

F4110

**Kvantová fyzika atomárních soustav
letní semestr 2013 - 2014**

**VIII.
Vibrace víceatomových molekul
cvičení**

KOTLÁŘSKÁ 23. DUBNA 2014

Úvodem

- *capsule* o maticích a jejich diagonalisaci
- definice "vibračních módů" čili normálních kmitů v harmonické aproximaci
- hledání normálních kmitů jako zobecněná úloha na vlastní čísla v konfiguračním prostoru
- eliminace globálních posunutí a pootočení
- explicitní výpočet pro malé lineární molekuly
- předběžný exkurs do prostorové symetrie vibrací

Dynamika atomů (jader) v molekule

Molekula

$3n$ stupňů volnosti

globální pohyby molekuly

jako tuhého celku

vnitřní pohyby molekuly

kolem rovnovážných poloh

translace 3 stupně volnosti

rotace 3 stupně volnosti

2 u lineárních molekul

(malé) kmity

čili vibrace

na vibrace zbývá

$3n - 6$ stupňů volnosti

$3n - 5$ stupňů volnosti
u lineárních molekul

nejjednodušší příklady

DNES

O₂



nejmenší molekula:

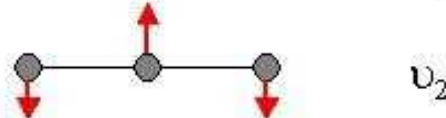
$n = 2$ atomy

má $3n - 5 = 1$ vibrační mód,
ve směru vazby

CO₂



v_1



v_2



v_3

první netriviální molekula:

$n = 3$ atomy

má $3n - 5 = 4$ vibrační módy,
ve směru vazby i napříč
náš koncový dnešní cíl

$$(v_1 + 2v_2 + v_3) = 4$$

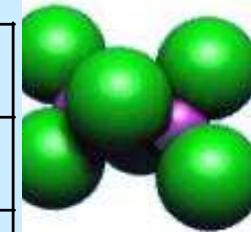
Odbočka kolik ta frekvence je??

PŘEVODY JEDNOTEK

vln. délka	λ	μm	λ	10^4
kmitočet	ν	GHz	$c\lambda^{-1}$	30.0
vlnočet	$\tilde{\nu}$	cm^{-1}	λ^{-1}	1
energie	E	meV	$2\pi\hbar c / e \times \lambda^{-1}$.124



25 cm^{-1}



131 cm^{-1}



149 cm^{-1}



161 cm^{-1}



186 cm^{-1}



203 cm^{-1}



274 cm^{-1}



289 cm^{-1}



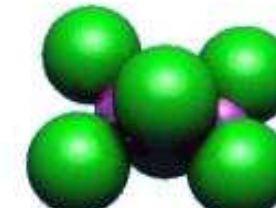
372 cm^{-1}



426 cm^{-1}



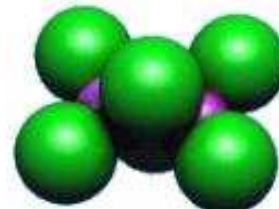
509 cm^{-1}



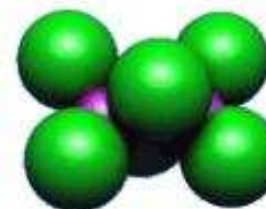
586 cm^{-1}



641 cm^{-1}



747 cm^{-1}



759 cm^{-1}

Adiabatický Hamiltonián víceatomové molekuly

$$\hat{H} = \sum_I \frac{1}{2M_I} \mathbf{p}_I^2 + U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$$

Adiabatická aproximace: Explicitní dynamika jader jako hmotných bodů. Elektrony jako nehmotný tmel stabilizující molekulu svým příspěvkem do potenciální energie U .

Molekula může volně letět prostorem a rotovat jako celek. Kromě toho koná vnitřní pohyby – vibrace.

DVĚ CESTY

Globální pohyby jsou zabudovány od začátku tím, že potenciální energie je vyjádřena jako funkce relativních vzdáleností atomů $|\mathbf{r}_I - \mathbf{r}_J|$

Globální pohyby jsou pomínuty, molekula je umístěna v prostoru. Minimum potenciální energie určuje rovnovážné polohy atomů, kolem nichž dochází k malým vibracím.

Dodatečně je využito toho, že potenciální energie se nemění při infinitesimálních translacích a rotacích molekuly jako tuhého celku.

První cesta:
molekula jako problém více částic

První cesta

$$\hat{H} = \sum_I \frac{1}{2M_I} \mathbf{p}_I^2 + U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$$

Adiabatická aproximace: Explicitní dynamika jader jako hmotných bodů. Elektrony jako nehmotný tmel stabilizující molekulu svým příspěvkem do potenciální energie U .

Molekula může volně letět prostorem a rotovat jako celek. Kromě toho koná vnitřní pohyby – vibrace.

DVĚ CESTY

Globální pohyby jsou zabudovány od začátku tím, že potenciální energie je vyjádřena jako funkce relativních vzdáleností atomů $|\mathbf{r}_I - \mathbf{r}_J|$

Globální pohyby explicitě zahrnuty

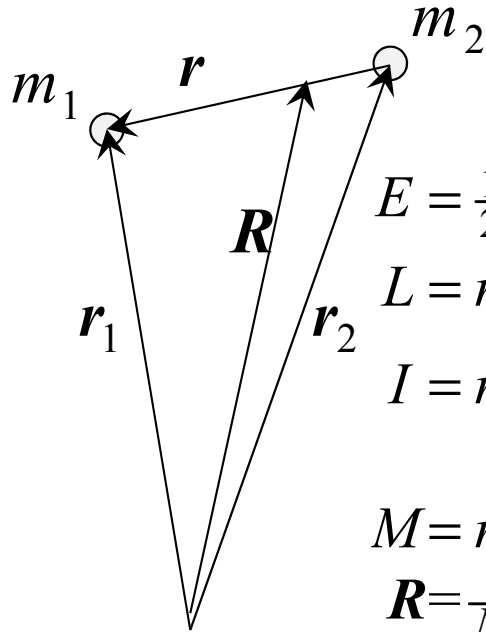
Hodí se nejlépe pro dvouatomovou molekulu

Globální pohyby jsou pomínuty, molekula je umístěna v prostoru. Minimum potenciální energie určuje rovnovážné polohy atomů, kolem nichž dochází k malým vibracím.

Dodatečně je využito toho, že potenciální energie se nemění při infinitesimálních translacích a rotacích molekuly jako tuhého celku.

Tak budeme nyní postupovat.

Problém dvou těles s centrální silou



$$E = \frac{1}{2} m_1 \dot{\mathbf{r}}_1^2 + \frac{1}{2} m_2 \dot{\mathbf{r}}_2^2 + V(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$$

celková energie

$$L = m_1 (\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}) \times (\dot{\mathbf{r}}_1 - \dot{\mathbf{R}}) + m_2 (\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}) \times (\dot{\mathbf{r}}_2 - \dot{\mathbf{R}})$$

moment hybnosti

$$I = m_1 (\mathbf{r}_1 - \mathbf{R})^2 + m_2 (\mathbf{r}_2 - \mathbf{R})^2$$

moment setrvačnosti

$$M = m_1 + m_2 \quad \text{celková} \quad m = m_1 m_2 / M \quad \text{reduk. hmotnost}$$

$$\mathbf{R} = \frac{1}{M} (m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2) \quad \text{těžiště}$$

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$$

$$\mathbf{r}_1 = \mathbf{R} + \frac{m_2}{M} \mathbf{r}$$

$$\mathbf{r}_2 = \mathbf{R} - \frac{m_1}{M} \mathbf{r}$$

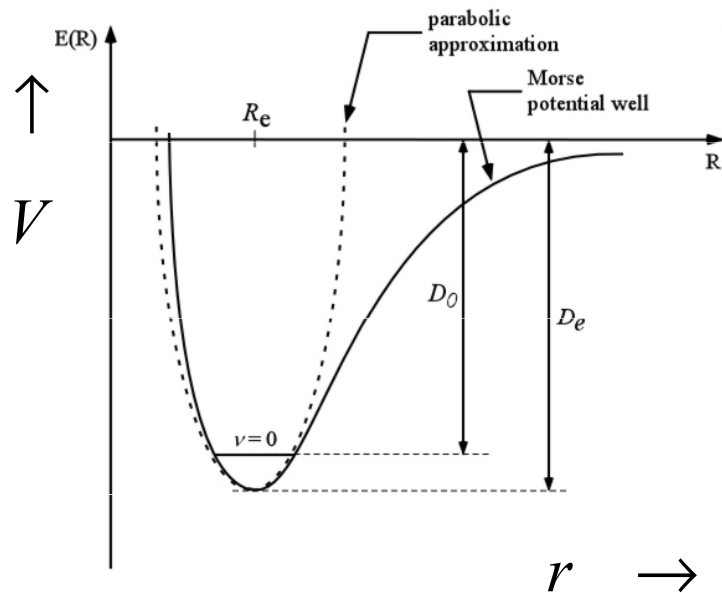
$$\mathbf{L} = m \mathbf{r} \times \dot{\mathbf{r}} \quad \dot{\mathbf{r}} \equiv \mathbf{v} = \mathbf{v}_{\square} + \mathbf{v}_{\perp} \quad \text{ZZMH}$$

$$I = m r^2$$

ZZE

$$H = \frac{1}{2} M \dot{\mathbf{R}}^2 + \frac{1}{2} m \dot{\mathbf{r}}^2 + \frac{L^2}{2 m r^2} + V(r)$$

Redukce problému dvou těles s centrální silou pro molekulu



Ilustrace pro modelový Morseův potenciál

$$V(r) = D_e [\{ 1 - \exp(-a(r - R_e)) \}^2 - 1]$$

D_e klas. disociační energie

R_e rovnovážná vzdálenost jader

a rovnovážná vzdálenost jader

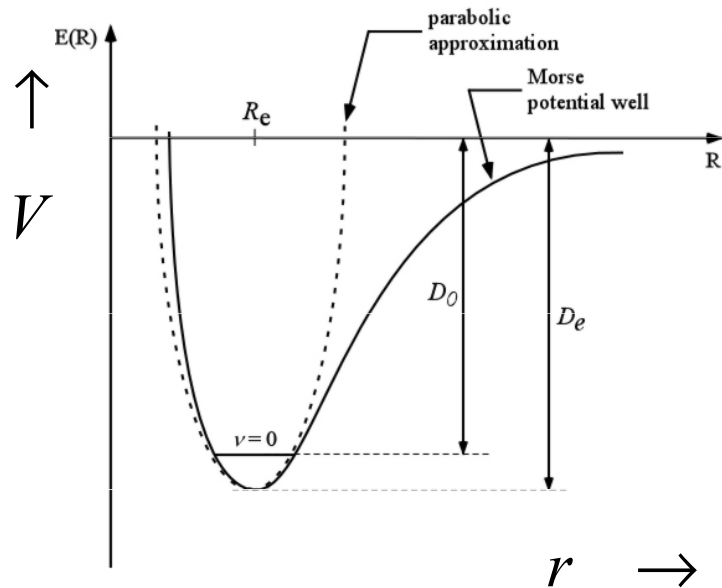
V blízkosti minima lze provést parabolickou („harmonickou“) aproximaci

Ve stejné oblasti lze zanedbat proměnlivost momentu setrvačnosti

Výsledek

- rotační a podélný pohyb jsou separovány
- podélný pohyb odpovídá harmonickému oscilátoru

Redukce problému dvou těles s centrální silou pro molekulu



Ilustrace pro modelový Morseův potenciál

V blízkosti minima lze provést parabolickou („harmonickou“) aproximaci

Ve stejné oblasti lze zanedbat proměnlivost momentu setrvačnosti

Výsledek

- rotační a podélný pohyb jsou separovány
- podélný pohyb odpovídá harmonickému oscilátoru

$$E = \frac{1}{2} M \dot{R}^2 + \frac{1}{2} m \dot{r}^2 + \frac{L^2}{2mr^2} + V(r)$$

přesně

$$E = \frac{1}{2} M \dot{R}^2 + \frac{1}{2} m \dot{r}^2 + \frac{1}{2} K (r - a)^2 + \frac{L^2}{2ma^2}$$

aproximace

$$H = \frac{1}{2M} \mathbf{P}^2 + \frac{1}{2m} p_r^2 + \frac{1}{2} K (r - a)^2 + \frac{L^2}{2ma^2}$$

Hamiltonián

pohyb
těžiště

podélné harmonické
oscilace

rotační
pohyb

$$\omega^2 = \frac{K}{m}$$

Druhá cesta: Normální kmity v harmonické aproximaci

Druhá cesta

$$\hat{H} = \sum_I \frac{1}{2M_I} \mathbf{p}_I^2 + U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$$

Adiabatická aproximace: Explicitní dynamika jader jako hmotných bodů. Elektrony jako nehmotný tmel stabilizující molekulu svým příspěvkem do potenciální energie U .

Molekula může volně letět prostorem a rotovat jako celek. Kromě toho koná vnitřní pohyby – vibrace.

DVĚ CESTY

Globální pohyby jsou zabudovány od začátku tím, že potenciální energie je vyjádřena jako funkce relativních vzdáleností atomů $|\mathbf{r}_I - \mathbf{r}_J|$

Tento postup v případě dvou-atomové molekuly ... *pravděpodobně znáte*

Provedeme podrobně na cvičení

Globální pohyby jsou pominuty, molekula je umístěna v prostoru. Minimum potenciální energie určuje rovnovážné polohy atomů, kolem nichž dochází k malým vibracím.

Dodatečně je využito toho, že potenciální energie se nemění při infinitesimálních translacích a rotacích molekuly jako tuhého celku.

Harmonická aproximace

Rovnovážné polohy atomů

$$\nabla_I U(\mathbf{r}_J = \mathbf{R}_J) = 0, \quad I = 1, \dots, n$$

Výchytky

$$\mathbf{u}_I = \mathbf{r}_I - \mathbf{R}_I$$

Harmonická aproximace ... Taylorův rozvoj potenciální energie do 2. řádu

$$U = U(\mathbf{R}_I) + \frac{1}{2} \int_I \int_J \mathbf{u}_I^T \frac{\nabla^2 U(\mathbf{R}_I)}{\|\mathbf{r}_I\| \|\mathbf{r}_J\|} \mathbf{u}_J + L$$

Pohybové rovnice

pro polohy $M_I \ddot{\mathbf{r}}_I = -\nabla_I U(\mathbf{r}_J)$

pro výchytky $M_I \ddot{\mathbf{u}}_I = -\nabla_I U(\mathbf{R}_J + \mathbf{u}_J)$

Harmonická aproximace

Rovnovážné polohy atomů

$$\nabla_I U(\mathbf{r}_J = \mathbf{R}_J) = 0, \quad I = 1, \dots, n$$

Výchyvky

$$\mathbf{u}_I = \mathbf{r}_I - \mathbf{R}_I$$

Harmonická aproximace ... Taylorův rozvoj potenciální energie do 2. řádu

$$U = U(\mathbf{R}_I) + \frac{1}{2} \int_I \int_J \mathbf{u}_I^T \frac{\nabla^2 U(\mathbf{R}_I)}{\|\mathbf{r}_I\| \|\mathbf{r}_J\|} \mathbf{u}_J + \text{L}$$

Pohybové rovnice

$$\text{pro polohy} \quad M_I \ddot{\mathbf{r}}_I = -\nabla_I U(\mathbf{r}_J)$$

$$\text{pro výchyvky} \quad M_I \ddot{\mathbf{u}}_I = -\nabla_I U(\mathbf{R}_J + \mathbf{u}_J)$$

Soustava vázaných diferenciálních rovnic. V harmonické aproximaci lineárních:

$$\text{pro výchyvky} \quad M_I \ddot{\mathbf{u}}_I = -\sum_J \frac{\partial^2 U(\mathbf{R}_I)}{\partial \mathbf{r}_I \partial \mathbf{r}_J} \mathbf{u}_J + \dots$$

Přepíšeme maticově.

Konfigurační prostor

Zavedeme konfigurační prostor dimenze $3n$

$$\mathbf{u} = \begin{Bmatrix} \mathbf{u}_1 \\ \mathbf{M} \\ \mathbf{u}_n \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} u_{1x} \\ u_{1y} \\ u_{1z} \\ \vdots \\ u_{nx} \\ u_{ny} \\ u_{nz} \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \\ \vdots \\ u_{3n-2} \\ u_{3n-1} \\ u_{3n} \end{Bmatrix}$$

Pohybové rovnice v maticovém tvaru

$$M_i \ddot{u}_i = - \sum_j K_{ij} u_j, \quad K_{ij} = \frac{\partial^2 U}{\partial u_i \partial u_j}$$

silové konstanty (tuhosti)

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

Matice hmotností
reálná symetrická
pozitivně definitní
diagonální **M**

Matice tuhostí
reálná symetrická
pozitivně semi-definitní
má vlastní číslo 0 **K**

Normální kmity

Porovnejme

jeden lineární oscilátor

maticový zápis vázaných oscilátorů

$$M\ddot{u} = -Ku$$

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

$$M\omega^2 = K$$

$$M\ddot{u} = -Ku$$

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

NORMÁLNÍ KMIT ("mód")

$$\omega^2 M a = K a$$

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

Zobecněný problém vlastních vektorů

sekulární rovnice

hledání
vlastních čísel =
charakteristických
frekvencí

Řešení zobecněného problému na vlastní čísla

$$\omega^2 \mathbf{M} \mathbf{a} = \mathbf{K} \mathbf{a}$$

Převedení na standardní problém

$$\mathbf{M} = \left\| M_{ij} \right\| \quad \mathbf{K} \quad \mathbf{M}^{\frac{1}{2}} = \left\| M_i^{\frac{1}{2}} d_{ij} \right\|$$

odmocnina
z matice

$$\mathbf{b} = \mathbf{M}^{\frac{1}{2}} \mathbf{a}$$

podobnostní
transformace

$$\omega^2 \mathbf{b} = \mathbf{D} \mathbf{b}, \quad \mathbf{D} = \mathbf{M}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{K} \mathbf{M}^{-\frac{1}{2}}$$

dynamická matice

Dynamická matice má stejné vlastnosti, jako matice tuhostí:

reálná symetrická pozitivně semi-definitní s nulovými vlastními čísly

Ortogonalita v zobecněném problému vlastních čísel

vzpomínka

$$\begin{aligned} \mathbf{A}\mathbf{u}_1 &= a_1 \mathbf{u}_1 \\ \mathbf{A}\mathbf{u}_2 &= a_2 \mathbf{u}_2 \end{aligned} \quad a_1 \neq a_2 \quad \mathbf{u}_1^T \mathbf{u}_2 = 0$$

aplikace na daný problém

$$\begin{aligned} \mathbf{D}\mathbf{b}_1 &= u_1^2 \mathbf{b}_1 \\ \mathbf{D}\mathbf{b}_2 &= u_2^2 \mathbf{b}_2 \end{aligned} \quad u_1^2 \neq u_2^2 \quad \mathbf{b}_1^T \mathbf{b}_2 = 0$$

zpětná substituce dá zobecněné relace ortogonality

$$\begin{aligned} \mathbf{K}\mathbf{a}_1 &= u_1^2 \mathbf{M}\mathbf{a}_1 \\ \mathbf{K}\mathbf{a}_2 &= u_2^2 \mathbf{M}\mathbf{a}_2 \end{aligned} \quad u_1^2 \neq u_2^2 \quad \mathbf{a}_1^T \mathbf{M}\mathbf{a}_2 = 0$$

Globální translace a rotace

Globální translace a rotace

Nejprve **translace**: Obecné (infinitesimální) posunutí je složeno z trojice

$$(u_{Ix} = D_x, \quad I = 1, L, n) \quad x = x, y, z$$

- Při posunutí, tj. stejné výchylce všech atomů, nevzniká síla.

Proto platí **podmínka pro silové konstanty**

$$\sum_J K_{i,Jx} = 0 \text{ pro všechna } i, x$$

- Translace je řešení sekulárního problému s $\omega^2 = 0$

Proto platí **relace ortogonality** pro všechny skutečné vnitřní vibrace (s nenulovou vlastní frekvencí):

$$\sum_J M_J a_{Jx} = 0 \quad \sum_J M_J a_J = 0$$

Tento vztah znamená, že **těžiště molekuly je během vnitřní vibrace nehybné**.

$$\sum_J M_J \cdot \mathbf{r}_C = \sum_J M_J \mathbf{r}_J = \sum_J M_J \cdot (\mathbf{R}_J + \mathbf{u}_J) = \sum_J M_J \cdot (\mathbf{R}_J + \mathbf{a}_J e^{-i\omega t}) =$$

$$\sum_J M_J \mathbf{R}_J + \sum_J M_J \mathbf{a}_J \cdot e^{-i\omega t} \equiv \sum_J M_J \cdot \mathbf{R}_C + \cancel{\sum_J M_J \mathbf{a}_J \cdot e^{-i\omega t}}$$

Globální translace a rotace

Zadruhé **rotace**: Obecné (infinitesimální) pootočení o úhel δ ve směru \mathbf{n}

$$\hat{\mathbf{u}}_I = d \cdot \mathbf{n} \times \mathbf{R}_I, \quad I = 1, \dots, n$$

- Při pootočení všech atomů nevzniká moment síly. Proto platí **druhá podmínka pro silové konstanty**, kterou nevypisujeme. Platí-li již první, je střed rotace libovolný.

- Rotace je řešení sekulárního problému s $\omega^2 = 0$

Proto platí **druhá relace ortogonality** pro všechny skutečné vnitřní vibrace (s nenulovou vlastní frekvencí), k pootočením vzhledem k těžišti:

$$\sum_J M_J \mathbf{a}_J \cdot \hat{\mathbf{u}}_J = 0 \quad = d \sum_J M_J \mathbf{a}_J \cdot \mathbf{n} \times \mathbf{R}_J = -d \mathbf{n} \cdot \sum_J M_J \mathbf{a}_J \times \mathbf{R}_J$$

$$\sum_J M_J \mathbf{a}_J \times \mathbf{R}_J = 0$$

Tento vztah znamená, že **prostorová orientace molekuly je během vnitřní vibrace neměnná. Střed rotace je ve skutečnosti libovolný** díky první relaci ortogonality:

$$\sum_J M_J \mathbf{a}_J \cdot \hat{\mathbf{u}}'_J = d \sum_J M_J \mathbf{a}_J \cdot \mathbf{n} \times \mathbf{R}'_J = -d \mathbf{n} \cdot \sum_J M_J \mathbf{a}_J \times \mathbf{R}'_J$$

$$\sum_J M_J \mathbf{a}_J \times \mathbf{R}'_J = \sum_J M_J \mathbf{a}_J \times (\mathbf{R}_J + \mathbf{Q}) = \sum_J M_J \mathbf{a}_J \times \mathbf{R}_J + \sum_J M_J \mathbf{a}_J \times \mathbf{Q} = 0$$

Shrnutí pracovních rovnic pro normální kmity

Porovnejme

jeden lineární oscilátor

maticový zápis vázaných oscilátorů

$$M\ddot{u} = -Ku$$

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

$$M\omega^2 = K$$

Zobecněný problém vlastních vektorů

První relace ortogonality (translace)

$$\sum_J M_J \mathbf{a}_J = 0$$

Druhá relace ortogonality (rotace)

$$\sum_J M_J \mathbf{a}_J \times \mathbf{R}_J = 0$$

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

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

NORMÁLNÍ KMIT ("mód")

$$\omega^2 M \mathbf{a} = K \mathbf{a}$$

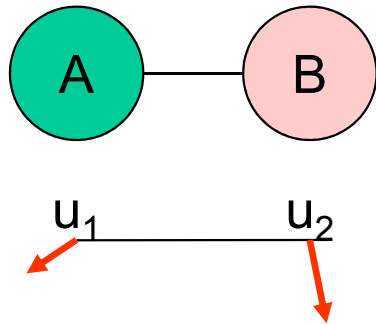
$$\det(\omega^2 M - K) = 0$$

sekulární rovnice

hledání
vlastních čísel =
charakteristických
frekvencí

Lineární molekula AB

Lineární dvouatomová molekula I. Relace ortogonality



Ilustrace a ověření formalizmu
na příkladu, který je znám již
z alternativního postupu

První relace ortogonality (translace)

$$m_1 \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{a}_2 = 0$$

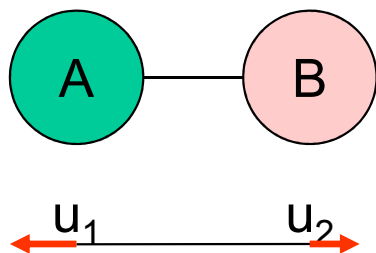
výchytky jsou kolineární

Druhá relace ortogonality (rotace)

$$m_1 \mathbf{a}_1 \times (\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2) + m_2 \mathbf{a}_2 \times (\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_2) = 0$$

kmity jsou jen podélné

Lineární dvouatomová molekula II. Podélné kmity



Jen pohyb ve směru vazby, tedy "x"
ortogonalita k posunutím

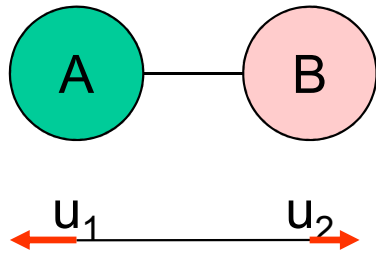
$$m_1 a_1 + m_2 a_2 = 0$$

Nyní zvolíme modelový potenciál

$$U = \frac{1}{2} K (u_1 - u_2)^2$$

- závisí jen na relativních vzdálenostech (Euklidovská invariance)
- kovalentní model -- zde poněkud triviální
- jediný parametr

Lineární dvouatomová molekula II. Podélné kmity



Jen pohyb ve směru vazby, tedy "x"
ortogonalita k posunutím

$$m_1 a_1 + m_2 a_2 = 0$$

Pro modelový potenciál

$$U = \frac{1}{2} K (u_1 - u_2)^2$$

máme

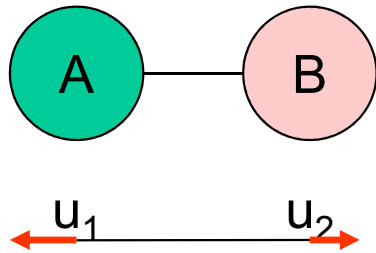
$$\mathbf{M} = \begin{vmatrix} m_1 & 0 \\ 0 & m_2 \end{vmatrix}, \quad \mathbf{K} = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} K & -K \\ -K & K \end{vmatrix}$$

Řádkové i sloupcové součty v matici \mathbf{K} jsou nulové

.... odpovídá podmínkám pro globální posunutí

.... ekvivalentní se závislostí U jen na vzdálenostech

Lineární dvouatomová molekula II. Podélné kmity



Jen pohyb ve směru vazby, tedy "x"
ortogonalita k posunutím

$$m_1 a_1 + m_2 a_2 = 0$$

Sekulární rovnice je už jen druhého stupně

$$\det \begin{vmatrix} m_1 \omega^2 - K & +K \\ +K & m_2 \omega^2 - K \end{vmatrix} = 0$$

Kořeny

$$\omega^2 = \begin{cases} 0 \\ \frac{K}{m} \end{cases} \quad m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

longitudinální translace

jediný normální kmit

The end