

F4110

**Kvantová fyzika atomárních soustav
letní semestr 2012 - 2013**

**VIII.
Vibrace víceatomových molekul**

KOTLÁŘSKÁ 10. DUBNA 2013

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

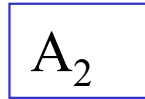
● 1-atomová



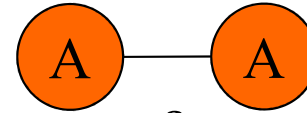
Ne, Ar, ...

topologie triviální

● 2-atomová



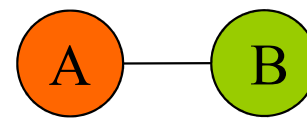
H₂, Cl₂,



...

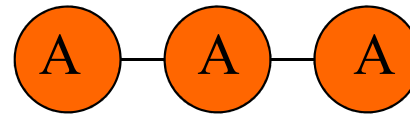
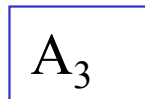


HCl, CO, ...



B elektronegativnější

● 3-atomová

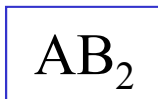
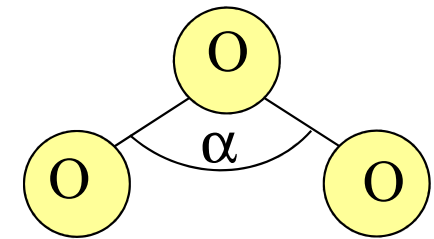


lineární

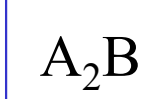
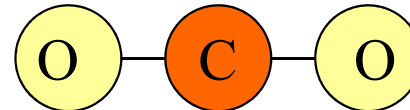
struktura

planární

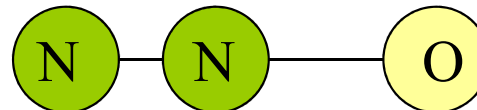
O₃



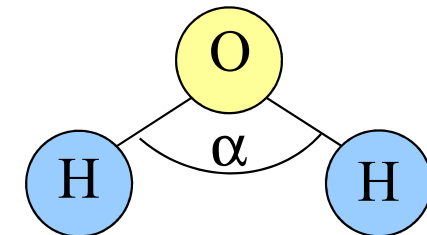
CO₂



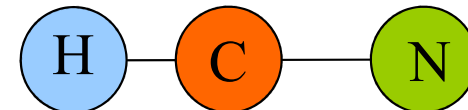
N₂O



H₂O



HCN



Dynamika atomů (jader) v molekule

Molekula ve stabilním stavu

n jader \leftrightarrow $3n$ 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

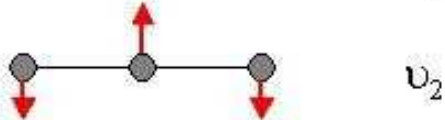


v_1

CO₂



v_1



v_2



v_3

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

nejmenší molekula:

$n = 2$ atomy

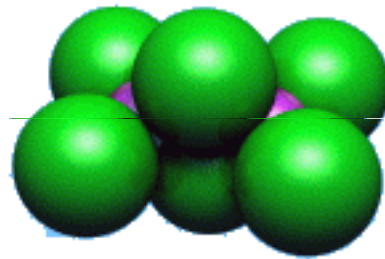
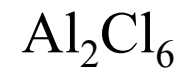
má $3n - 5 = 1$ vibrační mód,
ve směru vazby

první netriviální molekula:

$n = 3$ atomy

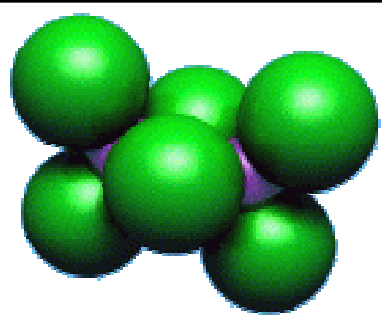
má $3n - 5 = 4$ vibrační módy,
ve směru vazby i napříč
náš koncový dnešní cíl

středně složitá molekula

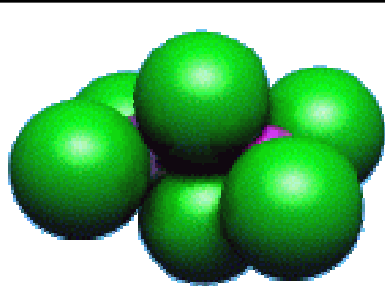


$$(6+18) - 6 = 18 \text{ vibračních módů}$$

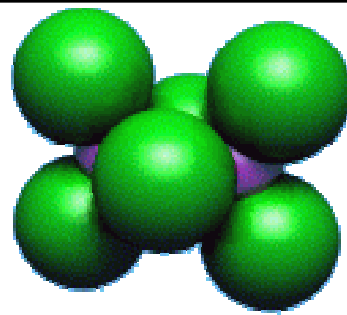
home.icpf.cas.cz/ivonez/jiri/nmf/nmf.htm



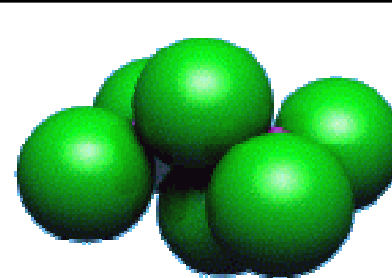
25 cm^{-1}



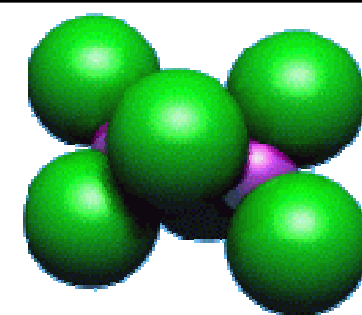
64 cm^{-1}



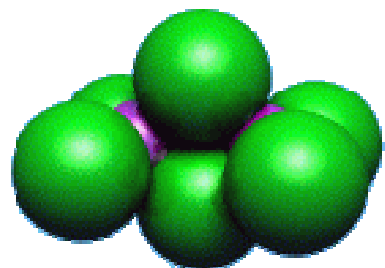
116 cm^{-1}



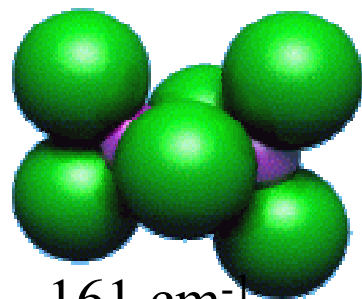
118 cm^{-1}



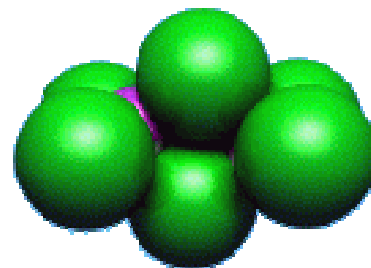
131 cm^{-1}



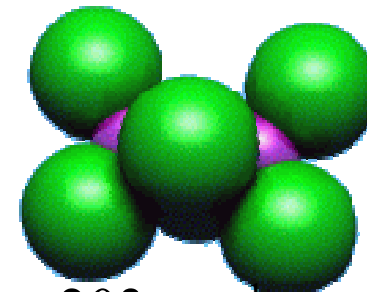
149 cm^{-1}



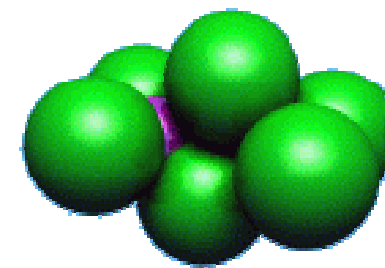
161 cm^{-1}



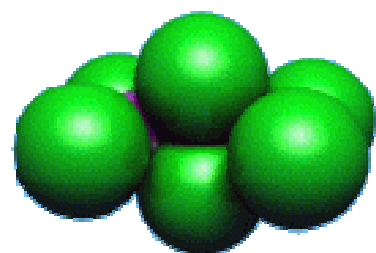
186 cm^{-1}



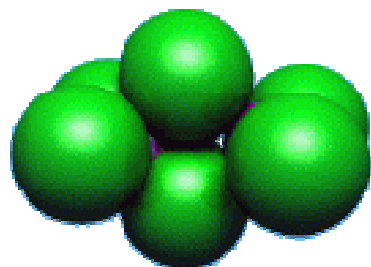
203 cm^{-1}



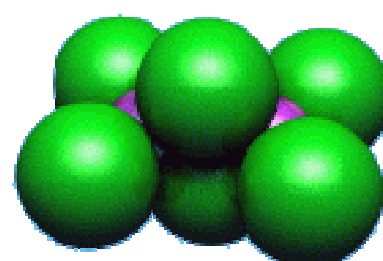
274 cm^{-1}



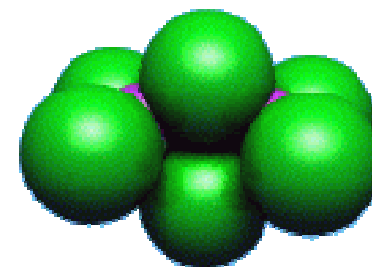
289 cm^{-1}



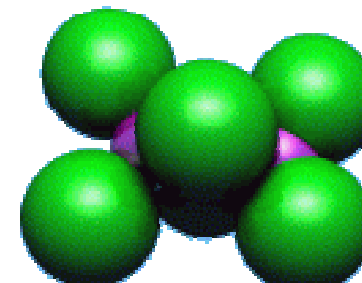
372 cm^{-1}



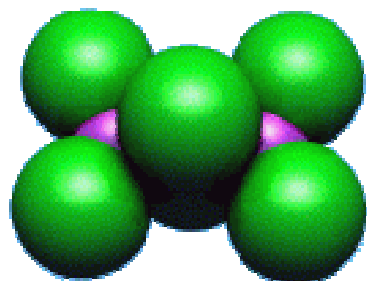
426 cm^{-1}



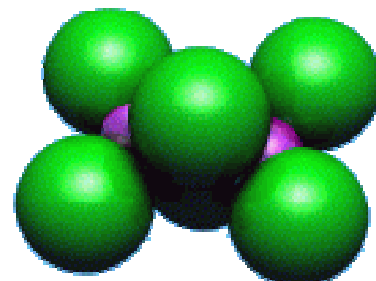
509 cm^{-1}



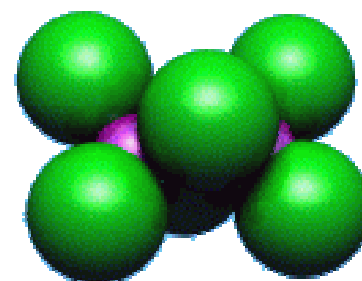
586 cm^{-1}



641 cm^{-1}



747 cm^{-1}



759 cm^{-1}

Komentář

1. Vidíme **vlastní kmity** molekuly, autonomní vibrace
2. Všechny atomy kmitají se **stejnou vlastní frekvencí ... harmonické kmity**
3. Velký rozsah frekvencí



149 cm⁻¹



161 cm⁻¹



186 cm⁻¹



203 cm⁻¹



274 cm⁻¹



289 cm⁻¹



372 cm⁻¹



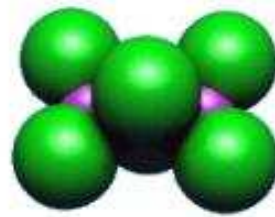
426 cm⁻¹



509 cm⁻¹



586 cm⁻¹



641 cm⁻¹

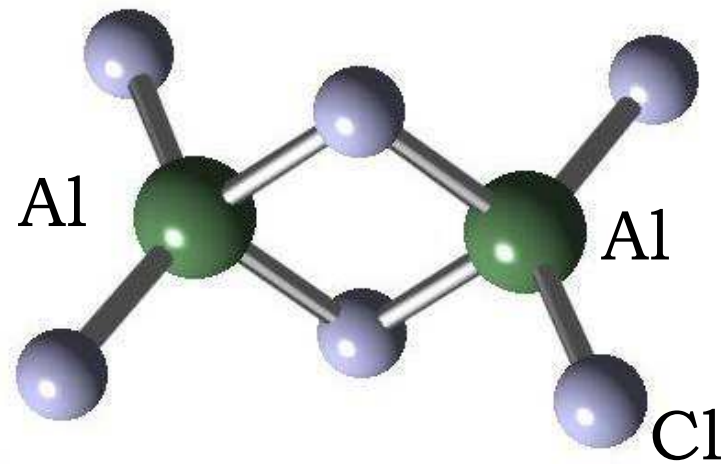
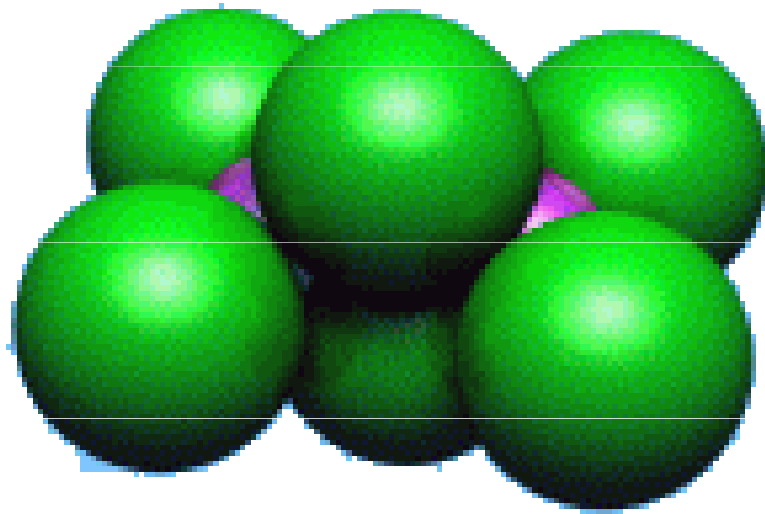


747 cm⁻¹

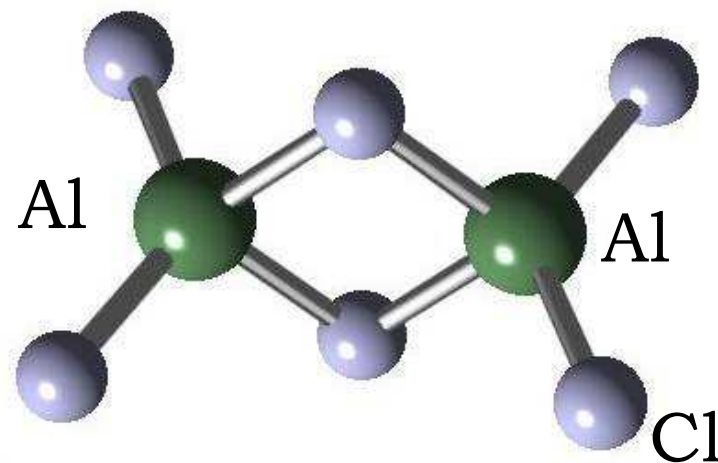
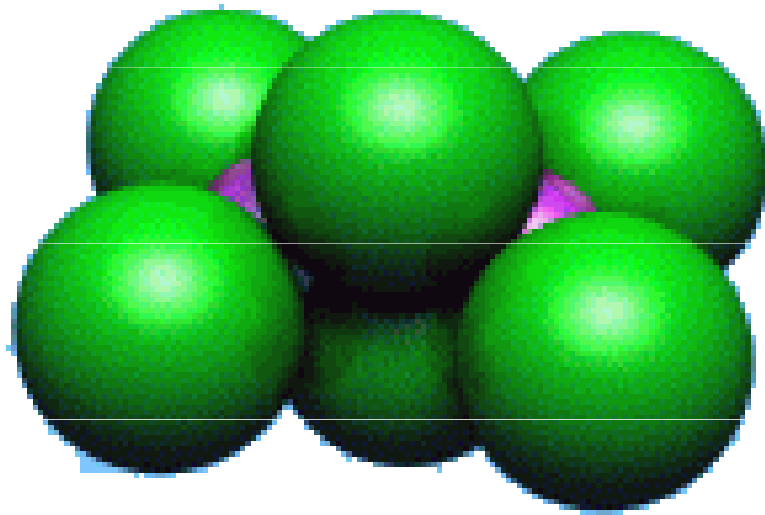


759 cm⁻¹

chemická vazba v Al_2Cl_6



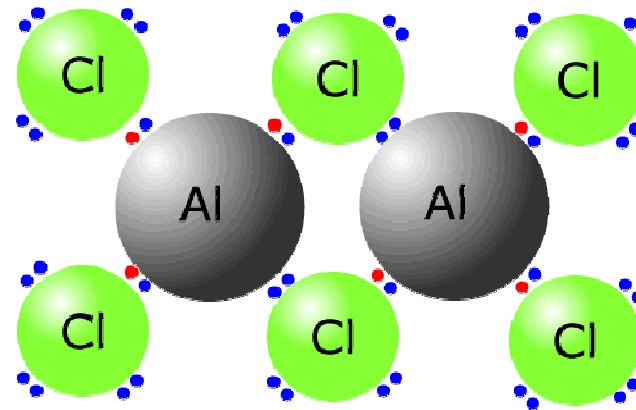
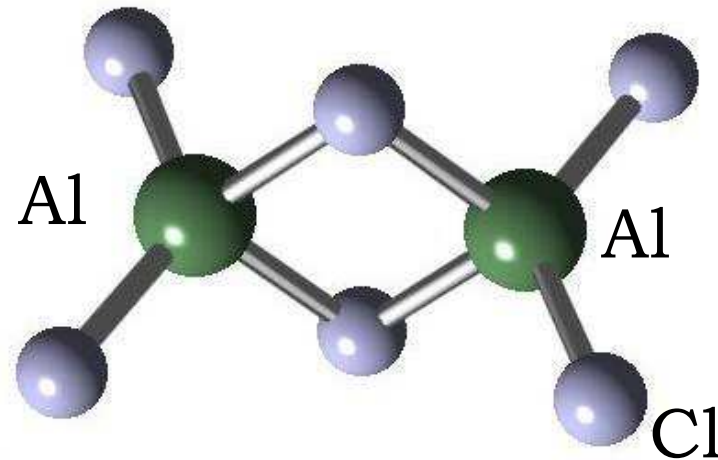
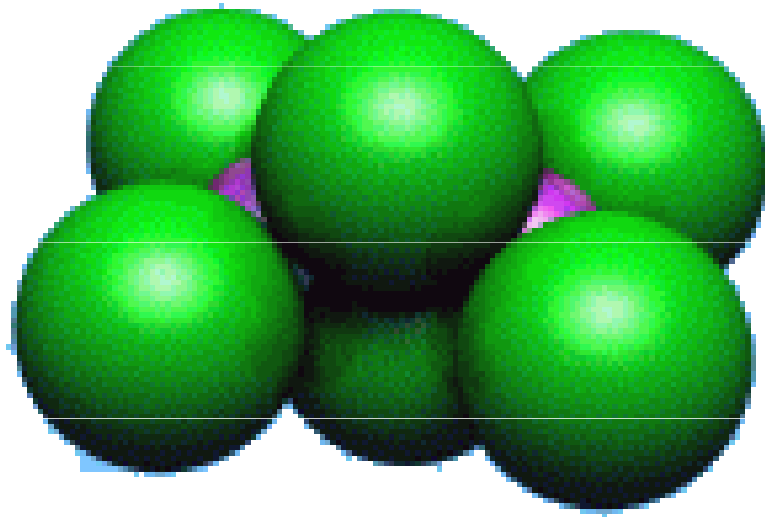
chemická vazba v Al_2Cl_6



PAULINGOVY ELEKTRONEGATIVITY

3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
	0.93	1.31	1.61	1.9	2.19	2.58	3.16	0

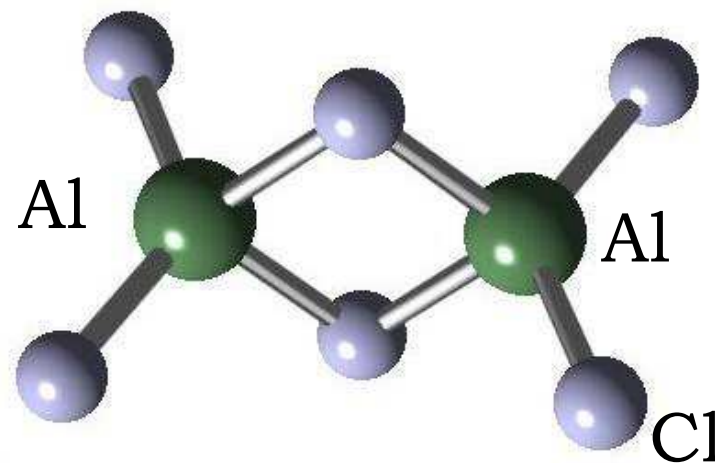
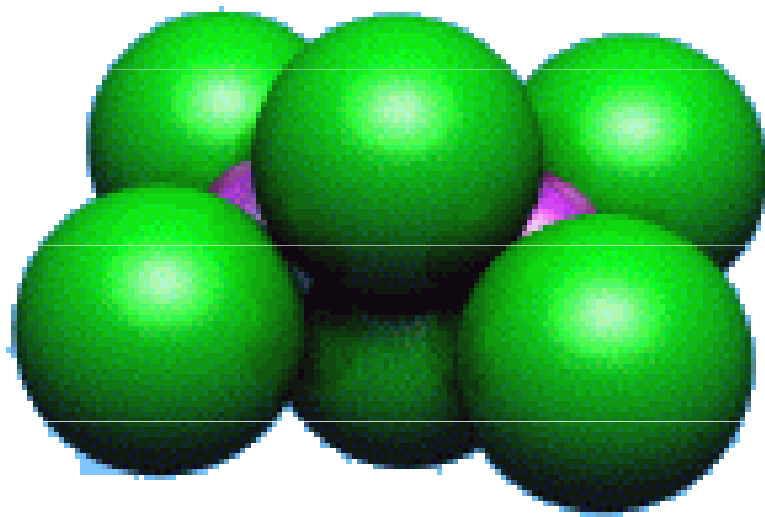
chemická vazba v Al_2Cl_6



PAULINGOVY ELEKTRONEGATIVITY

3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
	0.93	1.31	1.61	1.9	2.19	2.58	3.16	0

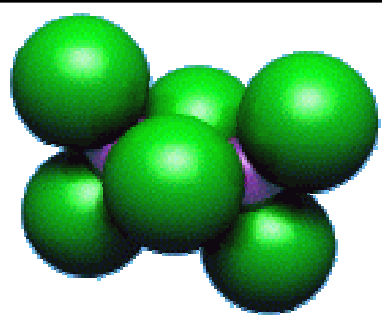
chemická vazba v Al_2Cl_6



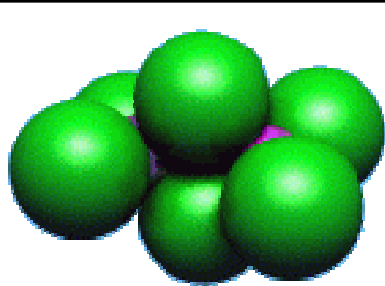
PŘIBLIŽNÉ DĚLENÍ KMITŮ

- Délky vazeb se nemění, jen jejich úhly **bending, wagging, torsion modes**
- Mění se délky vazeb **stretching modes**
- Smíšený typ

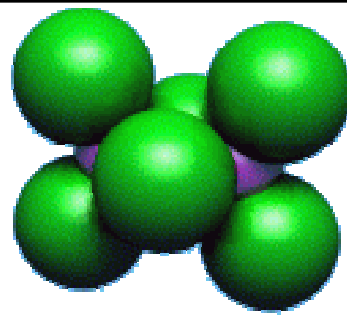
U látek se strukturou boranů trochu nejisté ... třicentrové vazby apod.



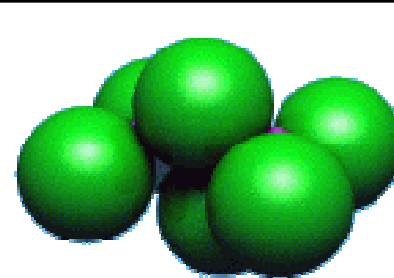
25 cm^{-1}



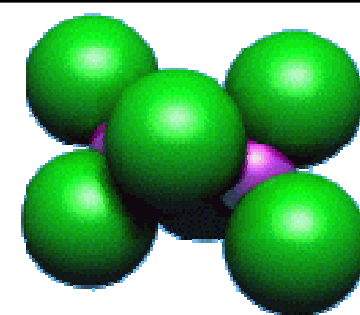
64 cm^{-1}



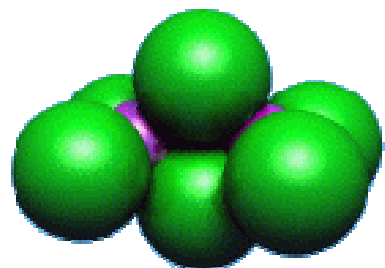
116 cm^{-1}



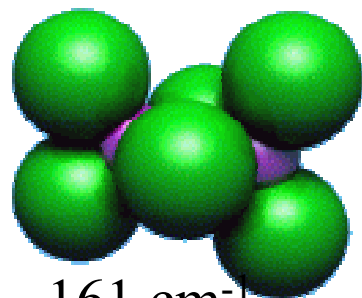
118 cm^{-1}



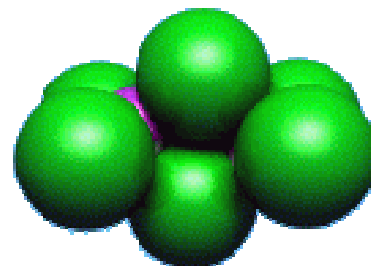
131 cm^{-1}



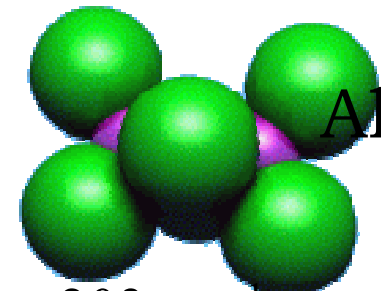
149 cm^{-1}



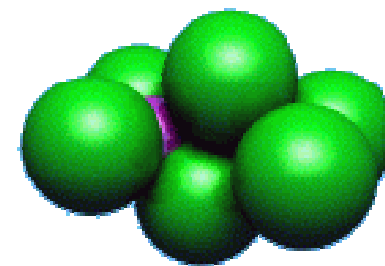
161 cm^{-1}



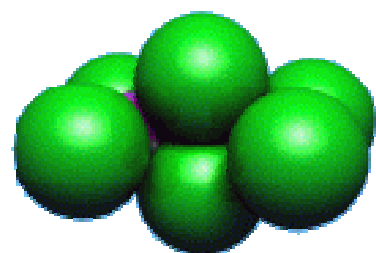
186 cm^{-1}



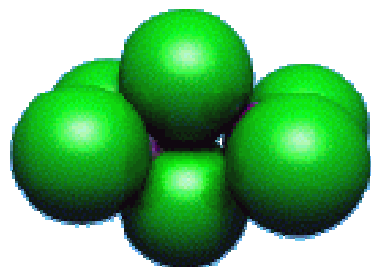
203 cm^{-1}



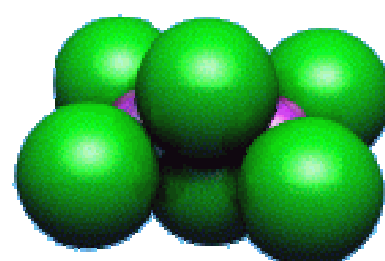
274 cm^{-1}



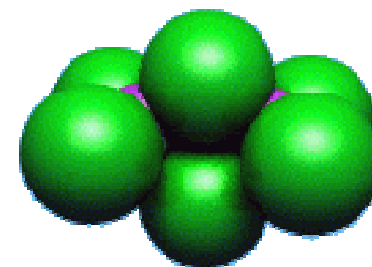
289 cm^{-1}



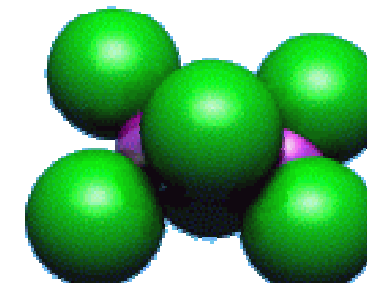
372 cm^{-1}



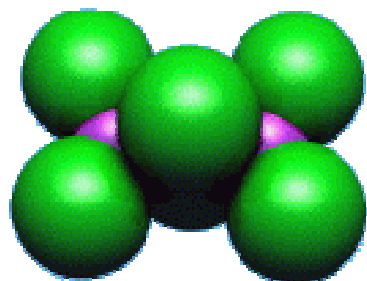
426 cm^{-1}



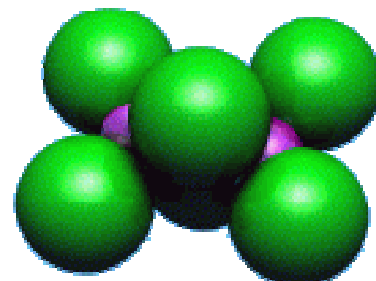
509 cm^{-1}



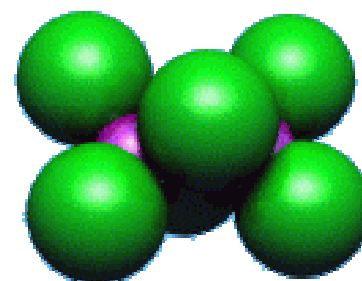
586 cm^{-1}



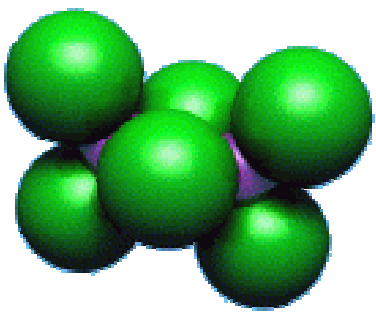
641 cm^{-1}



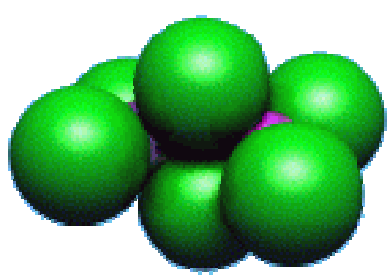
747 cm^{-1}



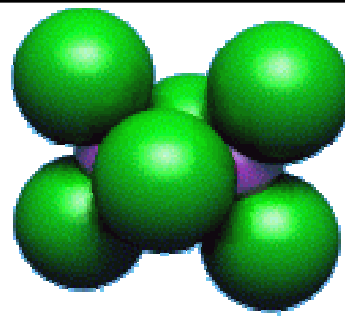
759 cm^{-1}



wagging

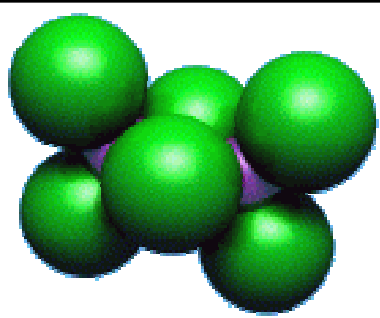


torsion

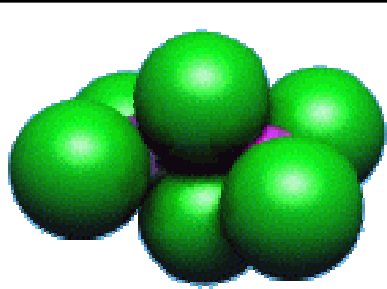


bending

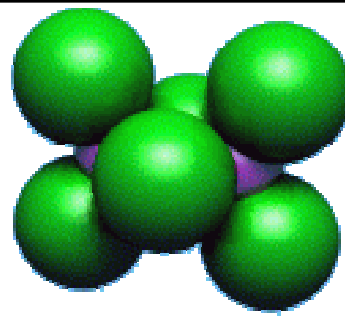
nízké frekvence



wagging



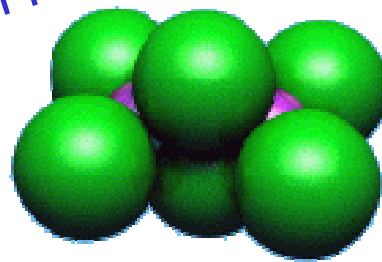
torsion



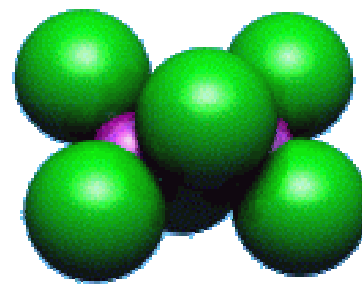
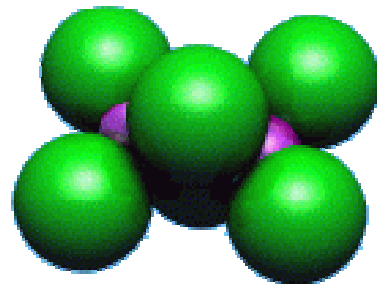
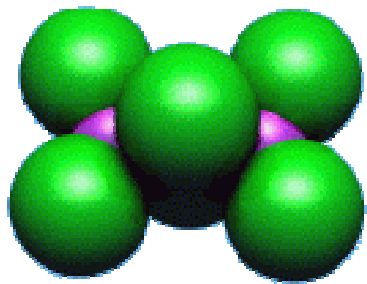
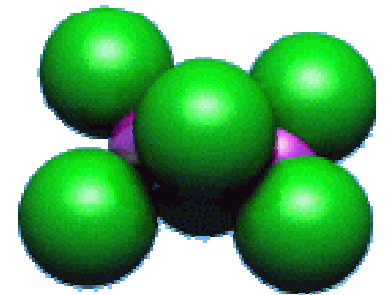
bending

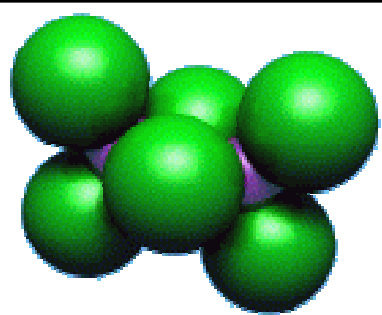
nízke frekvence

stretching

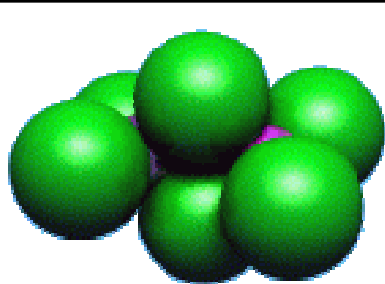


vysoké frekvence

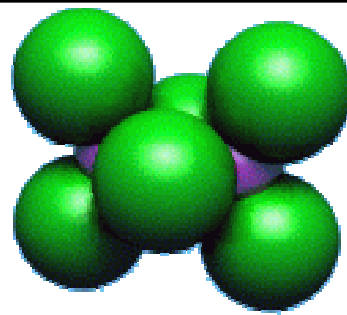




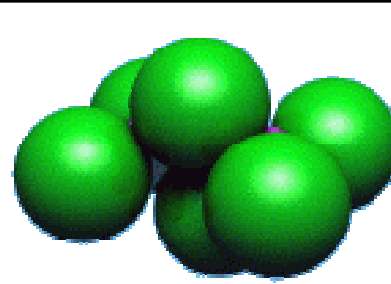
25 cm^{-1}



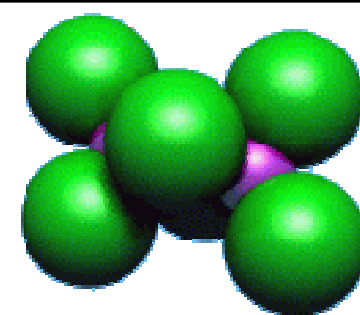
64 cm^{-1}



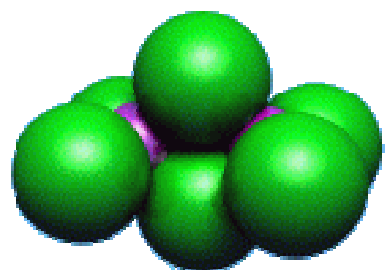
116 cm^{-1}



118 cm^{-1}



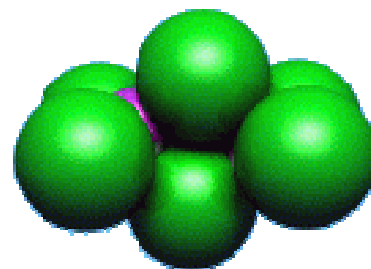
131 cm^{-1}



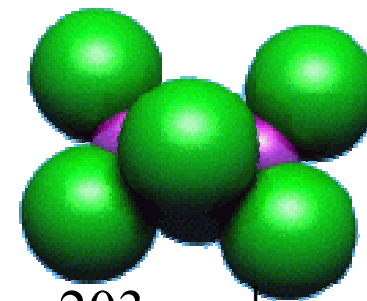
149 cm^{-1}



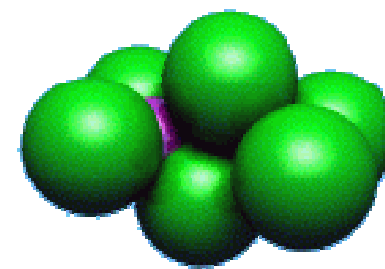
161 cm^{-1}



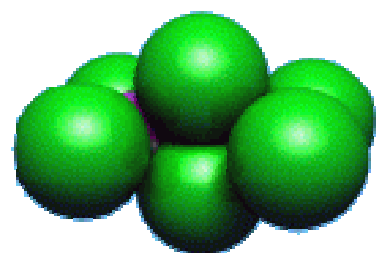
186 cm^{-1}



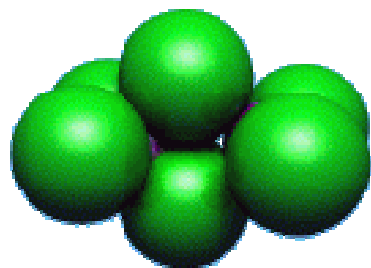
203 cm^{-1}



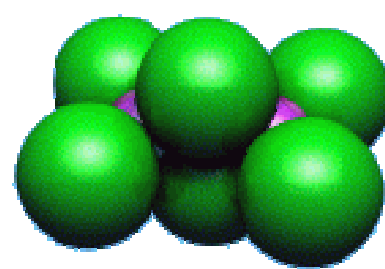
274 cm^{-1}



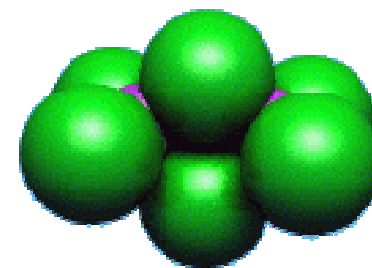
289 cm^{-1}



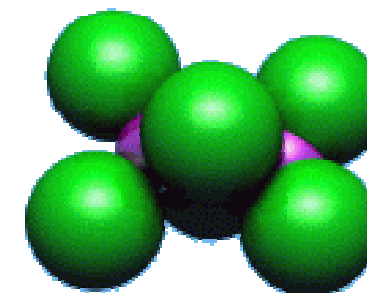
372 cm^{-1}



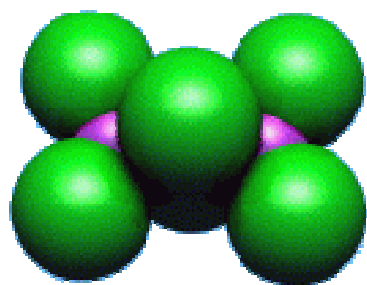
426 cm^{-1}



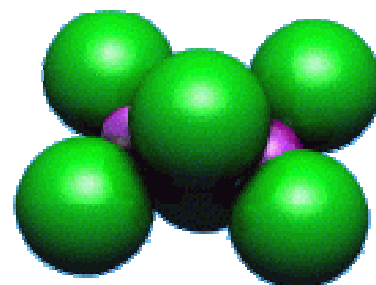
509 cm^{-1}



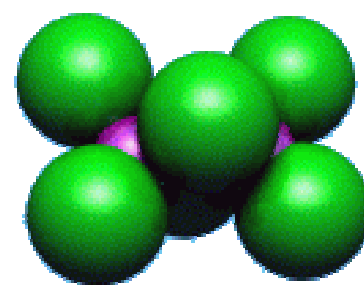
586 cm^{-1}



641 cm^{-1}



747 cm^{-1}

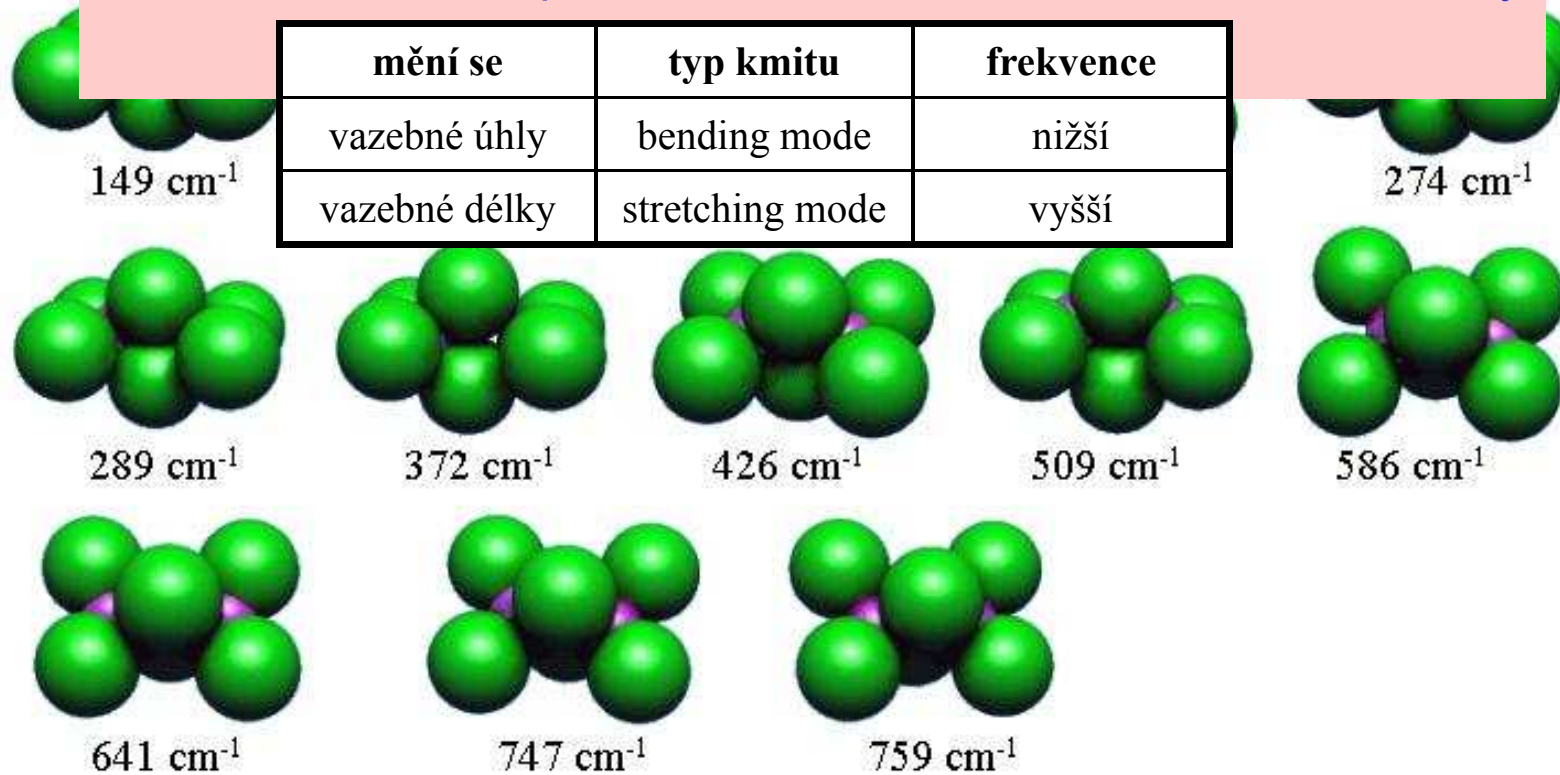


759 cm^{-1}

Komentář

1. Vidíme **vlastní kmity** molekuly, autonomní vibrace
2. Všechny atomy kmitají se **stejnou vlastní frekvencí ... harmonické kmity**
3. Velký rozsah frekvencí
4. Hrubé dělení kmitů podle toho, zda se mění délka nebo úhel vazby

mění se	typ kmitu	frekvence
vazebné úhly	bending mode	nižší
vazebné délky	stretching mode	vyšší



Odbočka kolik ta frekvence je??

PŘEVODY JEDNOTEK

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



25 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}



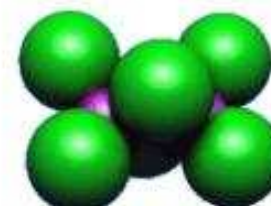
586 cm^{-1}



641 cm^{-1}



747 cm^{-1}

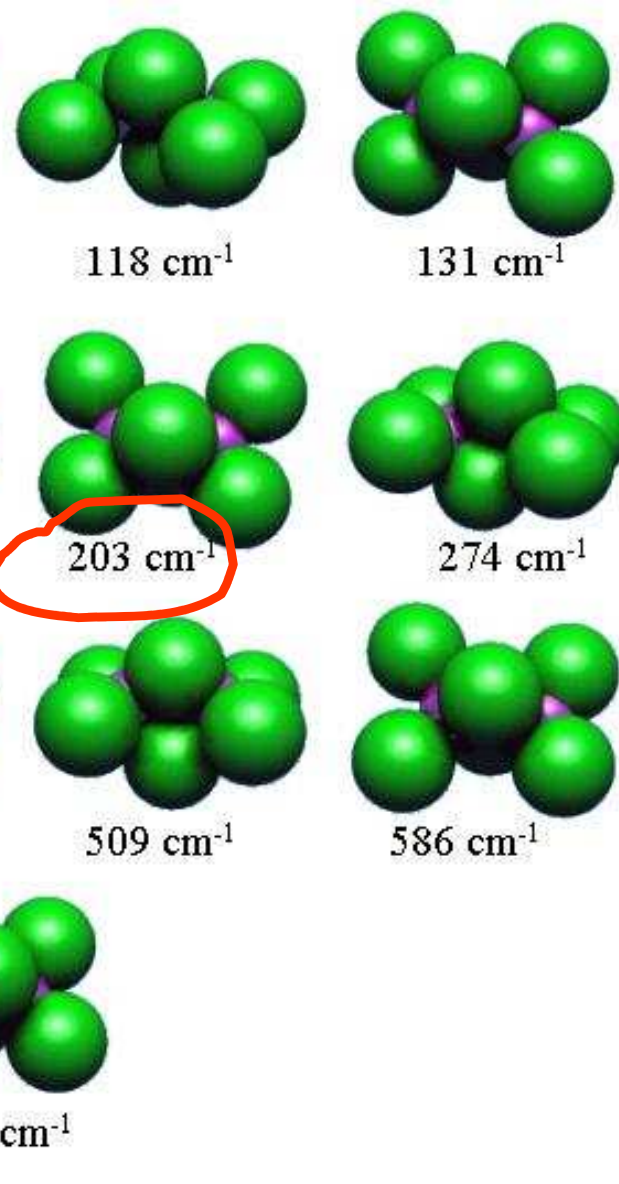


759 cm^{-1}

kolik ta frekvence je??

PŘEVODY JEDNOTEK


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



kolik ta frekvence je??

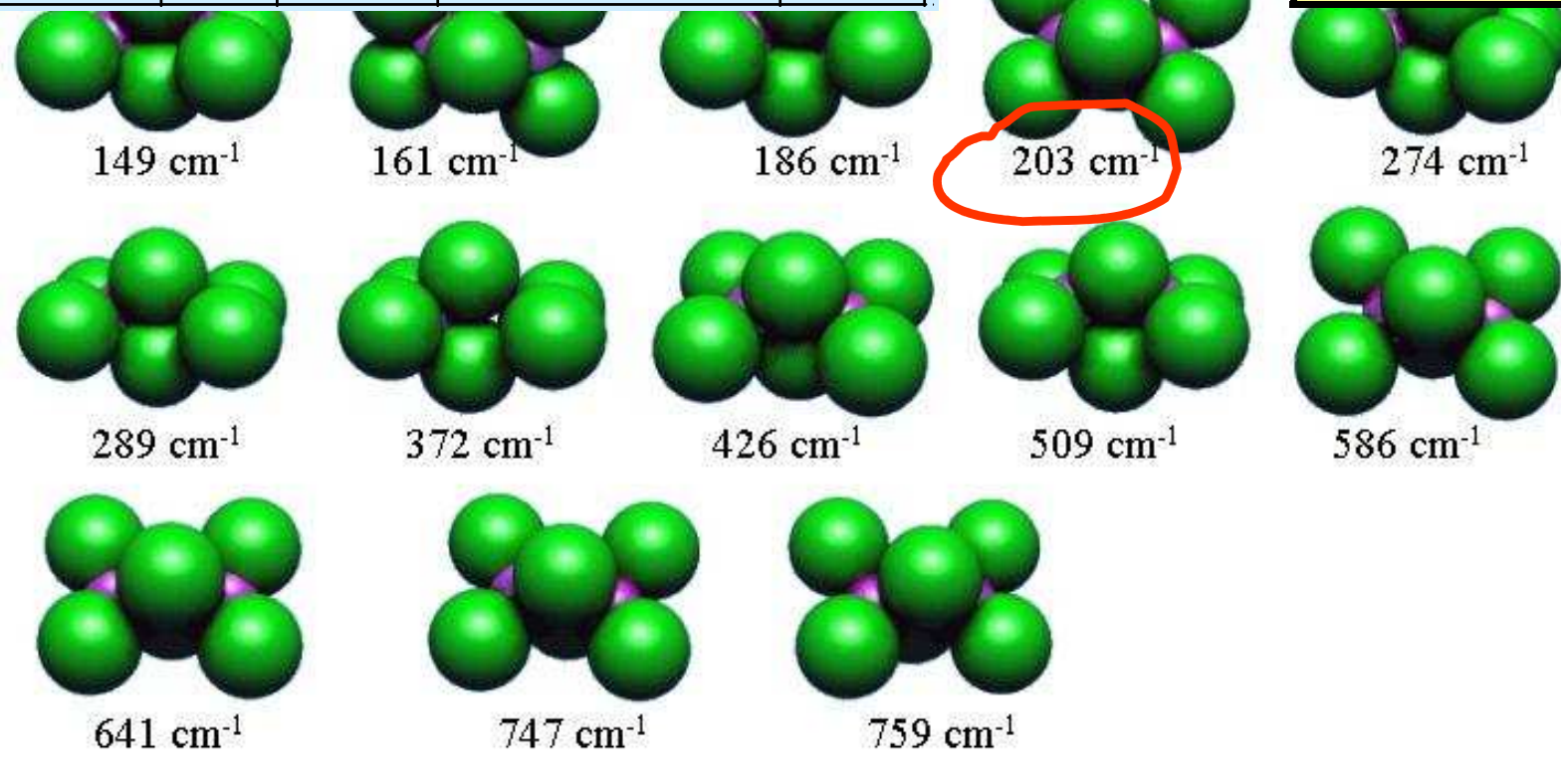
PŘEVODY JEDNOTEK

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



118 cm^{-1}

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



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}

kolik ta frekvence je??

PŘEVODY JEDNOTEK

vln. délka	λ	μm	λ	10^4
kmitočet	ν	THz	$c\lambda^{-1}$	0.03
vlnočet	$\tilde{\nu}$	cm^{-1}	λ^{-1}	1
energie	E	meV	$2\pi\hbar c / e \times \lambda^{-1}$.124



118 cm^{-1}

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

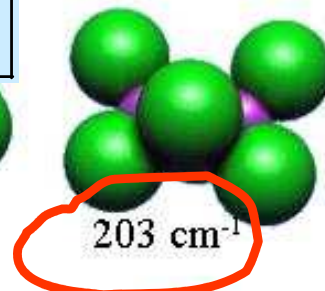
$$\nu = 6.09 \text{ THz}$$

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

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

292 K

1 meV \leftrightarrow 11.604 K



203 cm^{-1}



149 cm^{-1}



161 cm^{-1}



186 cm^{-1}



289 cm^{-1}



372 cm^{-1}



426 cm^{-1}



509 cm^{-1}



586 cm^{-1}



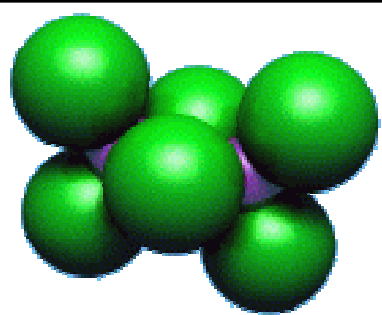
641 cm^{-1}



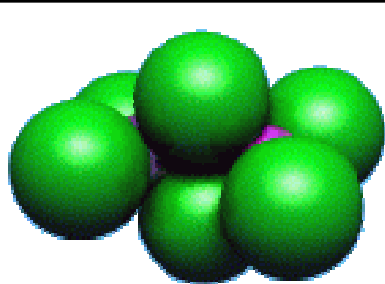
747 cm^{-1}



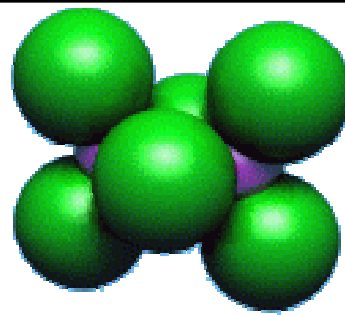
759 cm^{-1}



25 cm^{-1}



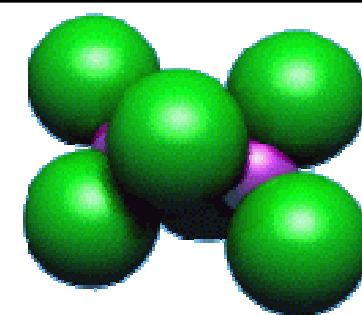
64 cm^{-1}



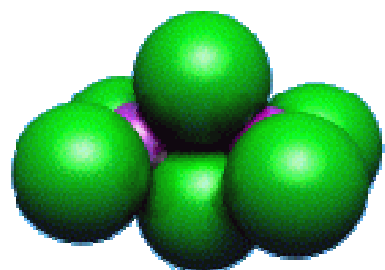
116 cm^{-1}



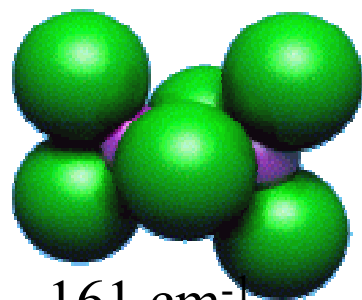
118 cm^{-1}



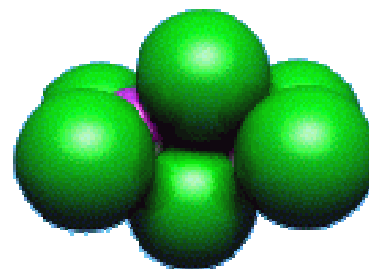
131 cm^{-1}



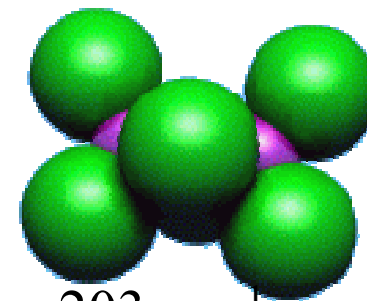
149 cm^{-1}



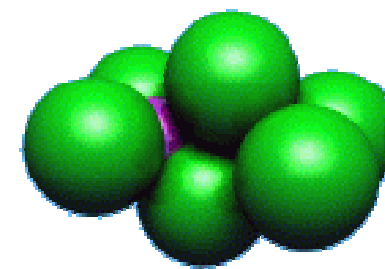
161 cm^{-1}



186 cm^{-1}

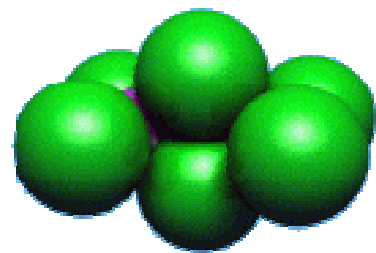


203 cm^{-1}

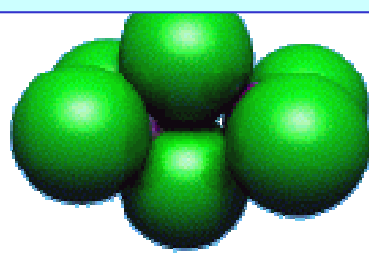


274 cm^{-1}

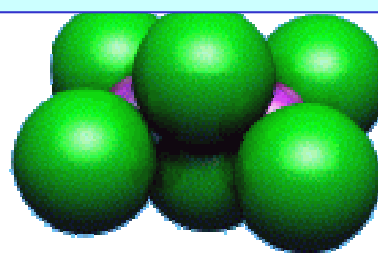
TĚŽIŠTĚ A ORIENTACE MOLEKULY JSOU PEVNĚ



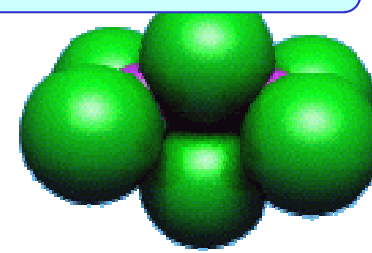
289 cm^{-1}



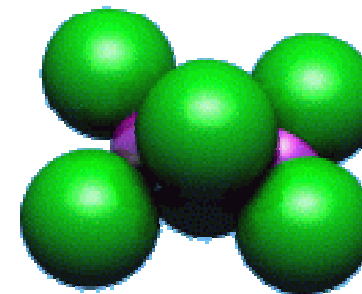
372 cm^{-1}



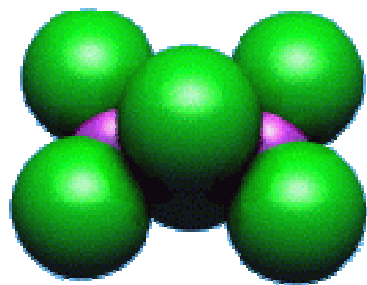
426 cm^{-1}



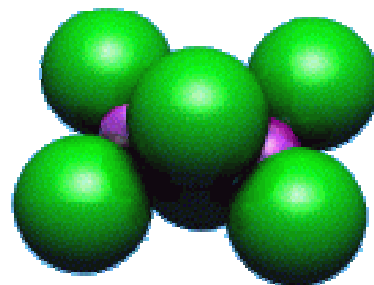
509 cm^{-1}



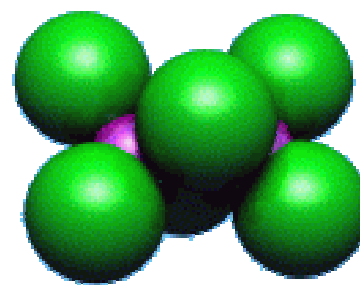
586 cm^{-1}



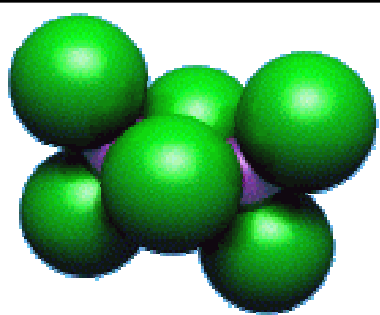
641 cm^{-1}



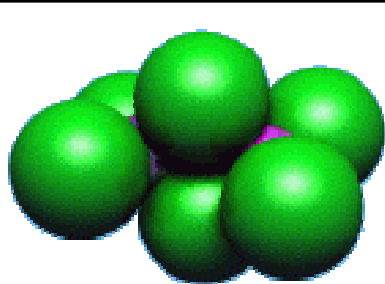
747 cm^{-1}



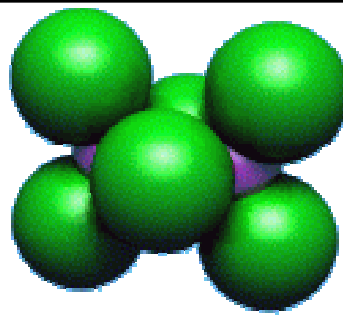
759 cm^{-1}



25 cm⁻¹



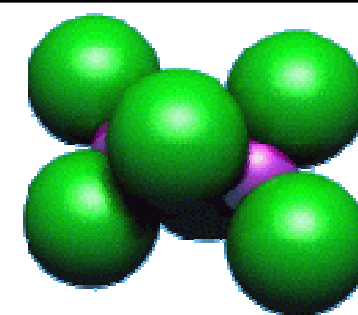
64 cm⁻¹



116 cm⁻¹

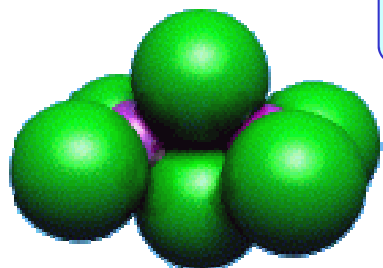


118 cm⁻¹

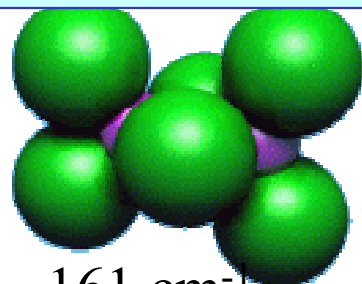


131 cm⁻¹

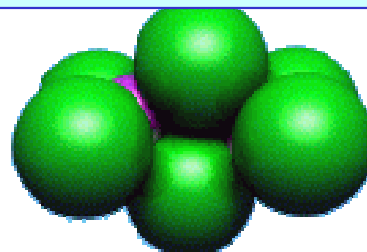
KMITY MAJÍ SYMETRII ČI DISSYMETRII



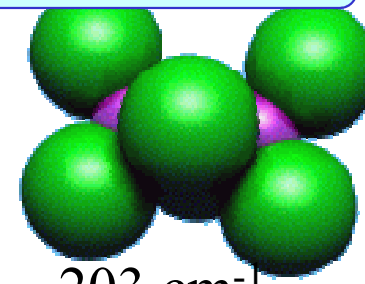
149 cm⁻¹



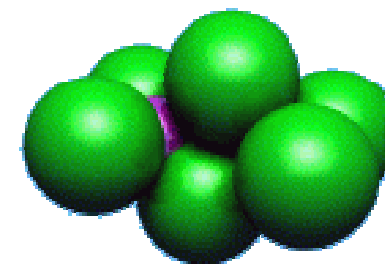
161 cm⁻¹



186 cm⁻¹

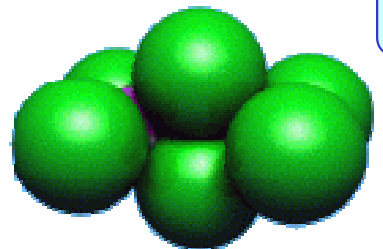


203 cm⁻¹

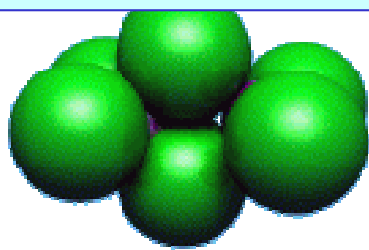


274 cm⁻¹

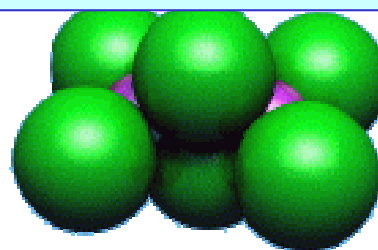
TĚŽIŠTĚ A ORIENTACE MOLEKULY JSOU PEVNÉ



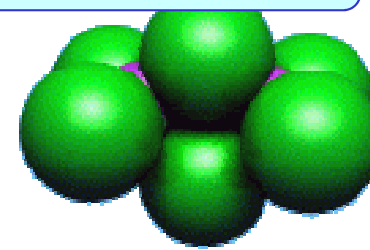
289 cm⁻¹



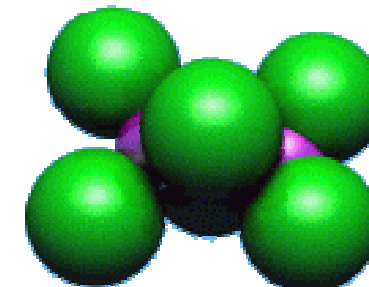
372 cm⁻¹



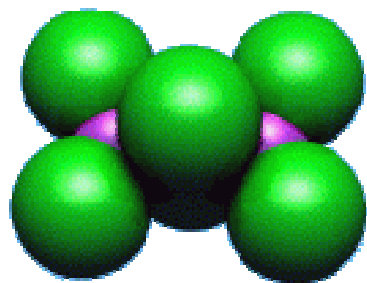
426 cm⁻¹



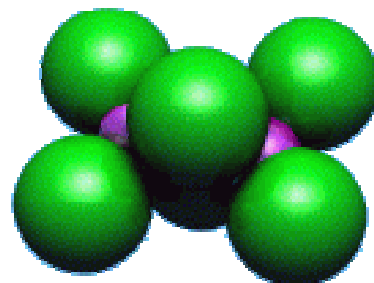
509 cm⁻¹



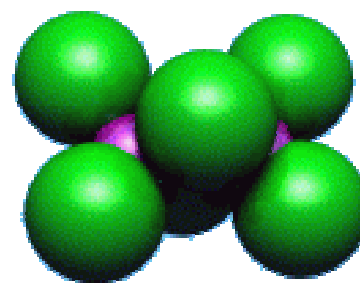
586 cm⁻¹



641 cm⁻¹

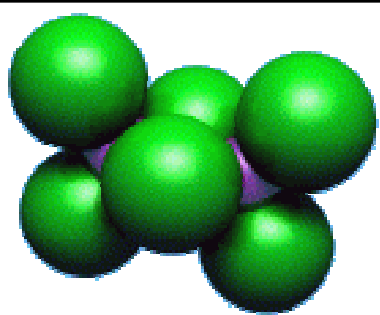


747 cm⁻¹

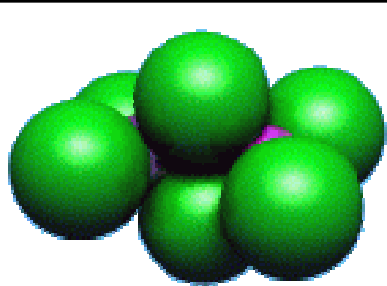


759 cm⁻¹

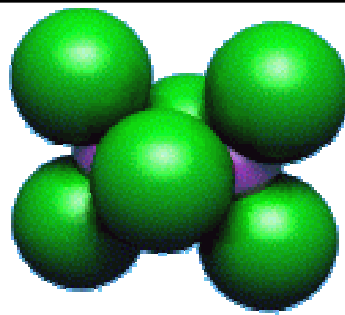




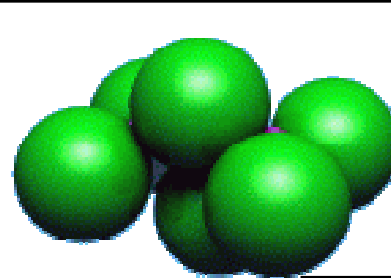
25 cm⁻¹



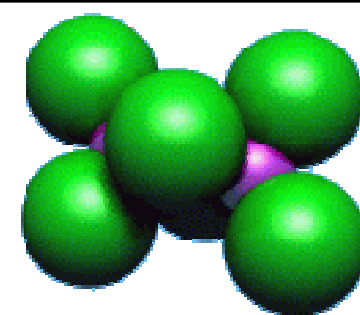
64 cm⁻¹



116 cm⁻¹



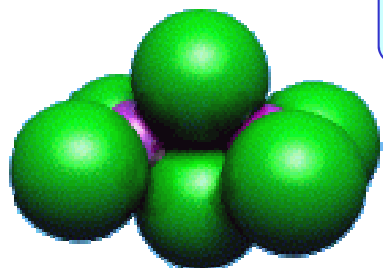
118 cm⁻¹



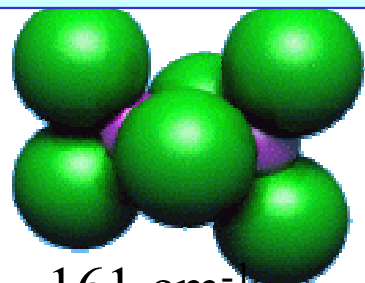
131 cm⁻¹

D_{2h}

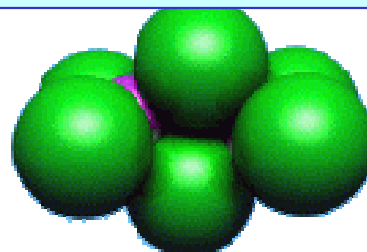
KMITY MAJÍ SYMETRII ČI DISSYMETRII



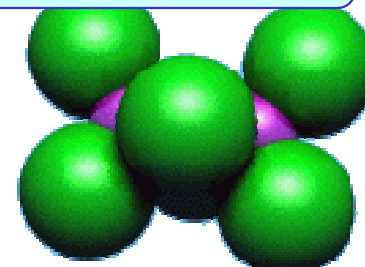
149 cm⁻¹



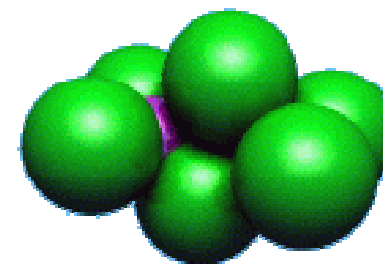
161 cm⁻¹



186 cm⁻¹

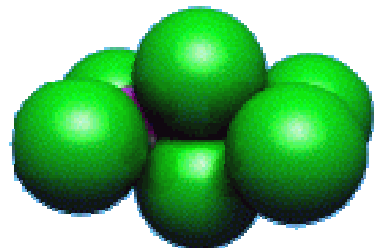


203 cm⁻¹

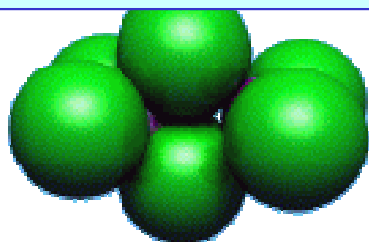


274 cm⁻¹

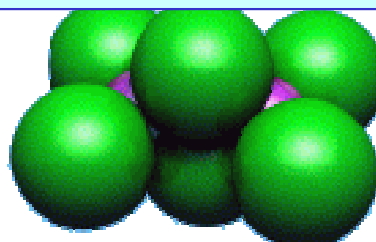
TĚŽIŠTĚ A ORIENTACE MOLEKULY JSOU PEVNÉ



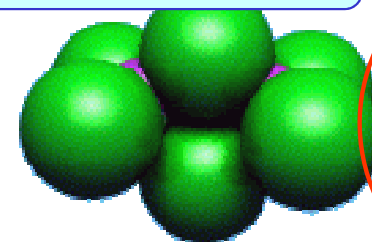
289 cm⁻¹



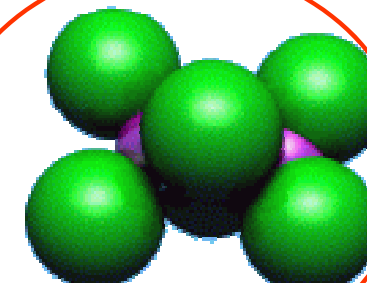
372 cm⁻¹



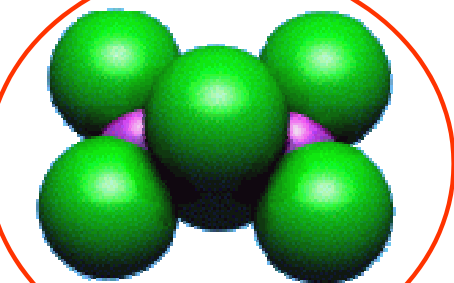
426 cm⁻¹



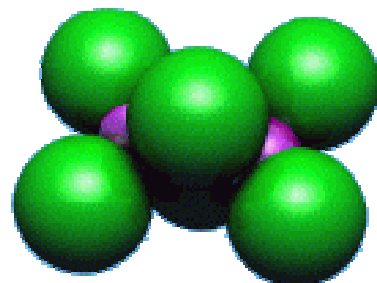
509 cm⁻¹



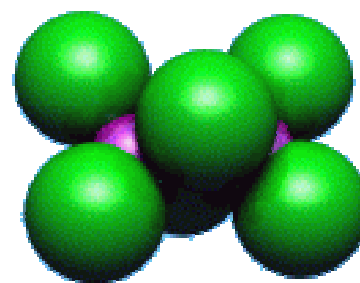
586 cm⁻¹



641 cm⁻¹



747 cm⁻¹



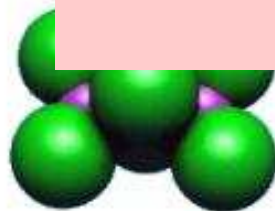
759 cm⁻¹

Komentář

1. Vidíme **vlastní kmity** molekuly, autonomní vibrace
2. Všechny atomy kmitají se **stejnou vlastní frekvencí ... harmonické kmity**
3. Velký rozsah frekvencí
4. Hrubé dělení kmitů podle toho, zda se mění délka nebo úhel vazby

mění se	typ kmitu	frekvence
vazebné úhly	bending mode	vyšší
vazebné délky	stretching mode	nižší

5. Kmity jsou vnitřní pohyby: těžiště molekuly stojí, molekula se nepřevaluje jako tuhý celek
6. Kmity mají vlastnosti symetrie dané grupou symetrie molekuly



641 cm^{-1}

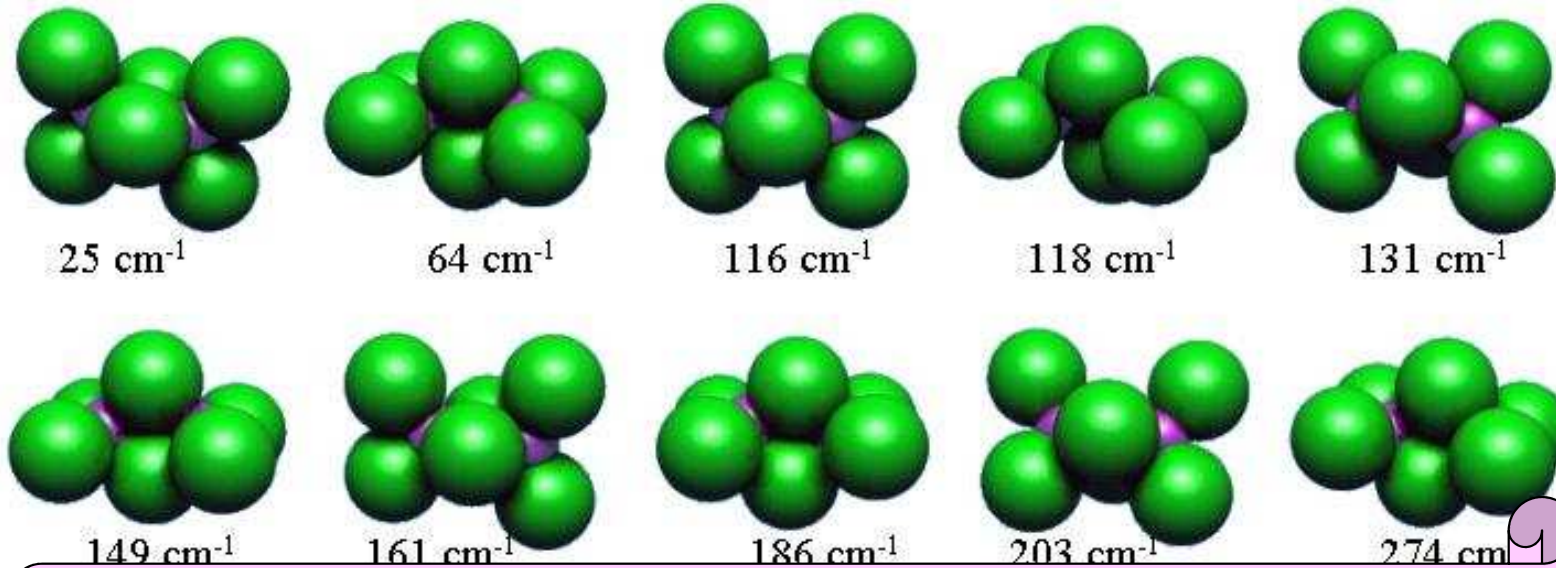


747 cm^{-1}



759 cm^{-1}

program k pochopení



Již u celkem malé molekuly intuice selhává

KROKY K POCHOPENÍ

1. definice "vibračních módů" v harmonické aproximaci



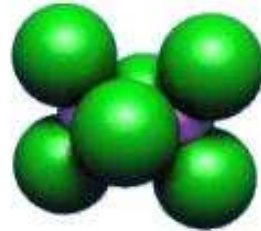
program k pochopení



25 cm⁻¹



64 cm⁻¹



116 cm⁻¹



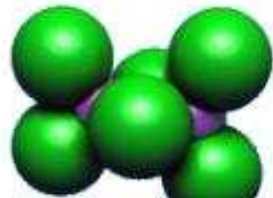
118 cm⁻¹



131 cm⁻¹



149 cm⁻¹



161 cm⁻¹



186 cm⁻¹



203 cm⁻¹



274 cm⁻¹

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

program k pochopení



25 cm⁻¹



64 cm⁻¹



116 cm⁻¹



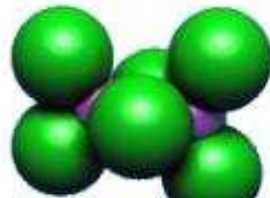
118 cm⁻¹



131 cm⁻¹



149 cm⁻¹



161 cm⁻¹



186 cm⁻¹



203 cm⁻¹



274 cm⁻¹

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

program k pochopení



25 cm⁻¹



64 cm⁻¹



116 cm⁻¹



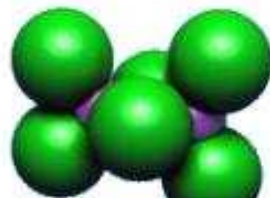
118 cm⁻¹



131 cm⁻¹



149 cm⁻¹



161 cm⁻¹



186 cm⁻¹



203 cm⁻¹



274 cm⁻¹

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

program k pochopení



25 cm⁻¹



64 cm⁻¹



116 cm⁻¹



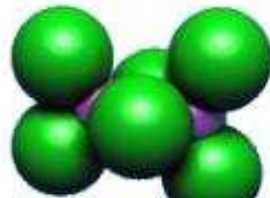
118 cm⁻¹



131 cm⁻¹



149 cm⁻¹



161 cm⁻¹



186 cm⁻¹



203 cm⁻¹



274 cm⁻¹

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?

klasická mech.



641 cm⁻¹



747 cm⁻¹

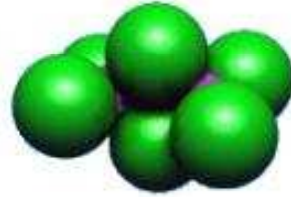


759 cm⁻¹

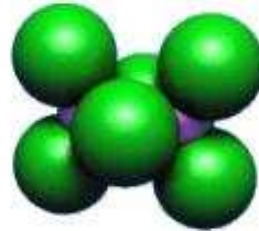
program k pochopení



25 cm⁻¹



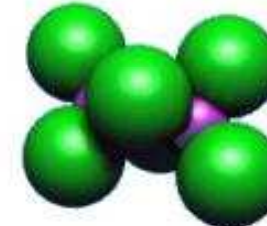
64 cm⁻¹



116 cm⁻¹



118 cm⁻¹



131 cm⁻¹



149 cm⁻¹



161 cm⁻¹



186 cm⁻¹



203 cm⁻¹



274 cm⁻¹

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⁻¹



747 cm⁻¹



759 cm⁻¹

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

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

Transponovaná matice

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

Pro srovnání – hermitovskysdružená komplex. matice

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

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)

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

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

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

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

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

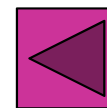
Globální pohyby jsou zabudovány od začátku tím, že potenciální energie je vyjádřena jako funkce relativních vzdáleností atomů $|\mathbf{r}_I - \mathbf{r}_J|$

Tento postup v případě dvou-atomové molekuly ... **pravděpodobně znáte**

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.



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 ... **pravděpodobně znáte**

Provedeme podrobně na cvičení

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.

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

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

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

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

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

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

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 $3n$

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

Pohybové rovnice v maticovém tvaru

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

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**

Konfigurační prostor

Zavedeme konfigurační prostor dimenze $3n$

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

Pohybové rovnice v maticovém tvaru

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

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**



Konfigurační prostor

Zavedeme konfigurační prostor dimenze $3n$

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

Pohybové rovnice v maticovém tvaru

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

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

silové konstanty (tuhosti)

Minimum potenciální energie určuje rovnovážné polohy atomů, kolem nichž dochází k malým vibracím.

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

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

Potenciální energie se nemění při infinitesimálních translacích a rotacích molekuly jako tuhého celku.

Konfigurační prostor

Zavedeme konfigurační prostor dimenze $3n$

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

Pohybové rovnice v maticovém tvaru

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

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

silové konstanty (tuhosti)

Minimum potenciální energie určuje rovnovážné polohy atomů, kolem nichž dochází k malým vibracím.

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

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

Potenciální energie se nemění při infinitesimálních translacích a rotacích molekuly jako tuhého celku.

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

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

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

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

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

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

NORMÁLNÍ KMIT ("mód")

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

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

Normální kmity

Porovnejme

jeden lineární oscilátor

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

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

$$M\omega^2 = K$$

maticový zápis vázaných oscilátorů

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

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

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

$$w^2 Ma = Ka$$

Řešení zobecněného problému na vlastní čísla

$$w^2 Ma = Ka$$

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

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

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

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

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

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

aplikace na daný problém

$$\begin{aligned} \mathbf{D}\mathbf{b}_1 &= u_1^2 \mathbf{b}_1 \\ \mathbf{D}\mathbf{b}_2 &= u_2^2 \mathbf{b}_2 \end{aligned} \quad \text{a} \quad \mathbf{b}_1^T \mathbf{b}_2 = 0$$

zpětná substituce dá zobecněné relace ortogonality

$$\begin{aligned} \mathbf{K}\mathbf{a}_1 &= u_1^2 \mathbf{M}\mathbf{a}_1 \\ \mathbf{K}\mathbf{a}_2 &= u_2^2 \mathbf{M}\mathbf{a}_2 \end{aligned} \quad \text{a} \quad \mathbf{a}_1^T \mathbf{M}\mathbf{a}_2 = 0$$

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_e je U.

Globální translace a rotace

Uvažujeme jádra jako hmotných bodů.

Uvažující 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, 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 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 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.

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 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 pominuty,

- 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 ϵ je U .

Globální translace a rotace

Atomy jsou považovány za jader jako hmotných bodů.

Elektronická energie ϵ přibližující 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 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**

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

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 $\omega^2 = 0$

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

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

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 $\omega^2 = 0$

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 $\omega^2 = 0$

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

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

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 $\omega^2 = 0$

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

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

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

$$\sum_J M_J \cdot \mathbf{r}_C = \sum_J M_J \mathbf{r}_J = \sum_J M_J \cdot (\mathbf{R}_J + \mathbf{u}_J) = \sum_J M_J \cdot (\mathbf{R}_J + \mathbf{a}_J e^{-i\omega t}) =$$

$$\sum_J M_J \mathbf{R}_J + \sum_J M_J \mathbf{a}_J \cdot e^{-i\omega t} \equiv \sum_J M_J \cdot \mathbf{R}_C + \cancel{\sum_J M_J \mathbf{a}_J \cdot e^{-i\omega t}}$$

Globální translace a rotace

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

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

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

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

Proto platí **druhá relace ortogonality** pro všechny skutečné vnitřní vibrace (s nenulovou vlastní frekvencí), k pootočením vzhledem k těžišti:

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

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

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

Globální translace a rotace

Zadruhé **rotace**: Obecné (infinitesimální) pootočení o úhel 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.

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

Proto platí **druhá relace ortogonality** pro všechny skutečné vnitřní vibrace (s nenulovou vlastní frekvencí), k pootočením vzhledem k těžišti:

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

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

Tento vztah znamená, že **prostorová orientace molekuly je během vnitřní vibrace neměnná. Střed rotace je ve skutečnosti libovolný** díky první relaci ortogonality:

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

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

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.

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

Proto platí **druhá relace ortogonality** pro všechny skutečné vnitřní vibrace (s nenulovou vlastní frekvencí), k pootočením vzhledem k těžišti:

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

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

Tento vztah znamená, že **prostorová orientace molekuly je během vnitřní vibrace neměnná. Střed rotace je ve skutečnosti libovolný** díky první relaci ortogonality:

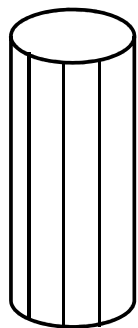
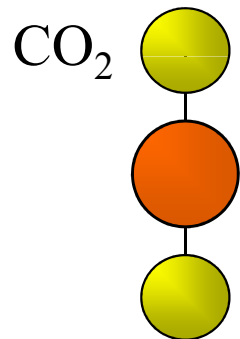
$$\sum_J M_J \mathbf{a}_J \cdot \hat{\mathbf{u}}'_J = d \sum_J M_J \mathbf{a}_J \cdot \mathbf{n} \times \mathbf{R}'_J = -d \mathbf{n} \cdot \sum_J M_J \mathbf{a}_J \times \mathbf{R}'_J$$

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

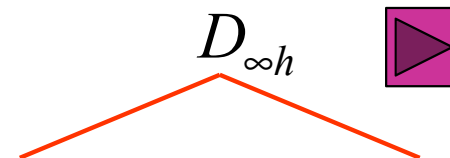
Molekula oxidu uhličitého CO₂

Molekula CO₂ I.

Jednoduchý příklad, jak se dá počítat "bez počítání"



Molekula CO₂ má symetrii válce



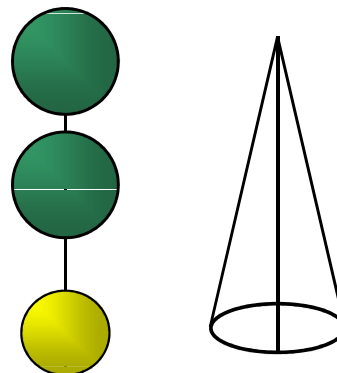
podgrupa $C_{\infty v}$

podgrupa C_i

SYMETRIE

- Atomové polohy v rovnováze
- Potenciální energie jako funkce výchylek

N₂O



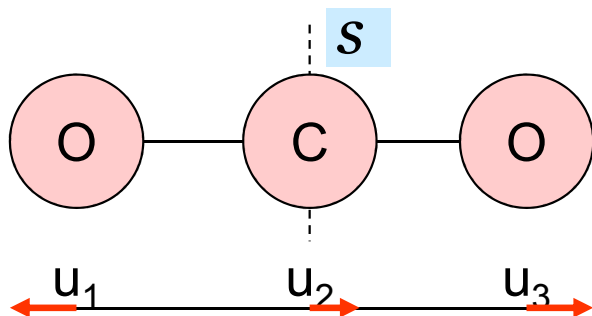
diskrétní symetrie
využijeme za chvíli

tato symetrie stačí, aby v
harmonické aproximaci se

normální kmity rozdělily na podélné a příčné

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:

$$u_1 \textcircled{R} - u_3$$

$$u_2 \textcircled{R} - u_2$$

$$u_3 \textcircled{R} - u_1$$

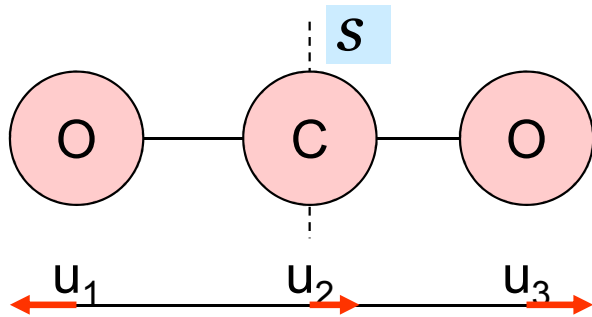
Ptáme se, kdy otočená výchylka je ekvivalentní s původní

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

Protože dvojitě zrcadlení obnoví původní stav,

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

Molekula CO₂ III. Podélné kmity

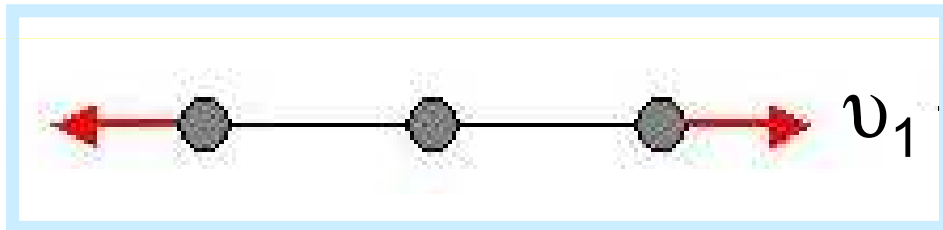


ortogonalita k posunutím

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

SUDÉ ŘEŠENÍ

LICHÉ ŘEŠENÍ



$$s = +1$$

$$s = -1$$

$$u_1 = -u_3$$

$$u_1 = +u_3$$

$$u_2 = -u_2$$

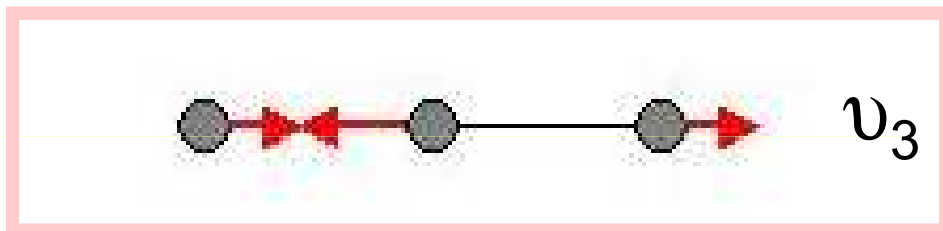
$$u_2 = +u_2$$

$$u_3 = -u_1$$

$$u_3 = +u_1$$

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 zabudovanu symetrii (vůči zrcadlení)
- závisí jen na relativních vzdálenostech (translační invariance)
- silové působení **jen** mezi sousedy (kvalentní model)
- jediný parametr

Molekula CO₂ IV. Podélné kmity

Určení frekvencí

V tomto případě je vhodný (ne dokonalý) modelový potenciál

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

Máme

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

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

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

Nalezené normální kmity dosadíme do rovnice na vlastní čísla.

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

$$s = +1$$

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

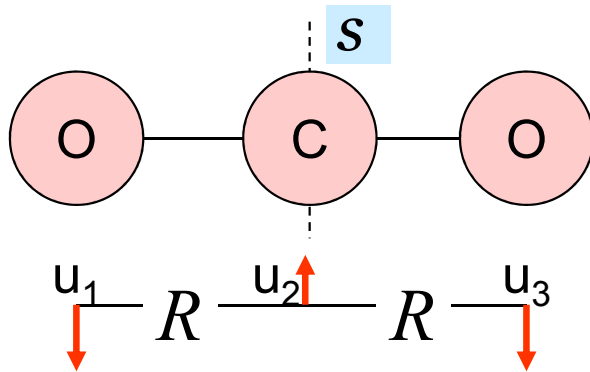
$$s = -1$$

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

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

$$Mu_1 + mu_2 + Mu_3 = 0$$

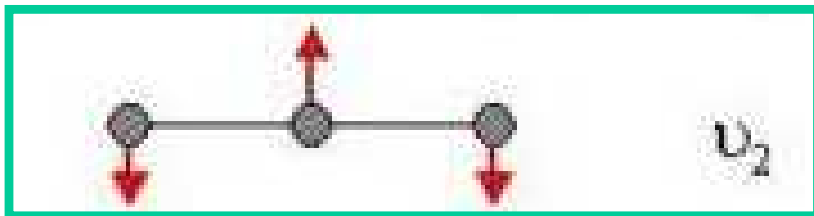
$$Mu_1R + mu_2 \times 0 - Mu_3R = 0$$

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 **třícentrový** 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

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

Máme poměr amplitud v normálním příčném kmitu

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

Pro vlastní frekvenci pak dostáváme

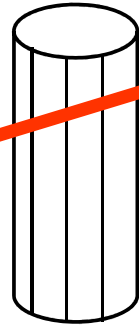
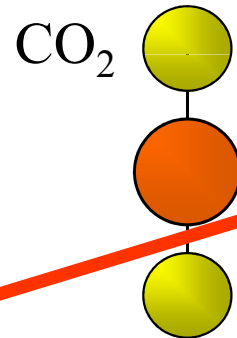
$$m\omega^2 a_{2x} = -K \left(\frac{1}{2} \left[\frac{m}{2M} a_{2x} + \frac{m}{2M} a_{2x} \right] - a_{2x} \right) \omega^2 a_{2x}$$

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

Lineární molekula ABC

Lineární triatomická molekula I.

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



~~Molekula CO₂ má symetrii válece~~

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



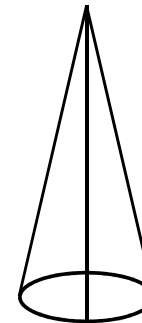
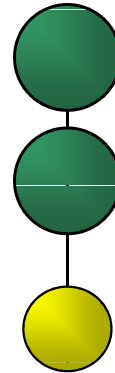
podgrupa $C_{\infty v}$

podgrupa C_i

SYMETRIE

- Atomové polohy v rovnováze
- Potenciální energie jako funkce výchylek

N₂O

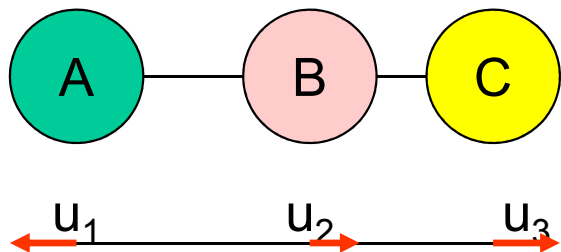


~~diskrétní symetrie
využijeme za chvíli~~

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

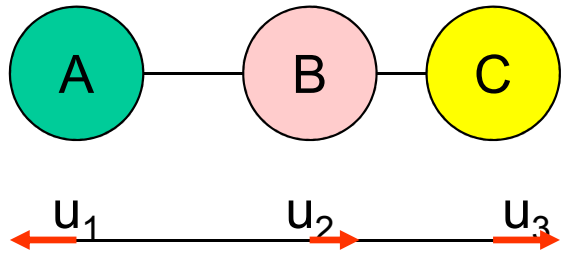
Volíme typově stejný, ale nesymetrický modelový potenciál

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

Máme

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

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

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

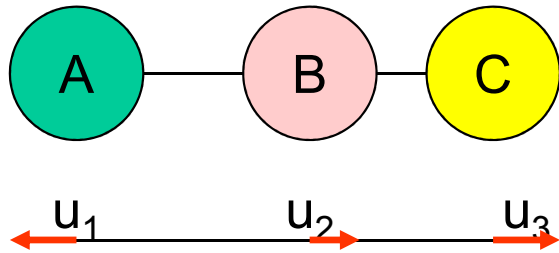
Máme

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

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

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

Lineární triatomická molekula II. Podélné kmity



Jen pohyb ve směru vazby, tedy "x"

ortogonalita k posunutím

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

Symetrie zrcadlení chybí!!!

Abychom pokročili, nezbyvá, než přejít ke

kvantitativnímu (modelovému) výpočtu

Volíme typově stejný, ale nesymetrický modelový potenciál

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

Máme

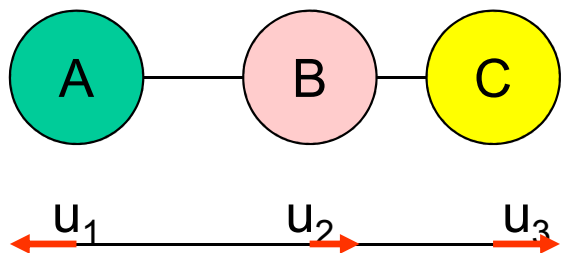
$$\mathbf{M} = \begin{vmatrix} M & & \\ & m & \\ & & M' \end{vmatrix}, \quad \mathbf{K} = \begin{vmatrix} K & -K & \\ -K & K + K' & -K' \\ & -K' & K' \end{vmatrix}$$

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

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

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"

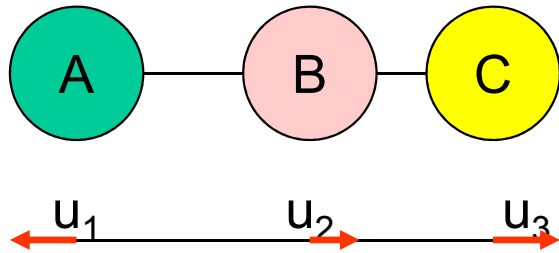
ortogonalita k posunutím

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

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

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

Lineární triatomická molekula II. Podélné kmity



Jen pohyb ve směru vazby, tedy "x"

ortogonalita k posunutím

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

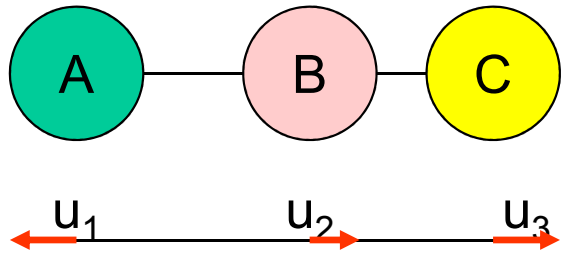
Sekulární rovnice je už jen druhého stupně ... dva normální kmity

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

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

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

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

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

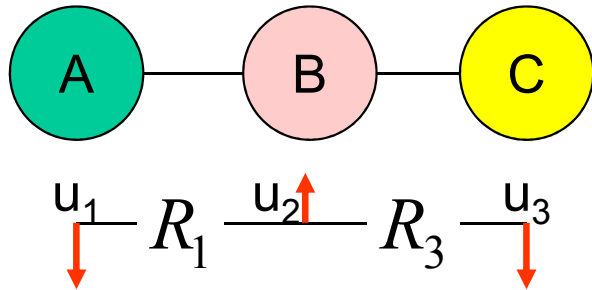
Kořeny

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

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

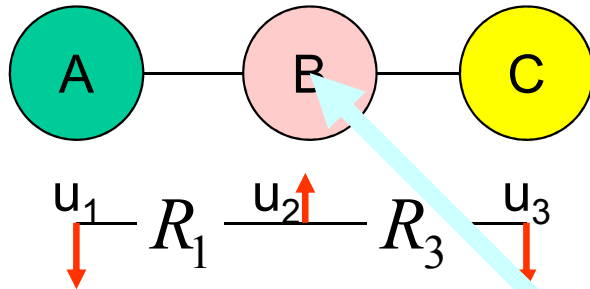


$$Mu_1 + mu_2 + M\ddot{u}_3 = 0$$

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

Lineární triatomická molekula III. Příčné kmity

u příčného pohybu se uplatní obě podmínky ortogonality



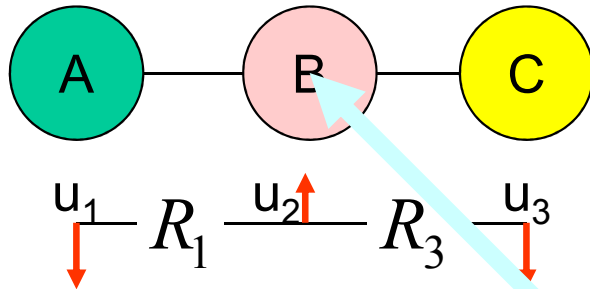
$$Mu_1 + mu_2 + M\ddot{u}_3 = 0$$

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

osu otáčení
volíme ve
středovém
atomu

Lineární triatomická molekula III. Příčné kmity

u příčného pohybu se uplatní obě podmínky ortogonality



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

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

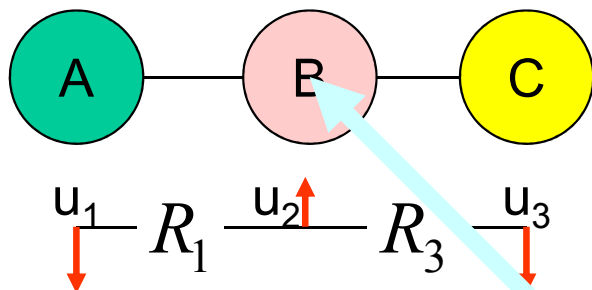
V dané rovině dostáváme jediný mód

osu otáčení
volíme ve
středovém
atomu

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

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

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

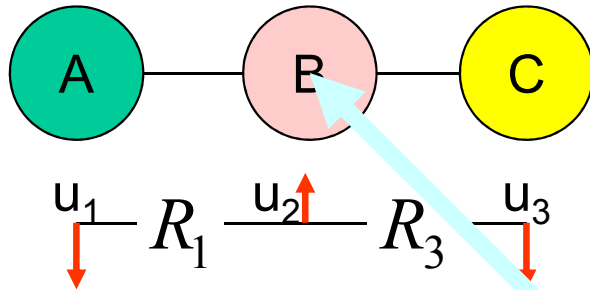
$$a_1 = -\frac{R_3}{R_1 + R_3} \frac{m}{2M} a_2$$

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

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, 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

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

$$s = +1$$

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

$$s = -1$$

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

pro symetrickou molekulu,
zhruba i pro asymetrickou

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

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

$$s = +1$$

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

$$s = -1$$

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

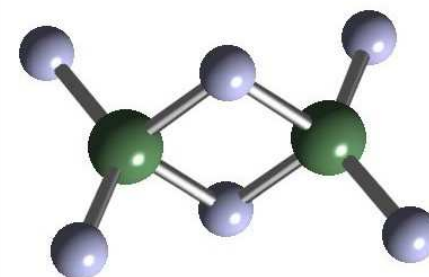
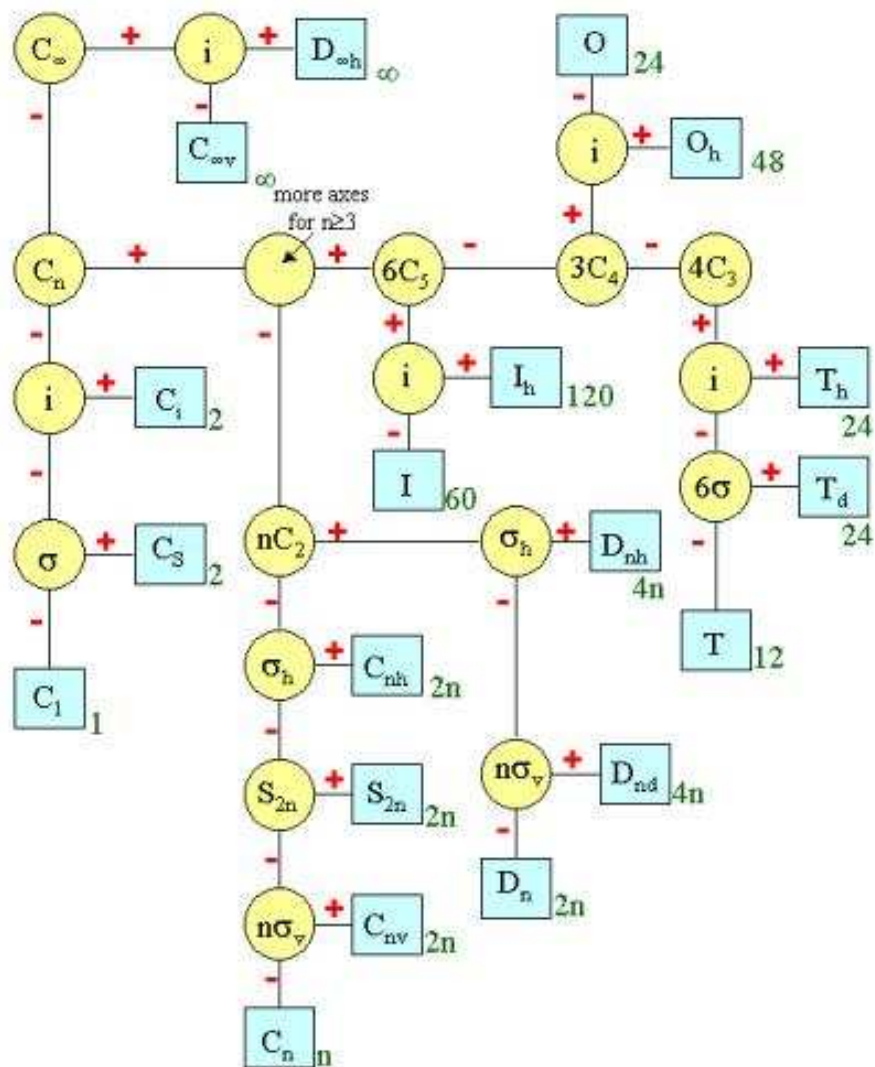
PŘEVODY JEDNOTEK

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

The end

Bodová grupa symetrie molekuly Al_2Cl_6

Symetrie 3D molekul

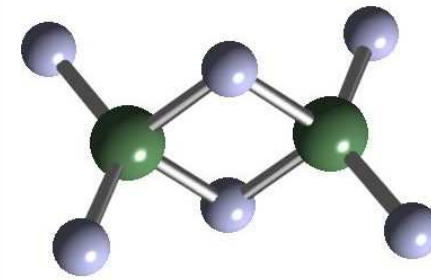
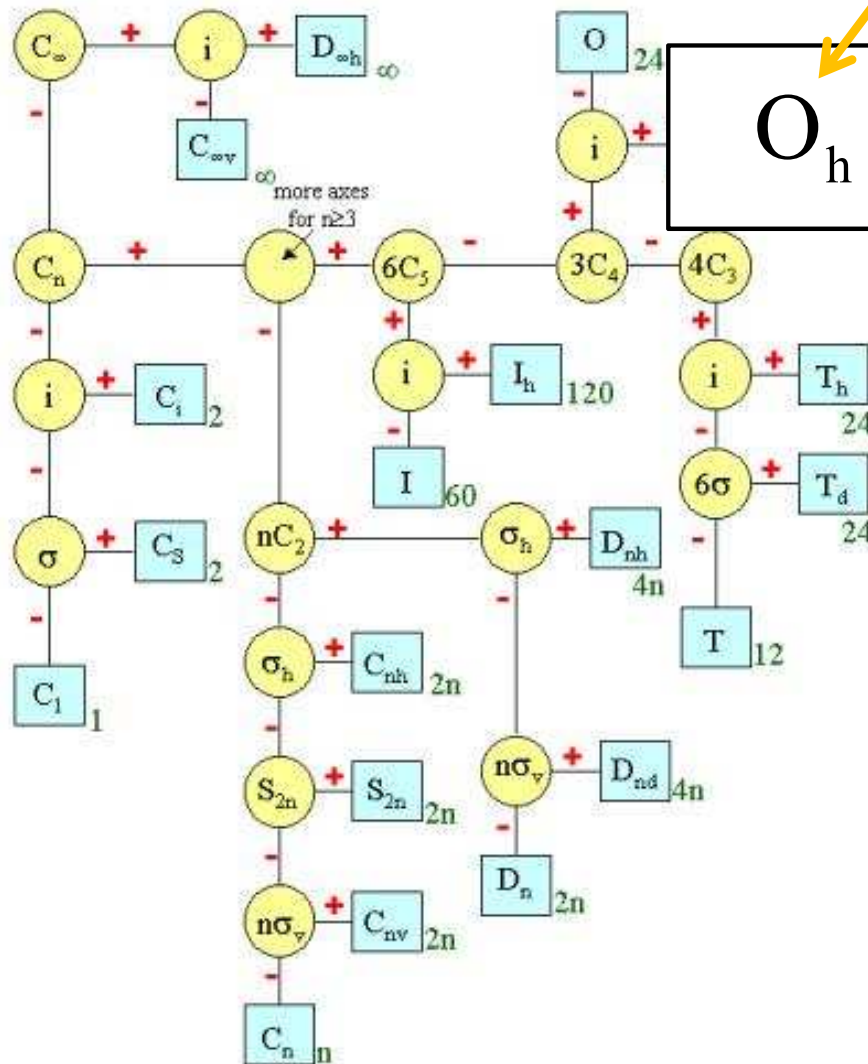


Bodová grupa symetrie molekuly Al_2Cl_6

Symetrie 3D molekul

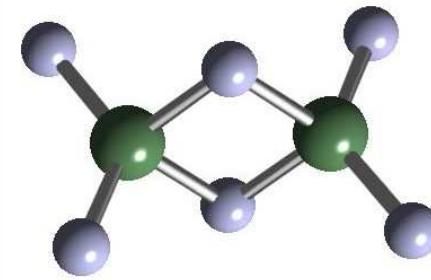
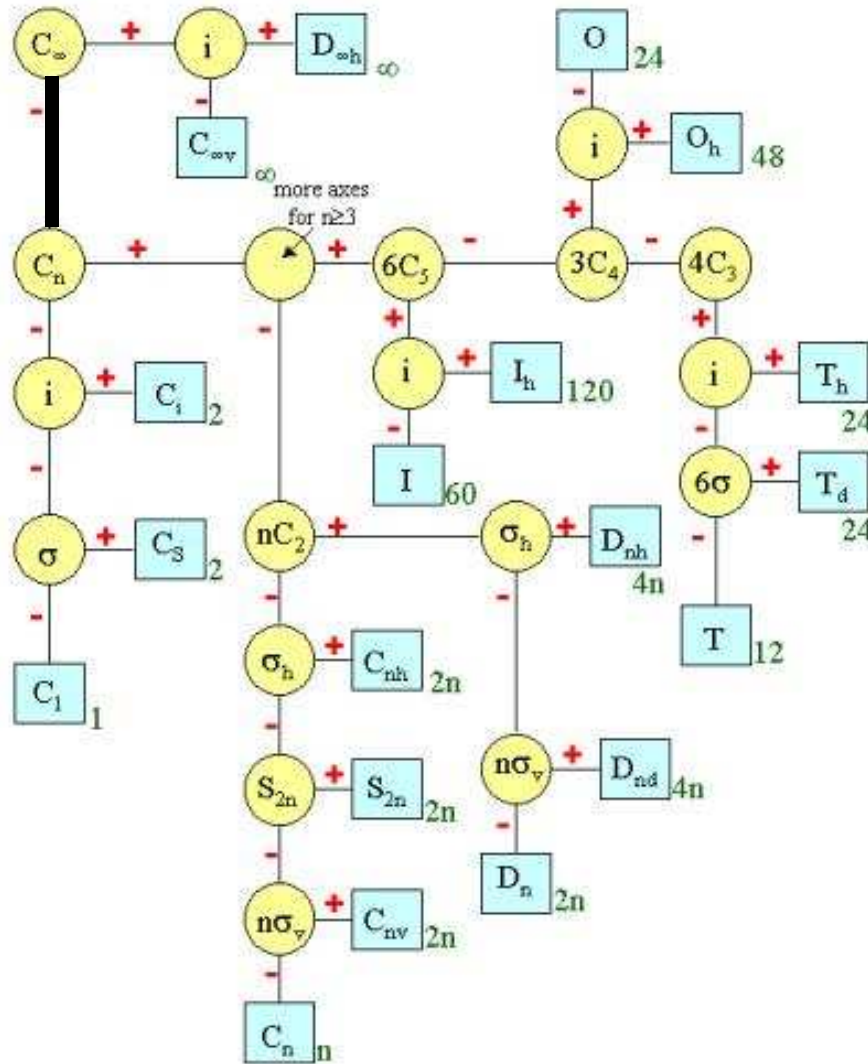
Bodová grupa (Schönfliesovo značení)

Řád grupy (počet operací symetrie)



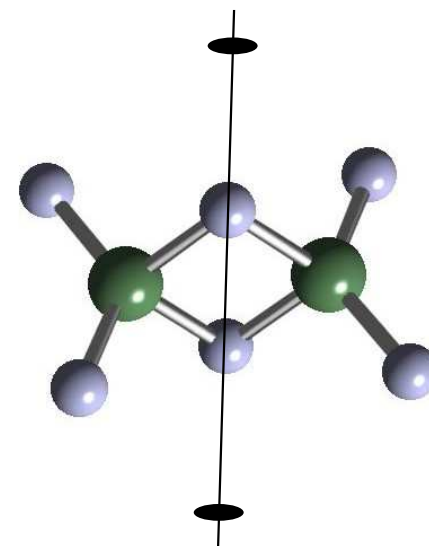
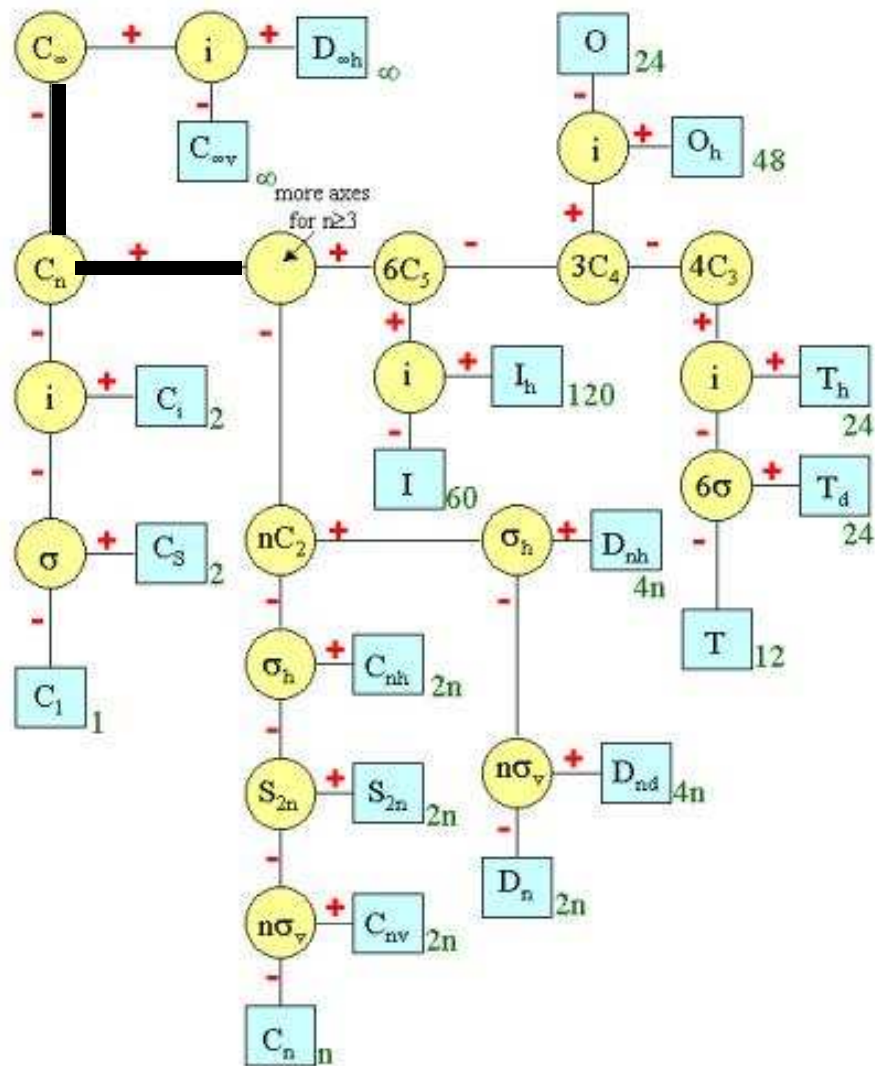
Bodová grupa symetrie molekuly Al_2Cl_6

Symetrie 3D molekul



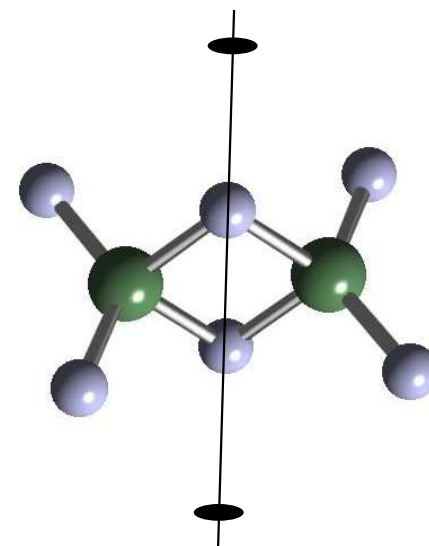
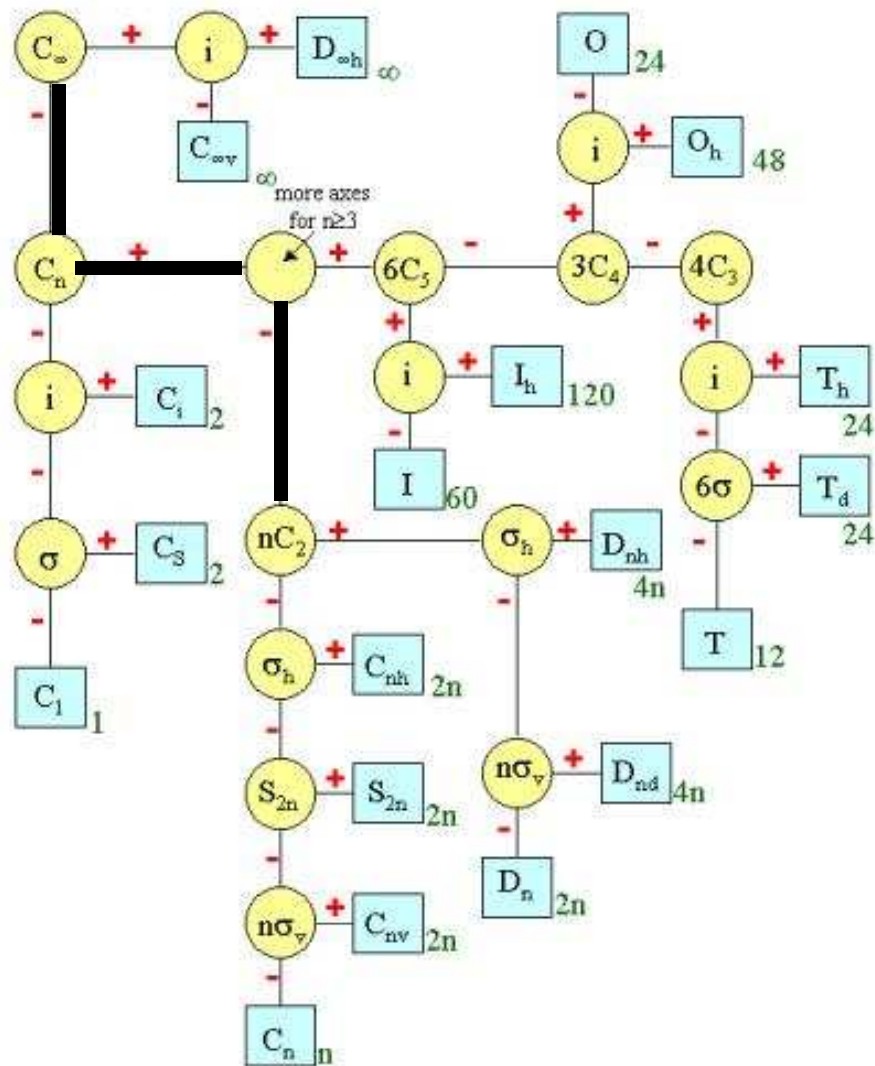
Bodová grupa symetrie molekuly Al_2Cl_6

Symetrie 3D molekul



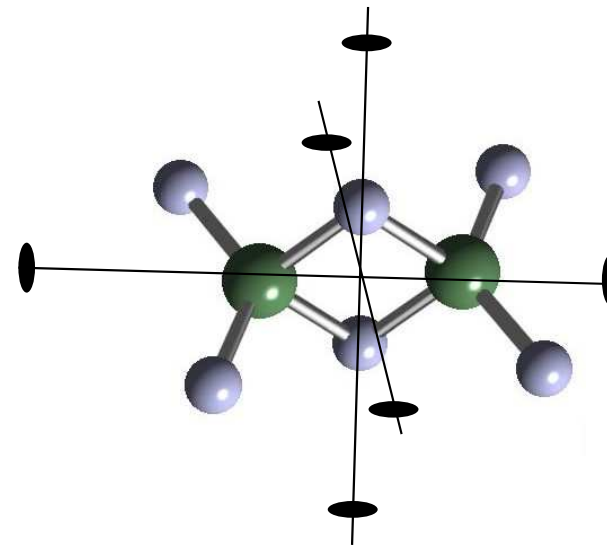
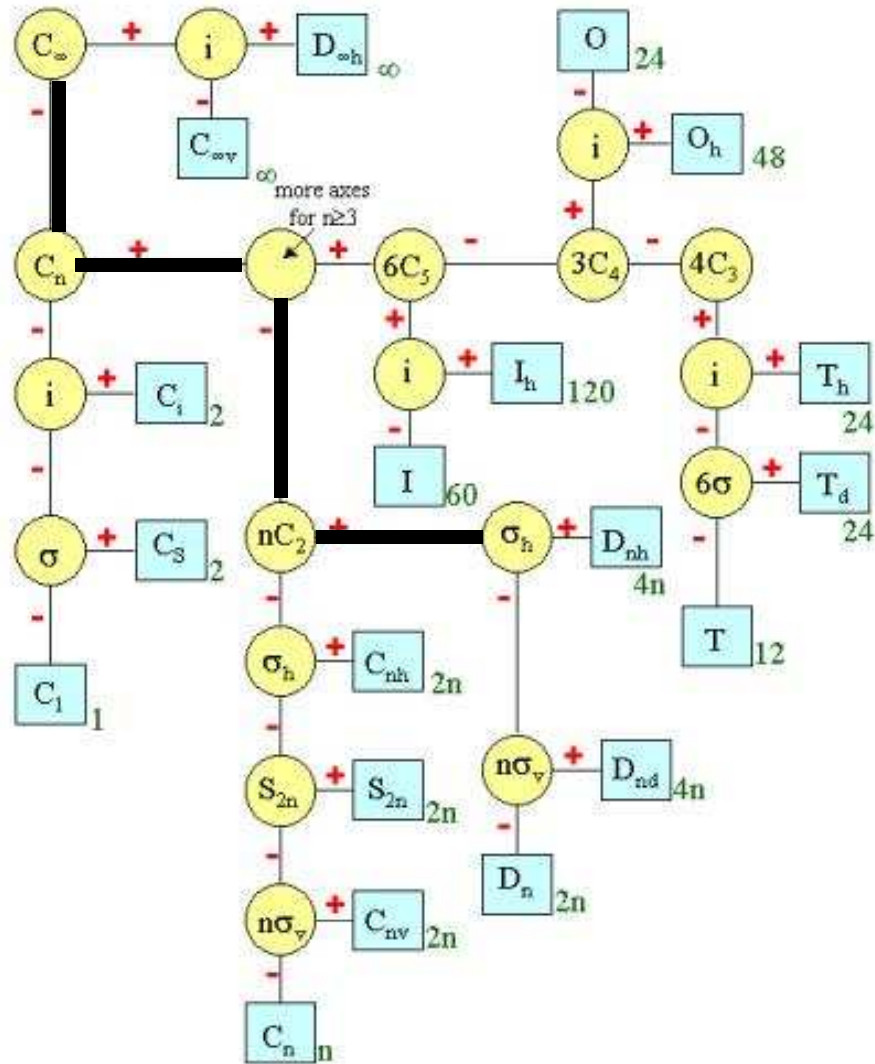
Bodová grupa symetrie molekuly Al_2Cl_6

Symetrie 3D molekul



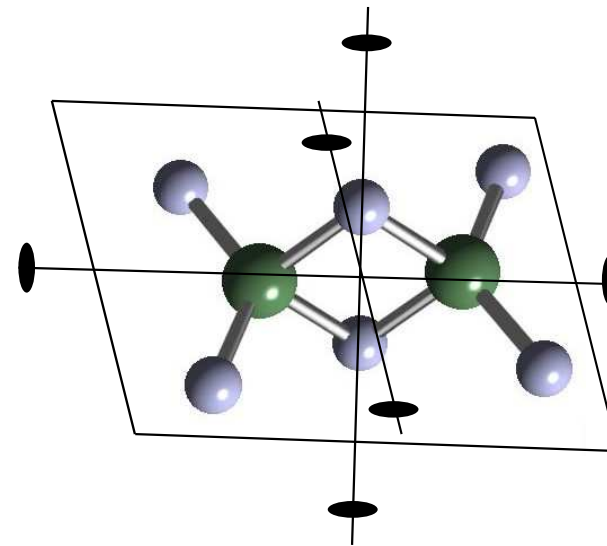
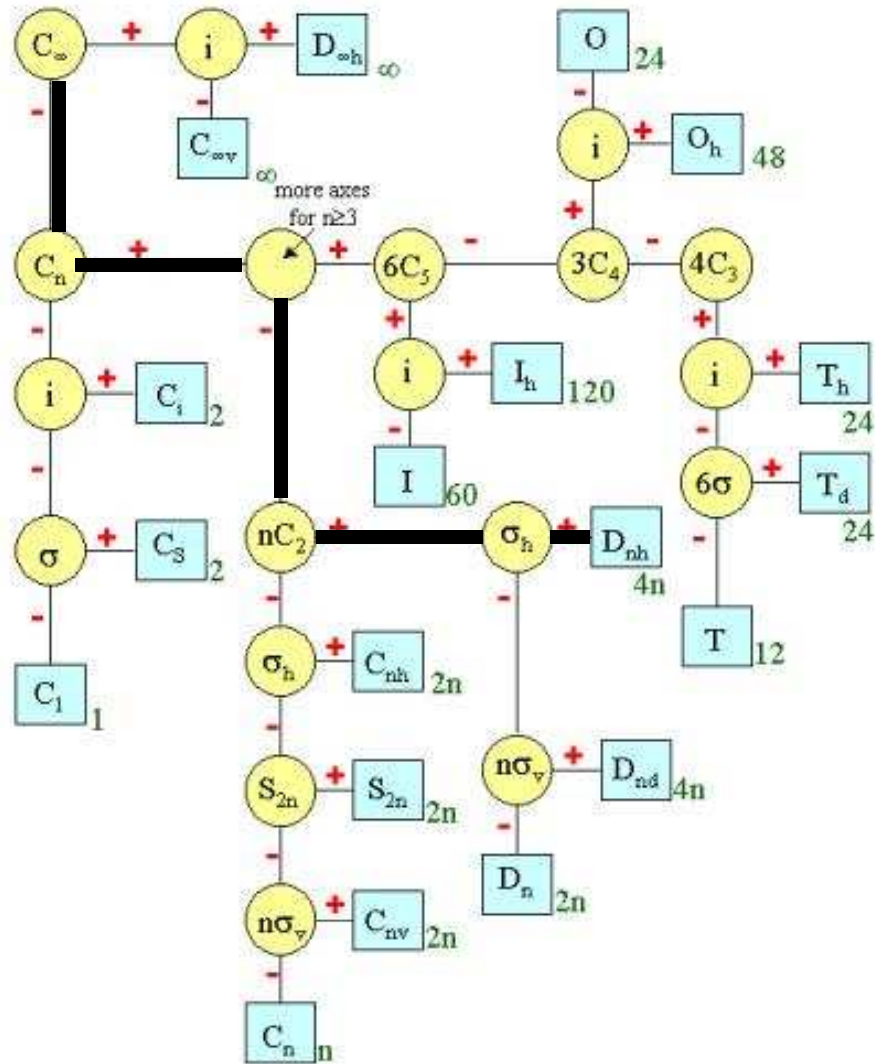
Bodová grupa symetrie molekuly Al_2Cl_6

Symetrie 3D molekul



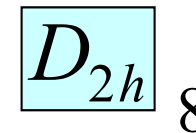
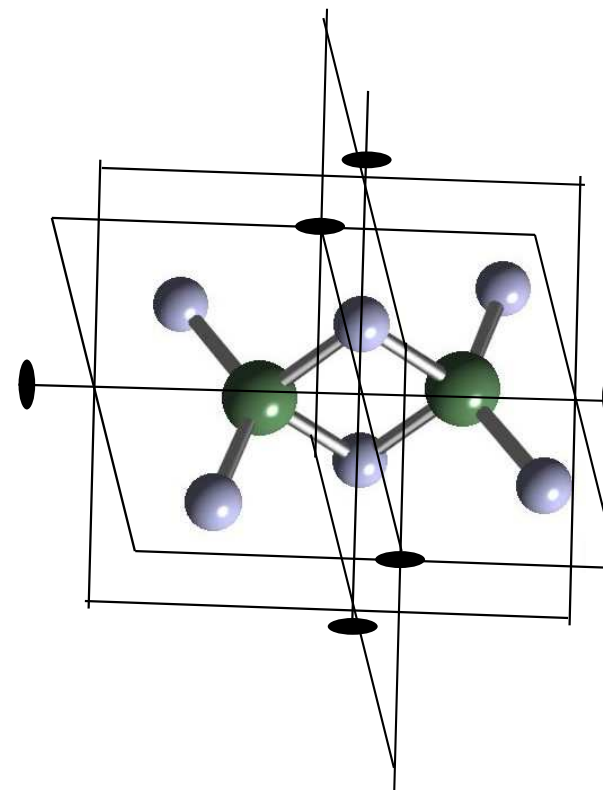
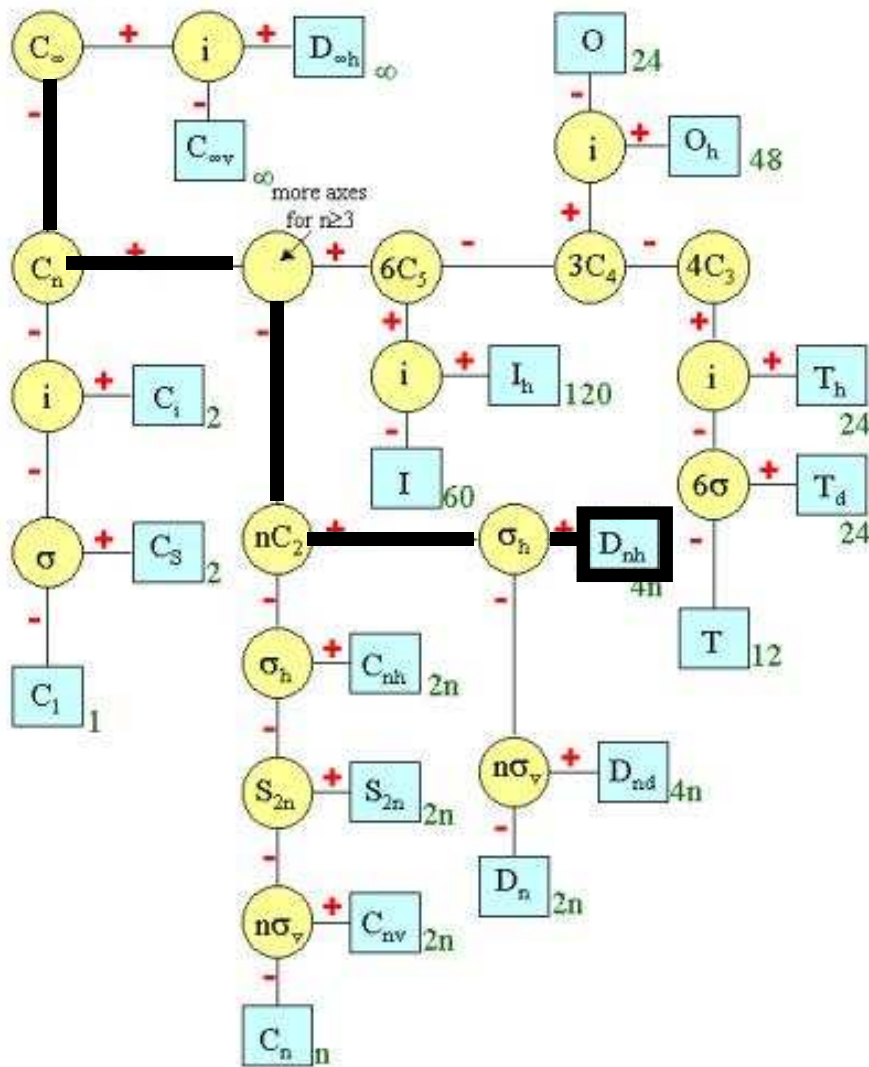
Bodová grupa symetrie molekuly Al_2Cl_6

Symetrie 3D molekul



Bodová grupa symetrie molekuly Al_2Cl_6

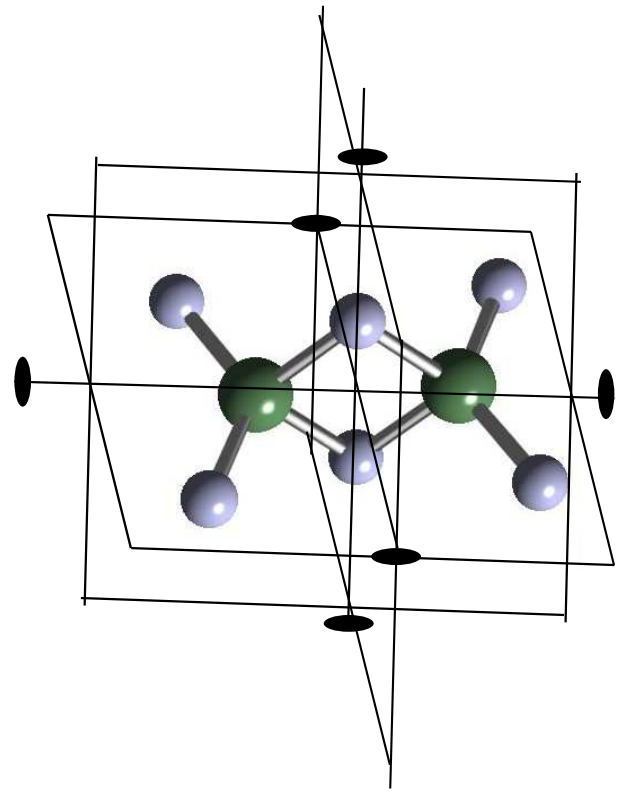
Symetrie 3D molekul

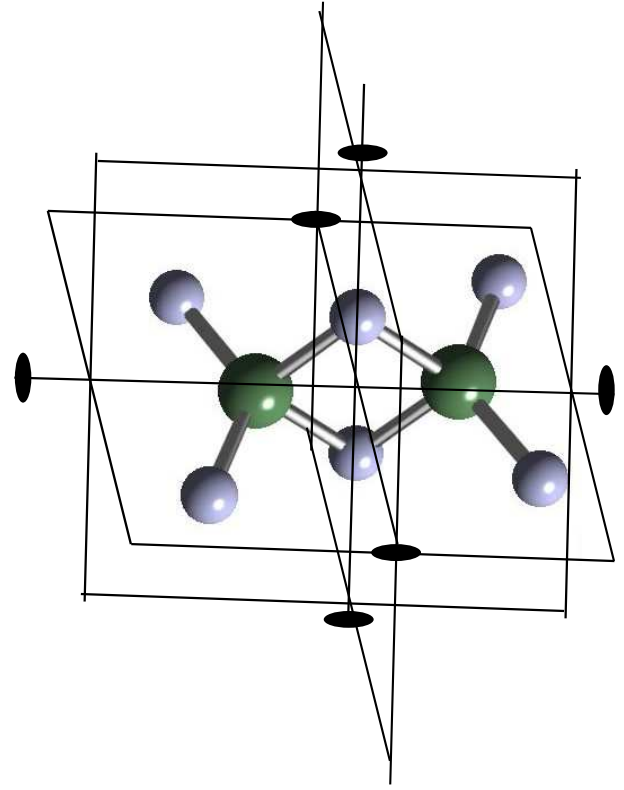


$E, C_2(z), C_2(x), C_2(y),$

$I, \sigma(xy) \equiv \sigma_h, \sigma(yz), \sigma(zx)$

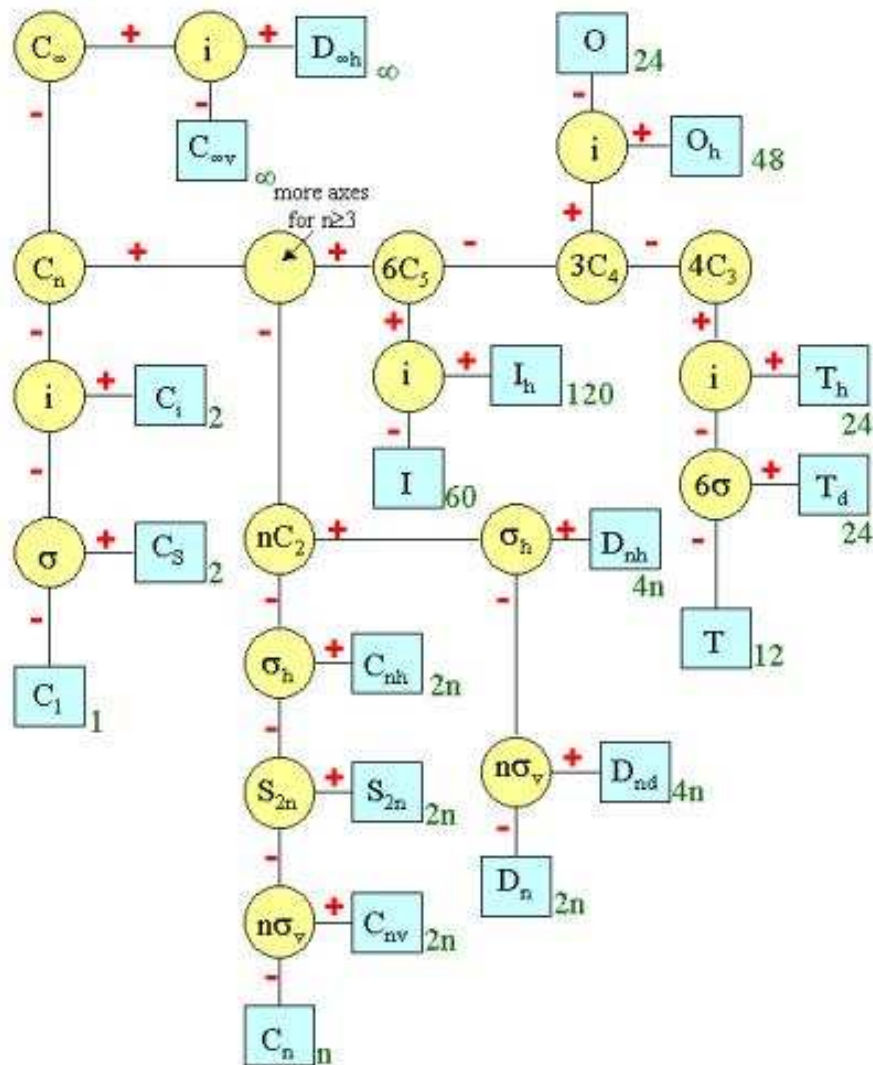






Bodová grupa symetrie molekuly Al_2Cl_6

Symmetry of molecules in three dimensions

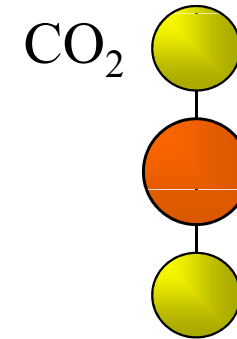
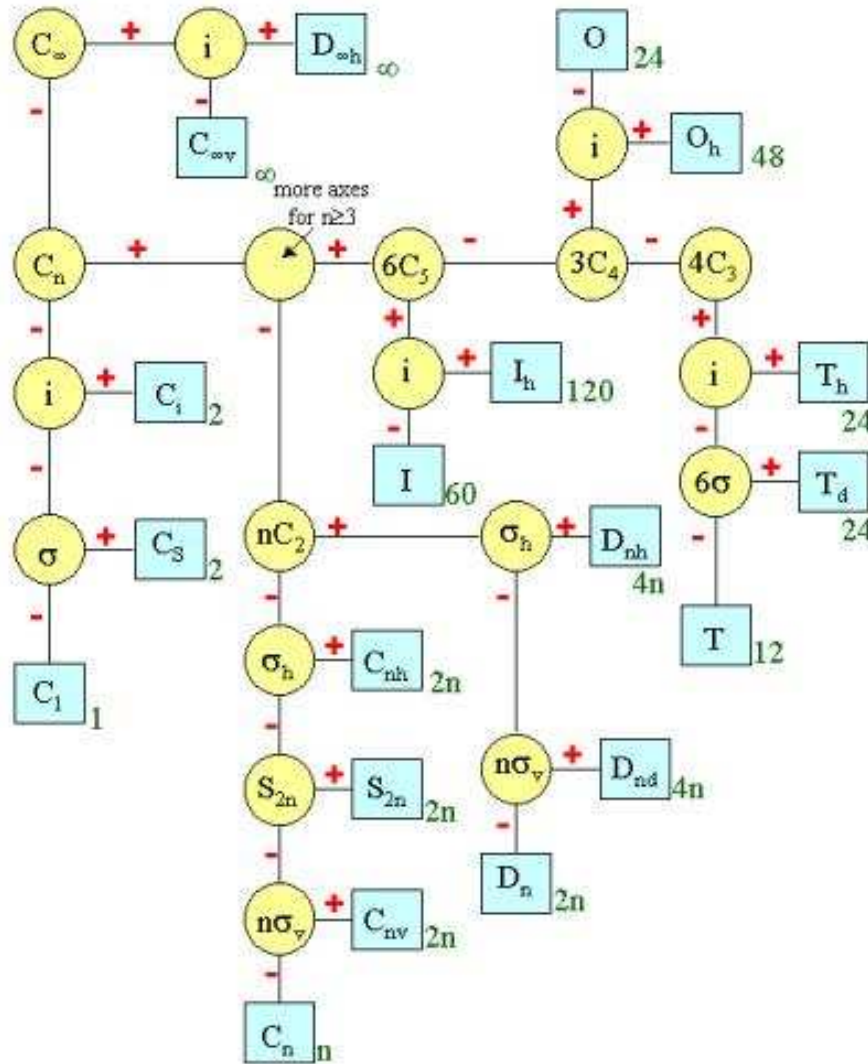


D_{2h}

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

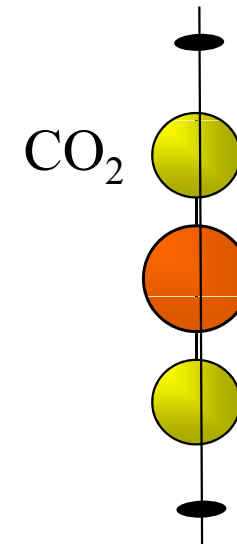
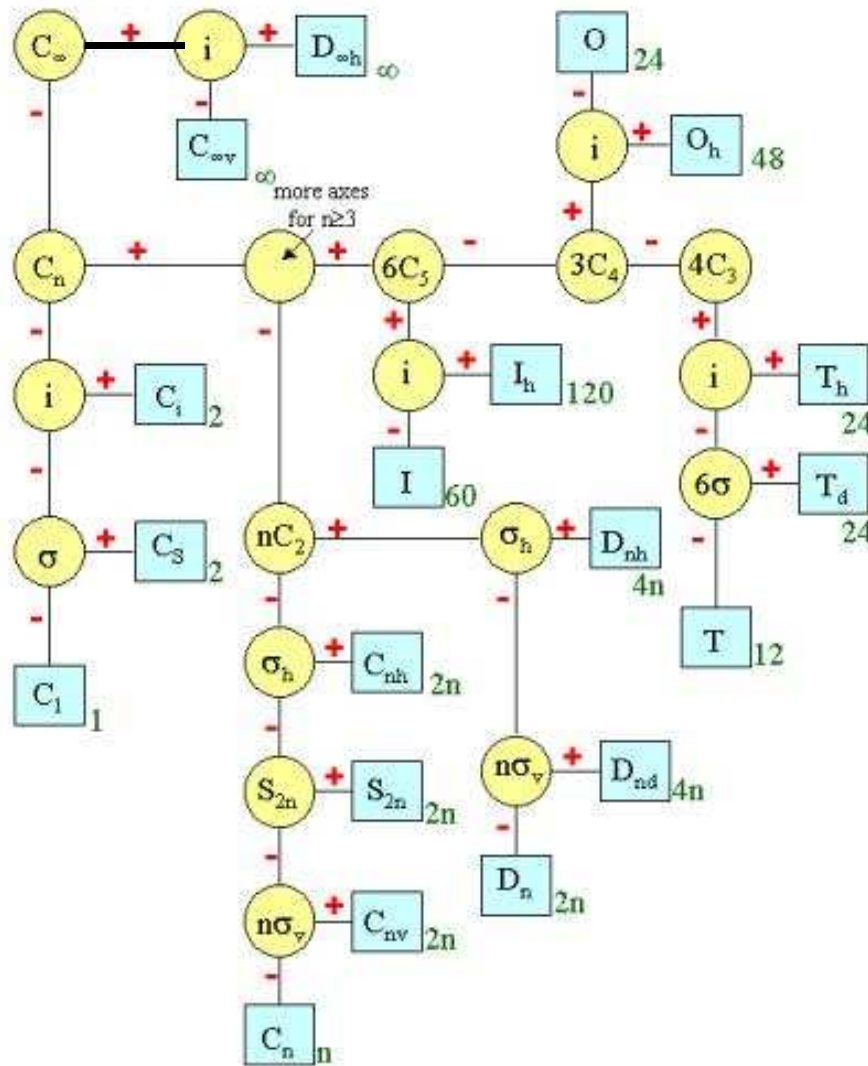
Bodová grupa symetrie molekuly CO_2

Symetrie 3D molekul



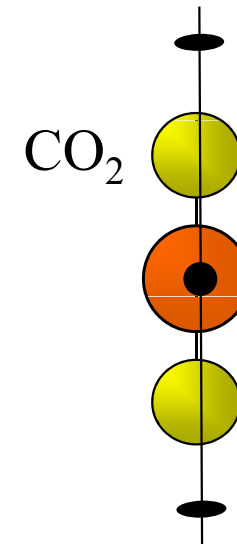
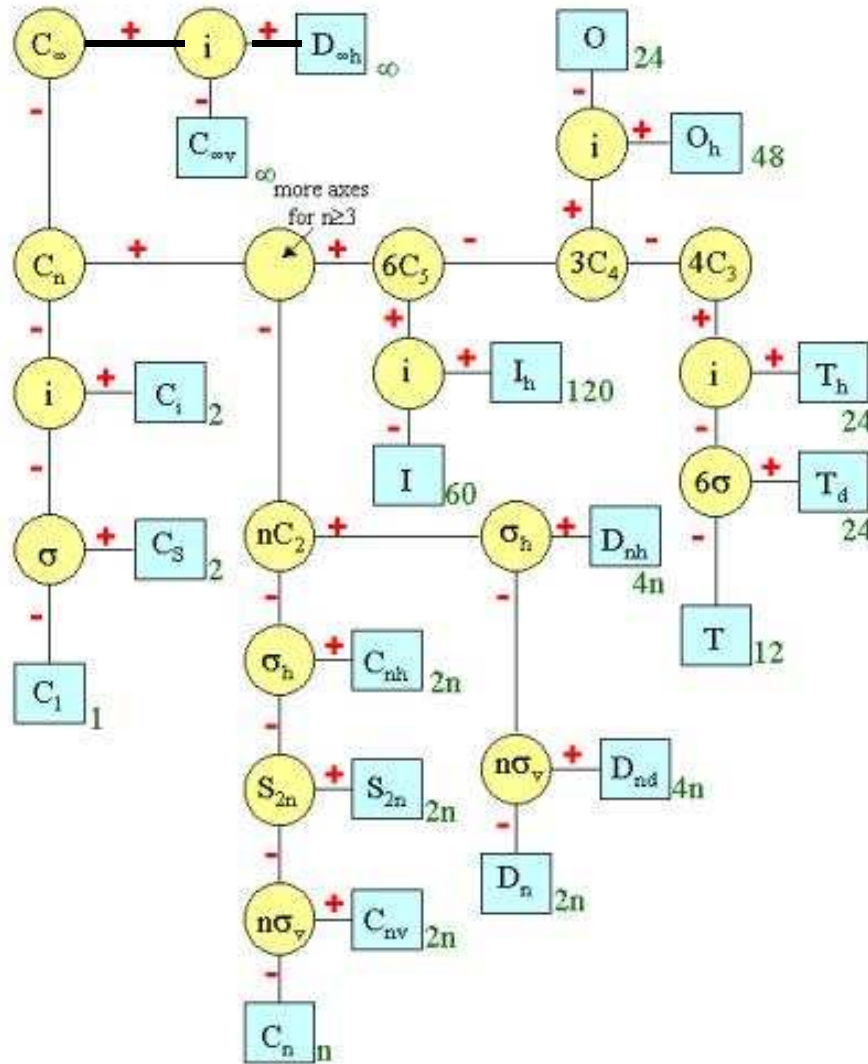
Bodová grupa symetrie molekuly CO_2

Symetrie 3D molekul



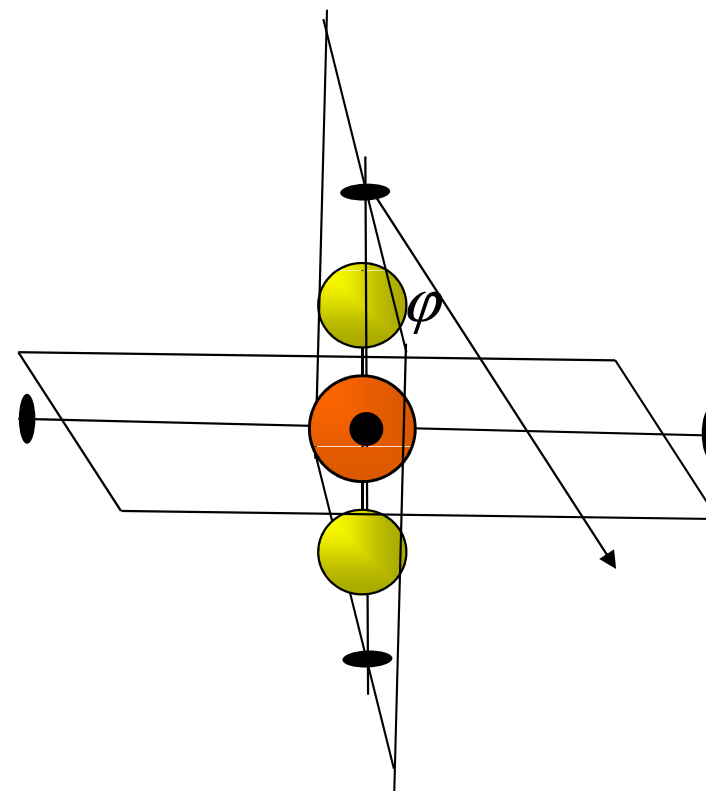
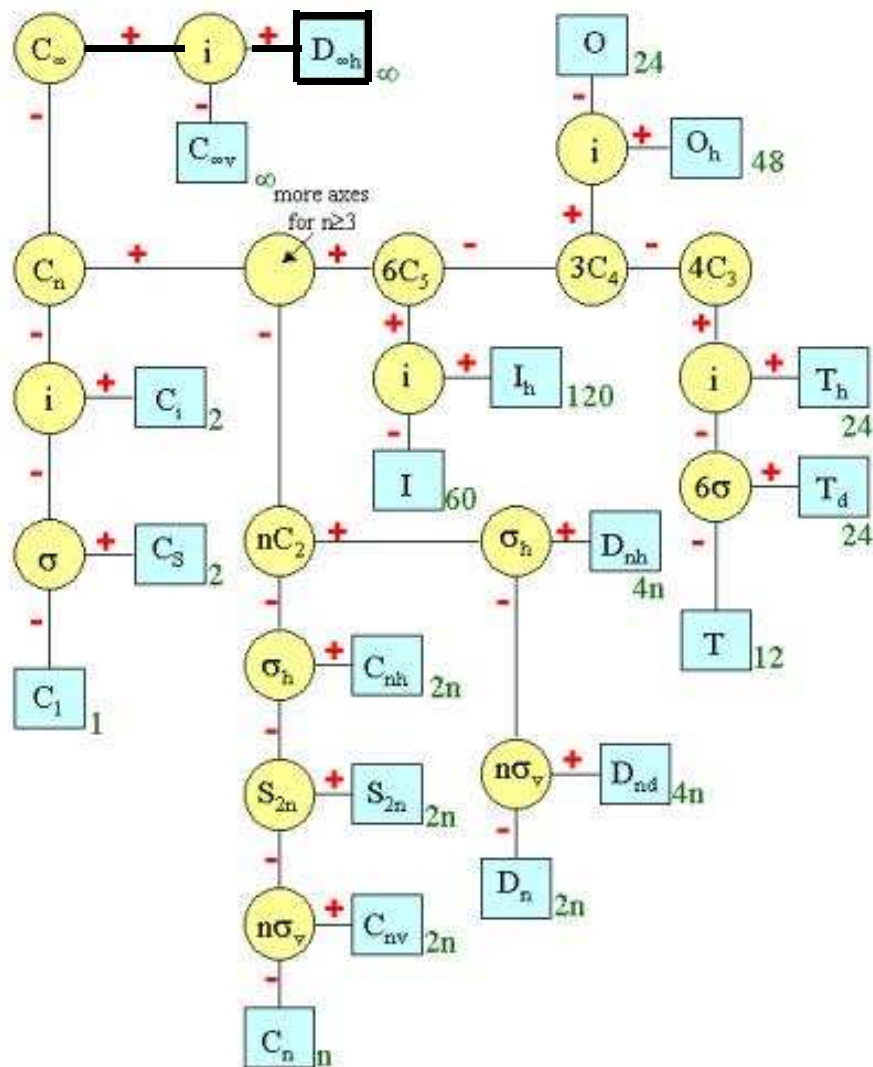
Bodová grupa symetrie molekuly CO_2

Symetrie 3D molekul



Bodová grupa symetrie molekuly CO_2

Symetrie 3D molekul



$$D_{\infty h}$$

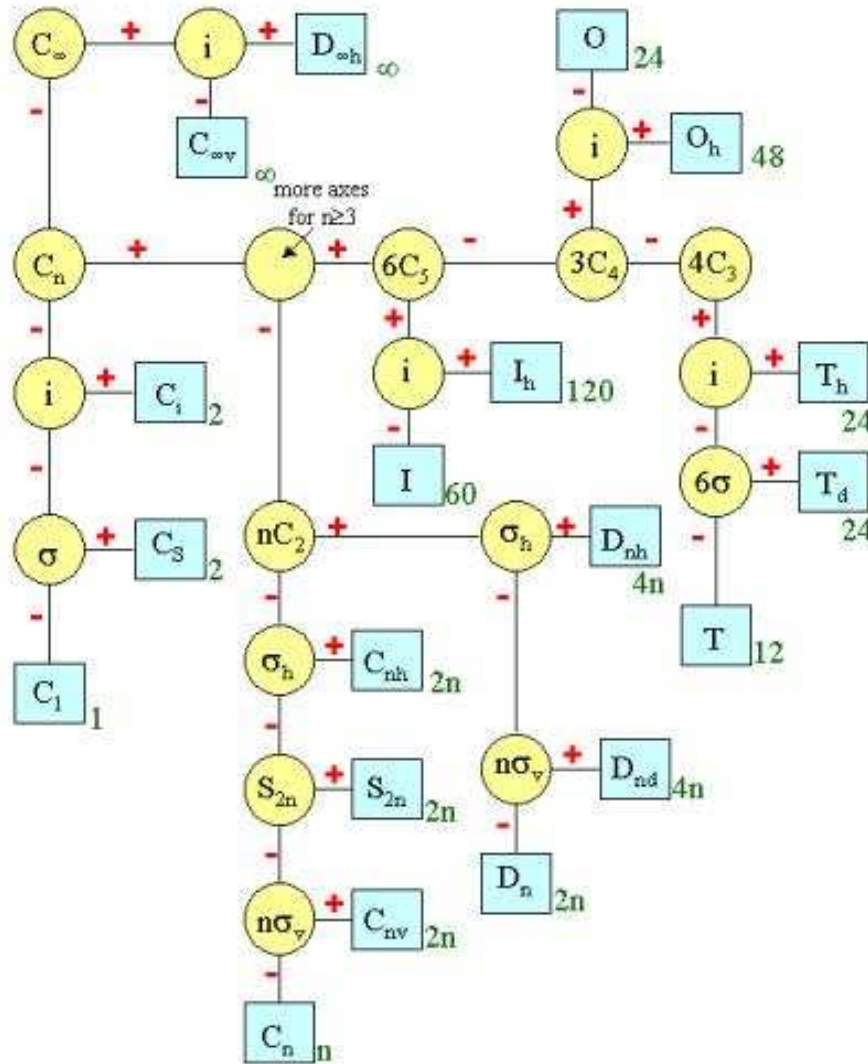
$$E, C_{\infty}, \infty \sigma_v^{\phi}, \quad 0 \leq \phi < 2\pi$$

$$(\sigma_h), I, S_{\infty}, \infty C_2$$

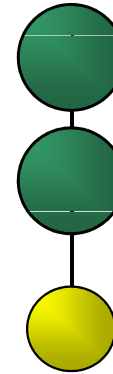


Bodová grupa symetrie molekuly N_2O

Symetrie 3D molekul

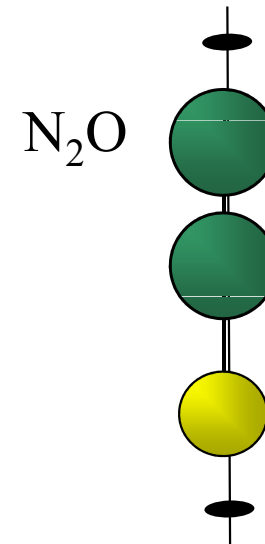
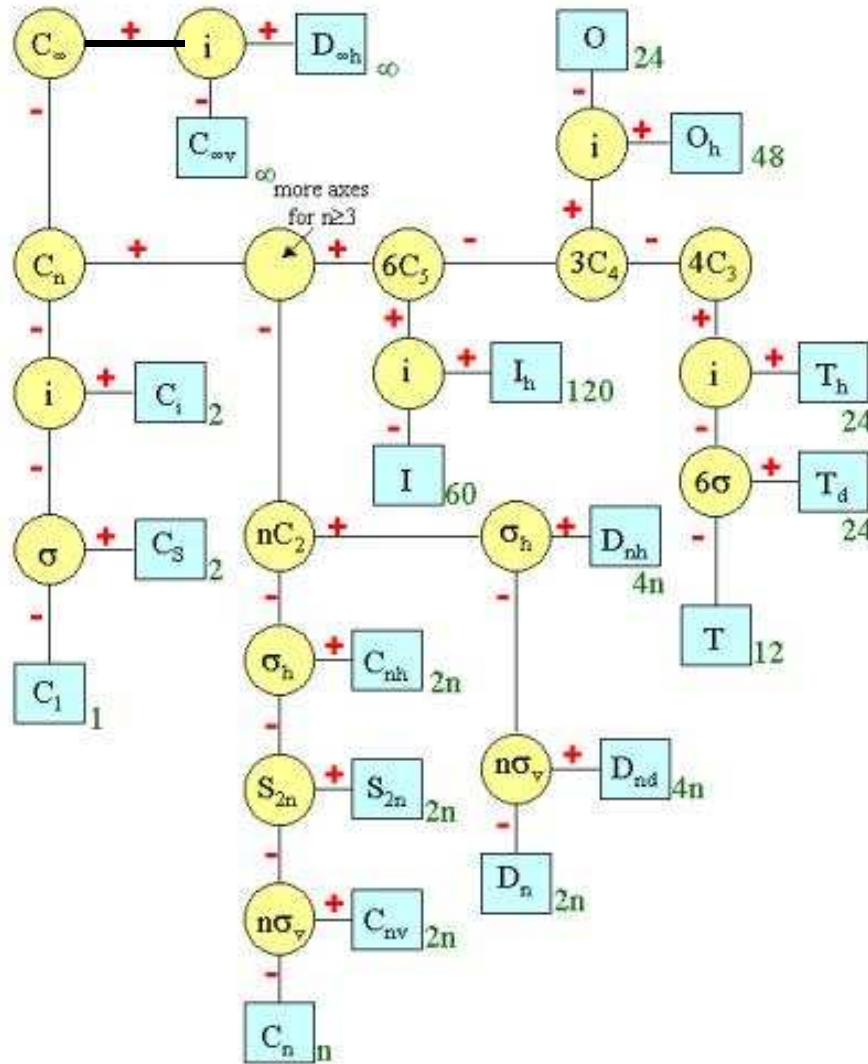


N_2O



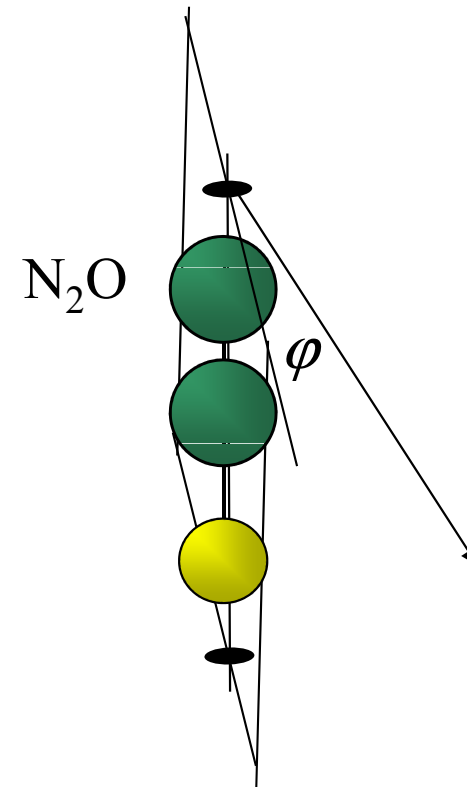
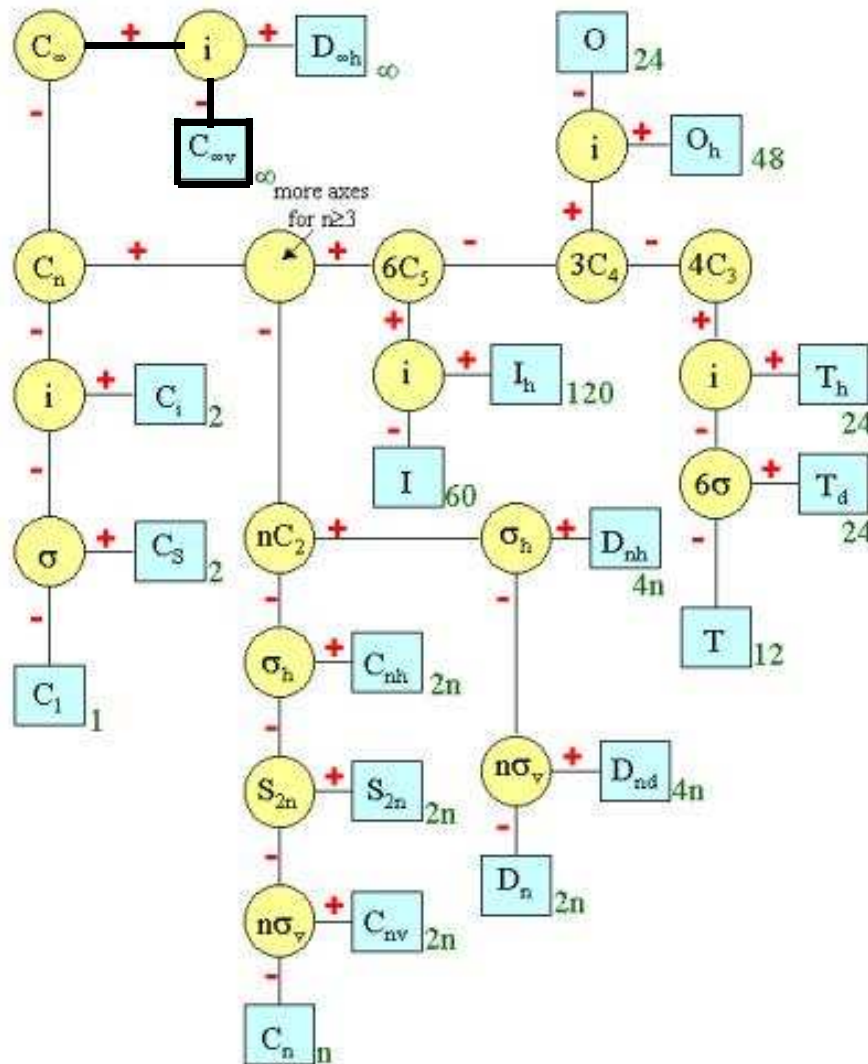
Bodová grupa symetrie molekuly N_2O

Symetrie 3D molekul



Bodová grupa symetrie molekuly N_2O

Symetrie 3D molekul



$C_{\infty v}$
 $E, C_{\infty}, \infty \sigma_v^{\phi}, \quad 0 \leq \phi < 2\pi$

