

**F4110**  
**Kvantová fyzika atomárních soustav**  
**letní semestr 2008 - 2009**

**IX.**  
**Vibrace víceatomových molekul**

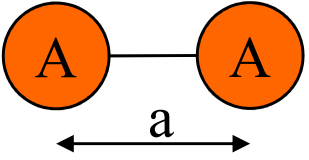
**KOTLÁŘSKÁ 15.DUBNA 2009**

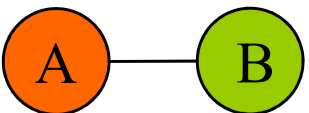
# Úvodem

- *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

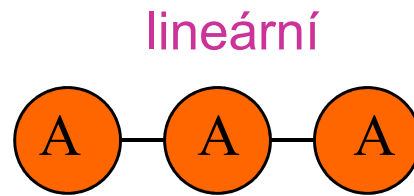
● 1-atomová A Ne, Ar, ... topologie triviální

● 2-atomová A<sub>2</sub> H<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>,  
... 

AB HCl, CO, ... 

B elektronegovnější

● 3-atomová A<sub>3</sub>



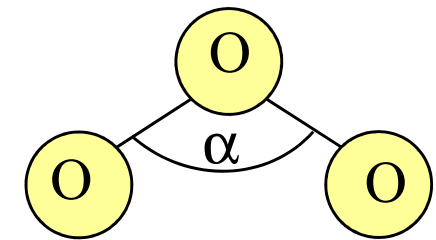
struktura

planární

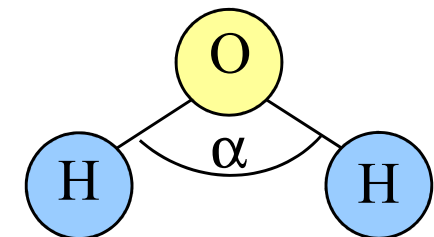


O

3



H<sub>2</sub>O



# *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

O<sub>2</sub>

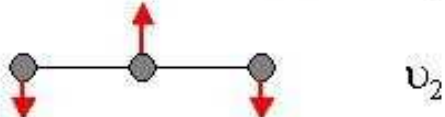


$v_1$

CO<sub>2</sub>



$v_1$



$v_2$



$v_3$

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

nejmenší molekula:

$n = 2$  atomy

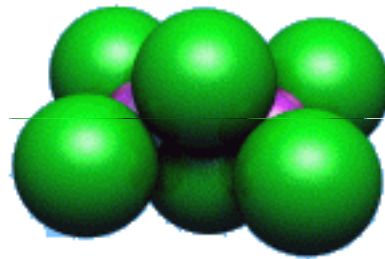
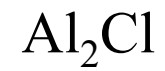
má  $3n - 5 = 1$  vibrační mód,  
ve směru vazby

první netriviální molekula:

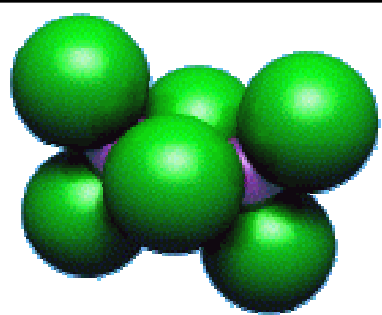
$n = 3$  atomy

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

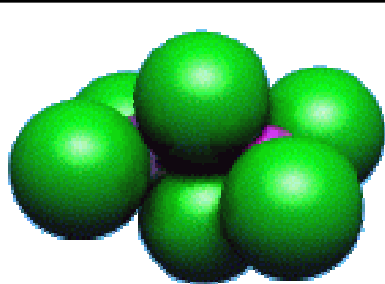
*středně složitá molekula*



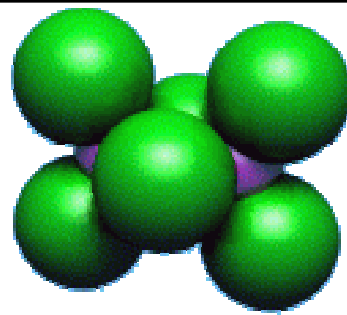
$$(6+18) - 6 = 18 \text{ vibračních módů}$$



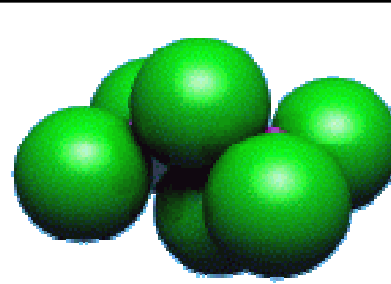
25 cm<sup>-1</sup>



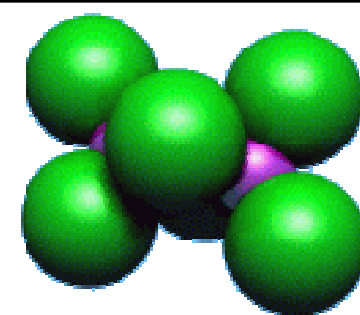
64 cm<sup>-1</sup>



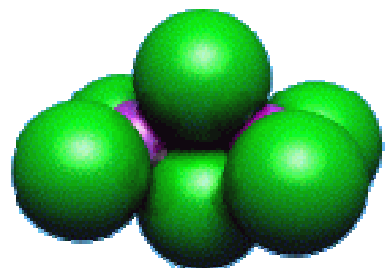
116 cm<sup>-1</sup>



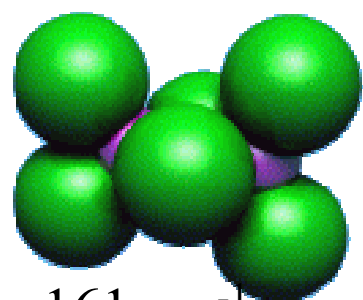
118 cm<sup>-1</sup>



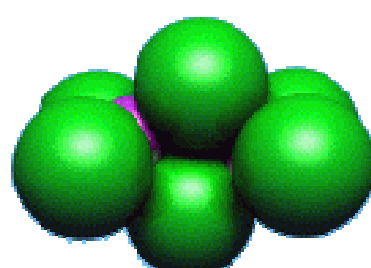
131 cm<sup>-1</sup>



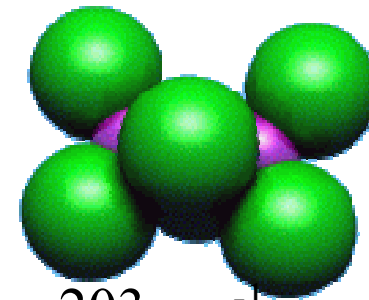
149 cm<sup>-1</sup>



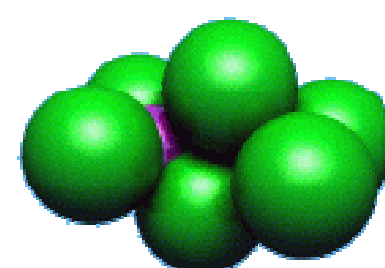
161 cm<sup>-1</sup>



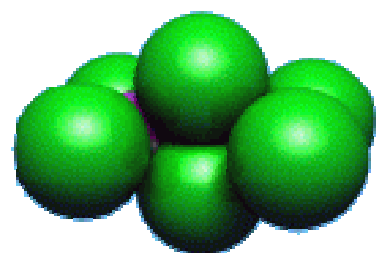
186 cm<sup>-1</sup>



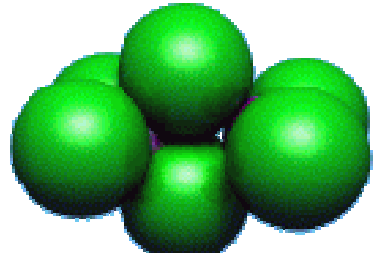
203 cm<sup>-1</sup>



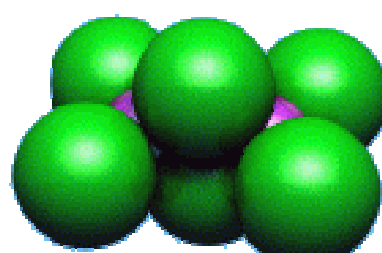
274 cm<sup>-1</sup>



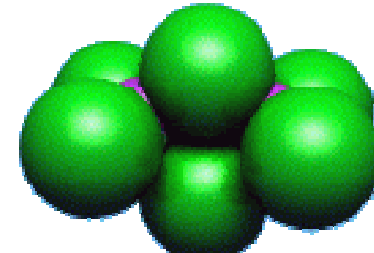
289 cm<sup>-1</sup>



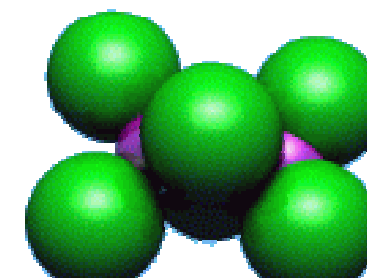
372 cm<sup>-1</sup>



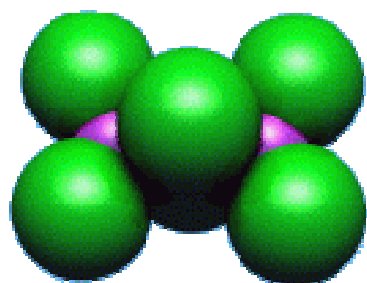
426 cm<sup>-1</sup>



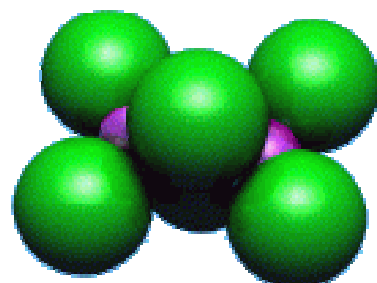
509 cm<sup>-1</sup>



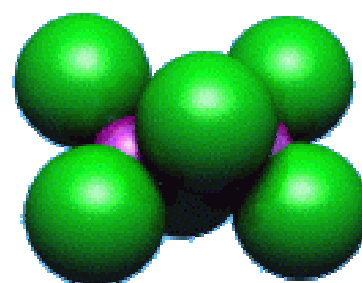
586 cm<sup>-1</sup>



641 cm<sup>-1</sup>



747 cm<sup>-1</sup>







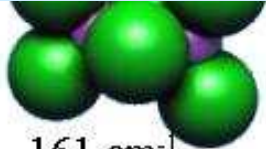










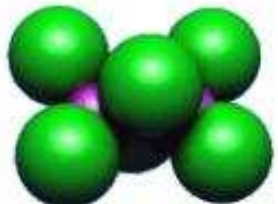

759 cm<sup>-1</sup>

26.4.2006

X. Vibrace víceatomových molekul

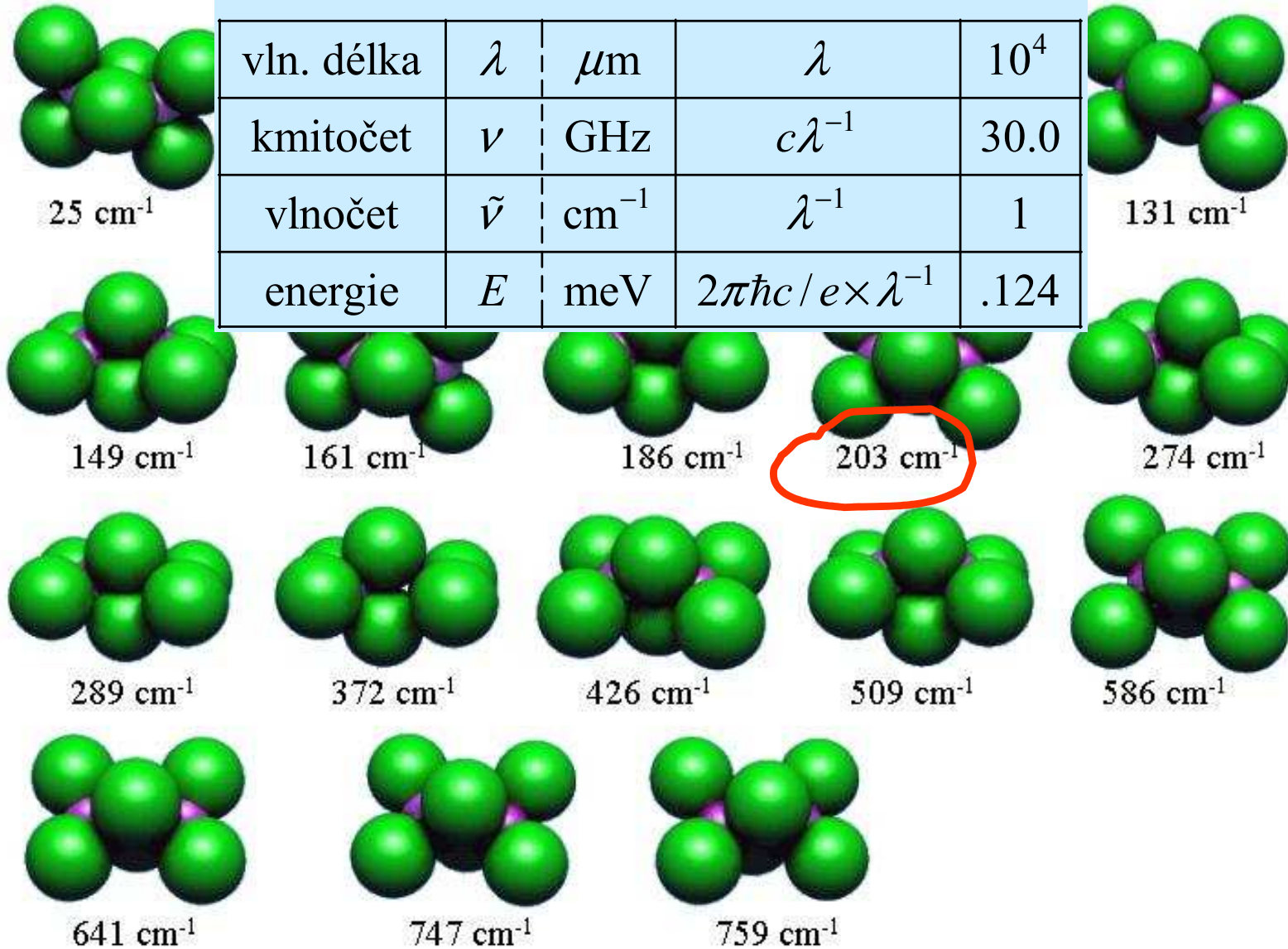
# řomentář

## PŘEVODY JEDNOTEK

 25 cm <sup>-1</sup>	vl. délka	$\lambda$	$\mu\text{m}$	$\lambda$	$10^4$	 131 cm <sup>-1</sup>
 149 cm <sup>-1</sup>	kmitočet	$\nu$	GHz	$c\lambda^{-1}$	30.0	 274 cm <sup>-1</sup>
 161 cm <sup>-1</sup>	vlnočet	$\tilde{\nu}$	cm <sup>-1</sup>	$\lambda^{-1}$	1	 186 cm <sup>-1</sup>
 203 cm <sup>-1</sup>	energie	$E$	meV	$2\pi\hbar c / e \times \lambda^{-1}$	.124	 274 cm <sup>-1</sup>
 289 cm <sup>-1</sup>						 586 cm <sup>-1</sup>
 372 cm <sup>-1</sup>						 509 cm <sup>-1</sup>
 426 cm <sup>-1</sup>						 586 cm <sup>-1</sup>
 641 cm <sup>-1</sup>						 759 cm <sup>-1</sup>
 747 cm <sup>-1</sup>						



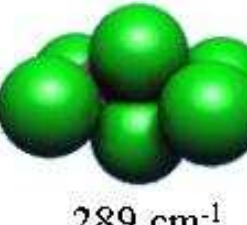

# řomentář

## PŘEVODY JEDNOTEK



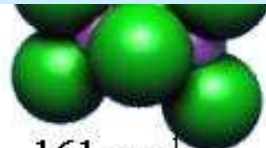
# řomentář

## PŘEVODY JEDNOTEK

 25 cm <sup>-1</sup>	vln. délka	$\lambda$	$\mu\text{m}$	$\lambda$	$10^4$	<table border="1"> <tbody> <tr> <td><math>\lambda = 49.3 \mu\text{m}</math></td> </tr> <tr> <td><math>\nu = 6.09 \text{ THz}</math></td> </tr> <tr> <td><math>\tilde{\nu} = 203 \text{ cm}^{-1}</math></td> </tr> <tr> <td><math>E = 25.2 \text{ meV}</math></td> </tr> </tbody> </table>	$\lambda = 49.3 \mu\text{m}$	$\nu = 6.09 \text{ THz}$	$\tilde{\nu} = 203 \text{ cm}^{-1}$	$E = 25.2 \text{ meV}$
$\lambda = 49.3 \mu\text{m}$										
$\nu = 6.09 \text{ THz}$										
$\tilde{\nu} = 203 \text{ cm}^{-1}$										
$E = 25.2 \text{ meV}$										
 149 cm <sup>-1</sup>	kmitočet	$\nu$	GHz	$c\lambda^{-1}$	30.0					
 289 cm <sup>-1</sup>	vlnočet	$\tilde{\nu}$	cm <sup>-1</sup>	$\lambda^{-1}$	1					
 641 cm <sup>-1</sup>	energie	$E$	meV	$2\pi\hbar c / e \times \lambda^{-1}$	.124					



149 cm<sup>-1</sup>



161 cm<sup>-1</sup>



186 cm<sup>-1</sup>



203 cm<sup>-1</sup>



274 cm<sup>-1</sup>



289 cm<sup>-1</sup>



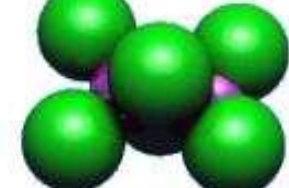
372 cm<sup>-1</sup>



426 cm<sup>-1</sup>



509 cm<sup>-1</sup>



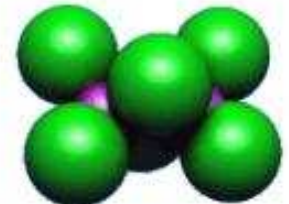
586 cm<sup>-1</sup>



641 cm<sup>-1</sup>



747 cm<sup>-1</sup>





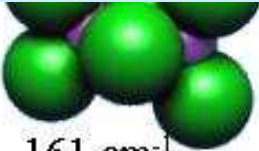
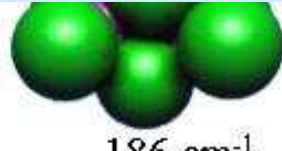
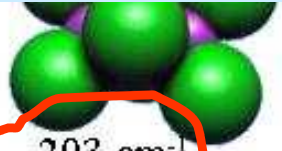
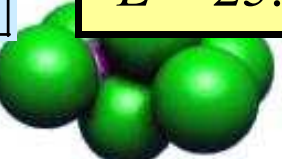


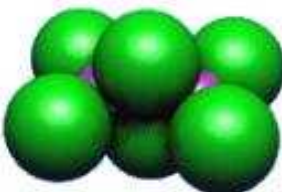



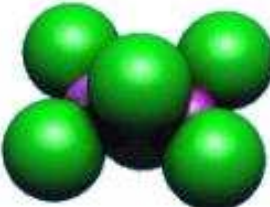
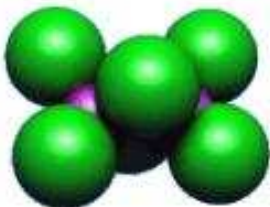
759 cm<sup>-1</sup>

# řomentář

## PŘEVODY JEDNOTEK

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








 25 $\text{cm}^{-1}$	 149 $\text{cm}^{-1}$	 161 $\text{cm}^{-1}$	 186 $\text{cm}^{-1}$	 203 $\text{cm}^{-1}$	 274 $\text{cm}^{-1}$
 289 $\text{cm}^{-1}$	 372 $\text{cm}^{-1}$	 426 $\text{cm}^{-1}$	 509 $\text{cm}^{-1}$	 586 $\text{cm}^{-1}$	
 641 $\text{cm}^{-1}$	 747 $\text{cm}^{-1}$	 759 $\text{cm}^{-1}$			

$\lambda = 49.3 \mu\text{m}$   
 $\nu = 6.09 \text{ THz}$   
 $\tilde{\nu} = 203 \text{ cm}^{-1}$   
 $E = 25.2 \text{ meV}$

292 K

# program k pochopení

## PŘEVODY JEDNOTEK

 25 cm <sup>-1</sup>	vln. délka	$\lambda$	$\mu\text{m}$	$\lambda$	$10^4$	 131 cm <sup>-1</sup>
 149 cm <sup>-1</sup>	kmitočet	$\nu$	GHz	$c\lambda^{-1}$	30.0	 161 cm <sup>-1</sup>
 186 cm <sup>-1</sup>	vlnočet	$\tilde{\nu}$	cm <sup>-1</sup>	$\lambda^{-1}$	1	 203 cm <sup>-1</sup>
 274 cm <sup>-1</sup>	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





# program k pochopení

## PŘEVODY JEDNOTEK

 25 cm <sup>-1</sup>	vln. délka	$\lambda$	$\mu\text{m}$	$\lambda$	$10^4$	 131 cm <sup>-1</sup>
 149 cm <sup>-1</sup>	kmitočet	$\nu$	GHz	$c\lambda^{-1}$	30.0	 161 cm <sup>-1</sup>
 186 cm <sup>-1</sup>	vlnočet	$\tilde{\nu}$	cm <sup>-1</sup>	$\lambda^{-1}$	1	 203 cm <sup>-1</sup>
 274 cm <sup>-1</sup>	energie	$E$	meV	$2\pi\hbar c / e \times \lambda^{-1}$	.124	 274 cm <sup>-1</sup>

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<sup>-1</sup>











747 cm<sup>-1</sup>



759 cm<sup>-1</sup>

# program k pochopení

## PŘEVODY JEDNOTEK

 25 cm <sup>-1</sup>	vln. délka	$\lambda$	$\mu\text{m}$	$\lambda$	$10^4$	 131 cm <sup>-1</sup>
 149 cm <sup>-1</sup>	kmitočet	$\nu$	GHz	$c\lambda^{-1}$	30.0	 161 cm <sup>-1</sup>
 186 cm <sup>-1</sup>	vlnočet	$\tilde{\nu}$	cm <sup>-1</sup>	$\lambda^{-1}$	1	 203 cm <sup>-1</sup>
 274 cm <sup>-1</sup>	energie	$E$	meV	$2\pi\hbar c / e \times \lambda^{-1}$	.124	 274 cm <sup>-1</sup>

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



# program k pochopení

## PŘEVODY JEDNOTEK

 25 cm <sup>-1</sup>	vln. délka	$\lambda$	$\mu\text{m}$	$\lambda$	$10^4$	 131 cm <sup>-1</sup>
 149 cm <sup>-1</sup>	kmitočet	$\nu$	GHz	$c\lambda^{-1}$	30.0	 161 cm <sup>-1</sup>
 186 cm <sup>-1</sup>	vlnočet	$\tilde{\nu}$	cm <sup>-1</sup>	$\lambda^{-1}$	1	 203 cm <sup>-1</sup>
 274 cm <sup>-1</sup>	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<sup>-1</sup>










747 cm<sup>-1</sup>



759 cm<sup>-1</sup>

# program k pochopení

## PŘEVODY JEDNOTEK

 25 cm <sup>-1</sup>	vln. délka	$\lambda$	$\mu\text{m}$	$\lambda$	$10^4$	 131 cm <sup>-1</sup>
 149 cm <sup>-1</sup>	kmitočet	$\nu$	GHz	$c\lambda^{-1}$	30.0	 161 cm <sup>-1</sup>
 186 cm <sup>-1</sup>	vlnočet	$\tilde{\nu}$	cm <sup>-1</sup>	$\lambda^{-1}$	1	 203 cm <sup>-1</sup>
 274 cm <sup>-1</sup>	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.



641 cm<sup>-1</sup>



747 cm<sup>-1</sup>



759 cm<sup>-1</sup>

# 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 – hermitovskysdružená 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

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

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

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

Pohybové rovnice

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

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

## Harmonická aproximace

Rovnovážné polohy atomů

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

Výchytky

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

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

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

Pohybové rovnice

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

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

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

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

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

$$M\omega^2 = K$$

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

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

**NORMÁLNÍ KMIT ("mód")**

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

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

Zobecněný problém vlastních vektorů

# 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

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

# Řešení zobecněného problému na vlastní čísla

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

matice u  
vlastního čísla

jako obyčejně

# Řešení zobecněného problému na vlastní čísla

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

Převedení na standardní problém

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

odmocnina  
z matice

# Řešení zobecněného problému na vlastní čísla

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

Převedení na standardní problém

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

odmocnina  
z matice

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

podobnostní  
transformace

# Řešení zobecněného problému na vlastní čísla

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

Převedení na standardní problém

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

odmocnina  
z matice

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

podobnostní  
transformace

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

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

je  $U$ .

Globální translace a rotace

jader jako hmotných bodů.

Právě tato translace 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.

# 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 pomínuty,

- 1 molekula je umístěna v prostoru.

Minimum potenciální energie určuje rovnovážné polohy atomů, kolem nichž atomy konají malé vibrace.

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

# 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 jádra jako hmotných bodů.

Elektronická energie přibližujeme 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 pomínuty,

- 1 molekula je umístěna v prostoru. Minimum potenciální energie určuje
- 2 rovnovážné polohy atomů, kolem nichž atomy konají malé vibrace.

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

# 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  $\epsilon$  je  $U$ .

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 pomínuty,

- 1 molekula je umístěna v prostoru. Minimum potenciální energie určuje
- 2 rovnovážné polohy atomů, kolem nichž
- 3 atomy konají malé vibrace.

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

# 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 jádra 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 pomínuty,

- 1 molekula je umístěna v prostoru. Minimum potenciální energie určuje
- 2 rovnovážné polohy atomů, kolem nichž
- 3 atomy konají malé vibrace.

Dodatečně je využito toho, že

- 4 potenciální energie se nemění při infinitesimálních translacích a rotacích molekuly jako tuhého celku.

# 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  $\epsilon_e$  je 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 pomínuty,

- 1 molekula je umístěna v prostoru. Minimum potenciální energie určuje
- 2 rovnovážné polohy atomů, kolem nichž
- 3 atomy konají malé vibrace.

Dodatečně je využito toho, že

- 4 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  $\delta$  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:

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

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

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

## Globální translace a rotace

Zadruhé **rotace**: Obecné (infinitesimální) pootočení o úhel  $\delta$  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**:

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

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

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

## Globální translace a rotace

Zadruhé **rotace**: Obecné (infinitesimální) pootočení o úhel  $\delta$  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:

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

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

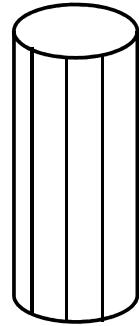
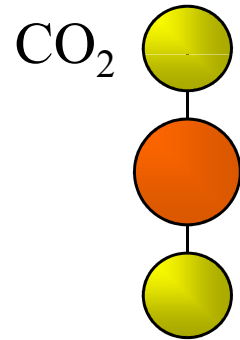
Tento vztah znamená, že prostorová orientace molekuly je během vnitřní vibrace neměnná.



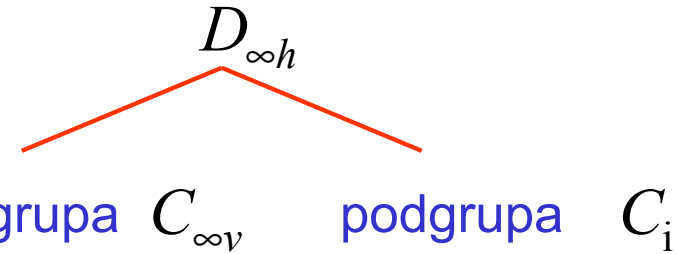
Molekula oxidu uhličitého CO<sub>2</sub>

# Molekula CO<sub>2</sub> I.

Jednoduchý příklad, jak se dá počítat "bez počítání"



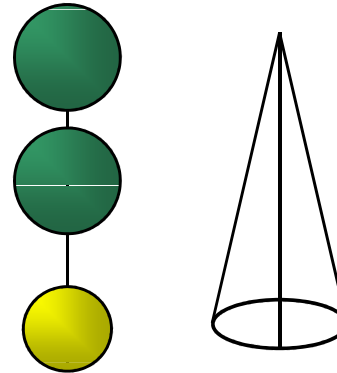
Molekula CO<sub>2</sub> má symetrii válce



## SYMETRIE

- Atomové polohy v rovnováze
- Potenciální energie jako funkce výchylek

N<sub>2</sub>O



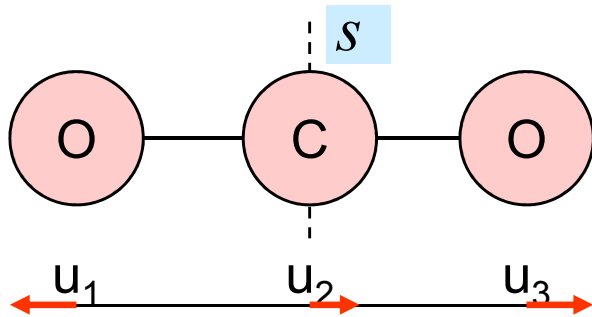
diskrétní symetrie  
využijeme za chvíli

tato symetrie stačí, aby v  
harmonické aproximaci se

normální kmity rozdělily na podélné a příčné

## Molekula CO<sub>2</sub> 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  $\sigma$  : je-li  $\mathbf{u}$  řešení, pak  $\sigma\mathbf{u}$  také.

Zrcadlení  $\mathbf{a}$ . permutuje kyslíky  $\mathbf{b}$ . otočí výchylky:

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

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

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

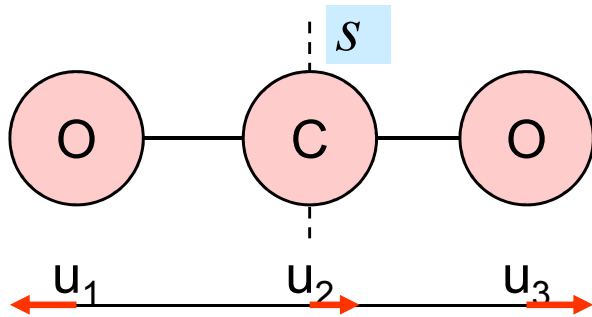
Ptáme se, zda otočená výchylka není ekvivalentní s původní

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

Protože dvojí zrcadlení obnoví původní stav,

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

# Molekula CO<sub>2</sub> III. Podélné kmity

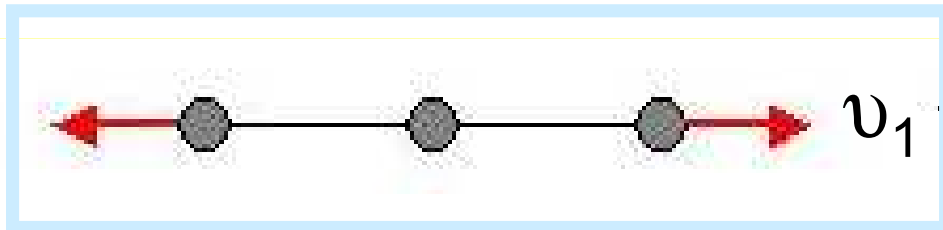


ortogonalita k posunutím

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

SUDÉ ŘEŠENÍ

LICHÉ ŘEŠENÍ



$$s = +1$$

$$s = -1$$

$$u_1 = -u_3$$

$$u_1 = +u_3$$

$$u_2 = -u_2$$

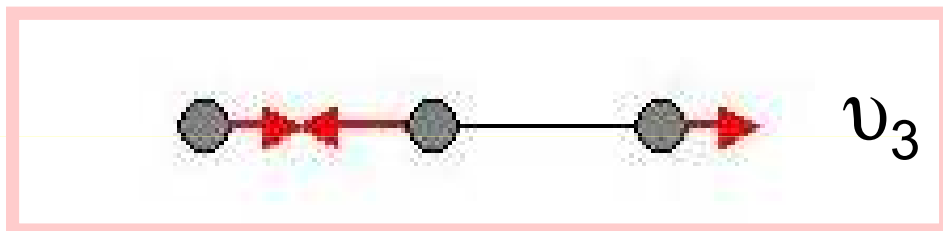
$$u_2 = +u_2$$

$$u_3 = -u_1$$

$$u_3 = +u_1$$

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 CO<sub>2</sub> 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 zabudovanu symetrii (vůči zrcadlení)
- závisí jen na relativních vzdálenostech (translační invariance)
- silové působení **jen** mezi sousedy (kovalentní model)
- jediný parametr

## Molekula $\text{CO}_2$ 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<sub>2</sub> 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:

$$s = +1$$

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

$$s = -1$$

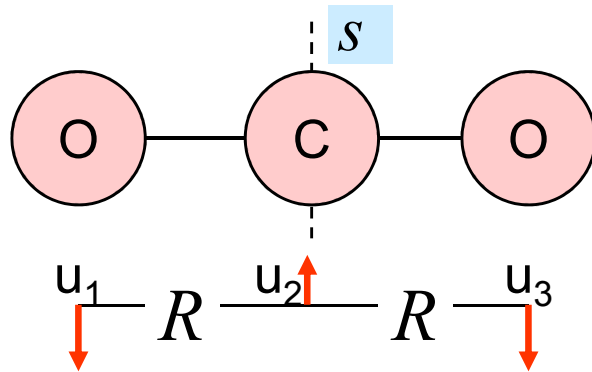
$$\omega^2 = \frac{K}{M} \cdot \frac{2M + m}{m}$$

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

.... odpovídá podmínkám pro globální posunutí

.... ekvivalentní se závislostí  $U$  jen na vzdálenostech

# Molekula CO<sub>2</sub> v. Příčné kmity



u příčného pohybu se uplatní obě podmínky ortogonality

$$Mu_1 + mu_2 + Mu_3 = 0$$

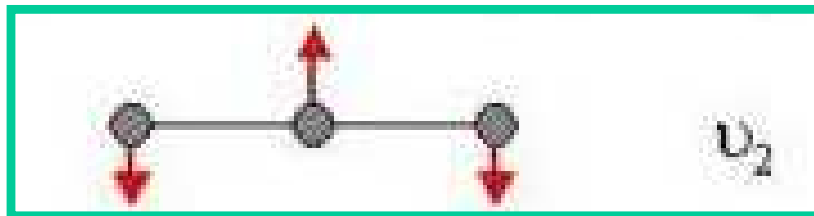
$$Mu_1R + mu_2 \times 0 - Mu_3R = 0$$

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 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> VI. Příčné kmity

## Určení frekvencí

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

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

Máme poměr amplitud v normálním příčném kmitu

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

Pro vlastní frekvenci pak dostáváme

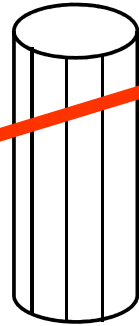
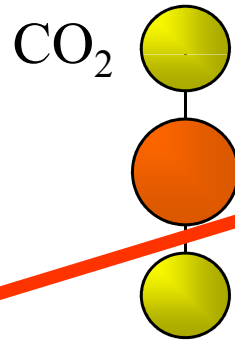
$$m \omega^2 a_{2x} = - K \left( \frac{1}{2} \left[ \frac{m}{2M} a_{2x} + \frac{m}{2M} a_{2x} \right] - a_{2x} \right) = - \frac{m}{2M} a_{2x} \omega^2 - \frac{m}{2M} a_{2x} \omega^2$$

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

Lineární molekula ABC

# Lineární triatomická molekula I.

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



~~Molekula CO<sub>2</sub> má symetrii válece~~

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

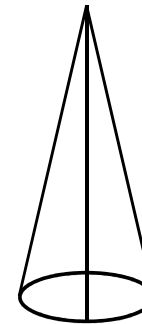
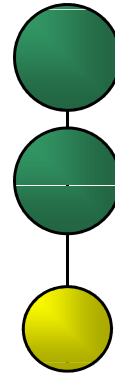
podgrupa  $C_{\infty v}$

~~podgrupa  $C_i$~~

## SYMETRIE

- Atomové polohy v rovnováze
- Potenciální energie jako funkce výchylek

N<sub>2</sub>O

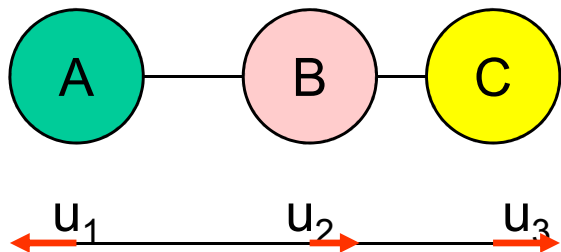


~~diskrétní symetrie  
využijeme za chvíli~~

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**

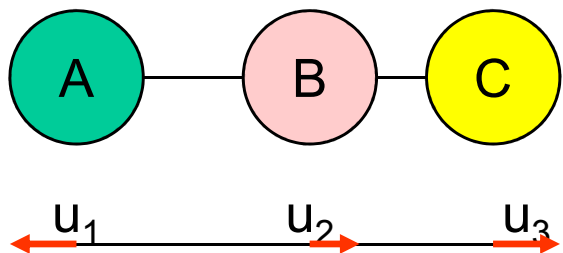
Volíme typově stejný, ale nesymetrický modelový potenciál

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

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

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

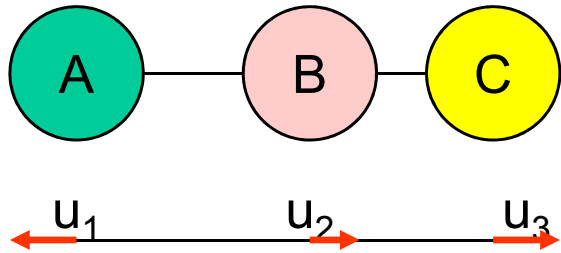
Máme

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

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

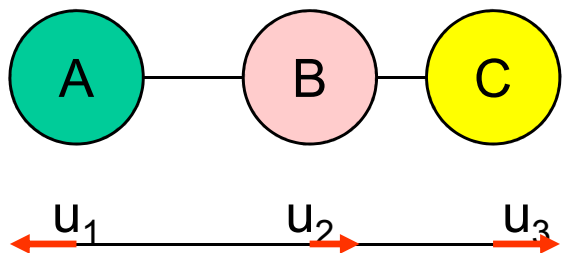
$$\mathbf{M} = \begin{vmatrix} M & & \\ & m & \\ & & M\check{} \end{vmatrix}, \quad \mathbf{K} = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} K & -K & \\ -K & K + K\check{} & -K\check{} \\ & -K\check{} & K\check{} \end{vmatrix}$$

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

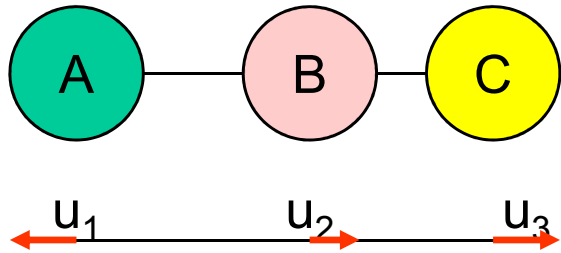
$$Mu_1 + mu_2 + M\check{u}_3 = 0$$

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

$$Mu_1 + mu_2 + M'u_3 = 0$$

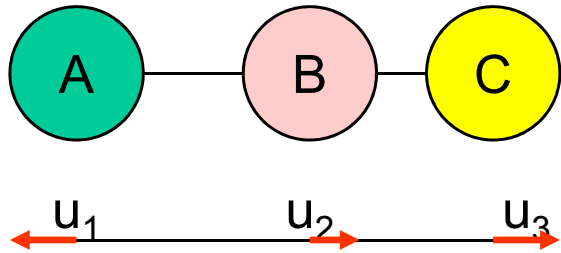
Sekulární rovnice je už jen druhého stupně ... dva normální kmity

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

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

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

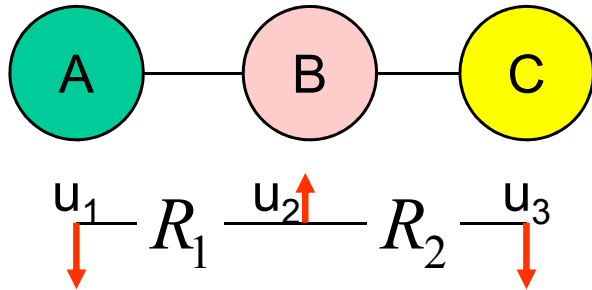
Kořeny

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

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

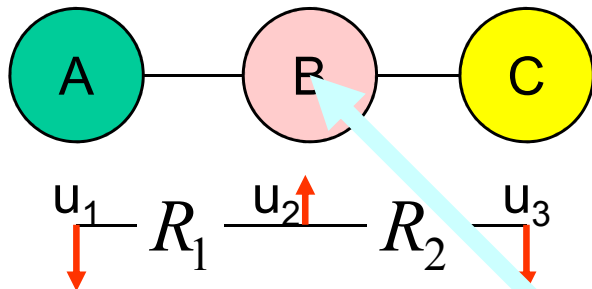


$$Mu_1 + mu_2 + M\ddot{u}_3 = 0$$

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

# Lineární triatomická molekula III. Příčné kmity

u příčného pohybu se uplatní obě podmínky ortogonality

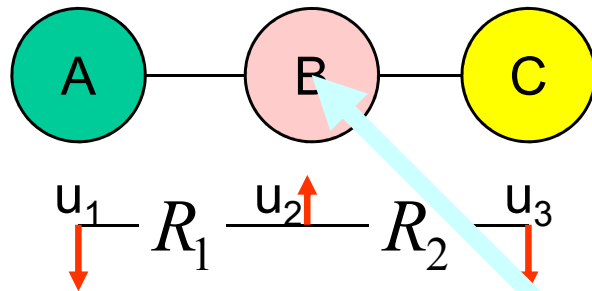


$$Mu_1 + mu_2 + M\check{u}_3 = 0$$

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

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

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

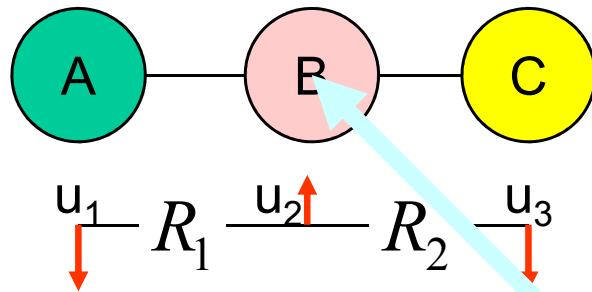
$$Mu_1R_1 + mu_2 \times 0 - M\ddot{u}_3R_3 = 0$$

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

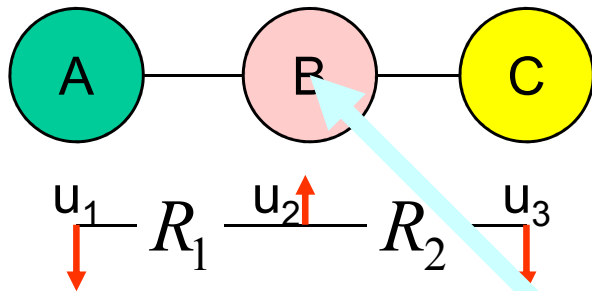
$$a_1 = -\frac{R_3}{R_1 + R_3} \frac{m}{2M} a_2$$

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

geometrický faktor

hmotnostní faktor

# Lineární triatomická molekula III. Příčné kmity



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

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, $\text{cm}^{-1}$	Symmetric stretching frequency, $\text{cm}^{-1}$	Asymmetric stretching frequency, $\text{cm}^{-1}$
$\text{NO}_2^+$	538	1400	2375
$\text{H}_2\text{CN}_2$	564	1170	2102
$\text{HNCO}$	572	1327	2274
$\text{H}_2\text{CCO}$	588	1120	2152
$\text{N}_2\text{O}$	589	1285	2223
$\text{BO}_2^-$	610	1070	1970
$\text{NCO}^-$	629	1205	2170
$\text{N}_3^-$	630	1348	2080
$\text{CO}_2$	667	1388	2349

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

vazby se snáz prohýbají,  
než natahují

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

$$s = +1$$

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

$$s = -1$$

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

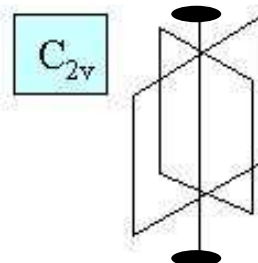
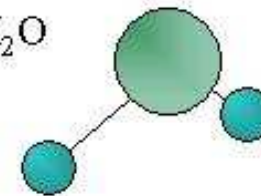
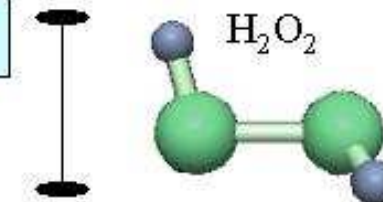
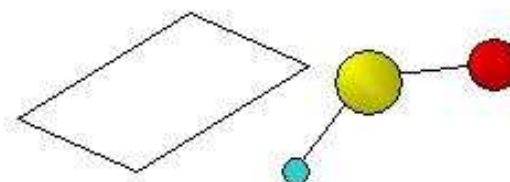
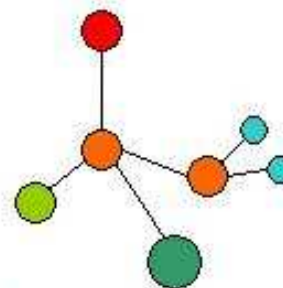
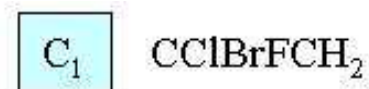
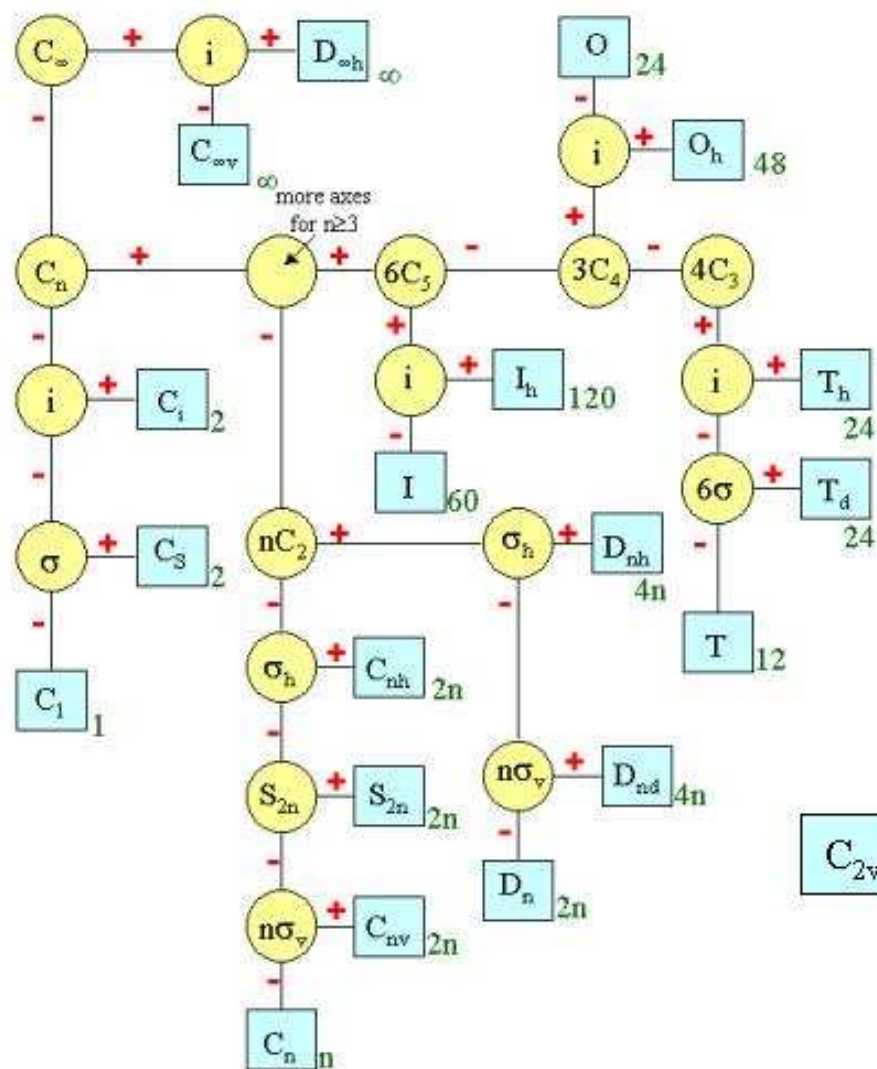
pro symetrickou molekulu,  
zhruba i pro asymetrickou



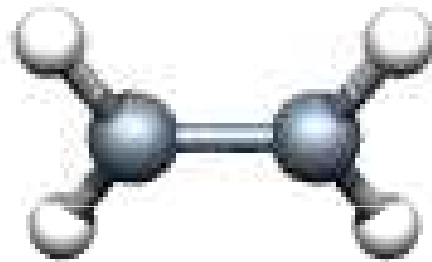
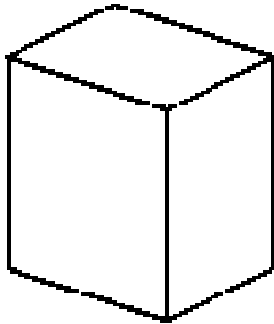
*The end*

# Bodové grupy symetrie molekul

Symmetry of molecules in three dimensions



# Ethen

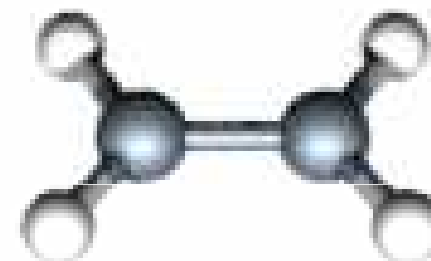
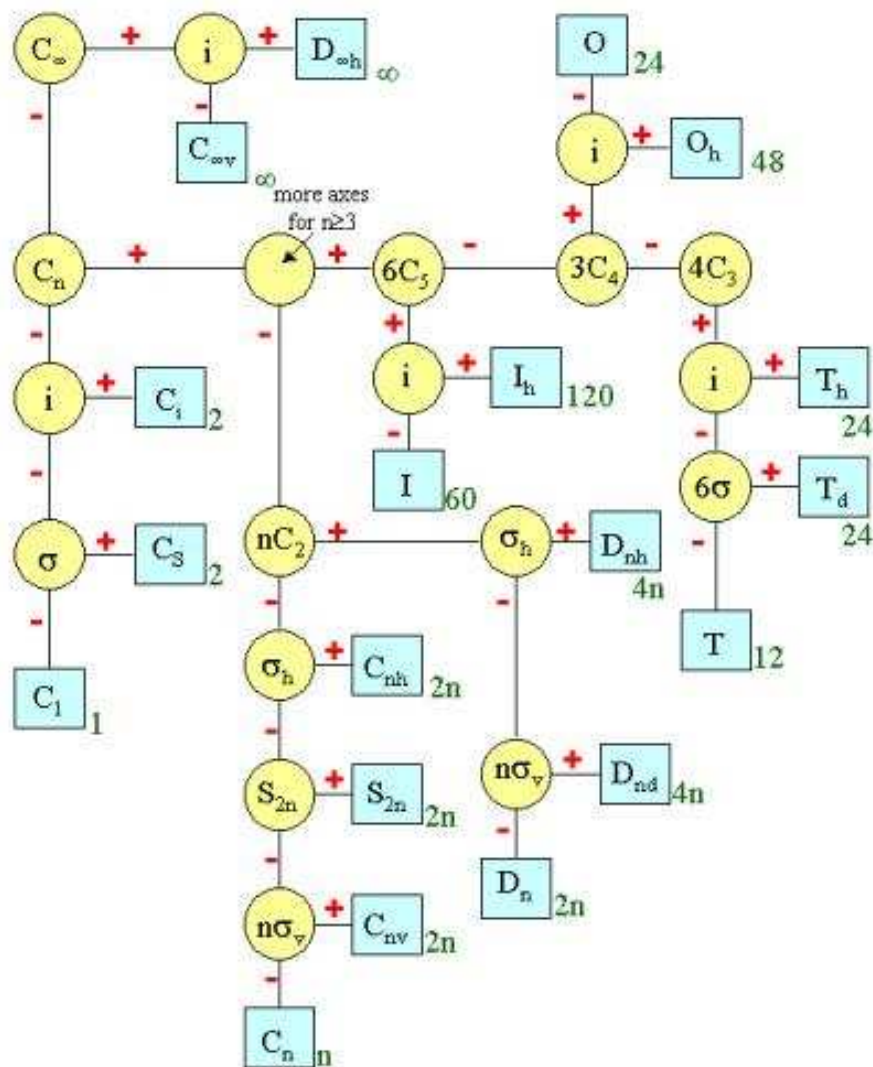


symetrie kvádru ...

$D_{2h}$

# Bodové grupy symetrie molekul

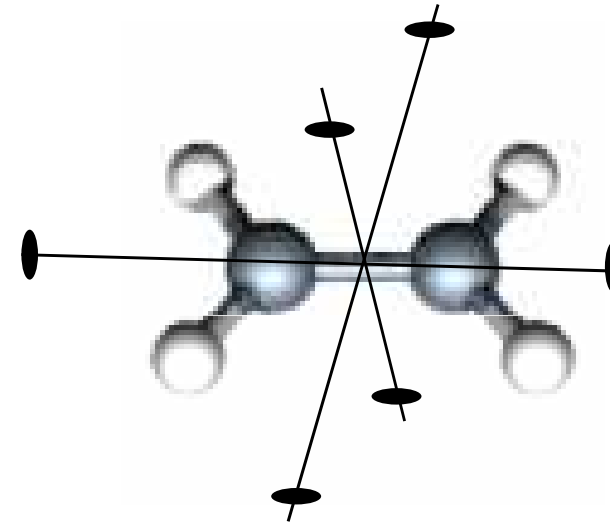
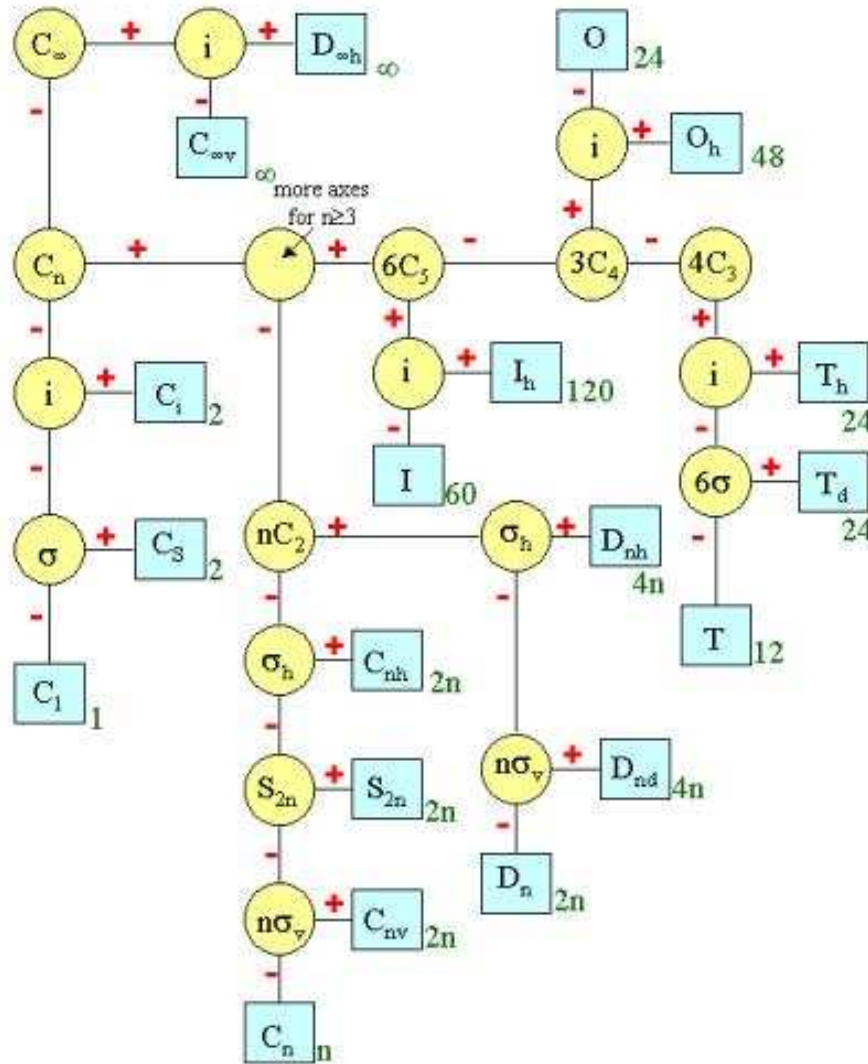
*Symmetry of molecules in three dimensions*





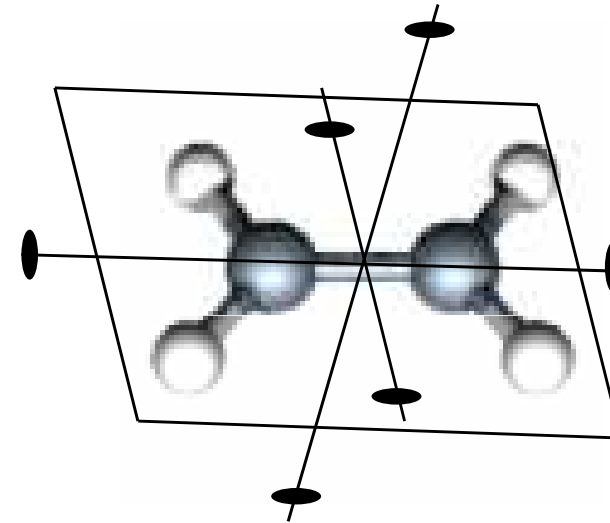
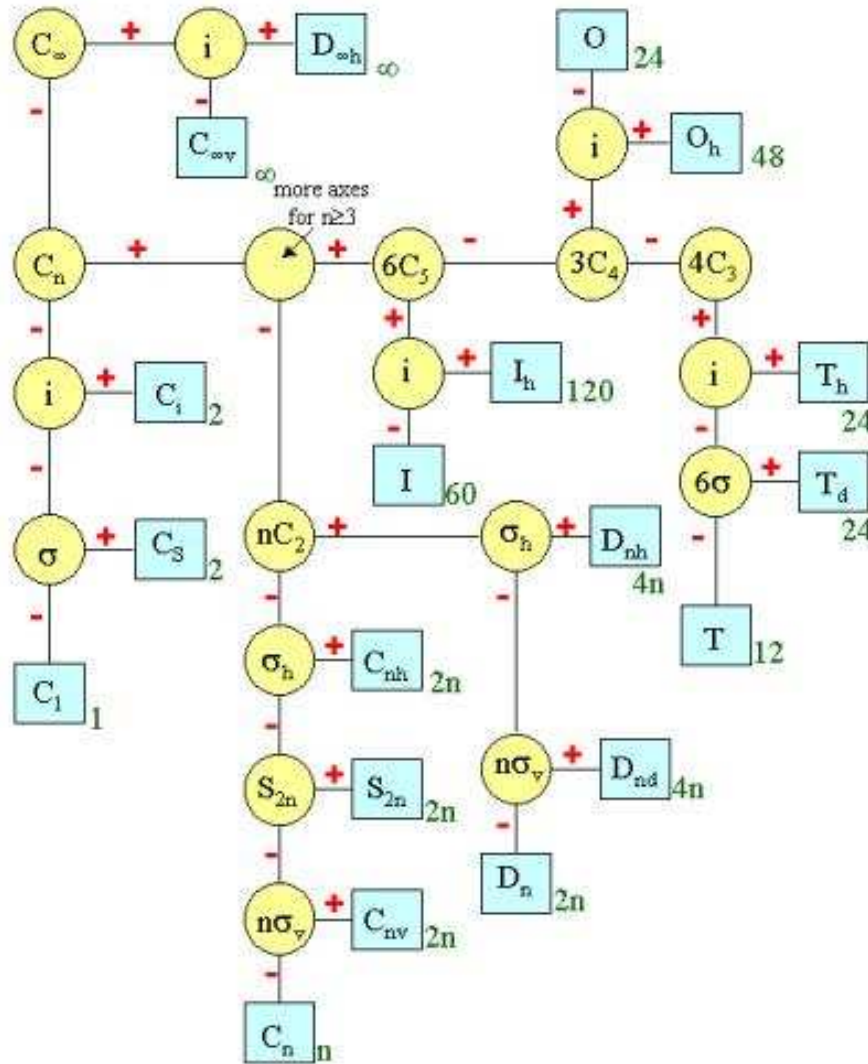
# Bodové grupy symetrie molekul

*Symmetry of molecules in three dimensions*



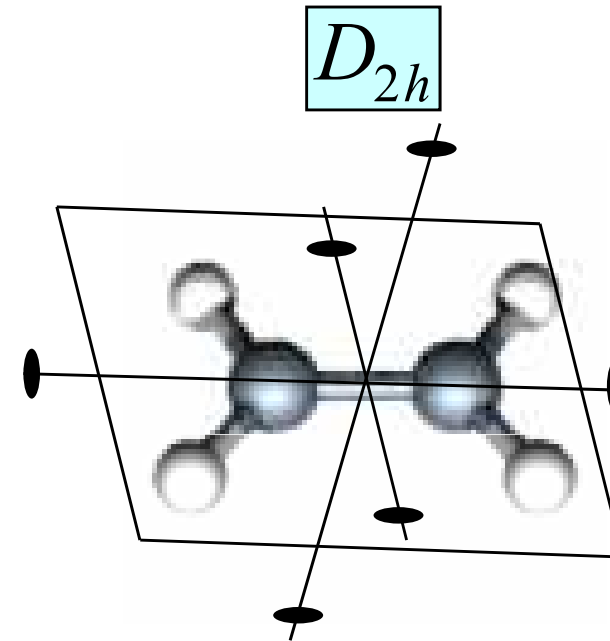
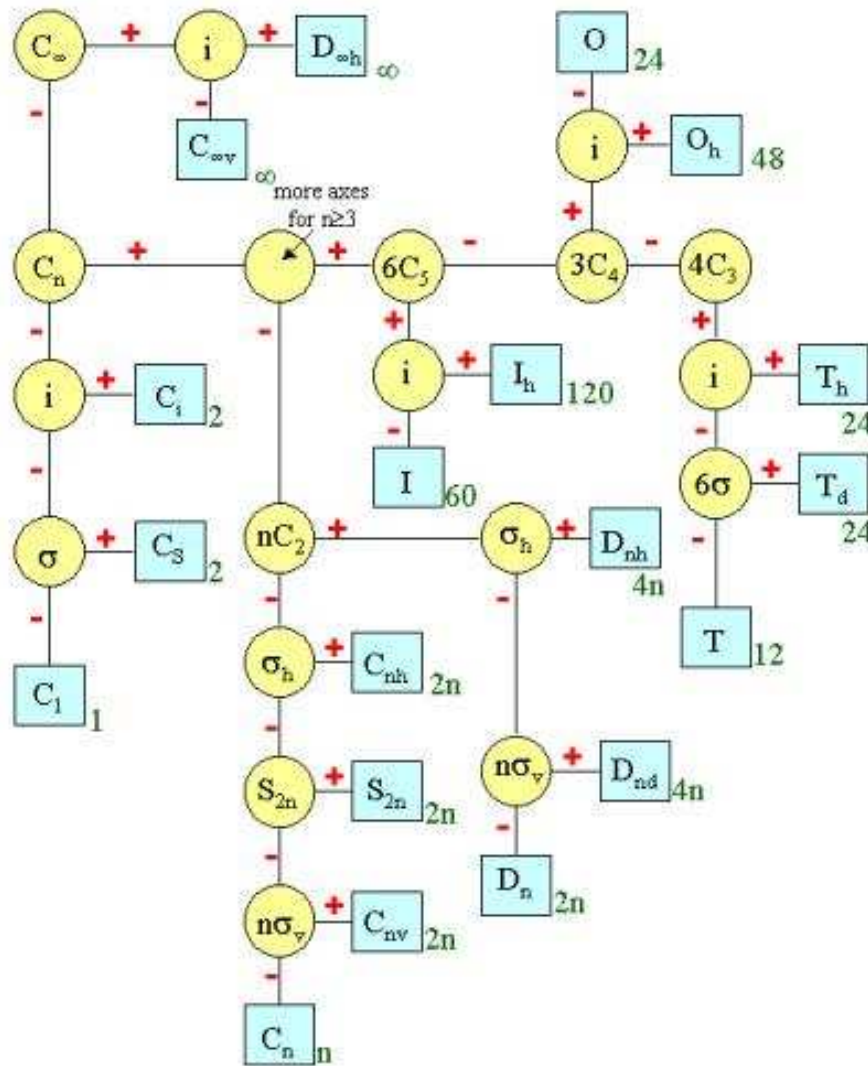
# Bodové grupy symetrie molekul

Symmetry of molecules in three dimensions



# Bodové grupy symetrie molekul

Symmetry of molecules in three dimensions



$E, C_2(z), C_2(x), C_2(y),$   
 $I, \sigma(xy) \equiv \sigma_h, \sigma(yz), \sigma(zx)$