

## Seriál: Vibrující kvanta

V dnešním díle se konečně podíváme na to, co se stane, pokud v molekulách přeci jen rozpohybujeme jádra.

### To chce mít potenciál!

Pokud si ještě vzpomenete, tak v minulém díle jsme si zjednodušili Schrödingerovu rovnici pro molekulu tím, že jsme našli efektivní potenciál, ve kterém se pohybuje každý elektron, a tím pádem jsme nemuseli řešit Schrödingerovu rovnici dohromady pro všechny elektrony i jádra. Místo toho nám stačilo vyřešit sadu téměř nezávislých rovnic pro jednotlivé elektrony. Nyní bychom chtěli podobným způsobem najít potenciál pro pohyb jader.

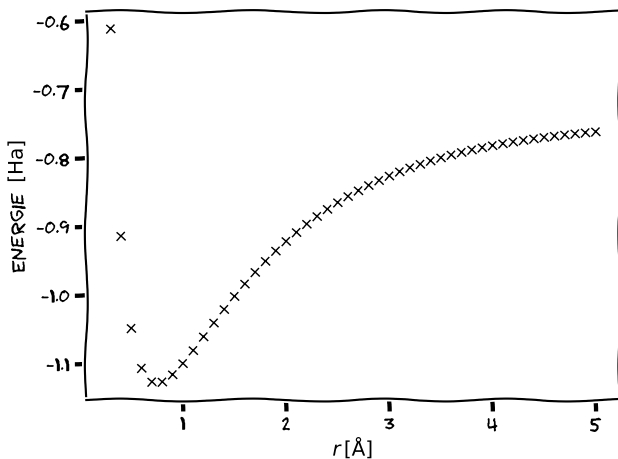
V předchozím díle jsme také při výpočtech zafixovali jádra na základě toho, že se elektrony kvůli rozdílu hmotností pohybují mnohem rychleji než jádra, a tedy pro potřeby modelování elektronového obalu můžeme předpokládat, že jsou jádra nehybná. Nyní ale řešíme přesně opačný problém. Zabýváme se problémem jader, a elektrony v něm fungují jen jako jakési lepidlo, které jádra drží pohromadě. Tentokrát nám nepomůžou triky z minula. Bohužel by nefungovalo ani to, kdybychom vzali zprůměrovanou nábojovou hustotu elektronů (kterou bychom si předem spočítali) a z ní bychom potom utvořili potenciál pro pohyb jader. Problémem je v tomto případě, že orbitály elektronů jsou centrované na jádrech, a tedy se hýbou spolu s nimi. Navíc z toho, jak se mění geometrie molekuly, se změně i jejich tvar. Co tedy s tím?

Představme si, že máme nějakou dvojjadrovou molekulu, například  $\text{H}_2$ . Tu vezmeme, pro nějakou konkrétní vzdálenost jader, například  $0,3 \text{ \AA}$ , a spočítáme její elektronovou energii. V tomto případě dostaneme hodnotu  $-0,61 \text{ Ha}$ . Nyní jádra malinko posuneme, na  $0,4 \text{ \AA}$ . Dostaneme energii o něco nižší,  $-0,91 \text{ Ha}$ . Takhle můžeme postupně projít všechny možné vzdálenosti a vynést si energie do grafu. Dostaneme takovýto obrázek, jež se též nazývá disociační křivka molekuly.

To ale skoro vypadá jako potenciál pro pohyb jader. Trochu potíží je, že nemáme pouze jednu částici, která by se v tomto potenciálu pohybovala, ale dvě částice, které se k sobě přibližují a zase oddalují. Tento nedostatek nicméně snadno vyřešíme trikem, který je mnohem starší než kvantová mechanika samotná a už po více než století se používal k popisu pohybu astronomických těles. Ukazuje se, že pokud popisujeme pohyb dvou těles, jejichž vzájemná síla závisí na vzdálenosti, můžeme místo toho vzít odpovídající potenciál, a v něm nechat pohybovat se těleso o takzvané redukované hmotnosti  $\mu$ . Tato redukovaná hmotnost pro dvě tělesa o hmotnostech  $m_1$  a  $m_2$  je daná vztahem

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}.$$

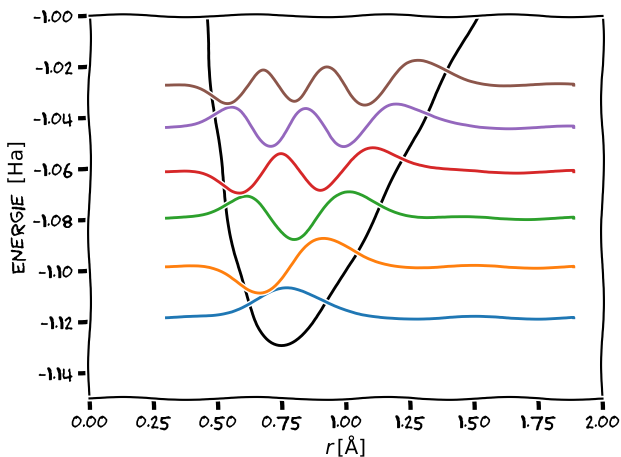
Ve speciálním případě, kdy obě tělesa mají stejnou hmotnost (tedy  $m_1 = m_2$ ), bude redukovaná hmotnost rovna přesně polovině hmotnosti těles  $\mu = m_1/2$ . Naopak v limitním případě, že je jedno z těles řádově těžší než druhé  $m_2 \gg m_1$ , bude redukovaná hmotnost téměř rovna hmotnosti lehčího z těles  $\mu \approx m_1$ .



Nyní nám nic nebrání k tomu vyřešit numericky Schrödingerovu rovnici pro pohyb jader v tomto potenciálu

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + V(x)\Psi(x) = E\Psi(x),$$

kde  $V(x)$  je potenciál daný disociační křivkou molekuly. Získáme tím následující stavy, které vykreslíme podobně jako ve druhém díle seriálu. Tedy vykreslíme vlnovou funkci několika stavů s nejnižší energií, kterou posuneme ve svislém směru o energii daného stavu.



Výsledné vlnové funkce  $\Psi(x)$  mají i v tomto případě interpretaci amplitudy pravděpodobnosti. Je zde ale drobný rozdíl, hustota pravděpodobnosti  $|\Psi(x)|^2$  v tomto případě neodpovídá

přímo pravděpodobnosti výskytu částice v konkrétním místě, ale udává pravděpodobnost, že jsou od sebe jádra vzdálena o danou hodnotu. Tedy v základním stavu můžeme očekávat, že mezijaderná vzdálenost molekuly je s největší pravděpodobností v okolí minima potenciálu. Naopak pro první excitovaný stav lze očekávat, že molekula bude mít buď větší nebo naopak menší vzdálenost jader, než je rovnovážná vzdálenost, protože v okolí minima je hustota pravděpodobnosti nulová.

Může se zdát, že šlo jen jakési cvičení na použití kvantové mechaniky, ale opak je pravdou. Když se zamyslíme, zjistíme, že jsme v podstatě do kvantového podoby převedli vibrace molekul. Jistě Vás tedy nepřekvapí, že se tyto vibrace často mohou objevit i v přírodě.

### *Vibrace molekul v přírodě i v laboratoři*

Tak jako může molekula působením elektromagnetického záření přejít do excitovaného stavu, což vlastně znamená přeskok na vyšší kvantový stav elektronů, může stejně tak dobře přeskočit do vyššího vibračního stavu. Rozdíl je v tom, že elektronové přeskoky mají energie, které odpovídají fotonům v ultrafialové a viditelné oblasti spektra, takže je často můžeme přímo pozorovat jako barvy jednotlivých chemických sloučenin. Na rozdíl od toho vibrační přechody molekul leží v infračervené oblasti, takže pro pozorování potřebujeme speciální přístroje. Přesto jsou pro nás zásadní. Například vibrační přechody molekul vody, oxidu uhličitého i dalších molekul v atmosféře absorbují infračervené záření, které by se jinak vyzářilo do vesmíru. To je podstatou dnes tak často zmiňovaného skleníkového efektu.

Zároveň se vibrace složitějších molekul dají použít k rychlé a přesné identifikaci látky v neznámém vzorku. Sice je možné měřit přímo infračervené spektrum, ale je to značně komplikované. Jedním z nejzásadnějších problémů je, že látky, které máme zafixované jako průhledné, například sklo či voda, pro infračervené záření vůbec průhledné nejsou. Přicházíme tak o možnost pozorovat vzorky v roztoku. Z tohoto důvodu se ujal trik, který nám umožňuje celou dobu pracovat s viditelným zářením, pomocí jevu nazývaného Ramanův rozptyl. Pokud prochází látkou světlo o vlnové délce, která není absorbována, tak se pořád občas může při náhodných srážkách s molekulami rozptylovat a odrážet v jiném než původním směru. Tento efekt se nazývá Rayleighův rozptyl, a mimo jiné způsobuje modré zbarvení oblohy. (A vlastně i to, že ve stínu není tma jako v pytli.) Nicméně v malém zlomku případů (uvádí se jeden z milionu) se při rozptýlení fotonu zároveň excituje molekula na vyšší vibrační stav. To je pak právě ten zmiňovaný Ramanův rozptyl. Logicky se tedy kvůli zákonu zachování energie musí i o malinko změnit vlnová délka rozptýleného fotonu.

Na tomto principu je založená Ramanova spektroskopie, kdy vzorek osvítime laserem o konkrétní vlnové délce a detekujeme rozptýlené záření, které se vlnovou délkou liší od původního záření. Do grafu pak vynášíme jen hodnotu tohoto posunu. Z toho, o kolik se vlnová délka posune, pak můžeme určit energie jednotlivých vibračních hladin. Tato metoda se dnes již používá i v mnoho oblastech praktického života. Například jako užitečná se ukázala při metanolové aféře. Tam se využilo toho, že metanol můžeme detekovat přes sklo, tedy aniž bychom museli otevřít lahev. Běžně se ale také používá na letištích, kde slouží k detekci výbušnin i drog. Dokonce i nejnovější vozítko na Marsu, Perseverance, má v sobě jeden Ramanův spektroskop zabudovaný. Úspěch Ramanovy spektroskopie je v tom, že zvlášť u organických molekul má každá funkční skupina konkrétní frekvence, na kterých vibruje. Ty pak můžeme snadno ve spektru poznat a díky tomu zjistit, jak daná molekula vypadá.

### Praktické aspekty výpočtu vibračních spekter.

Při hledání potenciálu pro jádra jsme museli opakovat kvantově chemický výpočet pro řadu různých mezijaderných vzdáleností. To ale znamená, že pro jeden výpočet vibrací jader musíme provést velké množství jednotlivých výpočtů pro elektrony. To velmi rychle pro větší molekuly začne být výpočetně příliš náročné. Naštěstí máme v rukávu ještě jeden trik. Podíváme-li se na disociační křivku, v okolí minima, kde nás zajímá, by se dala docela dobře proložit parabolou. Obecný předpis funkce paraboly je  $f(x) = ax^2 + bx + c$ , který ale můžeme doplnit na čtverec, a dostaneme předpis našeho parabolického potenciálu  $V(x) = k(x - x_{\min})^2/2 + E_{\min}$ . Zde ale většinu parametrů známe!  $x_{\min}$  je rovnovážná vzdálenost a  $E_{\min}$  je energie v minimu potenciálu. Parametr  $E_{\min}$  navíc jen posunuje energie všech stavů, a proto jej můžeme položit nule, a všechny energie, které nám vyjdou, pak budou definované jako rozdíl vůči této hodnotě.

Jedinou neznámou je tedy v tomto případě tuhost  $k$ . Tu nemusíme určovat pomocí fitování, ale můžeme ji rovnou určit z druhé derivace energie podle polohy jader. Tuto druhou derivaci lze analyticky určit přímo z vlnové funkce v optimalizované geometrii a celkově nám tedy stačí jediný kvantově chemický výpočet. Při výpočtu derivace z definice bychom přitom potřebovali výpočty energie minimálně tři.

Tím ale zjednodušení nekončí! Vzpomenete-li si na začátek třetího dílu, ukázali jsme si tehdy lineární harmonický oscilátor, který má přesně takový, parabolický potenciál. Tím pádem se nemusíme trápit numerickým řešením Schrödingerovy rovnice, ale můžeme energie jednotlivých hladin najít analyticky. Schrödingerova rovnice harmonického oscilátoru má tvar

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{k}{2}x^2\psi(x) = E\psi(x),$$

kde jsme rovnou použili výše zavedenou redukovanou hmotnost  $\mu$ .

Nebudeme si ukazovat postup, jakým se rovnice řeší, protože by se seriál neúměrně natáhnul. Pro výpočet poloh vibračních čar ve spektrech nám totiž stačí znát energie jednotlivých hladin. Tyto hladiny jsou ekvidistantní a energie  $n$ -té hladiny je daná vzorcem

$$E_n = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \hbar \left( n + \frac{1}{2} \right),$$

kde  $n$  nabývá celočíselných hodnot od 0 do  $\infty$ . Všimněte si, že rozdíl energie mezi jednotlivými hladinami je  $\hbar\sqrt{k/\mu}$ , což odpovídá fotonu o přesně stejné frekvenci, jakou by měl oscilátor s tuhostí  $k$  v klasické mechanice. Toto je jeden z mnoha příkladů korespondence mezi klasickou a kvantovou mechanikou. Přeskoky mezi sousedními hladinami budou tedy způsobovat absorpci právě na této na energii  $\hbar\sqrt{k/\mu}$ . Navíc se ukazuje, že přeskoky o více než jednu hladinu jsou zakázané, a tedy v přírodě téměř neprobíhají.

### A co když máme atomů víc?

Pokud máme více než dvouatomovou molekulu, je situace o něco složitější. Celkem totiž má soustava  $N$  atomů  $3N$  stupňů volnosti, protože polohu každého atomu lze popsat pomocí tří souřadnic. Z toho 3 stupně volnosti odpovídají translaci, tedy pohybu celé molekuly jako celku. Dále 3 stupně volnosti odpovídají rotaci molekuly. (Pro lineární molekulu jen 2). Pokud tyto zanedbáme, protože pro nás nejsou zajímavé, tak nám zbyde  $3N - 6$  ( $3N - 5$  pro lineární molekulu) stupňů volnosti, které odpovídají různým vibracím.

Postup řešení je v zásadě obdobný, jako jsme si ukázali v předchozí části pro jednu vibraci, až na to, že řešíme problém v mnoha dimenzích. Najdeme optimální geometrii, spočítáme vlnovou funkci a z ní druhé derivace energie ve všech směrech. Z těch pak nakonec získáme energie jednotlivých vibrací. Výhodou je, že programy celou tuto sekvenci kroků provádí automaticky, takže nám stačí zoptimalizovat geometrii a o zbytek se program postará sám.

Výsledkem výpočtu jsou v tomto případě vlastní módy, tedy stojatá vlnění, která mají přesně určenou frekvenci. To je opět analogie s klasickou mechanikou, kde při vibraci makroskopických těles můžeme takovéto módy též pozorovat. Nás ale primárně zajímají frekvence těchto módů, které pak například umíme srovnat s experimentálním Ramanovým spektrem. Může se také někdy stát, že nám program některé frekvence vypíše záporné – To značí, že nemáme optimální geometrii, protože ve směru daného vibračního módu se energie sníží.

Jako příklad si ukážeme výpočet v programu Psi4 na molekule vody. Připravíme si vstup podobný jako v minulém díle, jen přidáme řádek `frequency("HF")`. Vstup pro Psi4 tedy bude vypadat:

```
set basis cc-pvdz
molecule {
0 1
O -1.818556 -0.320567 1.225399
H -0.898992 -0.062457 1.771117
H -2.278145 -1.054597 1.903623
}
optimize("HF")
frequency("HF")
```

Po spuštění ve výpisu najdeme těsně před koncem sekci `==> Harmonic Vibrational Analysis <==`, kde můžeme najít výsledné frekvence. Na konci této sekce je

...

```
Vibration 7 8 9
Freq [cm-1] 1776.1024 4113.4307 4211.9124
Irrep Ap Ap Ap
Reduced mass [u] 1.0817 1.0461 1.0820
Force const [mDyne/A] 2.0105 10.4283 11.3092
Turning point v=0 [a0] 0.2503 0.1673 0.1625
RMS dev v=0 [a0 u1/2] 0.1841 0.1210 0.1196
IR activ [km/mol] 80.8468 21.1727 60.6078
Char temp [K] 2555.4159 5918.3109 6060.0042
```

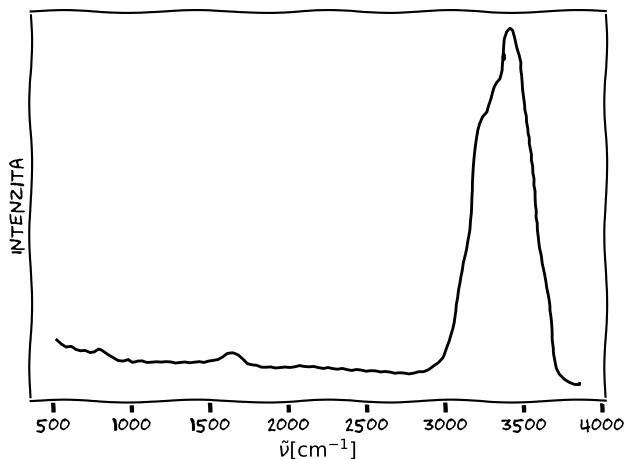
```
-----
1 O-0.01 -0.07 0.00 -0.00 0.05 -0.00 -0.07 -0.01 0.00
2 H 0.38 0.59 -0.00 0.61 -0.35 0.00 0.59 -0.38 -0.00
3 H -0.48 0.52 0.00 -0.54 -0.45 -0.00 0.52 0.48 0.00
```

...

To je v souladu s výše uvedeným pravidlem, které předpovídá právě 3 vibrační módy. Molekula vody by tedy měla vibrovat na energiích  $1776\text{ cm}^{-1}$ ,  $4113\text{ cm}^{-1}$  a  $4211\text{ cm}^{-1}$ . Energie vibrací ve spektroskopii se standardně udávají pomocí vlnočtu v recipročných centimetrech ( $\text{cm}^{-1}$ ).

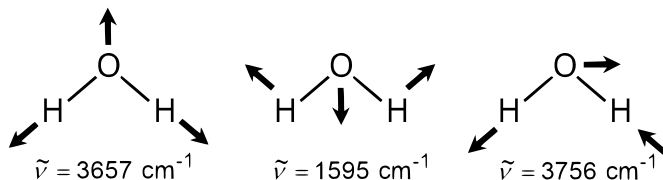
Výhodou je, že vlnočet  $\tilde{\nu} = 1/\lambda = E/(hc)$  je přímo úměrný energii záření, na rozdíl od vlnové délky.

Nyní se můžeme podívat na experimentální Ramanovo spektrum vody.



Můžeme v něm najít všechny tři módy, ač, jejich frekvence se od té, co jsme spočítali my, trochu liší. Dvě čáry, které v našich výpočtech mají energie  $4113\text{ cm}^{-1}$  a  $4211\text{ cm}^{-1}$ , se slijí do jednoho širokého píku, který ve skutečnosti leží mezi  $3000\text{ cm}^{-1}$  a  $3500\text{ cm}^{-1}$ . Naopak třetí čára, která nám vyšla na  $1776\text{ cm}^{-1}$ , je v grafu sotva zřetelná, ale zato leží téměř tam, kde jsme ji spočítali, přibližně na  $1600\text{ cm}^{-1}$ . To je další úskalí výpočtů vibračního spektra, ne všechny přechody se v Ramanově spektroskopii projeví. Některé mohou být zakázané, takže ve spektru budou slabé nebo se neprojeví vůbec. Z výpočtu lze samozřejmě určit i intenzity jednotlivých přechodů, ale to už přesahuje rámec našeho textu.

Na závěr ještě dodáme, že zmíněné tři módy vypadají takto. Pod obrázky jsou uvedeny jejich experimentální energie.



Fyzikální korespondenční seminář je organizován studenty MFF UK. Je zastřešen Oddělením propagace a mediální komunikace MFF UK a podporován Ústavem teoretické fyziky MFF UK, jeho zaměstnanci a Jednotou českých matematiků a fyziků. Realizace projektu byla podpořena Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy.

Toto dílo je šířeno pod licencí Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0 Unported.  
Pro zobrazení kopie této licence navštivte <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>.