

Úloha IV.S ... oscilace oxidu uhličitého

10 bodů; (chybí statistiky)

Budeme modelovat kmity v molekule oxidu uhličitého. Jedná se o lineární molekulu s jedním atomem uhlíku mezi dvěma atomy kyslíku, ležícími společně na jedné přímkě. Uvažujme pouze kmity podél této přímky. Předpokládejme, že pro malé výchylky lze molekulu modelovat jako spojení uhlíkového atomu s každým z kyslíkových pomocí pružin o tuhosti k . Atom uhlíku má hmotnost M , hmotnost kyslíkového atomu je m .

Sestavte rovnice určující síly, které působí na atomy při malých výchylkách podél osy uvažované molekuly. Ta je symetrická vůči záměně některých atomů. Vyjádřete tuto symetrii pomocí matice působící na vámi definovaný vektor výchylek. Dále určete vlastní vektory a vlastní čísla této matice. Takováto symetrie však není kompletní – vysvětlete, které stupně volnosti nezahrnuje.

Dále sestrojte maticovou rovnici popisující kmity systému. Dosazením vlastních vektorů z matice symetrie, které rozšíříte o symetrii neomezené stupně volnosti, určete normální mody systému. Dále spočítejte jejich úhlovou rychlost/frekvenci a načrtněte směry oscilací. Jaké další mody (stále pouze ve směru osy molekuly) by systém mohl obsahovat? Určete frekvenci a směr pro každý mod, jež se vám podaří nalézt. Štěpán přemýšlel o molekulách.

Zvolme soustavu souřadnic s počátkem na pozici uhlíkového atomu v rovnovážném stavu. Výchylky atomů z jejich rovnovážné polohy označme v pořadí x_1 , X a x_2 pro levý kyslík, uhlík a pravý kyslík. Všechny výchylky měříme ve směru rostoucí souřadnice x . Na kyslíkové atomy budou působit síly

$$F_1 = k(X - x_1),$$

$$F_2 = k(X - x_2).$$

Sílu působící na atom uhlíku spočítáme jako

$$F = -F_1 - F_2 = k(x_1 + x_2 - 2X).$$

Vidíme, že záměnou indexů kyslíkových atomů $1 \leftrightarrow 2$ dostaneme přesně stejnou soustavu rovnic. Definujme vektor výchylek jako

$$\mathbf{v} = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ X \end{pmatrix}.$$

Matice symetrie S má potom tvar

$$S = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Abychom našli vlastní vektory, musíme nejdřív určit determinant matice $S - \lambda I$, kde λ je vlastní číslo. Tento determinant musí být roven nule pro netriviální vlastní vektory, neboli

$$\begin{vmatrix} -\lambda & 1 & 0 \\ 1 & -\lambda & 0 \\ 0 & 0 & 1 - \lambda \end{vmatrix} = 0.$$

Tato matice je blokově diagonální, takže platí

$$\begin{vmatrix} -\lambda & 1 & 0 \\ 1 & -\lambda & 0 \\ 0 & 0 & 1-\lambda \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -\lambda & 1 \\ 1 & -\lambda \end{vmatrix} (1-\lambda) = (\lambda^2 - 1)(1-\lambda) = 0.$$

Vlastní čísla jsou $\lambda = \pm 1$ s tím, že pro $\lambda = 1$ očekáváme dva vektory – jedná se o dvojitý kořen rovnice.

Pro $\lambda = -1$ určíme vlastní vektor jako

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \\ \gamma \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix},$$

kde α , β a γ jsou komponenty vlastního vektoru. Jediné netriviální řešení dostaneme pro

$$\mathbf{v}_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix},$$

ale jakýkoliv skalární násobek tohoto vektoru také funguje. Pro kořen $\lambda = 1$ řešíme rovnici

$$\begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \\ \gamma \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Koeficient γ zřejmě není nijak omezen. Toto představuje neúplnost naší symetrie – permutace výchylek atomů kyslíku neklade žádné nároky na výchylku uhlíku. Ta představuje nezahrnutý stupeň volnosti. Toto je ovšem pravda pouze pro vektory, které odpovídají $\lambda = 1$. Pro $\lambda = -1$ jsme viděli, že výchylka uhlíku je symetrií donucena k nule.

Máme tedy dva vlastní vektory, které odpovídají $\lambda = 1$, a sice

$$\mathbf{v}_2 = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{v}_3 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

nebo jejich libovolnou lineární kombinaci.

Nyní sestrojme dynamickou rovnici popisující tento systém. Síly působící na atomy lze přepsat jako zrychlení výchylek atomů vynásobené jejich hmotnostmi. Pro tato zrychlení můžeme provést fourierovskou substituci, abychom dostali soustavu rovnic. Například rovnice pro atom kyslíku nalevo se změní na

$$m\ddot{x}_1 = k(X - x_1) \quad \Rightarrow \quad -m\omega^2 x_1 = k(X - x_1),$$

separací proměnných X a x_1 získáme

$$kX + (m\omega^2 - k)x_1 = 0.$$

Všechny rovnice lze shrnout jako

$$\begin{pmatrix} m\omega^2 - k & 0 & k \\ 0 & m\omega^2 - k & k \\ k & k & M\omega^2 - 2k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ X \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Dosadíme nejprve vektor typu \mathbf{v}_1 . Pro ten platí (dovolíme-li libovolnou hodnotu skalárního činitele)

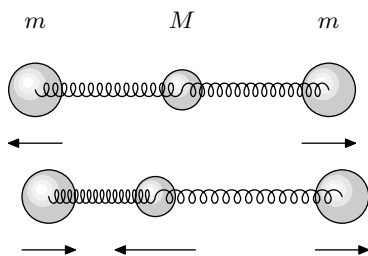
$$\begin{pmatrix} m\omega^2 - k & 0 & k \\ 0 & m\omega^2 - k & k \\ k & k & M\omega^2 - 2k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ -\alpha \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Velmi rychle zjistíme, že tato soustava rovnic má řešení při

$$(m\omega^2 - k) \alpha = 0,$$

čímž získáváme první frekvenci oscilací

$$\omega_1 = \sqrt{\frac{k}{m}}.$$



Obr. 1: Naznačení pohybu oscilujících módů. Při pohybu vždy platí zachování hybnosti a celková hybnost při těchto modech je konstantní. Při translačním modu je konstantní i vzdálenost mezi atomy.

Dále dosadíme obecnou superpozici vektoru \mathbf{v}_2 a vektoru \mathbf{v}_3 , což odpovídá rozšíření o nezahnuté stupně volnosti v symetrii. Dostáváme soustavu rovnic

$$\begin{pmatrix} m\omega^2 - k & 0 & k \\ 0 & m\omega^2 - k & k \\ k & k & M\omega^2 - 2k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \alpha \\ \gamma \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

První a druhá rovnice jsou stejné, třetí je jiná. Máme tak dvě různé rovnice pro dvě neznámé

$$\begin{aligned} (m\omega^2 - k) \alpha + k\gamma &= 0, \\ 2k\alpha + (M\omega^2 - 2k) \gamma &= 0. \end{aligned}$$

Z první rovnice si vyjádříme parametr

$$\gamma = \left(1 - \frac{m}{k}\omega^2\right),$$

který dosadíme ho do druhé, čímž získáme

$$\begin{aligned} \left(2k + (M\omega^2 - 2k) \left(1 - \frac{m}{k}\omega^2\right)\right) \alpha &= 0, \\ \omega^2 \left(2m + M \left(1 - \frac{m}{k}\omega^2\right)\right) \alpha &= 0. \end{aligned}$$

Jedno řešení je $\omega = 0$, při kterém systém neosciluje. Druhé řešení je

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\frac{mM}{M+2m}}},$$

kde bereme v úvahu pouze kladný kořen. Pro neoscilující mod je γ dáno jako

$$\gamma = \alpha,$$

a vzdálenosti mezi atomy jsou v tomto modu konstantní, jak bychom očekávali. Pro oscilující mod platí

$$\gamma = \left(1 - \frac{m}{k} \frac{(M+2m)}{mM} k\right) \alpha = \left(1 - \frac{M+2m}{M}\right) \alpha = -\frac{2m}{M} \alpha$$

a vlastní vektory normálních modů jsou

$$\mathbf{v}'_2 = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ -\frac{2m}{M} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{v}'_3 = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Tímto způsobem jsme získali tři vektory pro systém s třemi stupni volnosti - žádné další normální mody nemohou existovat. Nicméně pokud byl v řešení opomenut případ $\omega = 0$, lze ho odvodit pouze na základě fyzikální úvahy – systém je translačně invariantní čili se může posouvat konstantní rychlostí ve stejném uspořádání atomů. Pro kontrolu můžeme dosadit řešení, kdy všechny souřadnice vykonávají stejnou rychlostí rovnoměrný pohyb, tj. lze zapsat $X = x_1 = x_2 = x_0 + v_0 t$, kde x_0 a v_0 jsou konstanty. Takový pohyb bychom nazvali translační mod.

Nakonec poznamenejme, že druhý oscilující mod můžeme v reálném systému pozorovat jako absorpci světla s vlnovým číslem okolo 2349 cm^{-1} . První oscilující mod není v přímé absorpci vidět, jelikož nemá dipólový moment. Tato absorpce je jedním z důležitých komponentů skleníkového efektu.

Štěpán Marek

stepan.marek@fykos.cz

Fyzikální korespondenční seminář je organizován studenty MFF UK. Je zastřešen Oddělením propagace a mediální komunikace MFF UK a podporován Ústavem teoretické fyziky MFF UK, jeho zaměstnanci a Jednotou českých matematiků a fyziků.

Toto dílo je šířeno pod licencí Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0 Unported. Pro zobrazení kopie této licence navštivte <http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>.