

Vibrate molekulu a teorije grup

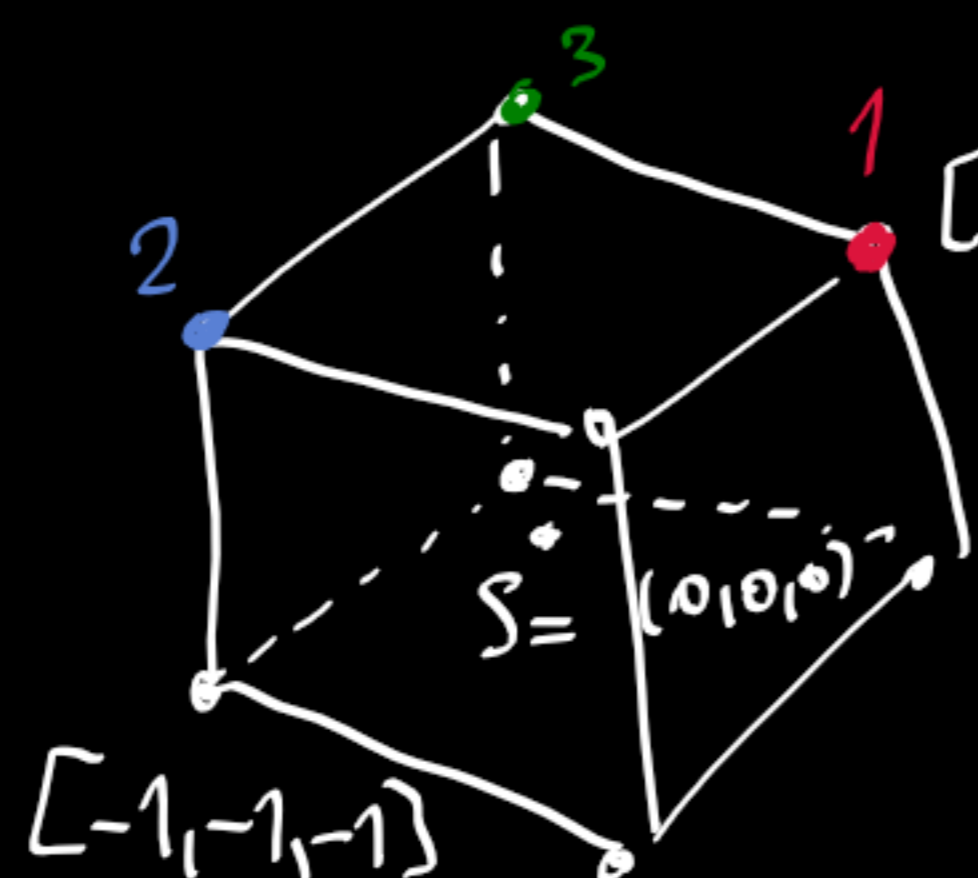
Literatura: S. Sternberg: Group Theory and Physics, Cambridge University Press.

Chapter 3. Molecular Vibrations and Homogeneous Vector bundles

Problem: máme molekulu a víme, že se skládá celkem z n atomů. Nezávisle tvar molekuly a chemie pomocí experimentálních měření najít její tvar, resp. grupu symetrie molekuly.

Symetrie molekuly je lineární zobrazení $\mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}^3$, které zobrazuje molekulu samu na sebe.

Př.

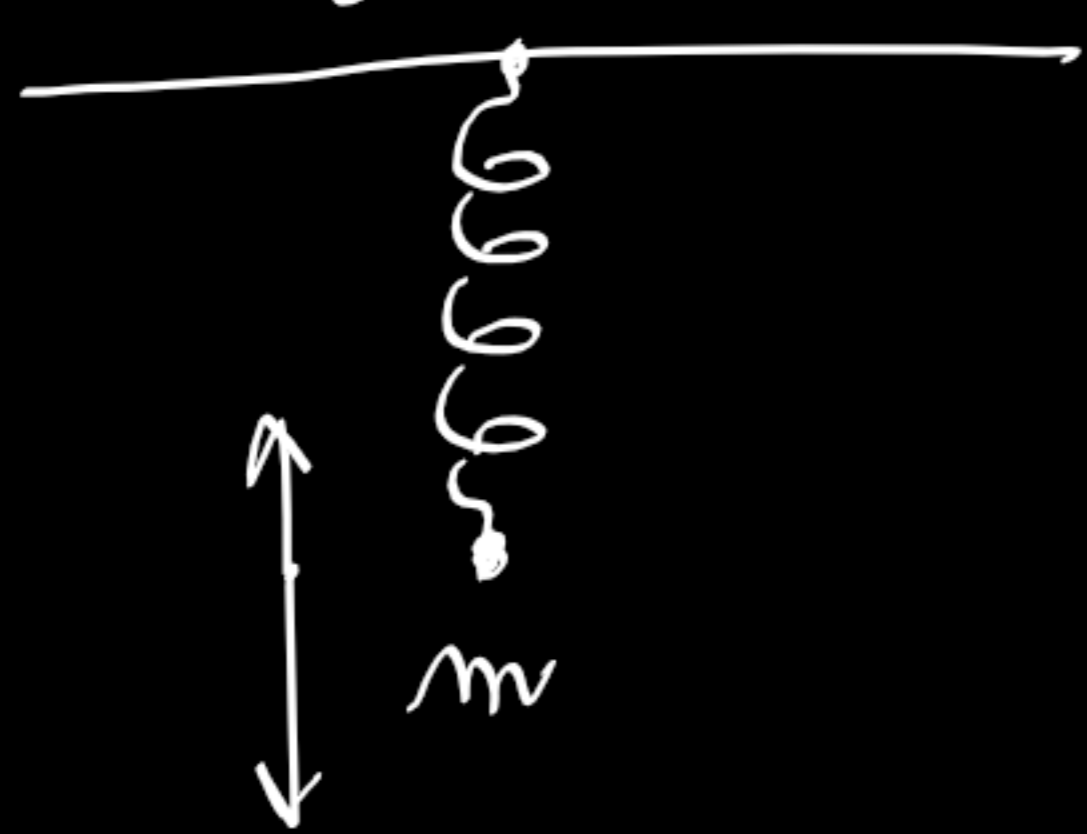


$[1,1,1]$ nuly tvoří množinu $\{[\pm 1, \pm 1, \pm 1]\}$ má celkem $8 \cdot 3 \cdot 2 = 48$ symetrií

Je jednoduché nahlednout, že složená dvojnásobná symetrie je opět symetrie, inverzní zobrazení je rovněž symetrie a identické zobrazení je také symetrie. Tudiž množina všech symetrií tvoří grupu.

Model molekuly

Harmonický oscilátor



V klidovém stavu má hmotný bod souřadnice $(0,0)$. Hookův zákon říká, že pro malé vychýlení (nahoru nebo dolů) je síla, kterou pružina působí na hmotný bod lineární ve vychýlení. $y(t)$ je souřadnice hmotného bodu v čase t , pak pro y malé platí, že síla F je tvaru

$$F(y) = ky, \quad k \in \mathbb{R}.$$

$F = ma$
Trojčlenné hmotného bodu řeší pro malé vychýlení rovnici

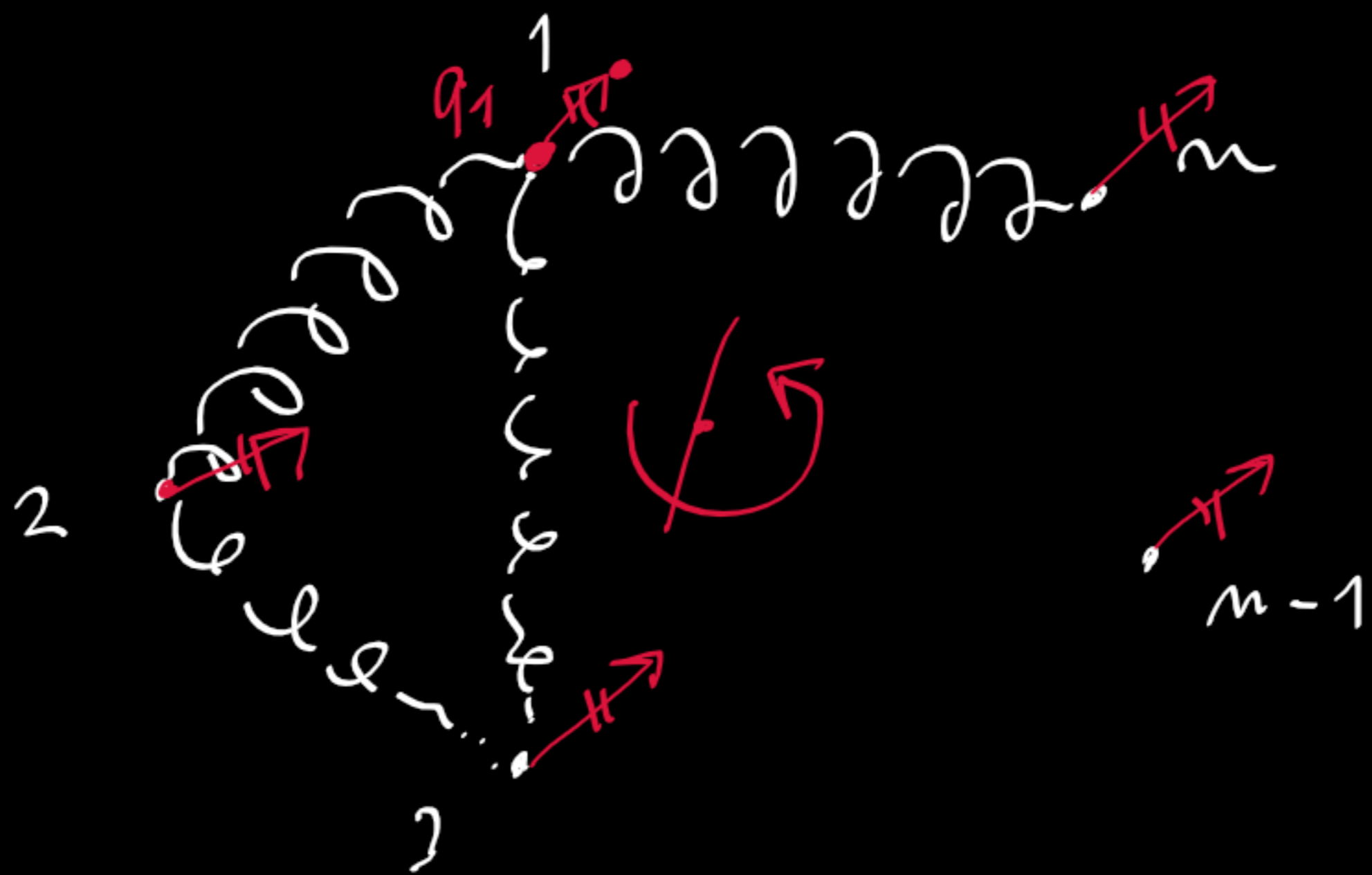
$$my''(t) = F(y) = ky(t)$$

$$y''(t) = \frac{k}{m} y(t)$$

$$y(t) = \sin\left(\sqrt{\frac{k}{m}}t\right), \cos\left(\sqrt{\frac{k}{m}}t\right)$$

Síla F je tedy lineární operátor $F: \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}, F(y) = ky$.

Model molekuly s n atomy



Předpokládejme, že vektor $q = (q_1, \dots, q_n) \in (\mathbb{R}^3)^n = \mathbb{R}^{3n}$ popisuje zase malá vychýlení molekul z rovnovážného stavu. Z principu shledání sil plyne, že molekula při malých vychýleních z rovnovážného stavu vyhovuje

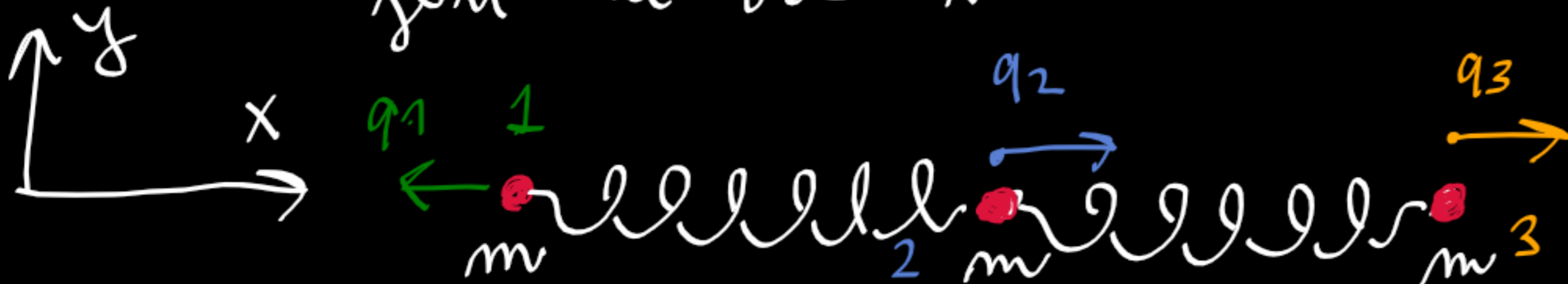
$$\frac{d^2 q}{dt^2}(t) + F(q) = 0,$$

že F je lineárním operátorem na vektorovém prostoru malých vychýlení, tj.

$$F: \mathbb{R}^{3n} \longrightarrow \mathbb{R}^{3n}.$$

Na vektorovém prostoru \mathbb{R}^{3n} působí i rotace a translace, které však nemají fyzikální význam. Z tohoto důvodu můžeme tyto vychýlení vypustit a pak zůstaneme prostoru malých vychýlení dimenze $3n - 3 - 3 = 3n - 6$.

Př. Předpokládejme, že $n=3$ a že pohyb je možný jen na ose x a naše molekula vypadá takto:



Prostor všech vychýlení má dimenzi 3 a je popsán vektorem $q = \begin{pmatrix} q_1 \\ q_2 \\ q_3 \end{pmatrix} \in \mathbb{R}^3$.

$$m \frac{d^2 q_1}{dt^2}(t) = k (q_2(t) - q_1(t))$$

$$m \frac{d^2 q_2}{dt^2}(t) = k (q_1(t) - q_2(t)) + k (q_3(t) - q_2(t)) = k (q_1(t) + q_3(t) - 2q_2(t))$$

$$m \frac{d^2 q_3}{dt^2}(t) = k (q_2(t) - q_3(t))$$

nebo $\lambda \in \mathbb{R}$ maticovú

$$\begin{pmatrix} \frac{d^2 q_1}{dt^2}(t) \\ \frac{d^2 q_2}{dt^2}(t) \\ \frac{d^2 q_3}{dt^2}(t) \end{pmatrix} + \frac{k}{m} \underbrace{\begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ -1 & 2 & -1 \\ 0 & -1 & 1 \end{pmatrix}}_F \begin{pmatrix} q_1(t) \\ q_2(t) \\ q_3(t) \end{pmatrix} = 0$$

F je lineárním operátor na \mathbb{R}^3 , symetrické si, $\exists \mathbb{R}$ F je reprezentován symetrickou maticí (důsledkem Newtonova zákona o akci a reakci) vzhledem k orthonormální bázi \mathbb{R}^3 , pro symetrický operátor platí, \exists jeho vlastní čísla jsou reálná a dále platí, \exists existují orthonormální báze \mathbb{R}^3 , která se sestává z vlastních vektorů F .

Experimentální lze měřit právě vlastní čísla F .
Dále vlastní čísla a vlastní vektory pak odpovídají tzv. normal modes (nebo česky harmonické kmity).

$$\begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ -1 & 2 & -1 \\ 0 & -1 & 1 \end{pmatrix}, \quad \begin{vmatrix} 1-\lambda & -1 & 0 \\ -1 & 2-\lambda & -1 \\ 0 & -1 & 1-\lambda \end{vmatrix} = (1-\lambda)^2(2-\lambda) + 0 + 0 - ((2-\lambda) \cdot 0 + (1-\lambda)(-1)^2 + (1-\lambda)(-1)^4)$$

$$= (1-\lambda)^2(2-\lambda) - 2(1-\lambda)$$

$$= (1-\lambda)((1-\lambda)(2-\lambda) - 2)$$

$$= (1-\lambda)(\lambda^2 - 3\lambda + 2 - 2)$$

$$= (1-\lambda)(\lambda^2 - 3\lambda)$$

$$= (1-\lambda)\lambda(\lambda - 3)$$

vlastní čísla $\lambda = 0, 1, 3$

$$\lambda = 0: \quad \left(\begin{array}{ccc|c} 1 & -1 & 0 & 0 \\ -1 & 2 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 1 & 0 \end{array} \right) \sim \left(\begin{array}{ccc|c} 1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{array} \right) \quad \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$\lambda = 1: \quad \left(\begin{array}{ccc|c} 0 & -1 & 0 & 0 \\ -1 & 1 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{array} \right) \sim \left(\begin{array}{ccc|c} 1 & -1 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{array} \right) \quad \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix}$$

$$\lambda = 3: \quad \left(\begin{array}{ccc|c} -2 & -1 & 0 & 0 \\ -1 & -1 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & -2 & 0 \end{array} \right) \sim \left(\begin{array}{ccc|c} 1 & 1 & 1 & 0 \\ 2 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 2 & 0 \end{array} \right)$$

$$\sim \left(\begin{array}{ccc|c} 1 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & -2 & 0 \\ 0 & 1 & 2 & 0 \end{array} \right) \sim \left(\begin{array}{ccc|c} 1 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{array} \right) \quad \begin{pmatrix} 1 \\ -2 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$\frac{d^2 q}{dt^2}(t) + \frac{k}{m} F(q(t)) = 0$$

za q vezmu vlastni vektor, pak $F(q) = \lambda q$

$$\frac{d^2 q}{dt^2}(t) + \frac{k}{m} \lambda q(t) = 0$$

$$\frac{d^2 q_i}{dt^2}(t) + \frac{k}{m} \lambda q_i(t) = 0 \quad i = 1, 2, 3.$$

nátem je tvaru
 $q(t) = q \sin\left(\sqrt{\frac{k}{m} \lambda} t\right)$

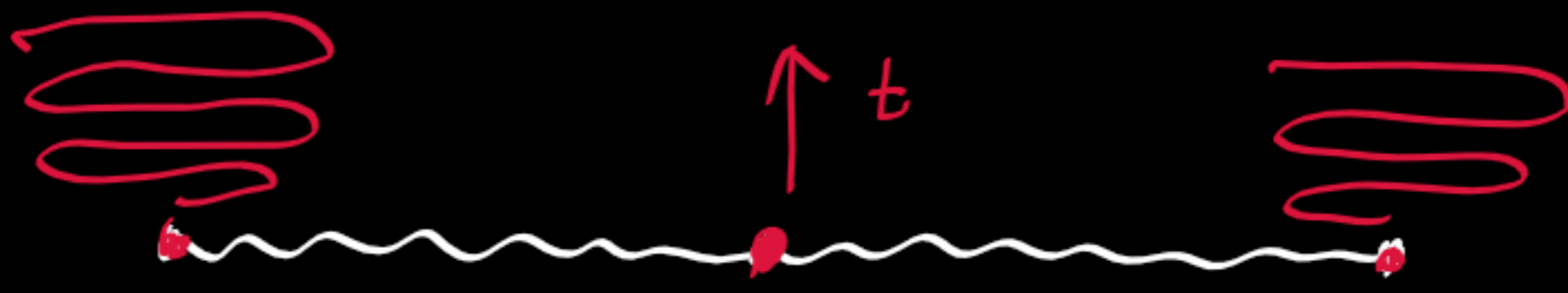
↑
vlastni vektor

$\lambda = 0: \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$

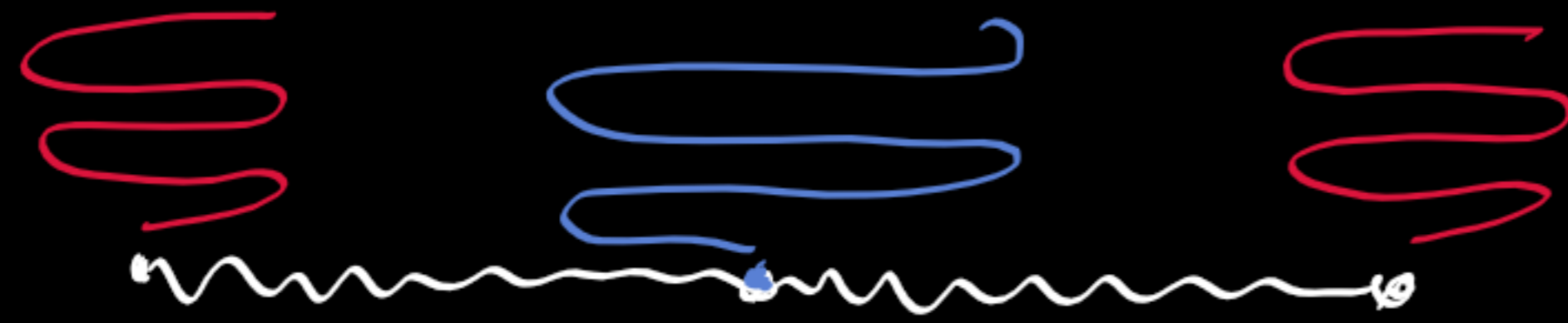


o posunu doprava, nejedná se o prave vychyleni z rovnovážného stavu

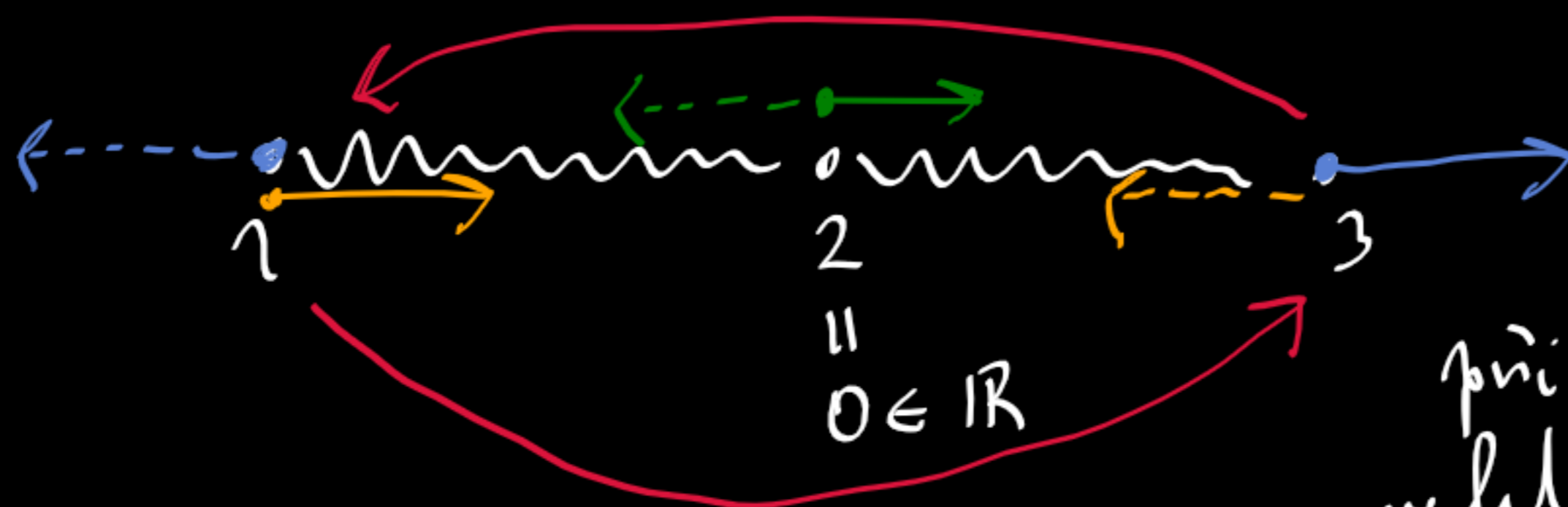
$\lambda = 1: \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix}$



$\lambda = 3: \begin{pmatrix} 1 \\ -2 \\ 1 \end{pmatrix}$



Molekula ma' nekolicími symetrii, která probazují atomy 1, 3 a atom 2 necha' na místě



$$S(x) = -x, \quad x \in \mathbb{R}$$

Pozorování: symetrie molekuly přirozeným způsobem operuje i na vektorovém prostoru \mathbb{R}^3 všech možných vychylení

$S: \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}^3$ je lineární operátor

Z konstrukce plyne, že operátor S musí komutovat s operátorem F . V našem případě

$$S = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad F = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ -1 & 2 & -1 \\ 0 & -1 & 1 \end{pmatrix}$$

Shledáme:

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ -1 & 2 & -1 \\ 0 & -1 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & -1 \\ 1 & -2 & 1 \\ -1 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ -1 & 2 & -1 \\ 0 & -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & -1 \\ 1 & -2 & 1 \\ -1 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Věta Jestliže S, F jsou dva komutující operátory na reálném prostoru, pak S zachovává vlastní podprostory operátora F .

Důkaz: Jestliže v je vlastní vektor F s vlastním číslem λ , pak chci ukázat, že Sv je vlastní vektor F se stejným vlastním číslem.

$$F(Sv) = S(Fv) = S(\lambda v) = \lambda S(v). \quad \square$$

Přijmeme, že máme molekulu s n atomy a prostor \mathbb{R}^{3n-6} všech možných vychýlení z rovnovážného stavu má tedy dimenzi $3n-6$. Jestliže máme symetrický operátor F na \mathbb{R}^{3n-6} , pak v generickejší případě má tento operátor právě $3n-6$ různých vlastních čísel. Jestliže experimentálně můžeme jít a naměřili máme $3n-6$ vlastních čísel, pak máme dobrý důvod se domnívat, že důstojně, protože jsme naměřili máme $3n-6$, je velká grupa symetrie molekuly. Jestliže jsme naměřili dříve tomu l vlastních čísel, pak zřejmě

$$\mathbb{R}^{3n-6} = V_1 \oplus V_2 \oplus \dots \oplus V_l$$

žalost to reprezentace grupy symetrie molekuly, kde V_i je vlastní podprostor F s vlastním číslem $\lambda_i \in \mathbb{R}$ a současně V_i je reprezentace grupy symetrie.