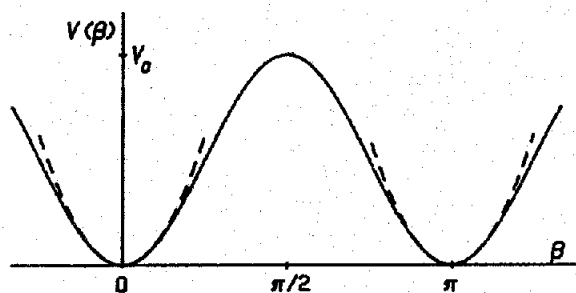


Obr.12

Torze molekuly ethyleny (v pohledu ve směru C=C vazby). Jedna z CH₂ skupin je pootočena o úhel β vzhledem ke druhé.

rovinná, musí $\beta = 0$ odpovídat minimu potenciální energie $V(\beta)$; je zřejmé, že $\beta = \pi$ odpovídá ekvivalentnímu minimu, neboť struktury s $\beta = 0$ a $\beta = \pi$ jsou nerozlišitelné. Potenciální energie $V(\beta)$ musí mít proto průběh schematicky naznačený na obr.13. Dva stabilní stavy $\beta = 0$ a $\beta = \pi$ jsou odděleny potenciálovou bariérou výšky V_0 . Potenciál $V(\beta)$ se často aproximuje jednoduchou formulí

$$V(\beta) = \frac{V_0}{2} (1 - \cos 2\beta) \quad (90)$$



Obr.13

Potenciální energie $V(\beta)$ molekuly ethyleny v závislosti na torzním úhlu β (v obrázku je vynesena funkce (90)). Čárkovaně je vyznačena aproximace (91) v okolí rovnovážných poloh.

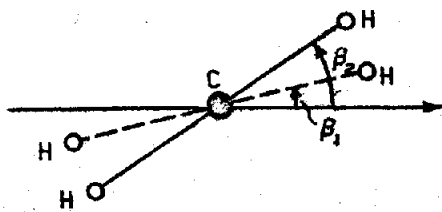
V okolí minim je možné $V(\beta)$ opět aproximovat parabolou, tzn. omezit se na harmonickou aproximaci; pro $\beta = 0$ je to

$$V(\beta) \approx V_0 \beta^2 \quad (91)$$

Molekula potom koná malé torzní kmity kolem rovnovážných poloh.

Klasické řešení

Označme β_1, β_2 úhly, které svírají CH₂ skupiny s pevně danou rovinou, která obsahuje C=C osu (obr.14). Úhel $\beta = \beta_2 - \beta_1$. Nechť I je moment setrvačnosti jedné CH₂ skupiny vzhledem k ose C=C.



Obr.14

Ke klasickému řešení: úhly β_1, β_2 které svírají CH_2 skupiny s pevně danou rovinou obsahující osu $\text{C}=\text{C}$.

Protože potenciální energie $V(\beta)$ závisí jen na rozdílu $\beta_2 - \beta_1$, jsou klasické pohybové rovnice [20]

$$I \frac{d^2 \beta_1(t)}{dt^2} = - \frac{\partial}{\partial \beta_1} V(\beta_2 - \beta_1) = \frac{d}{d\beta} V(\beta) \quad (92)$$

$$I \frac{d^2 \beta_2(t)}{dt^2} = - \frac{\partial}{\partial \beta_2} V(\beta_2 - \beta_1) = - \frac{d}{d\beta} V(\beta)$$

Sečtením a odečtením těchto rovnic získáme dvě nové rovnice

$$\frac{d^2}{dt^2} (\beta_1 + \beta_2) = 0 \quad (93a)$$

$$I \frac{d^2 \beta}{dt^2} = - 2 \frac{d}{d\beta} V(\beta) \quad (93b)$$

První z nich, (93a), má řešení odpovídající volné rotaci molekuly kolem osy $\text{C}=\text{C}$: úhel $(\beta_1 + \beta_2)/2$ je lineární funkcí času. Jde o situaci analogickou pohybu těžiště v odstavci 5.1.2.

Druhá rovnice, (93b), popisuje vlastní torzní pohyb (pohyb jedné CH_2 skupiny vzhledem ke druhé; srov. analogickou situaci s relativním pohybem v 5.1.2). Pro okolí $\beta = 0$ můžeme dosadit $V(\beta)$ z (91) a obdržíme

$$\frac{d^2 \beta}{dt^2} + \frac{4V_0}{I} \beta = 0 \quad (94)$$

To je však opět již známá rovnice pro harmonický oscilátor s frekvencí

$$\omega_t = 2 \sqrt{\frac{V_0}{I}} \quad (95)$$

Pro molekulu ethyleny je $\omega_t \approx 825 \text{ cm}^{-1}$.

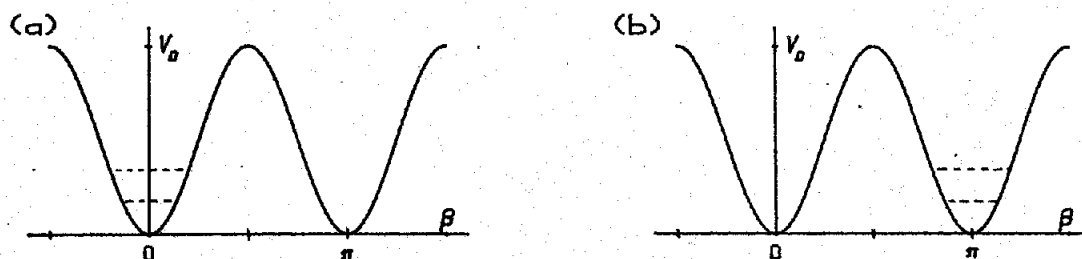
Kvantověmechanický přístup

V okolí rovnovážných poloh $\beta = 0, \beta = \pi$ se může molekula nacházet v kvantových stavech s energií

$$E_n = \hbar \omega_t \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n=0,1,2,\dots \quad (96)$$

V prvním přiblížení je každá z těchto hladin dvojnásobně degenerovaná, protože jí odpovídají dvě různé, lineárně nezávislé vlnové funkce

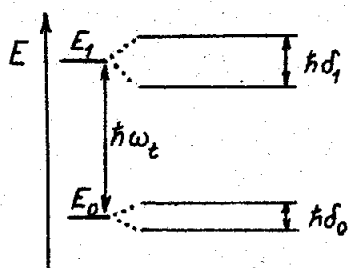
$\varphi_n^{(0)}(\beta)$, $\varphi_n^{(\pi)}(\beta)$, lokalizované v okolí $\beta = 0$, resp. $\beta = \pi$.



Obr.15

Zanedbáme-li tunelový jev přes potenciálovou bariéru s maximem V_0 pro $\beta = \pi/2$, dostaneme stejné torzní stavy lokalizované v okolí $\beta = 0$ (a), $\beta = \pi$ (b).

Uvážíme-li možnost tunelování přes bariéru oddělující obě minima, dojdeme k situaci, kterou jsme již poznali při studiu inverze molekuly NH_3 v odst. V.2.4.1. Výpočty, obdobné těm které jsme prováděli u NH_3 , ukáží opět, že degenerace se vlivem tunelování sejme (existence tunelového jevu znamená interakci mezi oběma stavy). Pro každou vlastní hodnotu E_n (96) tak dostaneme dva stavy $\varphi_n^{(+)}$, $\varphi_n^{(-)}$ (v 1. aproximaci je to opět symetrická a antisymetrická lineární kombinace $\varphi_n^{(0)}$, $\varphi_n^{(\pi)}$). Čím větší bude n , tím více se uplatní tunelový jev (bariéra je užší) a tím větší bude rozštěpení hladin $\hbar \delta_n$ (obr.16).



Obr.16

Tunelováním se sejme degenerace hladin z obr.15. Rozštěpení hladin se zvětšuje když se E_n blíží V_0 . Měřítko obrázku neodpovídá skutečnosti; $\hbar \delta_n$ je vždy mnohem menší než $E_{n+1} - E_n$.

Závěr plynoucí z kvantověmechanického řešení tedy je: existují rychlé oscilace s frekvencí ω_t kolem jedné z rovnovážných poloh $\beta = 0$, $\beta = \pi$ a přes ně se překládají mnohem pomalejší oscilace mezi stavy $\beta = 0$, $\beta = \pi$ s frekvencemi $\delta_0/2\pi$, $\delta_1/2\pi$, ...

5.3) Poznámka o kmitech víceatomových molekul

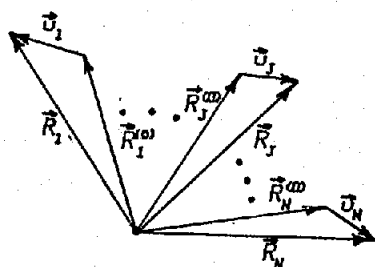
Kmity dvouatomové molekuly znamenaly pouhé zvětšování nebo zmenšování vzdálenosti jader ve směru jejich spojnice. Ve víceatomových molekulách je situace mnohem složitější, neboť vedle pouhé změny vzdálenosti dvojice jader se mění i úhly vazeb, může docházet k pootočení molekuly kolem některých vazeb apod.; výsledkem jsou zcela nové typy (mody)

kmitavého pohybu jader. V tomto odstavci uvedeme pouze formulaci problému a jeho redukci na problém nezávislých harmonických oscilátorů. Při vlastním řešení hraje fundamentální roli využití symetrie molekuly; úvodní informaci v tomto směru poskytne např. [9,10,21].

Uvažujme o molekule tvořené N atomy s polohovými vektory $\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N$. Tyto vektory závisí samozřejmě na čase (jádra se pohybují). Protože nám jde nyní o takový pohyb, kdy jádra kmitají kolem rovnovážných poloh $\vec{R}_1^{(0)}, \dots, \vec{R}_N^{(0)}$, budeme psát

$$\vec{R}_J(t) = \vec{R}_J^{(0)} + \vec{u}_J(t) \quad (J=1,2,\dots,N) \quad (97)$$

kde $\vec{u}_J(t)$ je vektor výchylky J -tého jádra z rovnovážné polohy $\vec{R}_J^{(0)}$ (obr.17).



Obr.17

Vektory určující rovnovážné ($\vec{R}_J^{(0)}$) a okamžité (\vec{R}_J) polohy jader v N -atomové molekule.

V kartézských souřadnicích:

$$\vec{R}_J^{(0)} = (X_J^{(0)}, Y_J^{(0)}, Z_J^{(0)}),$$

$$\vec{u}_J = (u_{Jx}, u_{Jy}, u_{Jz}).$$

Potenciální energie soustavy jader je funkcí $\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N$, tj. $V = V(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N)$, a tedy vlastně funkcí výchylek $\vec{u}_1, \dots, \vec{u}_N$ (V je opět určována elektronovými stavy; o tuto část úlohy se však nyní nezajímáme). Jsou-li výchylky malé ve srovnání s mezijadernými vzdálenostmi, můžeme $V(\vec{u}_1, \dots, \vec{u}_N)$ rozvést v Taylorovu řadu:

$$\begin{aligned} V(\vec{u}_1, \dots, \vec{u}_N) = & V(0, \dots, 0) + \sum_{J=1}^N \sum_{\alpha=x}^z \left(\frac{\partial V}{\partial u_{J\alpha}} \right)_0 \cdot u_{J\alpha} + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{J=1}^N \sum_{K=1}^N \sum_{\alpha=x}^z \sum_{\beta=x}^z \left(\frac{\partial^2 V}{\partial u_{J\alpha} \partial u_{K\beta}} \right)_0 u_{J\alpha} u_{K\beta} + \dots \end{aligned} \quad (98)$$

Člen $V(0, \dots, 0)$ je potenciální energie soustavy jader v rovnovážných polohách; můžeme vždy zvolit $V(0, \dots, 0) = 0$, tzn. odečítat energii od této hladiny. Druhý člen na pravé straně (98) je vždy roven nule, neboť všechny derivace $(\partial V / \partial u_{J\alpha})_0$ jsou v minimu (tj. pro $\vec{u}_1 = \dots = \vec{u}_N = 0$) rovny nule.

Ukončíme-li rozvoj (98) členy kvadratickými, půjde opět o harmonickou aproximaci a potenciální energie bude

$$V(\vec{u}_1, \dots, \vec{u}_N) = \frac{1}{2} \sum_{J,K=1}^N \sum_{\alpha,\beta=x}^z A_{\alpha\beta}(J,K) u_{J\alpha} u_{K\beta} \quad (99)$$

V potenciální energii (99) jsme označili $A_{\alpha\beta}(J,K) = (\partial^2 V / \partial u_{J\alpha} \partial u_{K\beta})_0$. Veličiny $A_{\alpha\beta}(J,K)$ se nazývají silové konstanty.

Kinetická energie soustavy jader má standardní tvar

$$T = \sum_{J=1}^N \sum_{\alpha=x}^3 \frac{p_{J\alpha}^2}{2M_J} \quad (100)$$

kde

$$p_{J\alpha} = M_J \frac{du_{J\alpha}}{dt} \text{ je impuls sdružený s } u_{J\alpha} \text{ a}$$

M_J je hmotnost J -tého jádra.

Klasický hamiltonián $H = T + V$.

Další krok řešení spočívá v přechodu k tzv. normálním souřadnicím, v nichž jsou obě kvadratické formy (99), (100) vyjádřeny jako součet čtverců. V algebře se dokazuje, že pro takovou dvojici kvadratických forem (jsou pozitivně definitní) lze vždy nalézt nové proměnné Q_1, Q_2, \dots, Q_{3N} , tj. realizovat transformaci

$$\begin{aligned} Q_1 &= Q_1(u_{1x}, u_{1y}, u_{1z}, u_{2x}, \dots, u_{Nz}) \\ Q_2 &= Q_2(u_{1x}, u_{1y}, u_{1z}, u_{2x}, \dots, u_{Nz}) \\ &\vdots \\ Q_{3N} &= Q_{3N}(u_{1x}, u_{1y}, u_{1z}, u_{2x}, \dots, u_{Nz}), \end{aligned} \quad (101)$$

takové, že v nich bude mít hamiltonián tvar

$$H = \sum_{j=1}^{3N} \left(\frac{1}{2} P_j^2 + \frac{1}{2} \omega_j^2 Q_j^2 \right) \quad (102)$$

kde $P_j = \frac{dQ_j}{dt}$ je impuls sdružený s Q_j .

Porovnáme-li (102) s (52) vidíme, že v normálních souřadnicích Q_1, \dots, Q_{3N} jsme opět dostali hamiltonián souboru $3N$ nezávislých harmonických oscilátorů s frekvencemi $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_{3N}$. Tyto oscilátory ovšem zase nelze ztotožňovat s jednotlivými jádry (ostatně těch je pouze N); změna kmitavého stavu j -tého oscilátoru znamená změnu Q_j a to podle (101) znamená obecně změnu výchylek všech jader, tj. změnu u_{1x}, \dots, u_{Nz} . Kmitavý pohyb molekuly může být (v proměnných u_{1x}, \dots, u_{Nz}) značně složitý, vždy se však dá napsat jako lineární kombinace normálních kmitů Q_1, \dots, Q_{3N} ; transformační rovnice (101) jsou totiž lineární a je možné je obrátit, takže

$$\begin{aligned} u_{1x} &= u_{1x}(Q_1, \dots, Q_{3N}) \\ &\vdots \\ u_{Nz} &= u_{Nz}(Q_1, \dots, Q_{3N}) \end{aligned} \quad (103)$$

Frekvence $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_{3N}$ těchto $3N$ normálních kmitů (modů) jsou určovány silovými konstantami $A_{\alpha\beta}(J,K)$.

Přesně vzato, čistých kmitových stavů je $3N-6$; soustava N jader má sice celkem $3N$ stupňů volnosti, protože však mezi jádry existuje vazba, musíme odečítat 3 stupně volnosti na translační pohyb a tři na rotační pohyb molekuly jako celku. Vyjimku tvoří dvouatomová molekula ($N=2$), která má $3N-5$ ($= 3 \cdot 2 - 5 = 1$) čistě vibračních stupňů volnosti; rotaci této molekuly jako celku přísluší totiž jen dva stupně volnosti, neboť rotace kolem spojnice jader o libovolný úhel ponechává molekulu beze změny.

Na závěr ještě poznamenejme, že naprosto stejně se formuluje úloha o kmitech jader tvořících krystalovou mříž. Pro její řešení má však základní význam existence translační symetrie krystalové mříže [15].