Molekularezgések

(Csak az erről szóló előadáson van rá szükség)

N db atomból álló molekula

k-adik atom tömege: m_k

k-adik atom egyensúlyi pozíciója: $\boldsymbol{x}(k)$; komponensei: $x_\alpha(k)$ $\alpha = 1, 2, 3$

k-adik atom elmozdulása: $\boldsymbol{u}(k)$; komponensei: $u_\alpha(k)$ $\alpha = 1, 2, 3$

Potenciális energia kis elmozdulásokra:

$$V = \frac{1}{2} \sum_{k,k'} \phi_{\alpha\beta}(k, k') u_\alpha(k) u_\beta(k') \tag{1}$$

$$\phi_{\alpha\beta}(k, k') = \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_\alpha(k) \partial x_\beta(k')} \tag{2}$$

Kinetikus energia:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{k,\alpha} m_k [\dot{u}_\alpha(k)]^2 \tag{3}$$

Új koordináták bevezetésével kitranszformáljuk a tömegeket:

$$w_\alpha(k) = \sqrt{m_k} u_\alpha(k) \tag{4}$$

$$D_{\alpha\beta}(k, k') = \frac{1}{\sqrt{m_\alpha m_\beta}} \phi_{\alpha\beta}(k, k') \tag{5}$$

Lagrange-függvény:

$$L = T - V = \frac{1}{2} \sum_{k,\alpha} [\dot{w}_\alpha(k)]^2 - \frac{1}{2} \sum_{k,k'} \sum_{\alpha,\beta} D_{\alpha\beta}(k, k') w_\alpha(k) w_\beta(k') \tag{6}$$

Mozgásegyenletek:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{w}_\alpha(k)} = \frac{\partial L}{\partial w_\alpha(k)} \tag{7}$$

$$\ddot{w}_\alpha(k) = -\sum_{k',\beta} D_{\alpha\beta}(k, k') w_\beta(k') \tag{8}$$

Ansatz:

$$w_\alpha(k) = C e_\alpha(k) e^{i\omega t} \tag{9}$$

ahol $e_\alpha(k)$ egy $3N$ elemű módusvektor komponense.

Ezzel a mozgásegyenlet:

$$\omega^2 e_\alpha(k) = \sum_{k',\beta} D_{\alpha\beta}(k, k') e_\beta(k') \tag{10}$$

Sajátérték-probléma $\rightarrow 3N$ db ω_j^2 sajátérték és $e_\alpha(k|j)$ sajátvektor.
Sajátvektorok ortonormált teljes rendszert alkotnak:

$$\sum_{k,\alpha} e_\alpha(k|j) e_\alpha(k|j') = \delta_{jj'} \tag{11}$$

$$\sum_{j} e_\alpha(k|j) e_\beta(k'|j) = \delta_{\alpha\beta}\delta_{kk'} \tag{12}$$

Normálkoordináták, q_j, $j = 1, 2, ..., 3N$:

$$q_j = \sum_{k,\alpha} e_\alpha(k|j) w_\alpha(k) \tag{13}$$

$$w_\beta(k') = \sum_{j} e_\beta(k'|j) q_j \tag{14}$$

Diagonalizálják a Hamilton-függvényt:

$$H \equiv L - \sum p_j q_j = \frac{1}{2}\sum_j p_j^2 + \frac{1}{2}\sum_j \omega_j^2 q_j^2 \,, \tag{15}$$

ahol

$$p_j \equiv \frac{\partial L}{\partial q_j}$$