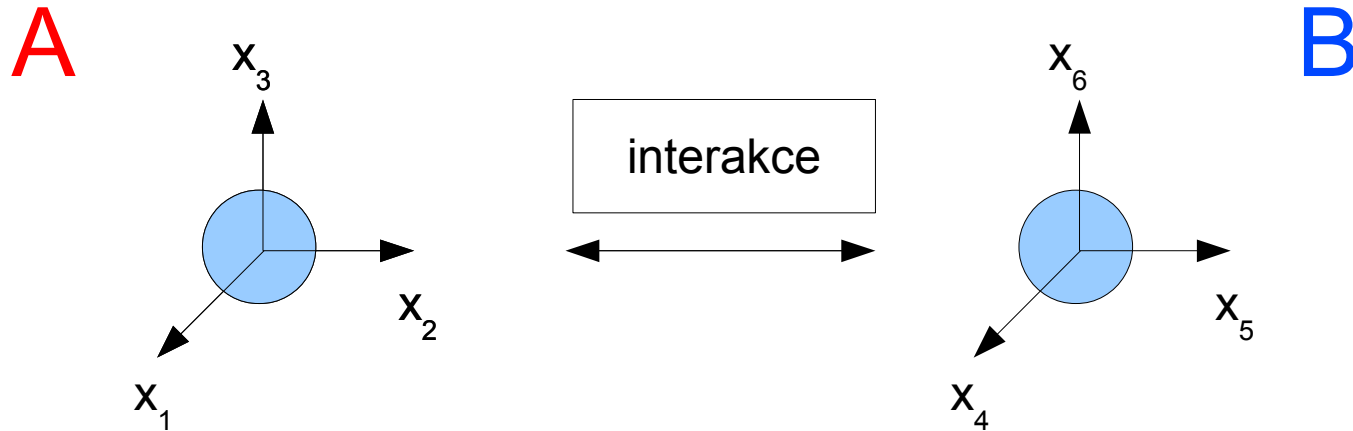


F4110 Kvantová fyzika atomárních soustav

Molekula AB jako problém dvou těles

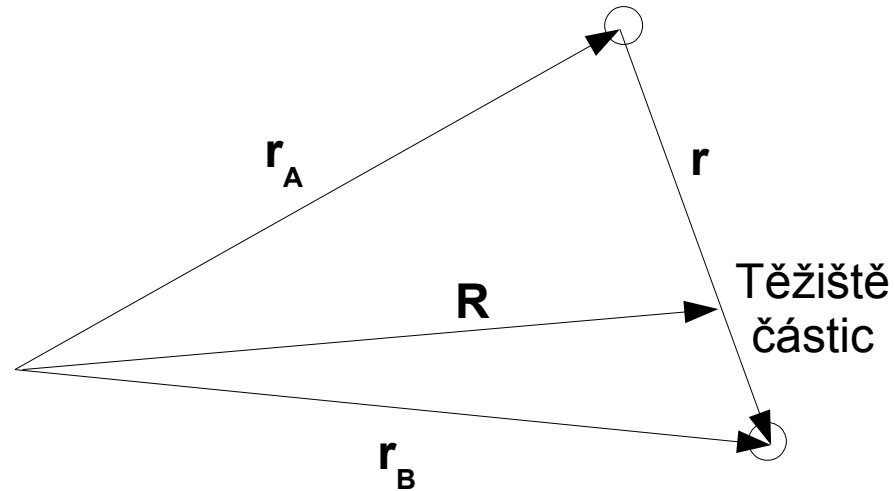
Michal Bednář

Dvě částice AB



- Systém tvořen dvěma rozdílnými částicemi A a B
- Na každou částici připadají 3 stupně volnosti v 3D prostoru
- Systém má celkem 6 stupňů volnosti $\mathbf{x} = (x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6)$
- Obě částice spolu navzájem interagují (závisí na vzdálenosti částic)
- 3 stupně volnosti připadají na translaci a 2 na rotaci celé soustavy
- 1 stupeň zbývá na kmitání částic v ose molekuly

Problém dvou těles



- Problém můžeme řešit s použitím Lagrangeovy funkce
- $$L = \frac{1}{2} m_A \dot{\mathbf{r}}_A^2 + \frac{1}{2} m_B \dot{\mathbf{r}}_B^2 - V(|\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_B|)$$
- Funkci transformujeme do souřadnic polohy těžiště \mathbf{R} a vzájemné polohy \mathbf{r}
- $$L = \frac{1}{2} (m_A + m_B) \dot{\mathbf{R}}^2 + \frac{1}{2} m \dot{\mathbf{r}}^2 - V(r)$$
, kde m je tzv. redukovaná hmotnost
- První člen odpovídá translaci těžiště a z druhého členu vplyne ZZMH a vztah pro kmitání podél osy molekuly (\mathbf{r})

Řešení rovnice pro podélný kmit

- Pro podélný kmit v ose molekuly po řešení E-L rovnice

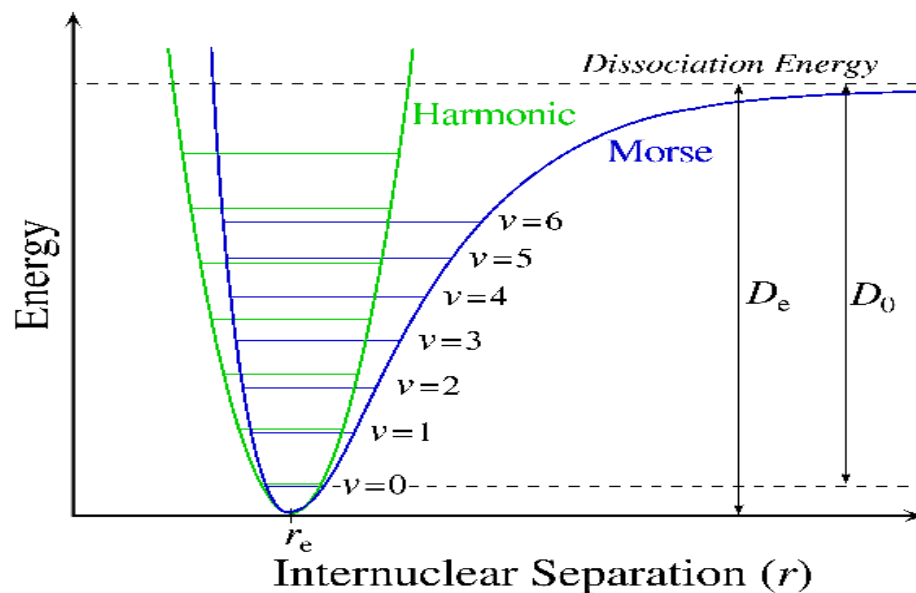
- $$m\ddot{r} = \frac{-\partial V(r)}{\partial r}$$

- Pro potenciál můžeme použít Morseho model

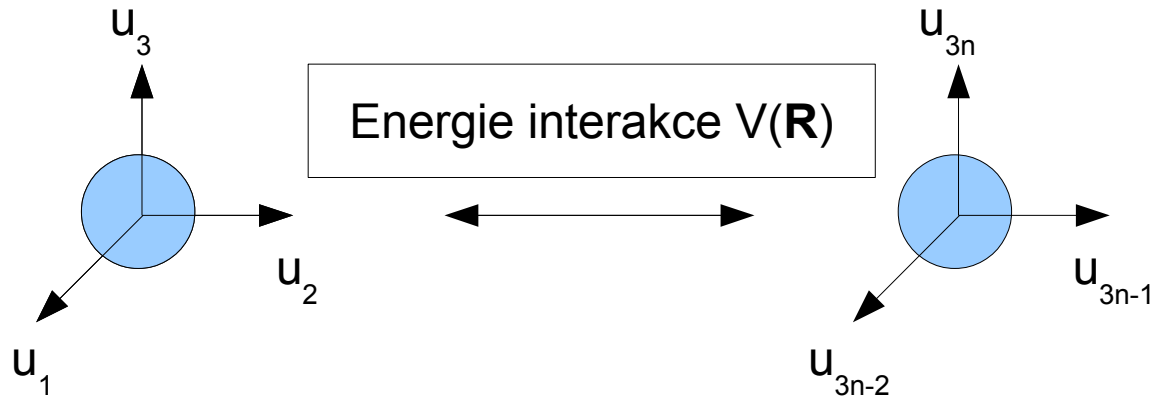
- V okolí minima můžeme funkci aproximovat parabolou

- $$m\ddot{r} = -k(r - r_e)$$

- Z rovnice je patrné, že systém bude kmitat s frekvencí $\omega^2 = k/m$



Harmonická aproximace



- Pro systém s n částicemi se používá tzv. harmonická aproximace
- Energie V se rozvine v blízkosti rovnovážné pozice pomocí TR
- Zavádí se $3n$ vektor, obecně $\mathbf{v} = (v_1, v_2, v_3, \dots, v_{3n-2}, v_{3n-1}, v_{3n})$
- Pak pozice částic v rovnovážné poloze jsou dány vektorem \mathbf{R}_0
- Výchylinky z rovnovážných pozic jsou dány vektorem \mathbf{u}
- $V(\mathbf{R} = \mathbf{R}_0 + \mathbf{u}) = V(\mathbf{R}_0) + \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial U}{\partial u_i} u_i + \frac{1}{2} \sum_i^{3N} \sum_j^{3N} \frac{\partial^2 U}{\partial u_i \partial u_j} u_i u_j + \text{čvř}$
- První a druhý člen jsou nulové a členy vyšších řádů zanedbáme

Soustava pohybových rovnic

- Máme $3N$ pohybových rovnic, kde i -tá rovnice pro i -tou výchylku je

- $$m_i \ddot{u}_i = \frac{-\partial V(\mathbf{R})}{\partial u_i} = - \sum_j^{3N} \frac{\partial U}{\partial u_i \partial u_j} u_j = - \sum_j^{3N} K_{ij} u_j$$

- Rovnice je možné přepsat pomocí maticového formalismu

- $$\hat{M} \ddot{\mathbf{u}} = - \hat{K} \mathbf{u}$$

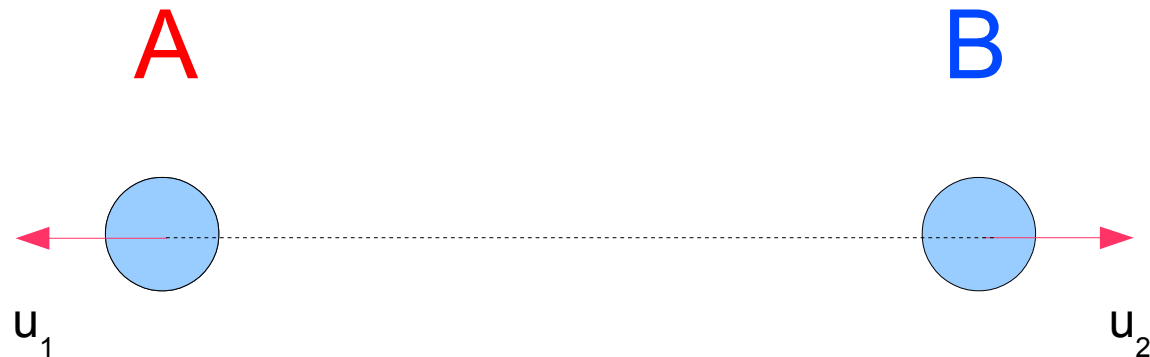
- Předpokládejme, že každá částice kmitá s frekvencí ω

- $$\mathbf{u} = \mathbf{w} e^{i\omega t}$$

- Pak můžeme soustavu pohybových rovnic zapsat

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

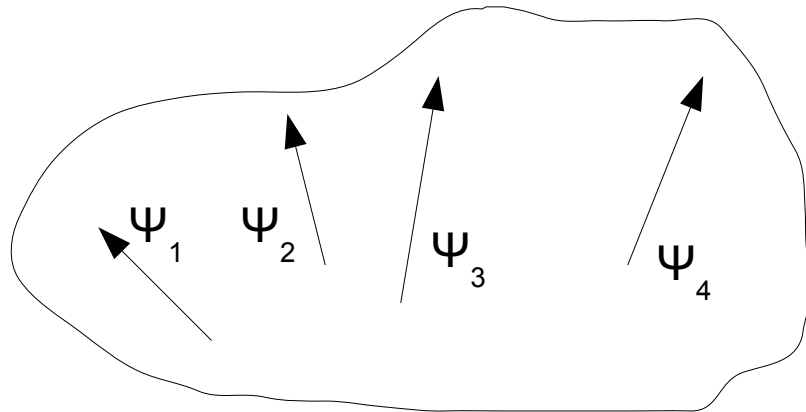
Dvě částice AB



- Zpátky k jednoduchému systému dvou částic
- Jediný stupeň volnosti v ose molekuly redukuje matice na 2x2
- Uvažujme znovu jednoduchý potenciál $V = K(u_1 - u_2)^2/2$

$$\begin{vmatrix} m_A \omega^2 - K & K \\ K & m_B \omega^2 - K \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow \omega^2 = \frac{K}{M}$$

Kvantová mechanika a problém dvou těles



- Popis systému je dán pomocí stavových vektorů v Hilbertově prostoru
- SSR je dána $H\Psi_i = E_i\Psi_i$, kde H je operátor (zobrazení) Hamiltoniánu
- K danému H přísluší vlastní stavy Ψ_i s energií E_i
- Pro systém molekul s elektrony nabývá H tvaru

$$H = \sum_i^{N_{el}} \frac{p_i^2}{2m} + \sum_K^{N_j} \frac{P_K^2}{2M_K} - \sum_{i,K} \frac{Z_K e'^2}{|r_i - R_K|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j} \frac{e'^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{K,L,K \neq L} \frac{Z_K Z_L e'^2}{|R_K - R_L|}$$

Zjednodušení Hamiltoniánu

- S využitím rozdílu ve hmotnostech jader a elektronů je možno zanedbat kinetický člen pro jádra (ztráta kmitů molekuly)
- Můžeme definovat tzv. elektronový Hamiltonián
- $H_e = T_e + V_{e-e} + V_{e-J}\{\mathbf{R}\}$, který je závislý na pevné konfiguraci jader \mathbf{R}
- Můžeme hledat vlastní stavy a hodnoty H_e
- $H_e\{\mathbf{R}\}\Psi_{ei} = E_{ei}\Psi_{ei}$
- Při pevné konfiguraci jsme našli energii systému, avšak musíme započíst i energii od členu, který jsme vynechali $V_{J-J}(\mathbf{R})$
- $E_{tot\ i}(\mathbf{R}) = E_{ei}\{\mathbf{R}\} + V_{J-J}(\mathbf{R})$
- Při neznámé konfiguraci \mathbf{R} musíme nalézt takové \mathbf{R}_0 , že minimalizujeme funkci základního stavu ($i=0$) $E_{tot\ 0}(\mathbf{R})$
- Je zřejmá provázanost mezi konfigurací jader a elektronů

Děkuji za pozornost a přeji hezký zbytek dne