MODELAREA SPECTRULUI DE OSCILAŢIE ÎN SISTEME SIMETRICE CU MULTE GRADE DE LIBERTATE

Victor CIOBU, Igor BOGUŞ, Florentin PALADI

Să cercetăm molecula formată din N atomi. Vom fixa originea sistemului cartezian de coordonate în centrul de masă al moleculei. Poziţia atomului *i* se descrie prin raza vectoare:

$$\vec{r}_i(t) = \vec{r}_i^{\,0} + \vec{s}_i(t), i = 1, 2, \dots, N,$$

unde $\vec{r}_i^{\,0}$ este poziţia atomului i în molecula neexcitată, $\vec{s}_i$ este vectorul deplasării atomului i din poziţia iniţială. Atunci energia sistemului poate fi reprezentată:

$$H\left(\vec{s}_1, \vec{s}_2, \dots, \vec{s}_N, \dot{\vec{s}}_1, \dot{\vec{s}}_2, \dots, \dot{\vec{s}}_N\right) = T\left(\dot{\vec{s}}_1, \dot{\vec{s}}_2, \dots, \dot{\vec{s}}_N\right) + U(\vec{s}_1, \vec{s}_2, \dots, \vec{s}_N).$$

Energia cinetică depinde de pătratul vitezelor, iar funcţia energiei potenţiale are formă pătratică, deoarece oscilaţiile normale ale moleculei sunt armonice. Fiecarui atom i se asociază o bază locală ortonormată $\{\vec{e}_1^{(i)}, \vec{e}_2^{(i)}, \vec{e}_3^{(i)}\}$.

Starea sistemului se descrie totalmente prin $3N$ coordonate $s_\alpha^{(i)}$ în spaţiul euclidian $\mathbb{R}^{3N}$, unde $s_\alpha^{(i)}$ este proiecţia deplasării atomului i pe axa α a bazei locale. Vectorul în acest spaţiu este definit de următoarea expresie:

$$\vec{x} = \left(s_1^{(1)}, s_2^{(1)}, s_3^{(1)}, s_1^{(2)}, s_2^{(2)}, s_3^{(2)}, \dots, s_1^{(N)}, s_2^{(N)}, s_3^{(N)}\right).$$

Această reprezentare se numeşte reprezentare mecanică. În total există $3N - 6$ oscilaţi normale ale moleculei ($3N - 5$ pentru moleculele liniare). Vectorul $\vec{x}$ poate fi descompus pe $3N$ coordonate normale, din care 3 corespund translaţiei şi 3 – rotaţiei. Dacă impulsul total şi momentul total al moleculei sunt nule, atunci $\vec{x}$ poate fi reprezentat în forma:

$$\vec{x} = \sum_{j=1}^{3N-6} Q_j \vec{e}_j \sin\left(\omega_j t + \alpha_j\right),$$

unde Q_j – coordonată normală j, ω_j – este frecvenţa ciclică a oscilaţiei j, $\{\vec{e}_j\}$ formează o bază nouă ortonormată pentru coordonate normale.

Dacă frecvenţele $\omega_i \neq \omega_j$ pentru $i \neq j$, atunci vectorii vor fi ortogonali: $\overrightarrow{\mathrm{Q}}_i \perp \overrightarrow{\mathrm{Q}}_j$. Dacă frecvenţele coincid, atunci vectorii de bază care îi corespund sunt determinaţi cu exactitatea combinaţiei liniare. De aceea întotdeauna putem cere îndeplinirea condiţiei de ortonormare a vectorilor bazei. Această reprezentare se numeşte reprezentare vibraţională.

Algoritmul metodei ameliorate se prezintă în modul următor [1]:

1. Se construieşte câte un proiector pentru fiecare tip al reprezentării ireductibile.

2. Se găsesc vectorii proprii cu valori proprii nenule, care vor servi drept bază a subspaţiului invariant al proiectorului.

3. Se obţine combinaţia liniară a vectorilor de bază obţinuţi pentru proiectorul unei reprezentări ireductibile concrete, care va fi vectorul oscilaţiei normale.

În Figură se compară datele teoretice calculate în baza algoritmului dezvoltat cu valorile experimentale pentru molecula de fullerene C_{60} [2, 3].

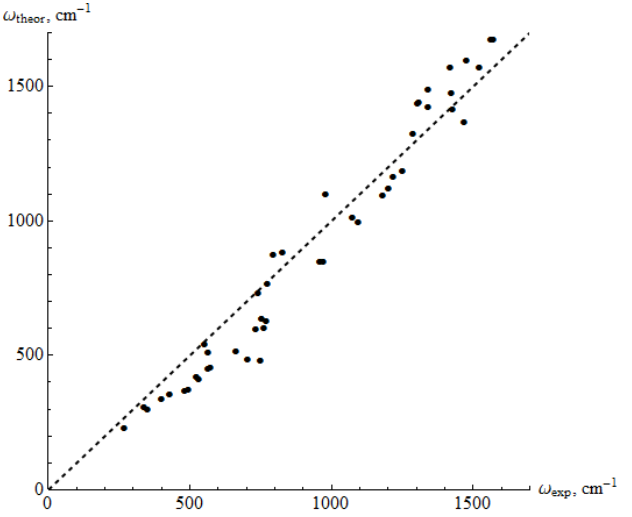


Fig. Compararea rezultatelor teoretice cu datele experimentale

Dreapta punctată din Figură reprezintă bisectoarea cadranului întâi. Se constată că oscilaţii cu frecvenţele mai mici aduc un aport mai mare în abaterea de la valorile experimentale. Totodată, putem observa că modelul teoretic micşorează frecvenţele mici şi măreşte frecvenţele mai mari. Pentru a descrie oscilaţiile fullerenului mai exact, se pot utiliza funcţiile potenţiale optimizate Tersoff sau Brenner [4], teoria funcţionalei de densitate (DFT) sau teoria de perturbaţie a funcţionalei de densitate (DFPT) [5, 6, 7]. Se poate menţiona că spectrul de vibraţie al structurii cristaline (grupul de simetrie T_h),

formată din molecule de fullerene C_{60} hidratate în soluţii apoase a fost calculat folosind şi abordarea dinamicii moleculare (MD) [8], precum şi ecuaţia de stare pentru soluţii apoase de fullerene C_{60} a fost propusă [9].

Referinţe:

1. BOGUSH, I., CIOBU, V., PALADI, F. Algoritmul de obţinere a deplasărilor simetrizate în sistemele simetrice complexe prin reducerea la problema vectorilor proprii. În: *Studia Universitatis Moldaviae, seria „Fizică" (Categoria B)*, 2015, nr.7(87), p.3-8.
2. MENENDEZ, J., PAGE, J. Vibrational spectroscopy of C_{60}Light Scattering in Solids VIII. In: *Springer Verlag*, 2000, vol.76. p.27-95.
3. HOU, J. et al. C_{60} - Based Materials. In: *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* (Edited by H.S.Nalwa), 2004, vol. 1, p. 409-474.
4. CHE, J., CAGIN, T., GODDARD, W. Studies of fullerenes and carbon nanotubes by an extended bond order potential. In: *Nanotechnology*, 1999, 10, 263 p.
5. PARKER, S. et al. Complete assignment of the vibrational modes of C_{60} by inelastic neutron scattering spectroscopy and periodic-DFT. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, vol.13, p.7789.
6. REFSON, K., TULIP P., CLARK S. Variational density-functional perturbation theory for dielectrics and lattice dynamics. In: *Physical Review B*, vol.73, 2006.
7. SCHETTINO, V. et al. The Vibrational Spectrum of Fullerene C_{60}. In: *Journal of Physical Chemistry A*, 2001, no.50, vol. 105, p.11192-11196.
8. PRYLURSKYY, Yu. et al. Structure and thermophysical properties of fullerene C_{60} aqueous solutions. In: *International Journal of Thermophysics*, 2001, vol.22, no. 3, Plenum Publishing Corporation, p.943-956.
9. ADAMENKO, I. et al. Equation of state for C_{60} fullerene aqueous solutions. In: *International Journal of Thermophysics*, 2005, vol.26. 795 p.