C6.4 Energia Variațională a Vibrației Moleculare

Starea vibraţională ω a unui sistem molecular 1D este descrisă de Hamiltonianul

$$\boxed{\hat{H}_\omega = -\frac{\hbar^2}{2m_0}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2}$$

în timp ce funcţia de undă staţionară poate fi descrisă de doi parametrii

$$\boxed{\psi_\omega(c_1, c_2, x) = c_1 \exp\left(-c_2 x^2\right)},\ \boxed{c_1, c_2(>0) \in \Re}$$

ce controlează forma parabolică a potențialului armonic considerat (în lungul legăturii chimice într-o moleculă bi-atomică, de exemplu). Aceștia se determină prin implementarea celor două condiții cuantice: normalizarea funcției de undă și principiul variațional al energiei.

Începând cu condiţia de normalizare pentru funcţia de undă, avem

$$\boxed{1 = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_\omega^* \psi_\omega dx = c_1^2 \int_0^{\infty} e^{-2c_2 x^2} dx = c_1^2 \sqrt{\frac{\pi}{2c_2}}} \Rightarrow c_1 = \left(\frac{2c_2}{\pi}\right)^{1/4}$$

unde am avut în vedere integrala de ordinul 0 de tip Poisson.

Continuând cu calculul energiei vibraţionale, calculăm succesiv expresiile

$$\hat{H}_\omega \psi_\omega = -\frac{\hbar^2}{2m_0}\partial_x^2\left(c_1 e^{-c_2 x^2}\right) + \frac{c_1}{2} m\omega^2 x^2 e^{-c_2 x^2}$$

$$\psi_\omega^* \hat{H}_\omega \psi_\omega = c_1^2 c_2 \frac{\hbar^2}{m_0} e^{-2c_2 x^2} + \left(\frac{c_1^2}{2} m\omega^2 - 2c_1^2 c_2^2 \frac{\hbar^2}{m_0}\right) x^2 e^{-2c_2 x^2},$$

$$E_\omega = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_\omega^* \hat{H}_\omega \psi_\omega dx = c_2 \frac{\hbar^2}{2m_0} + \frac{1}{c_2}\frac{m\omega^2}{8}$$

unde s-au folosit integralele de ordin 0,1 şi 2 de tip Poisson (vezi C6 Anexa).

Acum, principiul variaţional al energiei totale se poate aplica direct la ultima relație și conduce la valoarea lui c_2

$$\boxed{0 = \partial_{c_2} E_\omega(c_2) = \frac{\hbar^2}{2m_0} - \frac{1}{c_2^2}\frac{m\omega^2}{8}}, \Rightarrow c_2 = \frac{m_0\omega}{2\hbar},\ \Rightarrow c_1 = \left(\frac{2c_2}{\pi}\right)^{1/4} = \left(\frac{m_0\omega}{\hbar\pi}\right)^{1/4}$$

ceea ce fixează starea fundamentală a energiei asociată cu eigen-funcţia vibrațională

$$\boxed{E_0(\omega) = \frac{1}{2}\hbar\omega},\quad \boxed{\psi_0(\omega, x) = \left(\frac{m_0\omega}{\hbar\pi}\right)^{1/4} \exp\left(-\frac{m_0\omega}{2\hbar}x^2\right)}$$

în concordanţă cu eigen-energiile cuantice generale şi cu determinările eigen-funcţiilor pentru oscilatorul armonic cuantic.