Теорія малих коливань молекул

1 Потенціальна енергія

Розкладемо потенціальну енергію $U(\mathbf{q})$ в ряд Тейлора навколо положення рівноваги $\mathbf{q} = \mathbf{0}$:

$$U(\mathbf{q}) = U(0) + \left.\frac{\partial U}{\partial q_i}\right|_0 q_i + \frac{1}{2} \left.\frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_j}\right|_0 q_i q_j + \cdots$$

Де:

- Перший член $U(0) = U_0$ — потенціальна енергія в положенні рівноваги (константа)
- Перша похідна $\left.\frac{\partial U}{\partial q_i}\right|_0 = 0$, оскільки в точці рівноваги сила дорівнює нулю ($F_i = -\frac{\partial U}{\partial q_i} = 0$)
- Друга похідна $H_{ij} = \left.\frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_j}\right|_0$ утворює матрицю Гессе

Таким чином, в гармонічному наближенні:

$$U(\mathbf{q}) \approx U_0 + \frac{1}{2} H_{ij} q_i q_j$$

1.1 Кінетична енергія

$$T = \frac{1}{2} m_i \dot{q}_i \dot{q}_i$$

1.2 Рівняння Лагранжа

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i}\right) - \frac{\partial T}{\partial q_i} + \frac{\partial U}{\partial q_i} = 0 \implies m_i \ddot{q}_i + H_{ij} q_j = 0$$

2 Силова константа k для двохатомної молекули

Для двоатомної молекули силова константа визначається як:

$$k = \left. \frac{d^2U}{dr^2} \right|_{r_e},$$

де r_e — рівноважна відстань.

2.1 Зв'язок із частотою коливань

Частота коливань пов'язана з k через приведену масу μ:

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}.$$

Звідси:

$$k = \mu\omega^2.$$

3 Нормальні моди коливань молекул

3.1 Фізичний зміст нормальних мод

Нормальні моди — це **спеціальні типи коливань**, при яких всі атоми молекули рухаються **синхронно** з однаковою частотою ω_i.

3.2 Математичний опис

Для кожної нормальної моди k:

$$q_i(t) = A_i e^{(\omega_i t + \phi_k)}$$

де:

- A_k — амплітуда коливань
- ϕ_k — фаза коливань
- ω_k — власна частота

3.3 Фізична інтерпретація

Кожна нормальна мода відповідає:

- Для двоатомних молекул — простому розтягу/стиску зв'язку
- Для багатоатомних молекул — складним колективним рухам (наприклад:
  - Валентні коливання (розтяг зв'язків)
  - Деформаційні коливання (зміна кутів)

3.4 Розв'язок у вигляді нормальних мод

Підстановка $q_i(t) = A_i e^{(\omega_i t + \phi_k)}$ дає:

$$\sum_{j=1}^{3N} H_{ij} A_j = \omega^2 m_i A_i$$

або в матричній формі:

$$\mathbf{HA} = \omega^2 \mathbf{MA}$$

1. **Нормування за масою**: Вводимо нові змінні:
$$B_i = \sqrt{m_i} A_i \tag{1}$$
2. **Переписуємо систему**:
$$\sum_{j=1}^{3N} \frac{H_{ij}}{\sqrt{m_i m_j}} B_j = \omega^2 B_i \tag{2}$$
3. **Нормальні координати**: Визначаємо:
$$Q_k = \sum_{i=1}^{3N} \frac{B_i^{(k)}}{\sqrt{m_i}} q_i \tag{3}$$

3.5 Фінальний вигляд

Отримуємо незалежні рівняння руху:

$$\ddot{Q}_k + H_{kk}^{(Q)} Q_k = 0 \tag{4}$$

або

$$\ddot{Q}_k + \omega_k^2 Q_k = 0 \tag{5}$$

До базису нормальних координат $\mathbf{H}^{(Q)}$ матриця Гессе перетворюється за формулою

$$\mathbf{H}^{(Q)} = \mathbf{Q}^T \mathbf{H} \mathbf{Q}. \tag{6}$$

і має діагональну форму:

$$\mathbf{H}^{(Q)} = \begin{pmatrix} \omega_1^2 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \omega_2^2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \omega_{3N}^2 \end{pmatrix}$$

3.6 Властивості

- Діагональні елементи — квадрати власних частот:

$$H_{kk}^{(Q)} = \omega_k^2$$

- Недіагональні елементи дорівнюють нулю:

$$H_{kl}^{(Q)} = 0 \quad (k \neq l)$$

- Для фізичних коливань ($k > 6$ для нелінійних молекул):

$$\omega_k^2 > 0$$

- Для поступальних/обертальних мод ($k \leq 6$):

$$\omega_k^2 = 0$$

3.7 Розподіл ступенів вільності

Для молекули з N атомами:

$$\text{Загальна кількість мод} = 3N = \underbrace{3}_{\text{поступальні}} + \underbrace{3}_{\text{обертальні}} + \underbrace{3N-6}_{\text{коливальні}}$$

3.8 Матричний вигляд

У нормальних координатах матриця Гессе має вигляд:

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} 0 & & & \\ & \ddots & & \text{\huge 0} \\ & & 0 & \\ & \text{\huge 0} & & \omega_7^2 & \\ & & & & \ddots \end{pmatrix}$$

3.9 Доведення для поступальних рухів

Для поступального руху ($\mathbf{q} = \mathbf{a}$ — постійний вектор):

$$\mathbf{Ha} = 0 \Rightarrow \omega^2 = 0$$

3.10 Доведення для обертальних рухів

Для малих поворотів θ:

$$\mathbf{q} = \theta \times \mathbf{r}_i \Rightarrow \mathbf{H}(\theta \times \mathbf{r}) = 0$$

3.11 Властивості

- Перші 6 мод - нульові частоти
- Коливальні моди ($k > 6$) мають $\omega_k^2 > 0$
- Для лінійних молекул: 5 нульових мод (3 поступальні + 2 обертальні)

3.12 Фізична інтерпретація результатів

- Для нелінійної молекули:
  - 3 нульові частоти — поступальні рухи
  - 3 нульові частоти — обертальні рухи
  - $3N - 6$ додатних частот — коливальні моди
- Для лінійної молекули:

- 3 нульові частоти — поступальні рухи
- 2 нульові частоти — обертальні рухи
- $3N - 5$ додатних частот — коливальні моди

3.13 Приклад для молекули води (H_2O)

- $N = 3$ атоми $\Rightarrow$ 9×9 матриця Гессе
- 3 поступальні моди ($\omega = 0$)
- 3 обертальні моди ($\omega = 0$)
- 3 коливальні моди:
  - Симетричний розтяг (~ 3650 см$^{-1}$)
  - Деформація (~ 1590 см$^{-1}$)
  - Антисиметричний розтяг (~ 3750 см$^{-1}$)