

Vibrace vícečásticových soustav v harmonické aproximaci

Úkol

Pro zadané potenciály nalezněte vibrační frekvence soustavy několika částic diagonalizací Hessianovy matice. Zhodnoťte závislost energie nulových kmitů v harmonické aproximaci na interakčním modelu. Vibrační spektra v harmonické aproximaci srovnajte s experimentem.

Použitý software

Mathematica Calculation Center

Zadané potenciály

1. Lennard-Jonesův potenciál

$$u_2(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (1)$$

který má dvě nastavitelné konstanty – hloubku minima ε a vzdálenost σ^1 , při které je $u(r) = 0$. Potenciál nabývá minima pro $r_{\min} = 2^{1/6} \sigma$ (viz též úloha 2).

2. Morseho potenciál

$$u_2(r) = \varepsilon \left(e^{-\frac{2(r-r_{\min})}{A}} - 2e^{-\frac{r-r_{\min}}{A}} \right), \quad (2)$$

který má tři nastavitelné konstanty – hloubku minima ε , polohu minima r_{\min} a konstantu A , která ovlivňuje tvar potenciálu².

Teorie

Vibrace vícečásticové soustavy se v kvantové mechanice popisují Schrödingerovou rovnicí

$$\left[-\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_i} \Delta_i + V(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N) \right] \psi(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N) = E \psi(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N), \quad (3)$$

kde M_i je hmotnost částic v polohách $\vec{R}_i = (x_i, y_i, z_i)$, N jejich počet, V potenciál interakce částic a E je celková energie soustavy. Pro N atomovou molekulu či klastr se jedná o rovnici pro pohyb jader v Bornově-Oppenheimerově aproximaci, kde V zahrnuje potenciál elektrostatické interakce jader a efektivní potenciál u vytvářený elektrony (vlastní číslo Schrödingerovy rovnice pro elektrony) a je pouze funkcí vzdáleností jader. Rovnici, vzhledem k dosazovaným potenciálům, obvykle není možné řešit analyticky, my se zaměříme na její analytické řešení při dosazení potenciálů v harmonické aproximaci.

Situaci nejdřív stručně popíšeme v jednorozměrném případě částice o hmotnosti m . Interakční potenciál $u(R)$ rozvineme do řady kolem jeho minima v $R = R_0$

$$u(R) = u(R_0) + \frac{1}{2} k (R - R_0)^2 + \dots, \quad (4)$$

¹ Hodnoty pro argon jsou $\varepsilon = 83,265 \text{ cm}^{-1}$, $\sigma = 3,405 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$; $1 \text{ cm}^{-1} = 1,986477611 \cdot 10^{-23} \text{ J}$). Parametry viz BOUBLÍK, T. *Statistická termodynamika*. Praha: Academia, 1996.

² Hodnoty pro argon jsou $\varepsilon = 99,173 \text{ cm}^{-1}$, $r_{\min} = 3,81 \text{ \AA}$, $A = 0,573 \text{ \AA}$.

kde $k = \left. \frac{d^2 u}{dR^2} \right|_{R_0}$ je silová konstanta. Označíme-li $R - R_0 = x$, dostáváme (3) ve tvaru rovnice pro harmonický oscilátor

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \right] \psi(x) = [E - V(R_0)] \psi(x). \quad (5)$$

Řešení rovnice (5) je ve tvaru Hermiteových polynomů a pro vlastní energie platí

$$E_n - V(R_0) = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right), n = 0, 1, 2, \dots \quad (6)$$

$$\omega = \sqrt{k/m} \quad (\text{vibrační frekvence}). \quad (7)$$

Pro soustavu N částic lze analogicky pomocí Taylorova rozvoje 2. řádu interakčního potenciálu $u(\vec{R})$ kolem minima \vec{R}_0 psát rovnici (3) s potenciálem $V(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N)$ pro $3N$ -rozměrný harmonický oscilátor. Pro jeho energie potom platí

$$E_{n_1 n_2 n_3 \dots} - V(\vec{R}_0) = \hbar \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^3 \omega_{ij} \left(n_{ij} + \frac{1}{2} \right), n_{ij} = 0, 1, 2, \dots \quad (8)$$

$$\omega_{ij} = \sqrt{k_{ij}/M_i} \quad (\text{vibrační frekvence}), \quad (9)$$

kde jsme označili vektor proměnných $\vec{R} = (x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N)$ a k_{ij} jsou vlastní čísla **Hessovy matice** řádu $3N$. Hessova matice je matice druhých derivací potenciálu podle proměnných potenciálu vyčíslená v minimu potenciálu. Tedy ve shodě s označením a pořadím složek

vektoru proměnných \vec{R} platí např. pro prvky s jejími nejnižšími indexy $\mathbf{H}_{11} = \left. \frac{\partial^2 u(\vec{R})}{\partial x_1^2} \right|_{\vec{R}_0}$,

$\mathbf{H}_{12} = \left. \frac{\partial^2 u(\vec{R})}{\partial x_1 \partial y_1} \right|_{\vec{R}_0}$, $\mathbf{H}_{13} = \left. \frac{\partial^2 u(\vec{R})}{\partial x_1 \partial z_1} \right|_{\vec{R}_0}$. Z věty o záměnnosti smíšených druhých parciálních

derivací vyplývá, že Hessova matice je symetrická. Energie $E_{n_1 n_2 n_3 \dots}$ v (8) s $n_{ij} = 0$ pro všechna i a j se nazývá **energie základního stavu** a rozdíl

$$E_{\text{ZPE}} = E_{000\dots} - V(\vec{R}_0), \quad (10)$$

se označuje jako **energie nulových kmitů (zero point energy)**.

V naší úloze se omezíme na dimery a budeme tedy pracovat s šesti souřadnicemi. Z těchto šesti tzv. stupňů volnosti připadají tři na translační pohyb dimeru, dva na jeho rotace a poslední na vibraci systému. Hessova matice 6×6 vyčíslená v minimu potenciálu bude potom mít jen jedno nenulové³ (kladné) vlastní číslo. V úloze se zaměříme na dnes již dobře popsany modelový systém – dimer argonu. Experiment ukazuje na energii základního stavu $E_0 = -84,47 \text{ cm}^{-1}$ a rozdíly mezi vibračními energiemi, které shrnuje tabulka.

přechod	energie ⁴ [cm^{-1}]
0→1	25,69 ± 0,01
1→2	20,58 ± 0,02
2→3	15,58 ± 0,02
3→4	10,91 ± 0,03
4→5	6,84 ± 0,07

³ Protože na scénu nastupuje numerická matematika, a tedy zaokrouhlovací chyby atd., měli bychom spíše říci, že jedno (kladné) vlastní číslo bude mnohonásobně větší než ostatní.

⁴ Herman, P. R., LaRocque, P. E., Stoiceff, B. P. *J. Chem. Phys.* 89 (4535) 1988

Výpočty vibrací dimerů budete provádět v matematickém software Mathematica CalcCenter, při jeho použití podle postupu práce se seznámíte se syntaxem jeho vestavěného jazyka a uvidíte v něm prováděné symbolické a numerické výpočty.

Postup práce

I. Lennard-Jonesův potenciál

1. Spusťte program Mathematica Calculation Center.
2. Pro později používané konstanty a proměnné nejdříve „vyčistěte“ místo v paměti počítače

```
Clear[Mass, Planckr, CmNaJ, r, x1, y1, z1, x2, y2, z2, ε, σ, u, rmin, h, i, j, hess, k, ω, DE, Energy, EZPE]
```

3. Definujte všechny používané konstanty a převodní faktory⁵ – hmotnost jádra atomu argonu, redukovanou Planckovu konstantu a převodní faktor mezi energetickými jednotkami joule a cm⁻¹. Na nový řádek přejdete vždy klávesou Enter.

```
Mass:=39.948*1.6605655*10-27
```

```
Planckr:=1.0545887*10-34
```

```
CmNaJ:=1.986477611*10-23
```

4. Zapište definici Lennard-Jonesova potenciálu (1) pro dvě částice o souřadnicích

$\vec{r}_1 = (x_1, y_1, z_1)$ a $\vec{r}_2 = (x_2, y_2, z_2)$ a vzdálenosti $r = \sqrt{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2}$.

Nejdříve tedy definujte vzdálenost

```
r[x1_, y1_, z1_, x2_, y2_, z2_] := Sqrt[(x1-x2)^2 + (y1-y2)^2 + (z1-z2)^2]
```

poté konstanty vyskytující se v potenciálu

```
ε:=83.265*CmNaJ
```

```
σ:=3.405*10-10
```

a nakonec samotný potenciál

```
u[x1_, y1_, z1_, x2_, y2_, z2_] := 4*ε*((σ/r[x1, y1, z1, x2, y2, z2])^12 - (σ/r[x1, y1, z1, x2, y2, z2])^6)
```

5. Pro další potřeby nastavte jeho rovnovážnou vzdálenost (viz úloha 2) $r_{\min} := \sigma * 2^{(1/6)}$.
6. Spočítejte druhé parciální derivace, potřebné pro konstrukci Hessovy matice a zapište je

do tzv. pole (to nazvěte např. $h[i, j]$). To pro složku $\mathbf{H}_{11}(\vec{R}) = \frac{\partial^2 u(\vec{R})}{\partial x_1^2}$, kde $\vec{R} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2)$,

znamená zapsat

```
h[1,1][x1_, y1_, z1_, x2_, y2_, z2_] := D[u[x1, y1, z1, x2, y2, z2], x1, x1];
```

Další složky zapišeme pomocí zkopírováním předchozího vyjádření a jeho opravou na

```
h[1,2][x1_, y1_, z1_, x2_, y2_, z2_] := D[u[x1, y1, z1, x2, y2, z2], x1, y1];
```

```
h[1,3][x1_, y1_, z1_, x2_, y2_, z2_] := D[u[x1, y1, z1, x2, y2, z2], x1, z1];
```

atd.

Uvědomíme-li si, že Hessova matice je symetrická (viz výše), stačí nám prozatím definovat složky odpovídající horní trojúhelníkové matici $\mathbf{H}_{ij}(\vec{R})$, ($i \leq j$) a zapišeme tak jen 21 řádků (z 36).

7. Sestavte Hessovu matici $\mathbf{H}_{ij}|_{\vec{R}_0}$ pro vzdálenosti odpovídající minimu celkové potenciální energie \vec{R}_0 . Předpokládáme-li polohu prvního atomu v počátku souřadnicové soustavy a druhého ve vzdálenosti r_{\min} na ose x jako rovnovážnou konfiguraci, potom je Hessovu matici potřeba vyčíslit pro polohový vektor $\vec{R}_0 = (0, 0, 0, r_{\min}, 0, 0)$, kde r_{\min} je poloha

⁵ Tento výpočet proběhne v jednotkách SI (přestože se obvykle v kvantové chemii pro výpočty používají tzv. atomové jednotky) a energie na závěr přepočteme do jednotek vhodných pro daný problém – v našem případě do vlnočtů (cm⁻¹).

minima párového potenciálu. To proved'te rychle a efektivně pomocí tzv. cyklu (příkaz `Do[]`) do nově založeného pole `hess[i,j]` nejprve pro horní trojúhelníkovou matici

```
Do[Do[hess[i,j]=h[i,j][0.0,0.0,0.0,rmin,0.0,0.0],{j,i,6}],{i,1,6}]
```

poté doplňte zbylé prvky

```
Do[Do[hess[j,i]=hess[i,j],{j,i+1,6}],{i,1,6}]
```

a na závěr převed'te pole na maticový tvar

```
hess=Table[hess[i,j],{i,1,6},{j,1,6}]
```

Stiskem `Shift+Enter` vyčíslete dosavadní zápis – zobrazí se Vám matice 6×6 .

8. Pokračujte zápisem do stejného bloku textu – vypočtete vlastní čísla Hessovy matice. Za předchozí vyjádření připojte středník (aby se dále už příslušný průběžný výsledek nezobrazoval) a poté v novém řádku vložte do vektoru (např. nazvěte k – viz vztah (9)) příkazem `Eigenvalues[]` vlastní čísla Hessovy matice.

```
k=Eigenvalues[hess]
```

Stiskem `Shift+Enter` vlastní čísla zobrazte a zaznamenejte si největší.

9. Z největšího vlastního čísla (ostatní jsou téměř nulové) vypočtete podle vztahu (9) vibrační frekvenci – připojte za poslední vyjádření středník a zapište

```
ω=Sqrt[k[[1]]/Mass]
```

Potvrzením `Shift+Enter` zobrazte výsledek a vibrační frekvenci si zaznamenejte.

10. Nyní se dostáváte do konečné fáze, kdy obdržíte výsledky. Připravte si ještě energii v minimu potenciálu (už ve výsledných jednotkách cm^{-1} ; vše předchozí je v SI)

```
DE=u[0.0,0.0,0.0,rmin,0.0,0.0]/CmNaJ
```

11. Podle vztahu (9) z teorie spočítejte 4 nejnižší vibrační hladiny – proved'te cyklem.

```
Do[Energy[n]=DE+(0.5+n)*Planckr*ω/CmNaJ;Print[Energy[n]],{n,0,3}]
```

12. Vypočtené vibrační spektrum si zaznamenejte. Zaznamenejte si také energii nulových kmitů – vztah (10)

```
EZPE=Energy[0]-DE
```

a celý soubor pro Lennard-Jonesův potenciál si uložte.

II. Morseho potenciál

13. Celý postup zopakujte pro Morseho potenciál (2). Zkopírujte si soubor `*.nb` pro Lennard-Jonesův potenciál, kopii si vhodně nazvěte, soubor otevřete a proved'te v něm jedinou změnu – místo definice Lennard-Jonesova potenciálu a jeho parametrů definujte Morseho potenciál.

```
rmin:=3.81*10-10 (starou hodnotu smažte)
```

```
A:=0.573*10-10
```

```
ε:=99.173*CmNaJ
```

```
u[x1_,y1_,z1_,x2_,y2_,z2_] := ε*(Exp[-2*(r[x1,y1,z1,x2,y2,z2]-rmin)/A]-  
2*Exp[(r[x1,y1,z1,x2,y2,z2]-rmin)/A])
```

14. Potvrzením `Shift+Enter`, přidáváním a ubíráním středníků v příslušných řádcích zjistíte všechny veličiny zjišťované dříve pro Lennard-Jonesův potenciál a zaznamenejte si je.
15. Sestavte tabulku pro největší vlastní číslo Hessovy matice, odpovídající vibrační frekvenci, minimum potenciálu a hodnotu energie nulových kmitů pro oba interakční modely.
16. Porovnejte energii nulových kmitů v harmonické aproximaci pro jednotlivé interakční modely a s „přesnou“ hodnotou (rozdíl základního stavu z experimentu a minima vysoce přesného semiempirického potenciálu $-99,55 \text{ cm}^{-1}$ z úlohy 2).
17. Sestavte tabulku s vibračním spektrem pro jednotlivé interakční modely a pro experimentální hodnoty (experimentální hladiny musíte dopočítat pomocí tabulky výše v teorii). Diskutujte oprávněnost harmonické aproximace pro základní i vibračně excitované stavy a vzhledem k počtu vypočítaných vázaných stavů (pozor, „posunutí“ hladin je dáno rozdílnými minimy jednotlivých potenciálů).

Doporučená literatura

literatura k lekci 2 a 5 kurzu KFY/PMFCH

viz <http://artemis.osu.cz/pmfch/lekce02.pps> nebo <http://artemis.osu.cz/pmfch/lekce02.pdf>

viz <http://artemis.osu.cz/pmfch/lekce05.pps> nebo <http://artemis.osu.cz/pmfch/lekce05.pdf>

KALUS, R., HRIVŇÁK D. *Breviář vyšší matematiky*. Ostrava: Ostravská univerzita, 2001.

SKÁLA, L. *Kvantová teorie molekul*. Praha: Karolinum, 1995.

manuál k software Mathematica CalcCenter