

F4110
Kvantová fyzika atomárních soustav
letní semestr 2007 - 2008

VIII.
Vibrace víceatomových molekul

KOTLÁŘSKÁ 16.DUBNA 2008

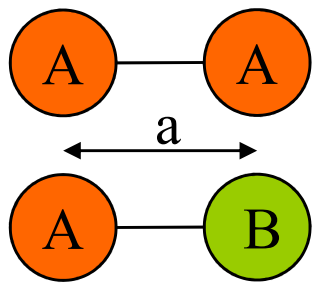
Úvodem

- *capsule* o maticích a jejich diagonalisaci
- definice "vibračních módů" čili normálních kmitů v harmonické aproximaci
- hledání normálních kmitů jako zobecněná úloha na vlastní čísla v konfiguračním prostoru
- eliminace globálních posunutí a pootočení
- explicitní výpočet pro malé lineární molekuly
- předběžný exkurs do prostorové symetrie vibrací

Rovnovážná struktura molekul Upraveno podle FIV

● 1-atomová A Ne, Ar, ... topologie triviální

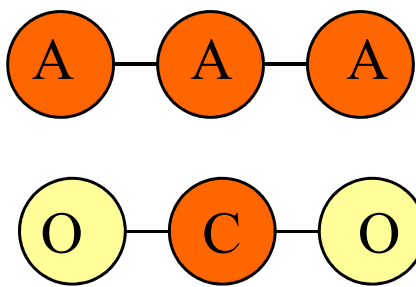
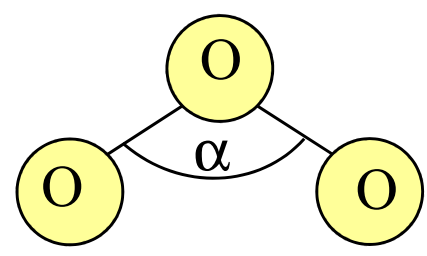
● 2-atomová A₂ H₂, Cl₂,
 ...
AB HCl, CO, ...

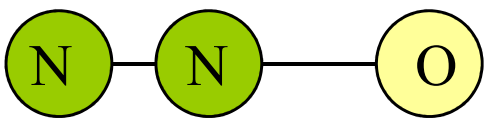
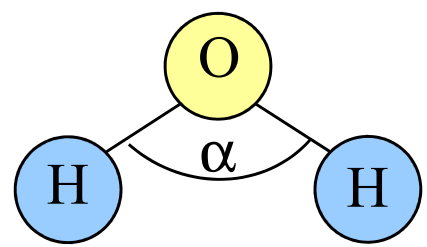


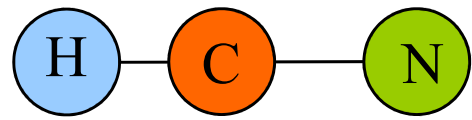
B elektronegovnější

● 3-atomová A₃

lineární struktura planární

AB₂ CO₂  

A₂B N₂O  

ABC HCN 

Dynamika atomů (jader) v molekule

Molekula

$3n$ stupňů volnosti

globální pohyby molekuly

jako tuhého celku

vnitřní pohyby molekuly

kolem rovnovážných poloh

Dynamika atomů (jader) v molekule

Molekula

$3n$ stupňů volnosti

globální pohyby molekuly

jako tuhého celku

translace

rotace

vnitřní pohyby molekuly

kolem rovnovážných poloh

(malé) kmity

čili vibrace

Dynamika atomů (jader) v molekule

Molekula

$3n$ stupňů volnosti

globální pohyby molekuly

jako tuhého celku

vnitřní pohyby molekuly

kolem rovnovážných poloh

translace 3 stupně volnosti

rotace 3 stupně volnosti

2 u lineárních molekul

(malé) kmity

čili vibrace

Dynamika atomů (jader) v molekule

Molekula

3n stupňů volnosti

globální pohyby molekuly

jako tuhého celku

vnitřní pohyby molekuly

kolem rovnovážných poloh

translace 3 stupně volnosti

rotace 3 stupně volnosti
2 u lineárních molekul

(malé) kmity

čili vibrace

i u planárních (rovinných) molekul

*mají tři nenulové
hlavní momenty setrvačnosti*

Dynamika atomů (jader) v molekule

Molekula

$3n$ stupňů volnosti

globální pohyby molekuly

jako tuhého celku

vnitřní pohyby molekuly

kolem rovnovážných poloh

translace 3 stupně volnosti

rotace 3 stupně volnosti
2 u lineárních molekul

(malé) kmity

čili vibrace

na vibrace zbývá

$3n - 6$ stupňů volnosti

$3n - 5$ stupňů volnosti
u lineárních molekul

nejjednodušší příklady

O₂

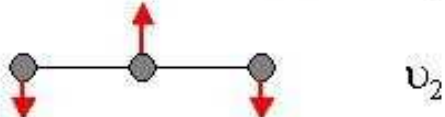


v_1

CO₂



v_1



v_2



v_3

$$(v_1 + 2v_2 + v_3) = 4$$

nejmenší molekula:

$n = 2$ atomy

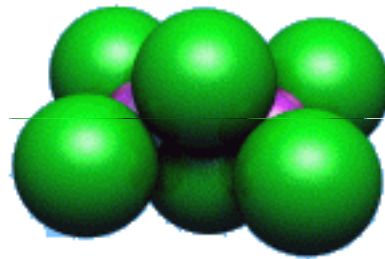
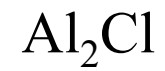
má $3n - 5 = 1$ vibrační mód,
ve směru vazby

první netriviální molekula:

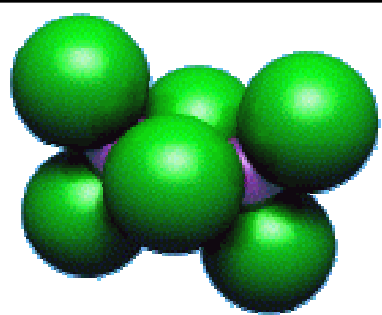
$n = 3$ atomy

má $3n - 5 = 4$ vibrační módy,
ve směru vazby i napříč
naš dnešní cíl č. 1

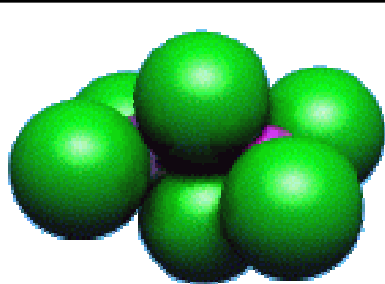
středně složitá molekula



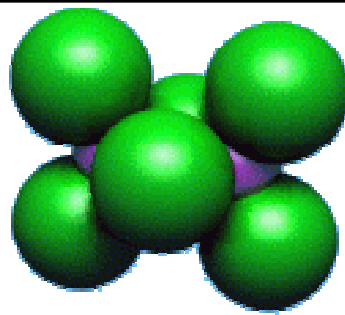
$$(6+18) - 6 = 18 \text{ vibračních módů}$$



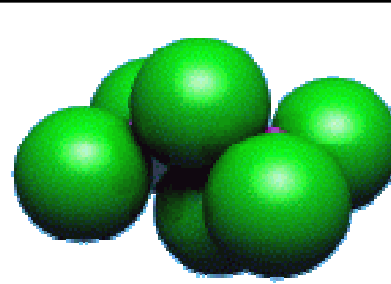
25 cm⁻¹



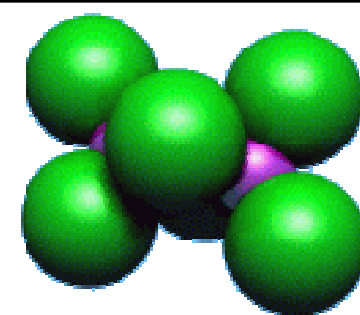
64 cm⁻¹



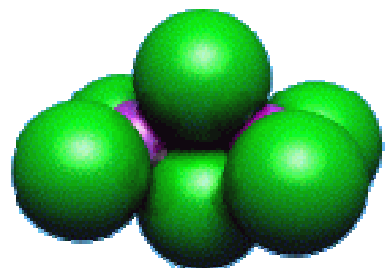
116 cm⁻¹



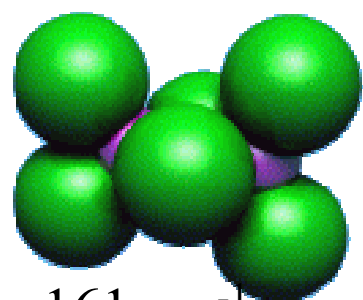
118 cm⁻¹



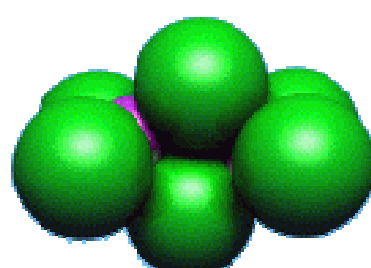
131 cm⁻¹



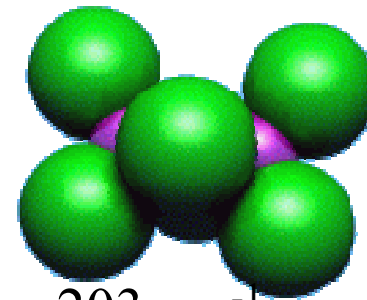
149 cm⁻¹



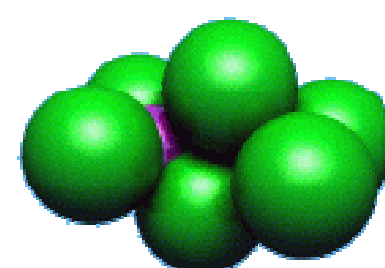
161 cm⁻¹



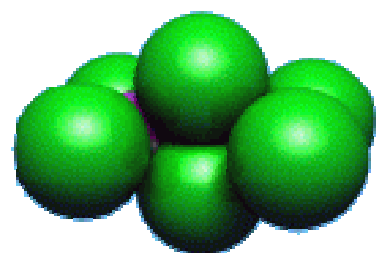
186 cm⁻¹



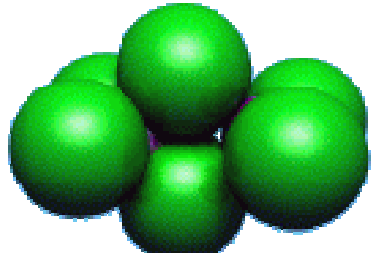
203 cm⁻¹



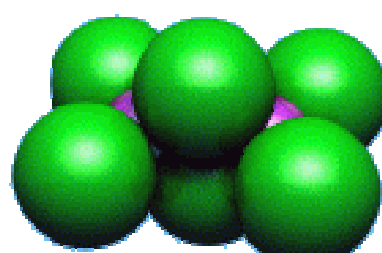
274 cm⁻¹



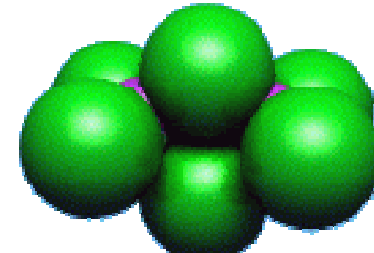
289 cm⁻¹



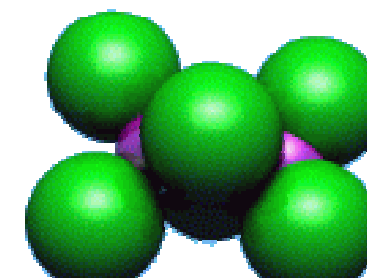
372 cm⁻¹



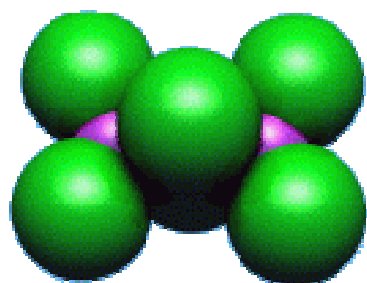
426 cm⁻¹



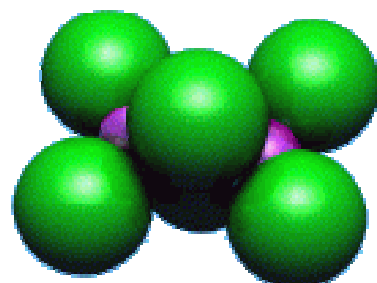
509 cm⁻¹



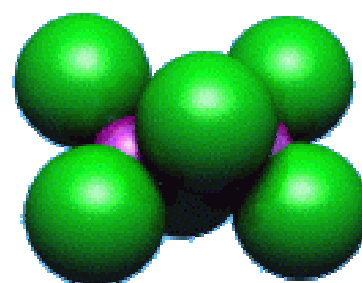
586 cm⁻¹



641 cm⁻¹



747 cm⁻¹





759 cm⁻¹


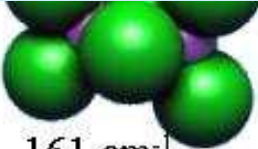









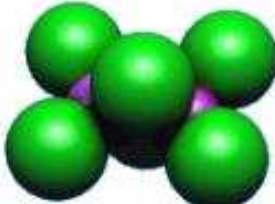
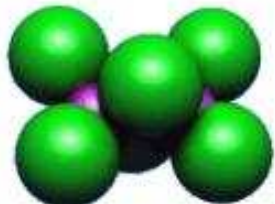
26.4.2006

X. Vibrace víceatomových molekul

řomentář

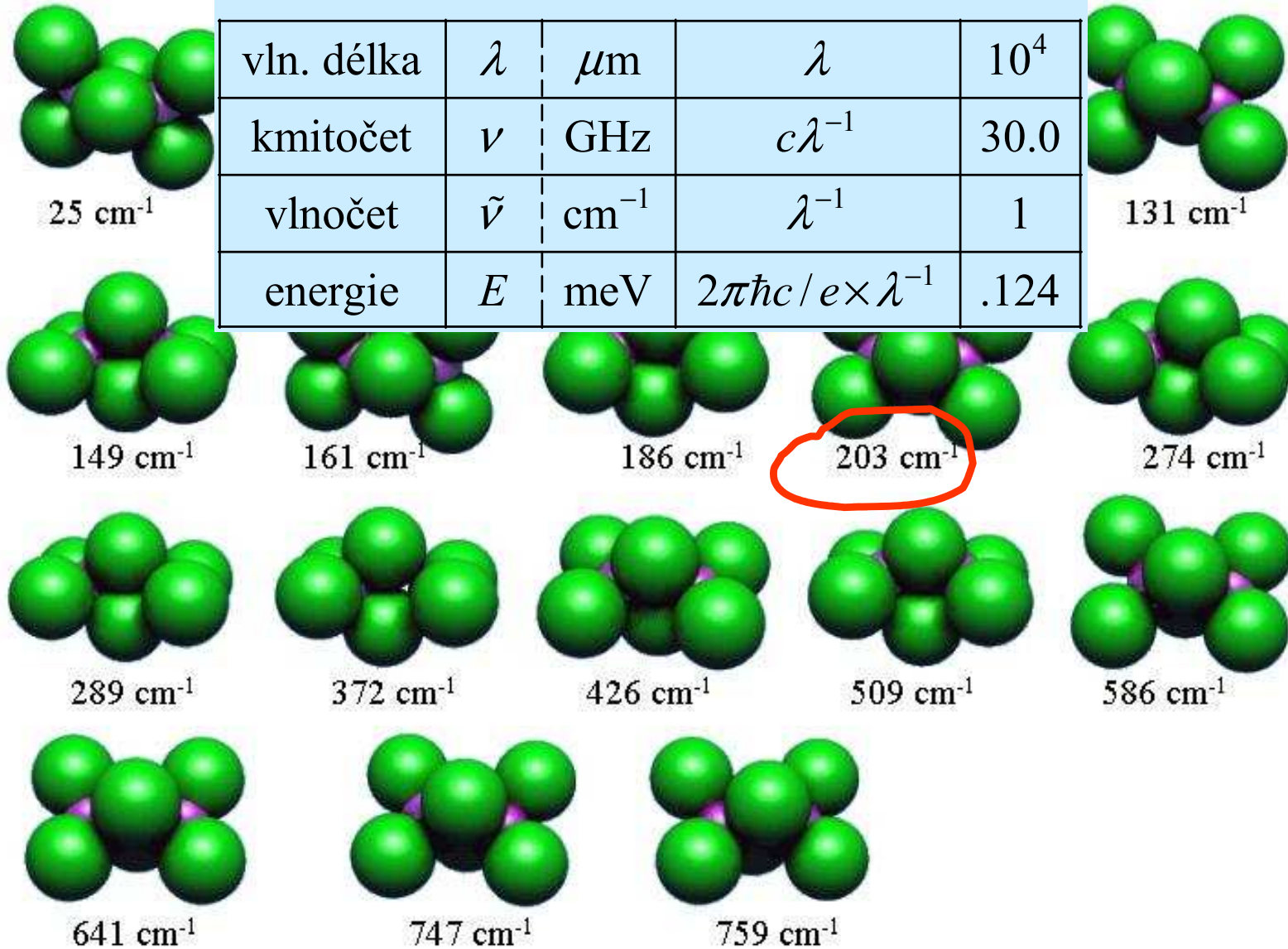
PŘEVODY JEDNOTEK

	vln. délka	λ	μm	λ	10^4	
25 cm^{-1}	kmitočet	ν	GHz	$c\lambda^{-1}$	30.0	131 cm^{-1}
	vlnočet	$\tilde{\nu}$	cm^{-1}	λ^{-1}	1	
	energie	E	meV	$2\pi\hbar c / e \times \lambda^{-1}$.124	

				
149 cm^{-1}	161 cm^{-1}	186 cm^{-1}	203 cm^{-1}	274 cm^{-1}
				
289 cm^{-1}	372 cm^{-1}	426 cm^{-1}	509 cm^{-1}	586 cm^{-1}
				
641 cm^{-1}	747 cm^{-1}	759 cm^{-1}		

řomentář

PŘEVODY JEDNOTEK



řomentář

PŘEVODY JEDNOTEK



25 cm⁻¹



149 cm⁻¹



161 cm⁻¹



186 cm⁻¹



203 cm⁻¹



274 cm⁻¹



289 cm⁻¹



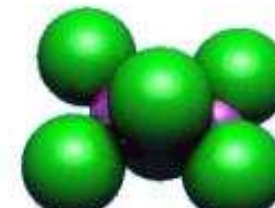
372 cm⁻¹



426 cm⁻¹



509 cm⁻¹



586 cm⁻¹



641 cm⁻¹



747 cm⁻¹



759 cm⁻¹

vln. délka	λ	μm	λ	10^4
kmitočet	ν	GHz	$c\lambda^{-1}$	30.0
vlnočet	$\tilde{\nu}$	cm ⁻¹	λ^{-1}	1
energie	E	meV	$2\pi\hbar c / e \times \lambda^{-1}$.124

$$\lambda = 49.3 \mu\text{m}$$

$$\nu = 6.09 \text{ THz}$$

$$\tilde{\nu} = 203 \text{ cm}^{-1}$$

$$E = 25.2 \text{ meV}$$

řomentář

PŘEVODY JEDNOTEK



25 cm⁻¹



149 cm⁻¹



289 cm⁻¹



641 cm⁻¹

vln. délka	λ	μm	λ	10^4
kmitočet	ν	GHz	$c\lambda^{-1}$	30.0
vlnočet	$\tilde{\nu}$	cm ⁻¹	λ^{-1}	1
energie	E	meV	$2\pi\hbar c / e \times \lambda^{-1}$.124



161 cm⁻¹



372 cm⁻¹



747 cm⁻¹



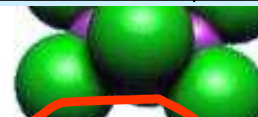
186 cm⁻¹



426 cm⁻¹



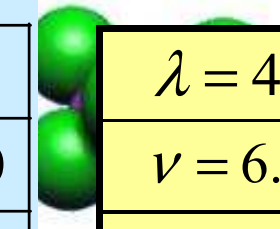
759 cm⁻¹



203 cm⁻¹



509 cm⁻¹



274 cm⁻¹











586 cm⁻¹

$\lambda = 493 \mu\text{m}$
$\nu = 6.09 \text{ THz}$
$\tilde{\nu} = 203 \text{ cm}^{-1}$
$E = 25.2 \text{ meV}$

292 K

folie 4 komentář

PŘEVODY JEDNOTEK

 25 cm ⁻¹	vln. délka	λ	μm	λ	10^4	 131 cm ⁻¹
 149 cm ⁻¹	kmitočet	ν	GHz	$c\lambda^{-1}$	30.0	 161 cm ⁻¹
 186 cm ⁻¹	vlnočet	$\tilde{\nu}$	cm ⁻¹	λ^{-1}	1	 203 cm ⁻¹
 274 cm ⁻¹	energie	E	meV	$2\pi\hbar c / e \times \lambda^{-1}$.124	 274 cm ⁻¹

Již u celkem malé molekuly intuice selhává

KROKY K POCHOPENÍ

1. definice "vibračních módů" v harmonické aproximaci



641 cm⁻¹











747 cm⁻¹



759 cm⁻¹

folie 4 komentář

PŘEVODY JEDNOTEK

 25 cm ⁻¹	vln. délka	λ	μm	λ	10^4	 131 cm ⁻¹
 149 cm ⁻¹	kmitočet	ν	GHz	$c\lambda^{-1}$	30.0	 161 cm ⁻¹
 186 cm ⁻¹	vlnočet	$\tilde{\nu}$	cm ⁻¹	λ^{-1}	1	 203 cm ⁻¹
 274 cm ⁻¹	energie	E	meV	$2\pi\hbar c / e \times \lambda^{-1}$.124	 274 cm ⁻¹

Již u celkem malé molekuly intuice selhává

KROKY K POCHOPENÍ

1. definice "vibračních módů" v harmonické aproximaci
2. systematický formalismus pro jejich vyhledání



641 cm⁻¹










747 cm⁻¹



759 cm⁻¹

folie 4 komentář

PŘEVODY JEDNOTEK

 25 cm ⁻¹	vl. délka	λ	μm	λ	10^4	 131 cm ⁻¹
 149 cm ⁻¹	kmitočet	ν	GHz	$c\lambda^{-1}$	30.0	 161 cm ⁻¹
 186 cm ⁻¹	vlnočet	$\tilde{\nu}$	cm ⁻¹	λ^{-1}	1	 203 cm ⁻¹
 274 cm ⁻¹	energie	E	meV	$2\pi\hbar c / e \times \lambda^{-1}$.124	

Již u celkem malé molekuly intuice selhává

KROKY K POCHOPENÍ

1. definice "vibračních módů" v harmonické aproximaci
2. systematický formalismus pro jejich vyhledání
3. explicitní výpočet pro malé molekuly



641 cm⁻¹










747 cm⁻¹



759 cm⁻¹

folie 4 komentář

PŘEVODY JEDNOTEK

 25 cm ⁻¹	vl. délka	λ	μm	λ	10^4	 131 cm ⁻¹
 149 cm ⁻¹	kmitočet	ν	GHz	$c\lambda^{-1}$	30.0	 161 cm ⁻¹
 186 cm ⁻¹	vlnočet	$\tilde{\nu}$	cm ⁻¹	λ^{-1}	1	 203 cm ⁻¹
 274 cm ⁻¹	energie	E	meV	$2\pi\hbar c / e \times \lambda^{-1}$.124	

Již u celkem malé molekuly intuice selhává

KROKY K POCHOPENÍ

1. definice "vibračních módů" v harmonické aproximaci
2. systematický formalismus pro jejich vyhledání
3. explicitní výpočet pro malé molekuly

klasická mech.



641 cm⁻¹










747 cm⁻¹



759 cm⁻¹

folie 4 komentář

PŘEVODY JEDNOTEK

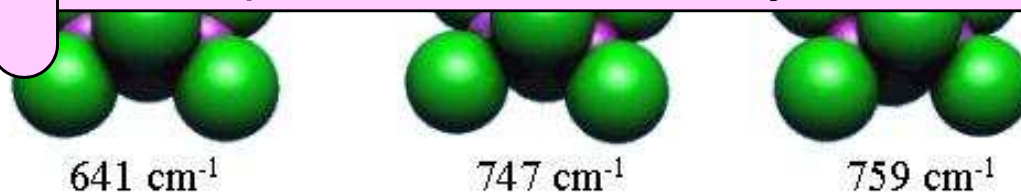
 25 cm ⁻¹	vln. délka	λ	μm	λ	10^4	 131 cm ⁻¹
 149 cm ⁻¹	kmitočet	ν	GHz	$c\lambda^{-1}$	30.0	 161 cm ⁻¹
 186 cm ⁻¹	vlnočet	$\tilde{\nu}$	cm ⁻¹	λ^{-1}	1	 203 cm ⁻¹
 274 cm ⁻¹	energie	E	meV	$2\pi\hbar c / e \times \lambda^{-1}$.124	

Již u celkem malé molekuly intuice selhává

KROKY K POCHOPENÍ

1. definice "vibračních módů" v harmonické aproximaci
2. systematický formalismus pro jejich vyhledání
3. explicitní výpočet pro malé molekuly
4. odpověď na otázku: Kde je QM? ... **příště**

klasická mech.



Něco o maticích

Něco o maticích I.

Jen připomenutí důležitých definic a vlastností.

Budeme pracovat jen s **reálnými maticemi**. To je rozdíl proti QM.

Čtvercová matice řádu N

$$\mathbf{A} = \|A_{ij}\| = \begin{vmatrix} A_{11} & \text{L} & A_{1N} \\ \text{M} & \text{O} & \text{M} \\ A_{N1} & \text{L} & A_{NN} \end{vmatrix}$$

Transponovaná matice

$$\mathbf{A}^T = \|A_{ji}\| = \begin{vmatrix} A_{11} & \text{L} & A_{N1} \\ \text{M} & \text{O} & \text{M} \\ A_{1N} & \text{L} & A_{NN} \end{vmatrix}$$

Pro srovnání – hermitovsky sdružená komplex. matice

$$\mathbf{A}^\dagger = \|A_{ji}^*\| = \begin{vmatrix} A_{11}^* & \text{L} & A_{N1}^* \\ \text{M} & \text{O} & \text{M} \\ A_{1N}^* & \text{L} & A_{NN}^* \end{vmatrix}$$

Symetrická matice

$$\mathbf{A} = \mathbf{A}^T \quad A_{ij} = A_{ji}$$

Ortogonální matice

$$\mathbf{A}\mathbf{A}^T = \mathbf{A}^T\mathbf{A} = \mathbf{1} \quad \sum_i A_{ji}A_{ki} = \sum_i A_{ij}A_{ik} = d_{jk}$$

Normální (reálná) matice

$$\mathbf{A}\mathbf{A}^T = \mathbf{A}^T\mathbf{A} \quad \sum_i A_{ji}A_{ki} = \sum_i A_{ij}A_{ik}$$

Něco o maticích II.

Vlastní vektory a vlastní čísla symetrických reálných matic

$$\mathbf{A}\mathbf{u} = a\mathbf{u} \quad \text{Ú} \quad \mathbf{u}^T\mathbf{A} = a\mathbf{u}^T$$

Sloupcový vektor $\mathbf{u} = \begin{pmatrix} u_1 \\ \vdots \\ u_N \end{pmatrix}$

Řádkový vektor $\mathbf{u}^T = \overline{\overline{u_1 \quad \dots \quad u_N}}$

Je celkem N **reálných** vlastních čísel, z nichž některá se mohou opakovat (*degenerace*)

$$\sum_j A_{ij}u_j = a u_i, \quad i = 1, \dots, N$$

Sekulární rovnice (podmínka řešitelnosti)

$$\det(\mathbf{A} - a\mathbf{I}) = 0 \quad \det(A_{ij} - a d_{ij}) = 0$$

Ortogonalita vlastních vektorů (lze je vždy vybrat reálné)

$$\begin{aligned} \mathbf{A}\mathbf{u}_1 &= a_1\mathbf{u}_1 \\ \mathbf{A}\mathbf{u}_2 &= a_2\mathbf{u}_2 \end{aligned} \quad \mathbf{u}_1^T\mathbf{u}_2 = 0$$

Něco o maticích III.

Diagonalisace symetrických reálných matic

Definice

$$\mathbf{U} = (\mathbf{u}_1, \dots, \mathbf{u}_N) = \begin{pmatrix} u_{11} & \dots & u_{N1} \\ \vdots & \mathbf{O} & \vdots \\ u_{1N} & \dots & u_{NN} \end{pmatrix}$$

Ortogonalita

$$\mathbf{U}\mathbf{U}^T = \mathbf{U}^T\mathbf{U} = \mathbf{1}$$

Diagonalisace

$$\mathbf{U}^T\mathbf{A}\mathbf{U} = \mathbf{D}_A \quad \mathbf{D}_A = \|\mathbf{u}_i^T \mathbf{a}_j \mathbf{u}_j\| = \|a_j d_{ij}\|$$

Porovnání s diagonalisací v QM

$$\mathbf{A} = \mathbf{U}\mathbf{D}_A\mathbf{U}^T = \sum_{i=1}^N \mathbf{u}_i a_i \mathbf{u}_i^T$$

$$\hat{A} = \sum_l |y_l\rangle A_l \langle y_l|$$

Normální kmity v harmonické aproximaci

Adiabatický Hamiltonián víceatomové molekuly

$$\hat{H} = \sum_I \frac{1}{2M_I} \mathbf{p}_I^2 + U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$$

Adiabatická aproximace: Explicitní dynamika jader jako hmotných bodů. Elektrony jako nehmotný tmel stabilizující molekulu svým příspěvkem do potenciální energie U .

Molekula může volně letět prostorem a rotovat jako celek. Kromě toho koná vnitřní pohyby – vibrace.

DVĚ CESTY

Globální pohyby jsou zabudovány od začátku tím, že potenciální energie je vyjádřena jako funkce relativních vzdáleností atomů $|\mathbf{r}_I - \mathbf{r}_J|$

Tento postup v případě dvou-atomové molekuly ... **cvičení**.

Globální pohyby jsou pomínuty, molekula je umístěna v prostoru. Minimum potenciální energie určuje rovnovážné polohy atomů, kolem nichž dochází k malým vibracím.

Dodatečně je využito toho, že potenciální energie se nemění při infinitesimálních translacích a rotacích molekuly jako tuhého celku.

Tak budeme nyní postupovat.

Harmonická aproximace

Rovnovážné polohy atomů

$$\nabla_I U(\mathbf{r}_J = \mathbf{R}_J) = 0, \quad I = 1, \dots, n$$

Výchytky

$$\mathbf{u}_I = \mathbf{r}_I - \mathbf{R}_I$$

Harmonická aproximace ... Taylorův rozvoj potenciální energie do 2. řádu

$$U = U(\mathbf{R}_I) + \frac{1}{2} \sum_I \sum_J \mathbf{u}_I \frac{\partial^2 U(\mathbf{R}_I)}{\partial \mathbf{r}_I \partial \mathbf{r}_J} \mathbf{u}_J + \text{L}$$

Pohybové rovnice

pro polohy $M_I \ddot{\mathbf{r}}_I = -\nabla_I U(\mathbf{r}_J)$

Harmonická aproximace

Rovnovážné polohy atomů

$$\nabla_I U(\mathbf{r}_J = \mathbf{R}_J) = 0, \quad I = 1, \dots, n$$

Výchytky

$$\mathbf{u}_I = \mathbf{r}_I - \mathbf{R}_I$$

Harmonická aproximace ... Taylorův rozvoj potenciální energie do 2. řádu

$$U = U(\mathbf{R}_I) + \frac{1}{2} \sum_I \sum_J \mathbf{u}_I \frac{\frac{\partial^2 U(\mathbf{R}_I)}{\partial \mathbf{r}_I \partial \mathbf{r}_J}}{\|\mathbf{r}_I\| \|\mathbf{r}_J\|} \mathbf{u}_J + \text{L}$$

Pohybové rovnice

$$\text{pro polohy} \quad M_I \ddot{\mathbf{r}}_I = -\nabla_I U(\mathbf{r}_J)$$

$$\text{pro výchytky} \quad M_I \ddot{\mathbf{u}}_I = -\nabla_I U(\mathbf{R}_J + \mathbf{u}_J)$$

Harmonická aproximace

Rovnovážné polohy atomů

$$\nabla_I U(\mathbf{r}_J = \mathbf{R}_J) = 0, \quad I = 1, \dots, n$$

Výchyvky

$$\mathbf{u}_I = \mathbf{r}_I - \mathbf{R}_I$$

Harmonická aproximace ... Taylorův rozvoj potenciální energie do 2. řádu

$$U = U(\mathbf{R}_I) + \frac{1}{2} \sum_I \sum_J \mathbf{u}_I \frac{\nabla_I^2 U(\mathbf{R}_I)}{\|\mathbf{r}_I\| \|\mathbf{r}_J\|} \mathbf{u}_J + \text{L}$$

Pohybové rovnice

$$\text{pro polohy} \quad M_I \ddot{\mathbf{r}}_I = -\nabla_I U(\mathbf{r}_J)$$

$$\text{pro výchyvky} \quad M_I \ddot{\mathbf{u}}_I = -\nabla_I U(\mathbf{R}_J + \mathbf{u}_J)$$

Soustava vázaných diferenciálních rovnic. V harmonické aproximaci lineárních.

Přepíšeme maticově.

Konfigurační prostor

Zavedeme konfigurační prostor dimenze $3n$

$$\mathbf{u} = \begin{pmatrix} \mathbf{u}_1 \\ \vdots \\ \mathbf{u}_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_{1x} \\ u_{1y} \\ u_{1z} \\ \vdots \\ u_{nx} \\ u_{ny} \\ u_{nz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \\ \vdots \\ u_{3n-2} \\ u_{3n-1} \\ u_{3n} \end{pmatrix}$$

Pohybové rovnice v maticovém tvaru

$$M_{ij} \ddot{u}_i = - \sum_j K_{ij} u_j, \quad K_{ij} = \frac{\partial^2 U}{\partial u_i \partial u_j}$$

silové konstanty (tuhosti)

$$\mathbf{M} \ddot{\mathbf{u}} = - \mathbf{K} \mathbf{u}$$

Matice hmotností
reálná symetrická
pozitivně definitní
diagonální **M**

Matice tuhostí
reálná symetrická
pozitivně semi-definitní
má vlastní číslo 0 **K**

Normální kmity

Porovnejme

jeden lineární oscilátor

$$M\ddot{u} = -Ku$$

$$u = a e^{-i\omega t}$$

$$M\omega^2 = K$$

maticový zápis vázaných oscilátorů

$$M\ddot{\mathbf{u}} = -K\mathbf{u}$$

$$\mathbf{u} = \mathbf{a} e^{-i\omega t}$$

?

Normální kmity

Porovnejme

jeden lineární oscilátor

$$M\ddot{u} = -Ku$$

$$u = a e^{-i\omega t}$$

$$M\omega^2 = K$$

maticový zápis vázaných oscilátorů

$$M\ddot{\mathbf{u}} = -K\mathbf{u}$$

$$\mathbf{u} = \mathbf{a} e^{-i\omega t}$$

NORMÁLNÍ KMIT ("mód")
?

Normální kmity

Porovnejme

jeden lineární oscilátor

$$M\ddot{u} = -Ku$$

$$u = a e^{-i\omega t}$$

$$M\omega^2 = K$$

maticový zápis vázaných oscilátorů

$$M\ddot{\mathbf{u}} = -K\mathbf{u}$$

$$\mathbf{u} = \mathbf{a} e^{-i\omega t}$$

NORMÁLNÍ KMIT ("mód")

$$\omega^2 M \mathbf{a} = K \mathbf{a}$$

$$\det(\omega^2 M - K) = 0$$

Normální kmity

Porovnejme

jeden lineární oscilátor

maticový zápis vázaných oscilátorů

$$M\ddot{u} = -Ku$$

$$u = a e^{-i\omega t}$$

$$M\omega^2 = K$$

$$M\ddot{\mathbf{u}} = -K\mathbf{u}$$

$$\mathbf{u} = \mathbf{a} e^{-i\omega t}$$

NORMÁLNÍ KMIT ("mód")

$$\omega^2 \mathbf{M} \mathbf{a} = \mathbf{K} \mathbf{a}$$

$$\det(\omega^2 \mathbf{M} - \mathbf{K}) = 0$$

Zobecněný problém vlastních vektorů

Normální kmity

Porovnejme

jeden lineární oscilátor

maticový zápis vázaných oscilátorů

$$M\ddot{u} = -Ku$$

$$u = a e^{-i\omega t}$$

$$M\omega^2 = K$$

$$M\ddot{u} = -Ku$$

$$u = a e^{-i\omega t}$$

NORMÁLNÍ KMIT ("mód")

$$\omega^2 M a = K a$$

$$\det(\omega^2 M - K) = 0$$

Zobecněný problém vlastních vektorů

sekulární rovnice

hledání
vlastních čísel =
charakteristických
frekvencí

Řešení zobecněného problému na vlastní čísla

$$\omega^2 \mathbf{M} \mathbf{a} = \mathbf{K} \mathbf{a}$$

Převedení na standardní problém

$$\mathbf{M} = \left\| M_{ij} d_{ij} \right\| \quad \mathbf{K} \quad \mathbf{M}^{\frac{1}{2}} = \left\| M_i^{\frac{1}{2}} d_{ij} \right\|$$

$$\mathbf{b} = \mathbf{M}^{\frac{1}{2}} \mathbf{a}$$

$$\omega^2 \mathbf{b} = \mathbf{D} \mathbf{b}, \quad \mathbf{D} = \mathbf{M}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{K} \mathbf{M}^{-\frac{1}{2}}$$

dynamická matice

Dynamická matice má stejné vlastnosti, jako matice tuhostí:

reálná symetrická pozitivně semi-definitní s nulovými vlastními čísly

Ortogonalita v zobecněném problému vlastních čísel

vzpomínka

$$\begin{aligned} \mathbf{A}\mathbf{u}_1 &= a_1 \mathbf{u}_1 \\ \mathbf{A}\mathbf{u}_2 &= a_2 \mathbf{u}_2 \end{aligned} \quad \mathbf{u}_1^T \mathbf{u}_2 = 0$$

aplikace na daný problém

$$\begin{aligned} \mathbf{D}\mathbf{b}_1 &= w_1^2 \mathbf{b}_1 \\ \mathbf{D}\mathbf{b}_2 &= w_2^2 \mathbf{b}_2 \end{aligned} \quad \mathbf{b}_1^T \mathbf{b}_2 = 0$$

zpětná substituce dá zobecněné relace ortogonality

$$\begin{aligned} \mathbf{K}\mathbf{a}_1 &= w_1^2 \mathbf{M}\mathbf{a}_1 \\ \mathbf{K}\mathbf{a}_2 &= w_2^2 \mathbf{M}\mathbf{a}_2 \end{aligned} \quad \mathbf{a}_1^T \mathbf{M}\mathbf{a}_2 = 0$$

Globální translace a rotace

Adiabatický Hamiltonián víceatomové molekuly

$$\hat{H} = \sum_I \frac{1}{2M_I} \mathbf{p}_I^2 + U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$$

Adiabatická aproximace

Elektronická energie ϵ je U .

Globální translace a rotace

Uvažujeme atomy a jádra jako hmotných bodů.

Elektronická energie přispívá k celkové energii molekuly svým příspěvkem do

Molekula může volně letět prostorem a rotovat jako celek.
Kromě toho koná vnitřní pohyby – vibrace.

DVĚ CESTY

Globální pohyby jsou zabudovány od začátku tím, že potenciální energie je vyjádřena jako funkce relativních vzdáleností atomů $|\mathbf{r}_I - \mathbf{r}_J|$

Globální pohyby jsou pominuty, molekula je umístěna v prostoru. Minimum potenciální energie určuje rovnovážné polohy atomů, kolem nichž dochází k malým vibracím.

Dodatečně je využito toho, že potenciální energie se nemění při infinitesimálních translacích a rotacích molekuly jako tuhého celku.

Tak budeme nyní postupovat.

Adiabatický Hamiltonián víceatomové molekuly

$$\hat{H} = \sum_I \frac{1}{2M_I} \mathbf{p}_I^2 + U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$$

Adiabatická aproximace

Elektronická energie U .

Globální translace a rotace

Uvažujeme jadra jako hmotných bodů.

Uvažujeme molekulu svým příspěvkem do

Molekula může volně letět prostorem a rotovat jako celek.
Kromě toho koná vnitřní pohyby – vibrace.

DVĚ CESTY

Globální pohyby jsou zabudovány od začátku tím, že potenciální energie je vyjádřena jako funkce relativních vzdáleností atomů $|\mathbf{r}_I - \mathbf{r}_J|$

Globální pohyby jsou pominuty, molekula je umístěna v prostoru. Minimum potenciální energie určuje rovnovážné polohy atomů, kolem nichž dochází k malým vibracím.

Dodatečně je využito toho, že potenciální energie se nemění při infinitesimálních translacích a rotacích molekuly jako tuhého celku.

Tak budeme nyní postupovat.

Globální translace a rotace

Nejprve **translace**: Obecné (infinitesimální) posunutí je složeno z trojice

$$(u_{Ix} = D_x, \quad I = 1, L, n) \quad x = x, y, z$$

- Při posunutí, tj. stejné výchylce všech atomů, nevzniká síla.

Proto platí **podmínka pro silové konstanty**

$$\sum_J K_{i,Jx} u_{Jx} = \sum_J K_{i,Jx} D_x = 0 \text{ pro všechna } i, x$$

Globální translace a rotace

Nejprve **translace**: Obecné (infinitesimální) posunutí je složeno z trojice

$$(u_{Ix} = D_x, \quad I = 1, L, n) \quad x = x, y, z$$

- Při posunutí, tj. stejné výchylce všech atomů, nevzniká síla.

Proto platí **podmínka pro silové konstanty**

$$\sum_J K_{i,Jx} = 0 \text{ pro všechna } i, x$$

Globální translace a rotace

Nejprve **translace**: Obecné (infinitesimální) posunutí je složeno z trojice

$$(u_{Ix} = D_x, \quad I = 1, L, n) \quad x = x, y, z$$

- Při posunutí, tj. stejné výchylce všech atomů, nevzniká síla.

Proto platí **podmínka pro silové konstanty**

$$\sum_J K_{i,Jx} = 0 \text{ pro všechna } i, x$$

- Translace je řešení sekulárního problému s $w^2 = 0$

Proto platí **relace ortogonality** pro všechny skutečné vnitřní vibrace (s nenulovou vlastní frekvencí):

$$\sum_J M_J a_{Jx} = 0$$

Globální translace a rotace

Nejprve **translace**: Obecné (infinitesimální) posunutí je složeno z trojice

$$(u_{Ix} = D_x, \quad I = 1, L, n) \quad x = x, y, z$$

- Při posunutí, tj. stejné výchylce všech atomů, nevzniká síla.

Proto platí **podmínka pro silové konstanty**

$$\sum_J K_{i,Jx} = 0 \text{ pro všechna } i, x$$

- Translace je řešení sekulárního problému s $w^2 = 0$

Proto platí **relace ortogonality** pro všechny skutečné vnitřní vibrace (s nenulovou vlastní frekvencí):

$$\sum_J M_J a_{Jx} = 0$$

Tento vztah znamená, že **těžiště molekuly je během vnitřní vibrace nehybné**.

Globální translace a rotace

Nejprve **translace**: Obecné (infinitesimální) posunutí je složeno z trojice

$$(u_{Ix} = D_x, \quad I = 1, L, n) \quad x = x, y, z$$

- Při posunutí, tj. stejné výchylce všech atomů, nevzniká síla.

Proto platí **podmínka pro silové konstanty**

$$\sum_J K_{i,Jx} = 0 \text{ pro všechna } i, x$$

- Translace je řešení sekulárního problému s $w^2 = 0$

Proto platí **relace ortogonality** pro všechny skutečné vnitřní vibrace (s nenulovou vlastní frekvencí):

$$\sum_J M_J a_{Jx} = 0$$

Tento vztah znamená, že **těžiště molekuly je během vnitřní vibrace nehybné**.

Podobně se dá zpracovat i trojice infinitesimálních rotací.

Globální translace a rotace

Zadruhé **rotace**: Obecné (infinitesimální) pootočení o úhel δ ve směru \mathbf{n}

$$\hat{\mathbf{u}}_I = d \cdot \mathbf{n} \times \mathbf{R}_I, \quad I = 1, \dots, n$$

- Při pootočení všech atomů nevzniká moment síly. Proto platí **druhá podmínka pro silové konstanty**, kterou nevypisujeme. Platí-li již první, je střed rotace libovolný,

$$\mathbf{C}_Q = \mathbf{C} + \mathbf{Q}, \quad \sum M_I \cdot \mathbf{C} = \sum M_I \mathbf{R}_I \quad \text{těžiště}$$

\mathbf{Q} libovolné posunutí

- Rotace je řešení sekulárního problému s $w^2 = 0$

Proto platí **druhá relace ortogonality** pro všechny skutečné vnitřní vibrace (s nenulovou vlastní frekvencí), opět vzhledem k libovolnému středu rotace:

$$\sum_J M_J \mathbf{a}_J \cdot \hat{\mathbf{u}}_J = 0 \quad = d \times \sum_J M_J \mathbf{a}_J \cdot \mathbf{n} \times \mathbf{R}_J = -d \times \mathbf{n} \cdot \sum_J M_J \mathbf{a}_J \times \mathbf{R}_J$$

$$\sum_J M_J \mathbf{a}_J \times \mathbf{R}_J = 0$$

Tento vztah znamená, že prostorová orientace molekuly je během vnitřní vibrace neměnná.

Globální translace a rotace

Zadruhé **rotace**: Obecné (infinitesimální) pootočení o úhel δ ve směru \mathbf{n}

$$\hat{\mathbf{u}}_I = d \cdot \mathbf{n} \times \mathbf{R}_I, \quad I = 1, \dots, n$$

- Při pootočení všech atomů nevzniká moment síly. Proto platí **druhá podmínka pro silové konstanty**, kterou nevypisujeme. Platí-li již první, je střed rotace libovolný,

$$\mathbf{C}_Q = \mathbf{C} + \mathbf{Q}, \quad \sum M_I \cdot \mathbf{C} = \sum M_I \mathbf{R}_I \quad \text{těžiště}$$

\mathbf{Q} libovolné posunutí

- Rotace je řešení sekulárního problému s $w^2 = 0$

Proto platí **druhá relace ortogonality** pro všechny skutečné vnitřní vibrace (s nenulovou vlastní frekvencí), opět **vzhledem k libovolnému středu rotace**:

$$\sum_J M_J \mathbf{a}_J \cdot \hat{\mathbf{u}}_J = 0 \quad = d \times \sum_J M_J \mathbf{a}_J \cdot \mathbf{n} \times \mathbf{R}_J = -d \times \mathbf{n} \cdot \sum_J M_J \mathbf{a}_J \times \mathbf{R}_J$$

$$\sum_J M_J \mathbf{a}_J \times (\mathbf{R}_J + \mathbf{Q}) = \sum_J M_J \mathbf{a}_J \times \mathbf{R}_J + \sum_J M_J \mathbf{a}_J \times \mathbf{Q} = 0$$

Tento vztah znamená, že prostorová orientace molekuly je během vnitřní vibrace neměnná.

Globální translace a rotace

Zadruhé **rotace**: Obecné (infinitesimální) pootočení o úhel δ ve směru \mathbf{n}

$$\hat{\mathbf{u}}_I = d \cdot \mathbf{n} \times \mathbf{R}_I, \quad I = 1, \dots, n$$

- Při pootočení všech atomů nevzniká moment síly. Proto platí **druhá podmínka pro silové konstanty**, kterou nevypisujeme. Platí-li již první, je střed rotace libovolný,

$$\mathbf{C}_Q = \mathbf{C} + \mathbf{Q}, \quad \sum M_I \cdot \mathbf{C} = \sum M_I \mathbf{R}_I \quad \text{těžiště}$$

\mathbf{Q} libovolné posunutí

- Rotace je řešení sekulárního problému s $w^2 = 0$

Proto platí **druhá relace ortogonality** pro všechny skutečné vnitřní vibrace (s nenulovou vlastní frekvencí), opět vzhledem k libovolnému středu rotace:

$$\sum_J M_J \mathbf{a}_J \cdot \hat{\mathbf{u}}_J = 0 \quad = d \times \sum_J M_J \mathbf{a}_J \cdot \mathbf{n} \times \mathbf{R}_J = -d \times \mathbf{n} \cdot \sum_J M_J \mathbf{a}_J \times \mathbf{R}_J$$

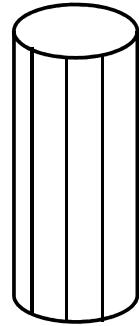
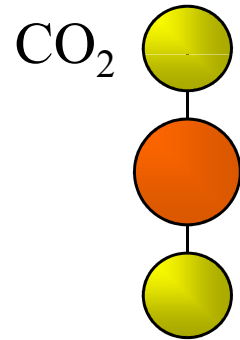
$$\sum_J M_J \mathbf{a}_J \times \mathbf{R}_J = 0$$

Tento vztah znamená, že prostorová orientace molekuly je během vnitřní vibrace neměnná.

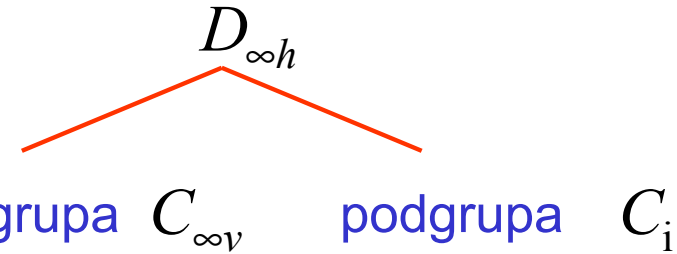
Molekula oxidu uhličitého CO₂

Molekula CO₂ I.

Jednoduchý příklad, jak se dá počítat "bez počítání"



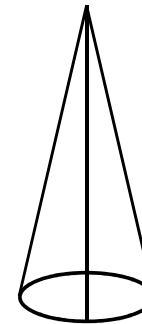
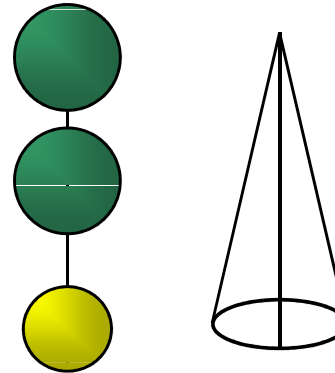
Molekula CO₂ má symetrii válce



SYMETRIE

- Atomové polohy v rovnováze
- Potenciální energie jako funkce výchylek

N₂O



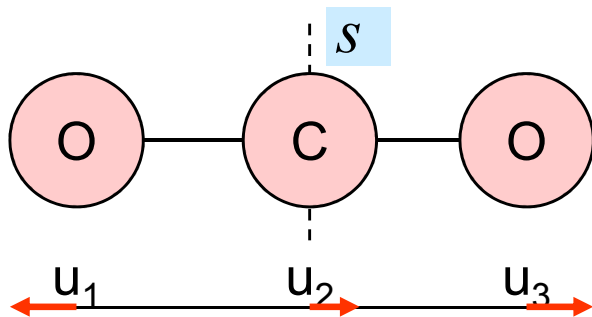
diskrétní symetrie
využijeme za chvíli

tato symetrie stačí, aby v
harmonické aproximaci se

normální kmity rozdělily na podélné a příčné

Molekula CO₂ II. Podélné kmity

Jednoduchý příklad, jak se dá počítat "bez počítání"



Jen pohyb ve směru vazby, tedy "x"

ortogonalita k posunutím

$$Mu_1 + mu_2 + Mu_3 = 0$$

Využití symetrie zrcadlení σ : je-li \mathbf{u} řešení, pak $\sigma\mathbf{u}$ také.

Zrcadlení **a.** permutuje kyslíky **b.** otočí výchylky:

$$u_1 \text{ (a)} - u_3$$

$$u_2 \text{ (b)} - u_2$$

$$u_3 \text{ (a)} - u_1$$

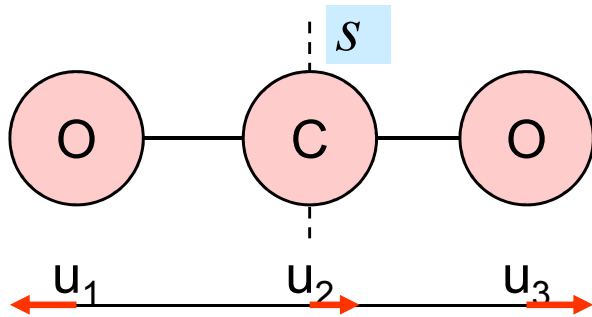
Ptáme se, zda otočená výchylka není ekvivalentní s původní

$$s\mathbf{u} = \mathbf{u}$$

Protože dvojitě zrcadlení obnoví původní stav,

$$s^2\mathbf{u} = \mathbf{u} \quad s^2 = 1, s = \pm 1$$

Molekula CO₂ III. Podélné kmity

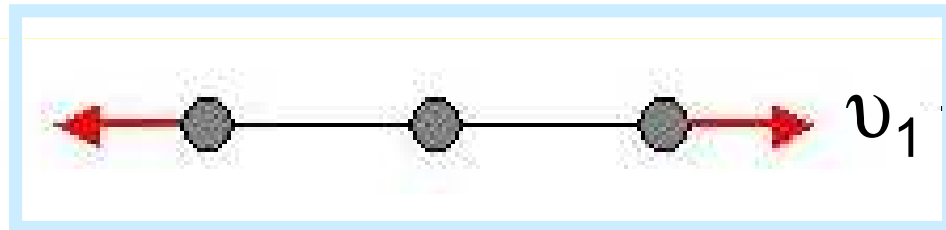


ortogonalita k posunutím

$$u_2 = -\frac{M}{m}(u_1 + u_3)$$

SUDÉ ŘEŠENÍ

LICHÉ ŘEŠENÍ



$$s = +1$$

$$s = -1$$

$$u_1 = -u_3$$

$$u_1 = +u_3$$

$$u_2 = -u_2$$

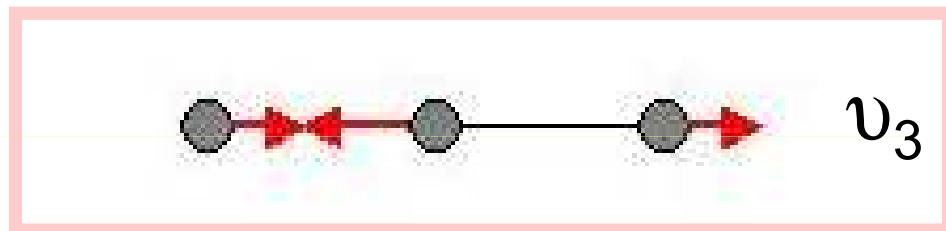
$$u_2 = +u_2$$

$$u_3 = -u_1$$

$$u_3 = +u_1$$

tvar normálních kmitů bez počítání

jednu výchylku volíme



$$u_1 \text{ volím}$$

$$u_1 \text{ volím}$$

$$u_2 = 0$$

$$u_2 = -\frac{2M}{m}u_1$$

$$u_3 = -u_1$$

$$u_3 = +u_1$$

TĚŽIŠTĚ NEHYBNÉ

Molekula CO₂ IV. Podélné kmity

Určení frekvencí

V tomto případě je vhodný (ne dokonalý) modelový potenciál

$$U = \frac{1}{2}K(u_1 - u_2)^2 + \frac{1}{2}K(u_3 - u_2)^2$$

- má již zabudovány symetrii (vůči zrcadlení)
- závisí jen na relativních vzdálenostech (translační invariance)
- silové působení **jen** mezi sousedy (kovalentní model)
- jediný parametr

Molekula CO_2 IV. Podélné kmity

Určení frekvencí

V tomto případě je vhodný (ne dokonalý) modelový potenciál

$$U = \frac{1}{2}K(u_1 - u_2)^2 + \frac{1}{2}K(u_3 - u_2)^2$$

Máme

$$\mathbf{M} = \begin{vmatrix} M & & \\ & m & \\ & & M \end{vmatrix}, \quad \mathbf{K} = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} K & -K & \\ -K & 2K & -K \\ & -K & K \end{vmatrix}$$

Řádkové i sloupcové součty v matici \mathbf{K} jsou nulové

.... odpovídá podmínkám pro globální posunutí

.... ekvivalentní se závislostí U jen na vzdálenostech

Molekula CO_2 IV. Podélné kmity

Určení frekvencí

V tomto případě je vhodný (ne dokonalý) modelový potenciál

$$U = \frac{1}{2}K(u_1 - u_2)^2 + \frac{1}{2}K(u_3 - u_2)^2$$

Máme

$$\mathbf{M} = \begin{vmatrix} M & & \\ & m & \\ & & M \end{vmatrix}, \quad \mathbf{K} = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} K & -K & \\ -K & 2K & -K \\ & -K & K \end{vmatrix}$$

Nalezené normální kmity dosadíme do rovnice na vlastní čísla.

Ty jsou splněny identicky (*test správnosti*) a dají hodnoty vlastních frekvencí bez počítání:

$$s = +1$$

$$\omega^2 = \frac{K}{M}$$

$$s = -1$$

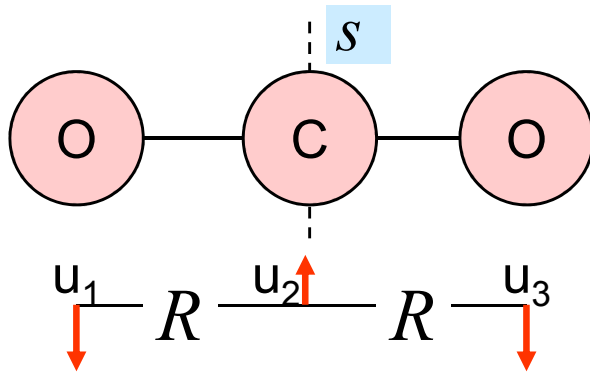
$$\omega^2 = \frac{K}{M} \cdot \frac{2M + m}{m}$$

Řádkové i sloupcové součty v matici \mathbf{K} jsou nulové

.... odpovídá podmínkám pro globální posunutí

.... ekvivalentní se závislostí U jen na vzdálenostech

Molekula CO₂ v. Příčné kmity



u příčného pohybu se uplatní obě podmínky ortogonality

$$Mu_1 + mu_2 + Mu_3 = 0$$

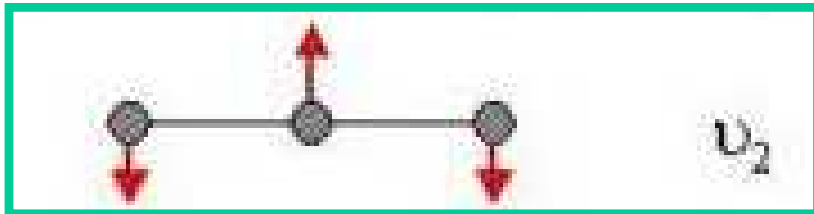
$$Mu_1R + mu_2 \times 0 - Mu_3R = 0$$

Máme proto

$$u_1 = u_3$$

což plyne i ze symetrie vůči „horizontální“ rovině symetrie

Nakonec dostáváme jediný mód



$$a_1 = a_3 = -\frac{m}{2M} a_2$$

Jediný mód **ve zvolené rovině**. Takových rovin je ovšem nekonečně mnoho. Proč říkáme, že jsou dva:

$$\mathbf{a}_\varphi = \cos \varphi \cdot \mathbf{a}_y + \sin \varphi \cdot \mathbf{a}_z$$

Molekula CO₂ VI. Příčné kmity

Určení frekvencí

Pro příčné kmity je nutný **třicentrový** modelový potenciál

$$U_{\wedge} = \frac{1}{2} K \left(\frac{1}{2} [u_{1x} + u_{3x}] - u_{2x} \right)^2 \quad \text{síla úměrná prohnutí molekuly}$$

- má již zabudovanu symetrii (vůči zrcadlení)
- závisí jen na relativních vzdálenostech (translační invariance)
- silové působení mezi centrem a dvěma sousedy (deformační model)
- jediný parametr
- porovnejme s potenciálem pro podélné kmity

$$U_P = \frac{1}{2} K (u_{1z} - u_{2z})^2 + \frac{1}{2} K (u_{3z} - u_{2z})^2$$

Molekula CO₂ VI. Příčné kmity

Určení frekvencí

Pro příčné kmity je nutný **třicentrový** modelový potenciál

$$U_{\wedge} = \frac{1}{2} K_{\wedge} \left(\frac{1}{2} [u_{1x} + u_{3x}] - u_{2x} \right)^2 \quad \text{síla úměrná prohnutí molekuly}$$

Máme poměr amplitud v normálním příčném kmitu

$$a_1 = a_3 = -\frac{m}{2M} a_2$$

Pro vlastní frekvenci pak dostáváme

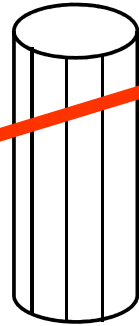
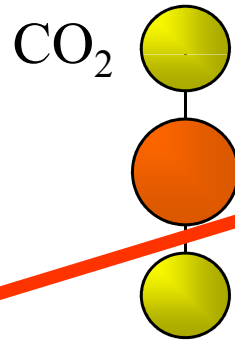
$$m \omega^2 a_{2x} = - K_{\wedge} \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} a_{2x} + \frac{1}{2} a_{2x} - a_{2x} \right) - \frac{m}{2M} a_{2x} \omega^2 - \frac{m}{2M} a_{2x} \omega^2$$

$$\omega^2 = \frac{K_{\wedge}}{m} \times \frac{m + 2M}{M}$$

Lineární molekula ABC

Lineární triatomická molekula I.

Podíváme se, co ztratíme se snížením symetrie (to hlavní stále zůstává)



~~Molekula CO₂ má symetrii váleco~~

~~$D_{\infty h}$~~

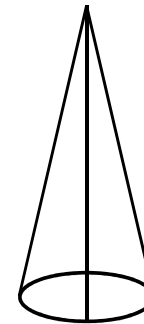
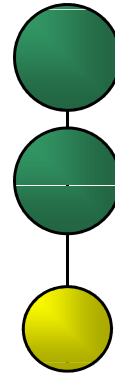
podgrupa $C_{\infty v}$

~~podgrupa C_i~~

SYMETRIE

- Atomové polohy v rovnováze
- Potenciální energie jako funkce výchylek

N₂O

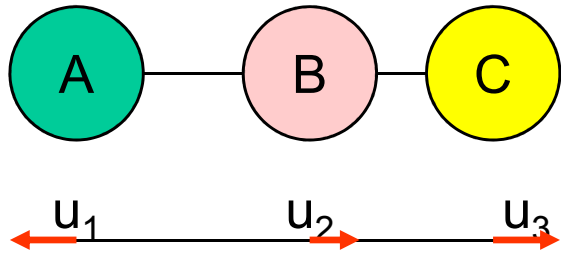


~~diskrétní symetrie
využijeme za chvíli~~

tato symetrie stačí, aby v
harmonické aproximaci se

normální kmity rozdělily na podélné a příčné

Lineární triatomická molekula II. Podélné kmity



Jen pohyb ve směru vazby, tedy "x"

ortogonalita k posunutím

$$Mu_1 + mu_2 + M\check{u}_3 = 0$$

Symetrie zrcadlení chybí!!!

Abychom pokročili, nezbyvá, než přejít ke

kvantitativnímu (modelovému) výpočtu

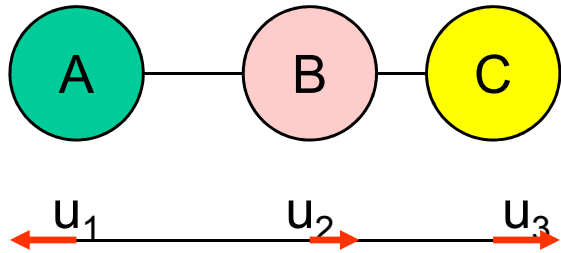
Volíme typově stejný, ale nesymetrický modelový potenciál

$$U = + \frac{1}{2}K(u_1 - u_2)^2 + \frac{1}{2}K\check{(}u_3 - u_2)^2$$

Máme

$$\mathbf{M} = \begin{vmatrix} M & & \\ & m & \\ & & M\check{ } \end{vmatrix}, \quad \mathbf{K} = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} K & -K & \\ -K & K + K\check{ } & -K\check{ } \\ & -K\check{ } & K\check{ } \end{vmatrix}$$

Lineární triatomická molekula II. Podélné kmity



Jen pohyb ve směru vazby, tedy "x"

ortogonalita k posunutím

$$Mu_1 + mu_2 + M\check{u}_3 = 0$$

Symetrie zrcadlení chybí!!!

Abychom pokročili, nezbyvá, než přejít ke

kvantitativnímu (modelovému) výpočtu

Volíme typově stejný, ale nesymetrický modelový potenciál

$$U = + \frac{1}{2}K(u_1 - u_2)^2 + \frac{1}{2}K\check{(u_3 - u_2)^2}$$

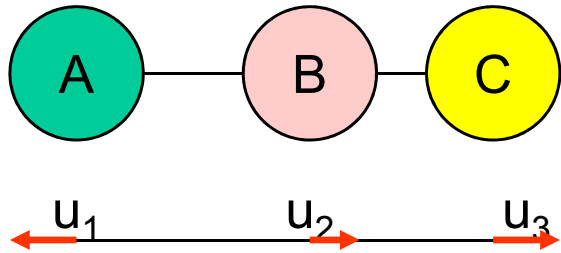
Máme

$$\mathbf{M} = \begin{vmatrix} M & & \\ & m & \\ & & M\check{} \end{vmatrix}, \quad \mathbf{K} = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} K & -K & \\ -K & K + K\check{} & -K\check{} \\ & -K\check{} & K\check{} \end{vmatrix}$$

Řádkové i sloupcové součty v matici \mathbf{K} jsou nulové

.... odpovídá podmínkám pro globální posunutí
.... ekvivalentní se závislostí U jen na vzdálenostech

Lineární triatomická molekula II. Podélné kmity



Jen pohyb ve směru vazby, tedy "x"

ortogonalita k posunutím

$$Mu_1 + mu_2 + M\check{u}_3 = 0$$

Symetrie zrcadlení chybí!!!

Abychom pokročili, nezbyvá, než přejít ke

kvantitativnímu (modelovému) výpočtu

Volíme typově stejný, ale nesymetrický modelový potenciál

$$U = + \frac{1}{2}K(u_1 - u_2)^2 + \frac{1}{2}K\check{(u_3 - u_2)^2}$$

Máme

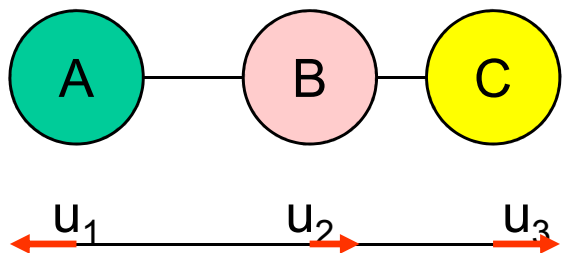
$$\mathbf{M} = \begin{vmatrix} M & & \\ & m & \\ & & M\check{} \end{vmatrix}, \quad \mathbf{K} = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} K & -K & \\ -K & K + K\check{} & -K\check{} \\ & -K\check{} & K\check{} \end{vmatrix}$$

Řádkové i sloupcové součty v matici \mathbf{K} jsou nulové

.... odpovídá podmínkám pro globální posunutí
.... ekvivalentní se závislostí U jen na vzdálenostech

Ponecháme (např.) první dvě pohybové rovnice, třetí nahradíme kompatibilní, ale silnější podmínkou ortogonality

Lineární triatomická molekula II. Podélné kmity



Jen pohyb ve směru vazby, tedy "x"

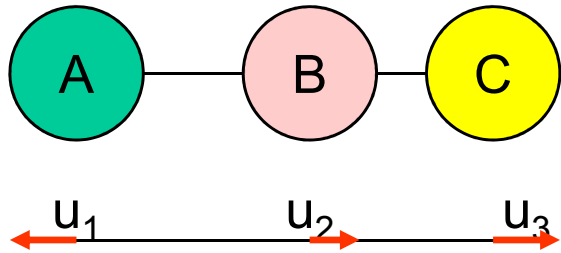
ortogonalita k posunutím

$$Mu_1 + mu_2 + M\check{u}_3 = 0$$

Sekulární rovnice je už jen druhého stupně ... dva normální kmity

$$\det \begin{vmatrix} Mw^2 - K & & +K \\ +K & mw^2 - K - K\check{ } & +K\check{ } \\ M & m & M\check{ } \end{vmatrix} = 0$$

Lineární triatomická molekula II. Podélné kmity



Jen pohyb ve směru vazby, tedy "x"

ortogonalita k posunutím

$$Mu_1 + mu_2 + M\check{u}_3 = 0$$

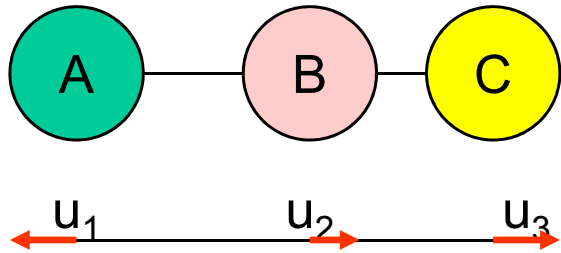
Sekulární rovnice je už jen druhého stupně ... dva normální kmity

$$\det \begin{vmatrix} Mw^2 - K & & +K \\ +K & mw^2 - K - K\check{ } & +K\check{ } \\ M & & m & M\check{ } \end{vmatrix} = 0$$

Kořeny

$$\omega^2 = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{K}{M} + \frac{K}{m} + \frac{K'}{m} + \frac{K'}{M'} \right) \pm \sqrt{\left(\frac{K}{M} + \frac{K}{m} - \frac{K'}{m} - \frac{K'}{M'} \right)^2 + 4 \frac{K}{m} \frac{K'}{m}} \right]$$

Lineární triatomická molekula II. Podélné kmity



Jen pohyb ve směru vazby, tedy "x"

ortogonalita k posunutím

$$Mu_1 + mu_2 + M\check{u}_3 = 0$$

Sekulární rovnice je už jen druhého stupně ... dva normální kmity

$$\det \begin{vmatrix} Mw^2 - K & & +K \\ +K & mw^2 - K - K\check{ } & +K\check{ } \\ M & & m & M\check{ } \end{vmatrix} = 0$$

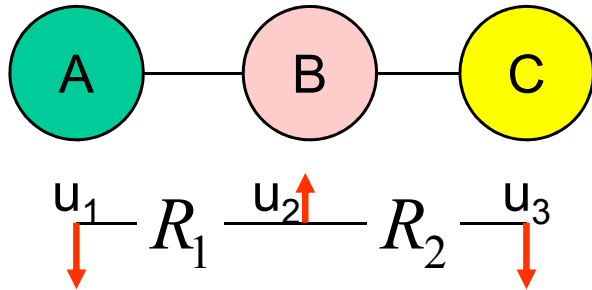
Kořeny

$$\omega^2 = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{K}{M} + \frac{K}{m} + \frac{K'}{m} + \frac{K'}{M'} \right) \pm \sqrt{\left(\frac{K}{M} + \frac{K}{m} - \frac{K'}{m} - \frac{K'}{M'} \right)^2 + 4 \frac{K}{m} \frac{K'}{m}} \right]$$

Pro $K = K'$, $M = M'$ se redukuje na výsledek pro symetrickou molekulu

Lineární triatomická molekula III. Příčné kmity

u příčného pohybu se uplatní obě podmínky ortogonality

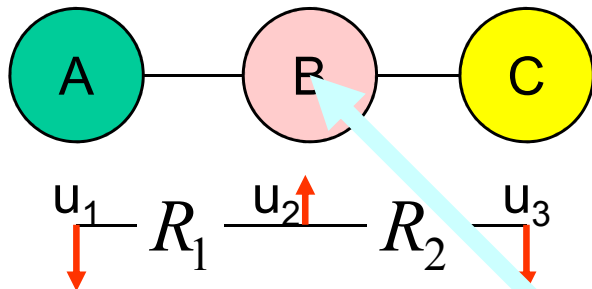


$$Mu_1 + mu_2 + M\ddot{u}_3 = 0$$

$$Mu_1R_1 + mu_2 \times 0 - M\ddot{u}_3R_3 = 0$$

Lineární triatomická molekula III. Příčné kmity

u příčného pohybu se uplatní obě podmínky ortogonality

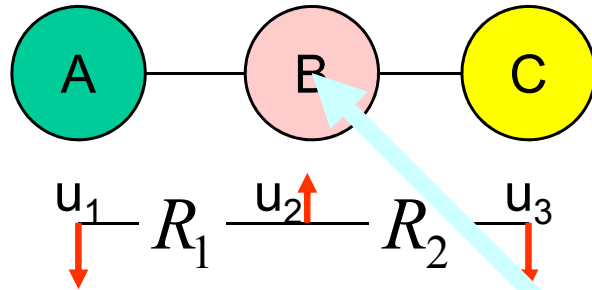


$$Mu_1 + mu_2 + M\ddot{u}_3 = 0$$

$$Mu_1R_1 + mu_2 \times 0 - M\ddot{u}_3R_3 = 0$$

osu otáčení
volíme ve
středovém
atomu

Lineární triatomická molekula III. Příčné kmity



osu otáčení
volíme ve
středovém
atomu

u příčného pohybu se uplatní obě podmínky ortogonality

$$Mu_1 + mu_2 + M\ddot{u}_3 = 0$$

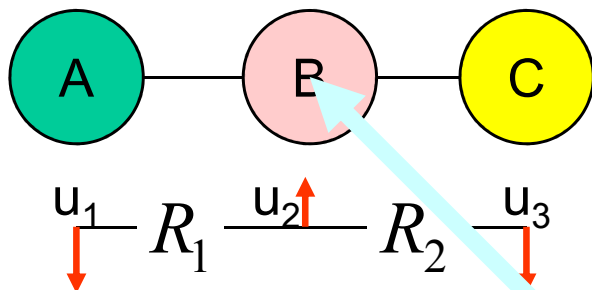
$$Mu_1R_1 + mu_2 \times 0 - M\ddot{u}_3R_3 = 0$$

V dané rovině dostáváme jediný mód

$$a_1 = -\frac{R_3}{R_1 + R_3} \frac{m}{2M} a_2$$

$$a_3 = -\frac{R_1}{R_1 + R_3} \frac{m}{2M'} a_2$$

Lineární triatomická molekula III. Příčné kmity



osu otáčení
volíme ve
středovém
atomu

u příčného pohybu se uplatní obě podmínky ortogonality

$$Mu_1 + mu_2 + M\ddot{u}_3 = 0$$

$$Mu_1R_1 + mu_2 \times 0 - M\ddot{u}_3R_3 = 0$$

V dané rovině dostáváme jediný mód

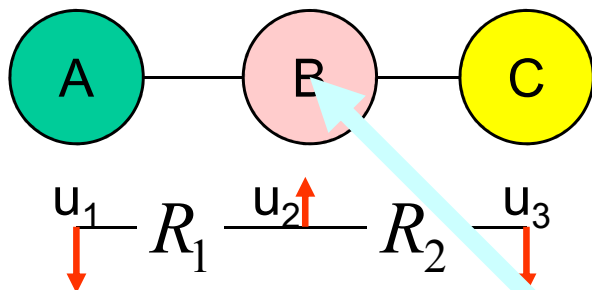
$$a_1 = -\frac{R_3}{R_1 + R_3} \frac{m}{2M} a_2$$

$$a_3 = -\frac{R_1}{R_1 + R_3} \frac{m}{2M'} a_2$$

geometrický faktor

hmotnostní faktor

Lineární triatomická molekula III. Příčné kmity



u příčného pohybu se uplatní obě podmínky ortogonality

$$Mu_1 + mu_2 + M\ddot{u}_3 = 0$$

$$Mu_1R_1 + mu_2 \times 0 - M\ddot{u}_3R_3 = 0$$

V dané rovině dostáváme jediný mód

osu otáčení
volíme ve
středovém
atomu

$$a_1 = -\frac{R_3}{R_1 + R_3} \frac{m}{2M} a_2$$

$$a_3 = -\frac{R_1}{R_1 + R_3} \frac{m}{2M'} a_2$$

geometrický faktor

hmotnostní faktor

Jediný mód **ve zvolené rovině**. Takových rovin je ovšem nekonečně mnoho. Proč říkáme, že jsou dva:

$$\mathbf{a}_\varphi = \cos \varphi \cdot \mathbf{a}_y + \sin \varphi \cdot \mathbf{a}_z$$

Lineární triatomická molekula III. Experiment

TABLE 3.2
Vibrational frequencies for linear triatomic species†

Molecule	Bond bending frequency, cm^{-1}	Symmetric stretching frequency, cm^{-1}	Asymmetric stretching frequency, cm^{-1}
NO_2^+	538	1400	2375
H_2CN_2	564	1170	2102
HNCO	572	1327	2274
H_2CCO	588	1120	2152
N_2O	589	1285	2223
BO_2^-	610	1070	1970
NCO^-	629	1205	2170
N_3^-	630	1348	2080
CO_2	667	1388	2349

† H. A. Bent., *J. Chem. Educ.*, **43**, 170 (1966).

vazby se snáz prohýbají,
než natahují

$$\omega^2 = \frac{K^0}{m} \times \frac{m + 2M}{M}$$

$$s = +1$$

$$\omega^2 = \frac{K}{M}$$

$$s = -1$$

$$\omega^2 = \frac{K}{M} \cdot \frac{2M + m}{m}$$

pro symetrickou molekulu,
zhruba i pro asymetrickou

The end