Oddělení pohybu elektronů a jader

- Adiabatická aproximace
- Born-Oppenheimerova aproximace

  Důležité vztahy jsou (4, 5, 7, 10, 11, 12), udělal jsem to zbytečně podrobně, je to samostatný okruh
- Separace translačního pohybu: těžišťová ss
- Separace rotačního pohybu: rotující těžišťová ss
- Separace vibračního pohybu: valenčně-silové souřadnice

Born-Oppenheimerova a adiabatická aproximace jsou relevantní pro systémy částic, které mají dostatečně vzdálené energetické hladiny tak, aby se nemíchaly. Jinak jsou to velmi dobré aproximace.

1 Celkový Hamiltonián

Před aproximacemi je celkový Hamiltonián roven součtu třech dílčích Hamiltoniánů

$$H = H_{\mathrm{en}} + H_{\mathrm{int}} + H_{\mathrm{ext}}, \tag{1}$$

kde

- H_{en} je elektrostatický Hamiltonián zahrnující interakce jader a elektronů a kinetické členy

$$H_{\mathrm{en}} = T_{\mathrm{e}} + T_{\mathrm{n}} + V_{\mathrm{ee}} + V_{\mathrm{en}} + V_{\mathrm{nn}} \quad \text{, kde} \tag{2}$$

$$\begin{aligned}
T_{\mathrm{e}} &= -\frac{\hbar^2}{2m_{\mathrm{e}}} \sum_{i}^{n} \Delta_i \\
T_{\mathrm{n}} &= -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{j}^{N} \frac{1}{M_j} \Delta_j \\
V_{\mathrm{ee}} &= \sum_{i<j}^{n} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \\
V_{\mathrm{en}} &= \sum_{i}^{n} \sum_{j}^{N} \frac{Z_j e^2}{4\pi\varepsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \\
V_{\mathrm{nn}} &= \sum_{i,j}^{N} \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\varepsilon_0 |\vec{R}_i - \vec{R}_j|}
\end{aligned} \tag{3}$$

- H_{int} zahrnuje interakce spinů jader a elektronů mezi sebou, orbitálních momentů, spinů s mag. orb. momenty

- H_{ext} představuje interakce s vnějšími poli (NMR, EPR, ...)

1. aproximace zanedbání neelektrostatických interakcí: H_{int} a H_{ext}

2. adiabatická aproximace Poměr rychlostí jader a elektronů je asi 10^{-3} (pomalá těžká jádra, rychlé lehké elektrony), proto lze předpokládat, že elektrony se pohybují v poli pevných jader. Opačně pohyb elektronů je tak rychlý, že jádra vnímají e^- jen jako střední hodnotu (nábojový oblak) a reagují pomalu na její změnu. Za důkaz lze považovat např. neutronový rozptylový obraz na molekule . Neutrony nereagují elektricky, ale silnou interakcí se rozptylují na relativně pevných jádrech. Pozice elektronů v obraze nebudou vidět protože nejsou pevné, rozmažou se.

3. Born-Oppenheimerova aproximace Předpoklad, že elektronová vlnová funkce se mění jen málo se změnou polohy jader (na které závisí parametricky) vede na zanedbání některých členů a zjednodušení rovnic.

2 Adiabatická aproximace

Předpokládáme, že řešíme dvě Schrödingerovy rovnice, jednu pro pohyb elektronů v poli pevných jader a druhou pro pohyb jader v efektivním poli tvořeném rychlými elektrony. Adiabatická aproximace tedy odpovídá separaci proměnných

$$\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_j) = u_{\vec{R}_j}(\vec{r}_i)\, v(\vec{R}_j), \tag{4}$$

kde r_i jsou proměnné elektronů a R_j proměnné jader, u a v jsou vlnové funkce elektronů a jader(u závisí na poloze jader parametricky). Hamiltonián (2) si přepíšeme jako

$$\begin{aligned} H_{\text{en}} &= T_{\text{n}} + H_{\text{e}} \quad \text{, kde} \\ H_{\text{e}} &= T_{\text{e}} + V_{\text{ee}} + V_{\text{en}} + V_{\text{nn}} = T_{\text{e}} + V. \end{aligned} \tag{5}$$

Potenciály jsme pro přehlednost označili V. Dostaneme Schrödingerovu rovnici pro elektronovou část vlnové funkce

$$\begin{aligned} H_{\text{e}}\, u_{\vec{R}_j} &= U(\vec{R}_j)\, u_{\vec{R}_j} \quad \text{, tedy} \\ \left(-\frac{\hbar^2}{2m_{\text{e}}} \sum_i^n \Delta_i + V \right) u_{\vec{R}_j} &= U(\vec{R}_j)\, u_{\vec{R}_j}, \end{aligned} \tag{6}$$

kde vlastní energie U závisí parametricky na polohách jader $\vec{R}_j$, stejně jako u. Abychom získali rovnici pro jadernou část, dosadíme separační předpoklad (4) do Schrödingerovy rovnice s Hamiltoniánem (5)

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \Delta_i - \sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_{\text{j}}} \Delta_j + V \right) \psi = E\psi, \tag{7}$$

takže

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2} \sum_j^N \frac{1}{M_j} \Delta_j + H_{\text{e}} \right) u_{\vec{R}_j}(\vec{r}_i)\, v(\vec{R}_j) = E\, u_{\vec{R}_j}(\vec{r}_i)\, v(\vec{R}_j), \tag{8}$$

Laplace působí jako dvojitá derivace a tak

$$-\frac{\hbar^2}{2}\sum_j^N \frac{1}{M_j}\left[\left(\Delta_j\, u_{\vec{R}_j}(\vec{r}_i)\right)\, v(\vec{R}_j) + \left(\Delta_j\, v(\vec{R}_j)\right)\, u_{\vec{R}_j}(\vec{r}_i) + \right.$$
$$\left. + 2\,\left(\Delta_j\, u_{\vec{R}_j}(\vec{r}_i)\right)\,\left(\Delta_j v(\vec{R}_j)\right)\right] + H_{\mathrm{e}}\, u_{\vec{R}_j}(\vec{r}_i)\, v(\vec{R}_j) = E\, u_{\vec{R}_j}(\vec{r}_i)\, v(\vec{R}_j). \tag{9}$$

Člen $H_{\mathrm{e}}\, u_{\vec{R}_j}$ známe z rovnice (6) a tak dostáváme rovnici představující adiabatickou aproximaci

$$U(\vec{R}_j)\, u_{\vec{R}_j}(\vec{r}_i)\, v(\vec{R}_j) - \frac{\hbar^2}{2}\sum_j^N \frac{1}{M_j}\left[\left(\Delta_j\, u_{\vec{R}_j}(\vec{r}_i)\right)\, v(\vec{R}_j) + \left(\Delta_j\, v(\vec{R}_j)\right)\, u_{\vec{R}_j}(\vec{r}_i) + \right.$$
$$\left. + 2\,\left(\Delta_j\, u_{\vec{R}_j}(\vec{r}_i)\right)\,\left(\Delta_j v(\vec{R}_j)\right)\right] = E\, u_{\vec{R}_j}(\vec{r}_i)\, v(\vec{R}_j). \tag{10}$$

3 Born-Oppenheimerova aproximace

Nyní předpokládejme, že elektronová vlnová funkce $u_{\vec{R}_j}(\vec{r}_i)$ se mění jen málo se změnou polohy jader, neboli platí

$$\Delta_j\, u_{\vec{R}_j} = 0, \quad \nabla_j\, u_{\vec{R}_j} = 0, \tag{11}$$

vyruší se nám členy obsahující tyto části a vykrátíme-li rovnici členem u (protože to už jde), dostáváme rovnici, v níž vystupuje jen vlnová funkce jader v

$$-\frac{\hbar^2}{2}\sum_j^N \frac{1}{M_j}\Delta_j\, v(\vec{R}_j) + U(\vec{R}_j)\, v(\vec{R}_j) = E\, v(\vec{R}_j). \tag{12}$$

Tím jsme dospěli až k Born-Oppenheimerově aproximaci.

4 Separace translačního pohybu

Přechodem do těžišťové souřadné soustavy (inerciální) lze exaktně separovat translační pohyb

$$\vec{R}_j = \vec{R}_j^{\mathrm{těž}} + \vec{R}_{\mathrm{těžiště}} \tag{13}$$

potom

$$U(\vec{R}_j) = U(R_j^{\mathrm{těž}}) \tag{14}$$
$$T_n = T_n^{\mathrm{těž}} + T_{\mathrm{těžiště}} \tag{15}$$

a tudíž lze separovat rovnici (12) na rovnici pro souřadnice těžiště a rovnici pohybu jader v těžišťové soustavě. Vlnová funkce a stacionární energie budou

$$v(\vec{R}_j) = v^{\mathrm{těž}}(R_j^{\mathrm{těž}})\,\tau(\vec{R}_{\mathrm{těžiště}}), \quad E = E^{\mathrm{těž}} + E_{\mathrm{těžiště}}. \tag{16}$$

Ovšem $\tau(\vec{R}_{\mathrm{těžiště}})$ nezávisí na $R_j^{\mathrm{těž}}$ a tudíž dostaneme vlastní problém

$$\left(T_n^{\mathrm{těž}} + T_{\mathrm{těžiště}} + U(\vec{R}_j^{\mathrm{těž}})\right) v^{\mathrm{těž}}(R_j^{\mathrm{těž}})\,\tau(\vec{R}_{\mathrm{těžiště}}) = \left(E^{\mathrm{těž}} + E_{\mathrm{těžiště}}\right) v^{\mathrm{těž}}(R_j^{\mathrm{těž}})\,\tau(\vec{R}_{\mathrm{těžiště}}), \tag{17}$$

jehož řešením je vlnová funkce „volné částice“

$$\tau(\vec{R}_{\text{těžiště}}) = \text{konst.}\, \mathrm{e}^{-\mathrm{q}\cdot\tilde{\mathrm{R}}_{\text{těžiště}}} \quad , \text{ přičemž} \tag{18}$$

$$\vec{p}_{\text{těžiště}} = \hbar\vec{q}, \quad E_{\text{těžiště}} = \frac{\hbar^2\, q^2}{2M} = \frac{1}{2}Mv^2, \tag{19}$$

kde p a $E_{\text{těžiště}}$ je příslušná hybnost a energie. Energie volné translace není kvantována a mění se spojitě, v plynech v rovnovážném stavu se řídí statistickým rozdělením.

5 Separace rotačního pohybu

Vnější rotaci molekuly eliminujeme přechodem do rotující těžišťové soustavy, která sleduje pohyb hlavních os tenzoru momentu setrvačnosti. Polohové souřadnice $R_j^{\text{těž}}$ se transformují na 3 Eulerovy úhly ε_i a $3N-6$ (nebo $3N-5$ pro lineární molekuly) vnitřních souřadnic ζ_j, které už nemají charakter polohových vektorů. Stále platí

$$U(\vec{R}_j) = U(R_j^{\text{těž}}) = U(\zeta_j). \tag{20}$$

Není bohužel možné exaktně separovat operátor kinetické energie ve smyslu

$$T_n = T^{\text{těžiště}} + T^{\text{rotace}} + T^{\text{vnitřní}}, \tag{21}$$

protože v neinerciální soustavě dostaneme členy odpovídající zdánlivým silám (odstředivá, Coriolisova), kde se míchají vnitřní souřadnice a Eulerovy úhly. Řešení nabízí aproximace fixní vzájemné polohy jader, kdy zanedbáme vliv vnitřních pohybů na rotaci. Takže potom bude tento operátor ve tvaru

$$T^{\text{rot}} = \frac{L^2}{2J_a} + \left(\frac{1}{2J_b} - \frac{1}{2J_a}\right) L_b^2 + \left(\frac{1}{2J_c} - \frac{1}{2J_a}\right) L_a^2, \tag{22}$$

kde L je operátor momentu hybnosti (popř. ve směru hlavních os momentu setrvačnosti s indexy a a b). Pro dvouatomovou molekulu se zjednoduší na

$$T^{\text{rot}} = \frac{L^2}{2J}. \tag{23}$$

No a řešením Schrödingerovy rovnice je tentokrát (porovnej s (19))

$$E_l^{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2J}\, l(l+1), \qquad l = 0, 1, \ldots (n-1). \tag{24}$$

Teď už je pro každou hodnotu rotačního čísla l je energetická hladina $(2l+1)$ krát degenerovaná.

6 Separace vibračního pohybu

Nyní už je vnější pohyb odseparován a zbývá $3N-6$ ($3N-5$) stupňů volnosti pro vzájemný pohyb jader vůči sobě navzájem. Schrödingerova rovnice má tvar

$$\left(T_n^{\text{vnitřní}} + U(\zeta_j)\right)\, v(\zeta_j) = E^{\text{vnitřní}}\, v(\zeta_j). \tag{25}$$

Vnitřní souřadnice nemají charakter kartézských souřadnic a lze je zavádět různým způsobem. Nejčastěji jsou to valenčně-silové souřadnice, vystihující geometrické uspořádání skupin atomů spojených chem. vazbami. Ovšem operátor $T_n^{\text{vnitřní}}$ je ve vnitřních souřadnicích velesložitý, a přicházejí ke slovu další aproximace. Prozradíme si, že to jsou

aproximace malých výchylek: stabilní molekuly mají jádra v polohách blízko minimu energie, okamžitá hodnota vnitřní souřadnice jako odchylka od rovnovážné polohy

harmonická aproximace: taylorův rozvoj potenciálu v minimu energie a zanedbání členů vyšších než 2. řádu (člen 1. řádu je nulový automaticky), tj. zbyde nultý a druhý člen

transformace do normálních souřadnic: redukce Hamiltoniánu harmonické aproximace do diagonální formy, dostaneme Ham. ve tvaru součtu $3N-6(5)$ Hamiltoniánů lineárních harmonických oscilátorů

Aproximace malých výchylek

Odchylka od rovnovážné polohy jest

$$\zeta_j = \zeta_j^0 + \Delta\zeta_j, \qquad j = 1, 2, \ldots 3N - 6(5), \tag{26}$$

kdež aproximace malých výchylek předpokládá $\Delta\zeta_j^0 \ll \zeta_j^0$ a zjednodušení operátoru kinetické energie bude tvaru

$$T_n^{\text{vnitřní}} = -\sum_{j,k=1}^{3N-6(5)} (T)_{jk} \frac{\partial^2}{\partial\Delta\zeta_j\,\partial\Delta\zeta_k}. \tag{27}$$

Harmonická aproximace

Závislost členu, který vyjadřuje potenciální energii v rovnici (25), na výchylkách z rovnovážné polohy rozvedeme Taylorovým rozvojem a zanedbáme všechny členy kromě nultého a druhého, tedy

$$U(\zeta_j) = U\left(\zeta_j^0\right) + \sum_{j,k=1}^{3N-6(5)} (F)_{jk}\,\Delta\zeta_j\Delta\zeta_k. \tag{28}$$

Schrödingerova rovnice tedy vznikne za pomoci vztahů (27 a 28), napíšem si ji abychom viděli, že má vskutku tvar matice

$$\sum_{j,k=1}^{3N-6(5)} \left[(F)_{jk}\,\Delta\zeta_j\Delta\zeta_k - (T)_{jk}\frac{\partial^2}{\partial\Delta\zeta_j\,\partial\Delta\zeta_k}\right] v(\zeta_j) = \left[E^{\text{vnitřní}} - U\left(\zeta_j^0\right)\right] v(\zeta_j). \tag{29}$$

A tady se dostáváme k tomu, že v případě, kdy $3N - 6(5) = 1$, tedy pro případ jedné vnitřní souřadnice, je rovnice (29) rovnicí lineárního harmonického oscilátoru.

Transformace do normálních souřadnic

Převedením rovnice (29) na diagonální tvar bychom ji tedy uměli vyřešit. A to se nám vskutku podaří, použijeme-li speciální lineární transformaci souřadnic výchylek z rovnovážné polohy $\Delta\zeta_j$ na nové souřadnice ξ_j. Tyto souřadnice se nazývají normální souřadnice a převedou Hamiltonián (29) na součet $3N - 6(5)$ Hamiltoniánů LHO, které odpovídají

nezávislým vibračním pohybům molekuly, ty nazýváme normální vibrační módy. Teď si musíme napsat upravený Hamiltonián pro normální souřadnice

$$\sum_{i=1}^{3N-6(5)} = \left[2\pi^2 f_i^2 \mu_i \xi_i^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu_i}\frac{\partial^2}{\partial \xi_i^2}\right] v(\xi_j) = E^{\text{vibr}}\, v(\xi_j), \tag{30}$$

kde $E^{\text{vibr}} = E^{\text{vnitřní}} - U\left(\zeta_j^0\right)$ (z rovnice (29)), f_i je frekvence a μ_i efektivní hmotnost i-tého normálního módu. Celková energie je součtem energií jednotlivých módů

$$E^{\text{vibr}} = \sum_{i=1}^{3N-6(5)} h f_i \left(n_i + \frac{1}{2}\right). \tag{31}$$

Ještě je třeba zmínit skutečnost, že u symetrických molekul se při transformaci vnitřních souřadnic na normální zavádí souřadnice symetrie, lineární kombinace vnitřních souřadnic. Souvisí to s bodovými grupami a hlavně v souřadnicích symetrie přecházejí matice T a F na blokový tvar.