

F4110

**Kvantová fyzika atomárních soustav
letní semestr 2013 - 2014**

**VIII.
Vibrace víceatomových molekul**

KOTLÁŘSKÁ 16. DUBNA 2014

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

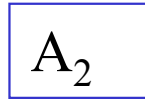
● 1-atomová



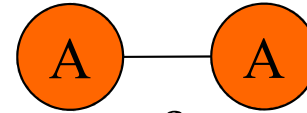
Ne, Ar, ...

topologie triviální

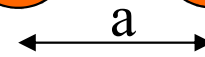
● 2-atomová



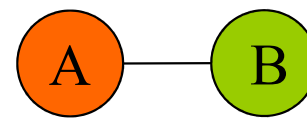
H₂, Cl₂,



...

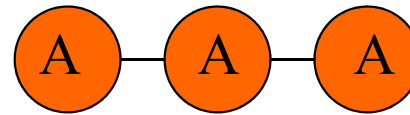
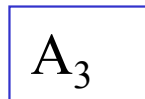


HCl, CO, ...



B elektronegativnější

● 3-atomová

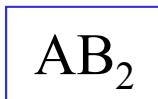
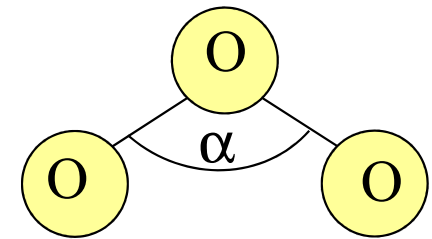


lineární

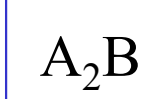
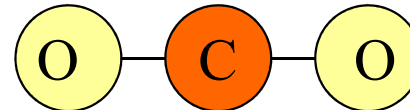
struktura

planární

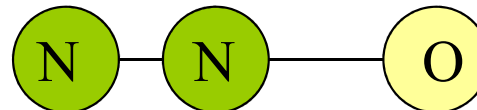
O₃



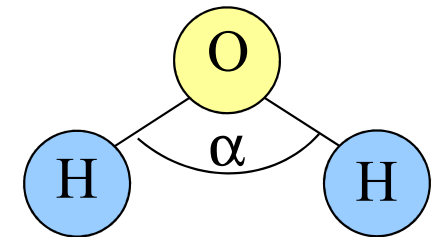
CO₂



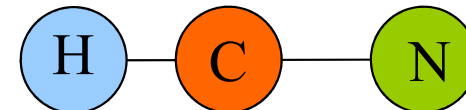
N₂O



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

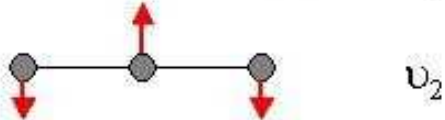


v_1

CO₂



v_1



v_2



v_3

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

nejmenší molekula:

$n = 2$ atomy

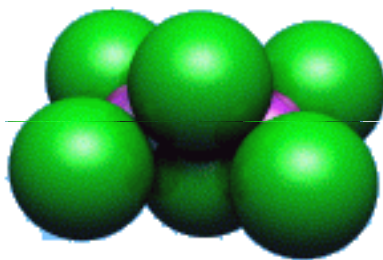
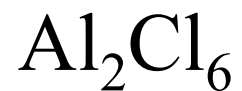
má $3n - 5 = 1$ vibrační mód,
ve směru vazby

první netriviální molekula:

$n = 3$ atomy

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

středně složitá molekula

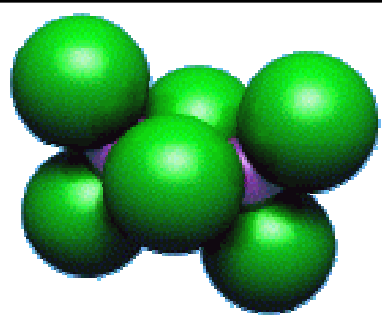


$$(2 \times 3 + 6 \times 3) - 6 = 18 \text{ stupňů volnosti}$$

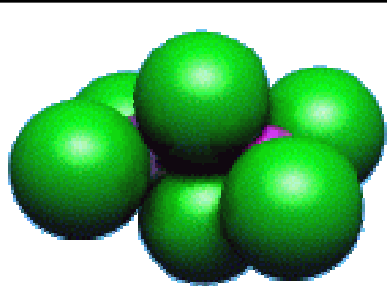


18 vibračních módů (vlastních kmitů)

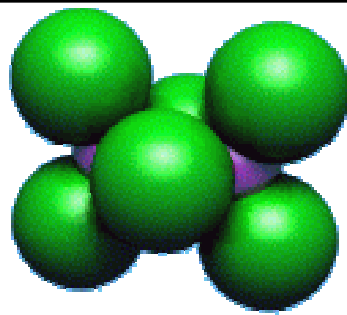
home.icpf.cas.cz/ivonez/jiri/nmf/nmf.htm



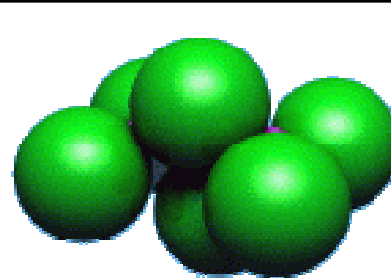
25 cm^{-1}



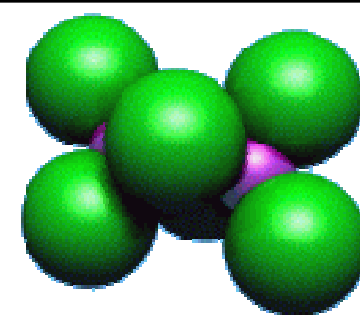
64 cm^{-1}



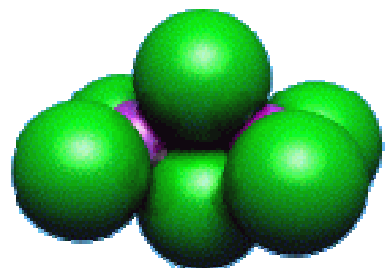
116 cm^{-1}



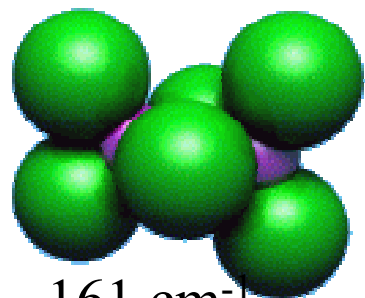
118 cm^{-1}



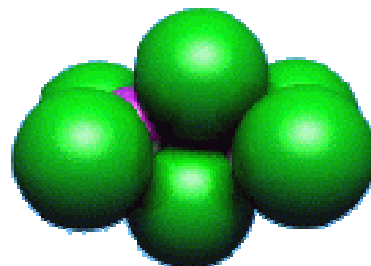
131 cm^{-1}



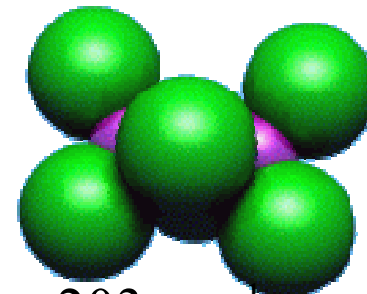
149 cm^{-1}



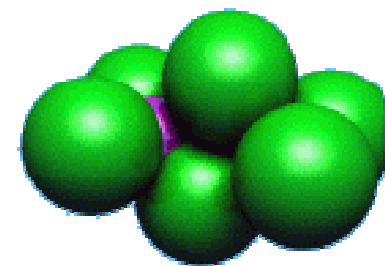
161 cm^{-1}



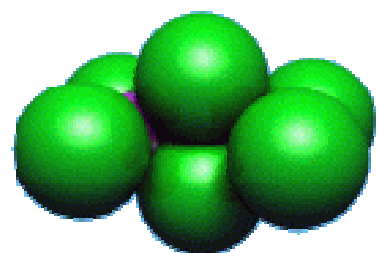
186 cm^{-1}



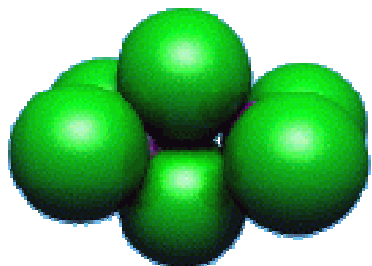
203 cm^{-1}



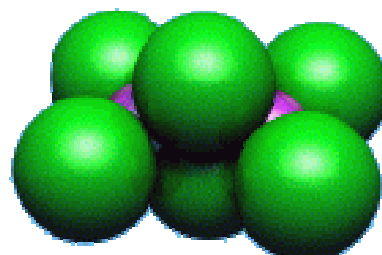
274 cm^{-1}



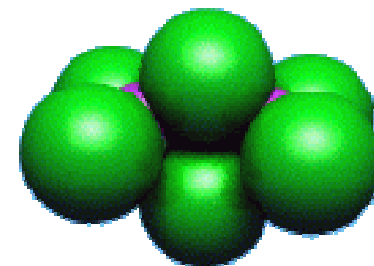
289 cm^{-1}



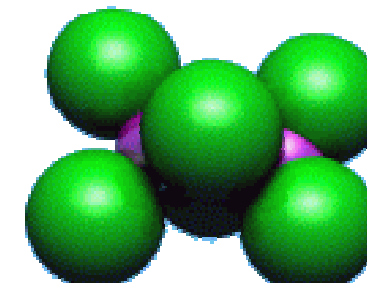
372 cm^{-1}



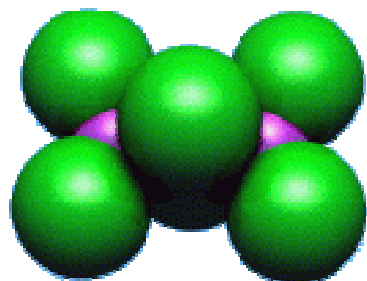
426 cm^{-1}



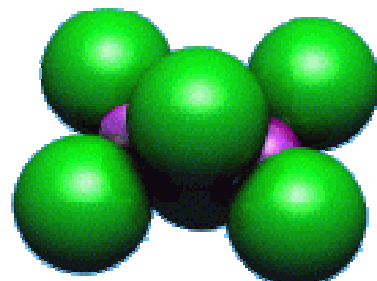
509 cm^{-1}



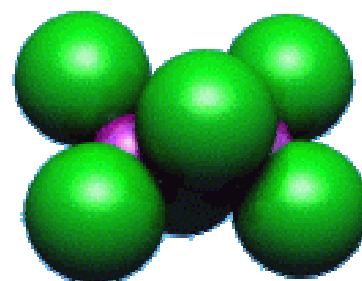
586 cm^{-1}



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 **1:30**



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

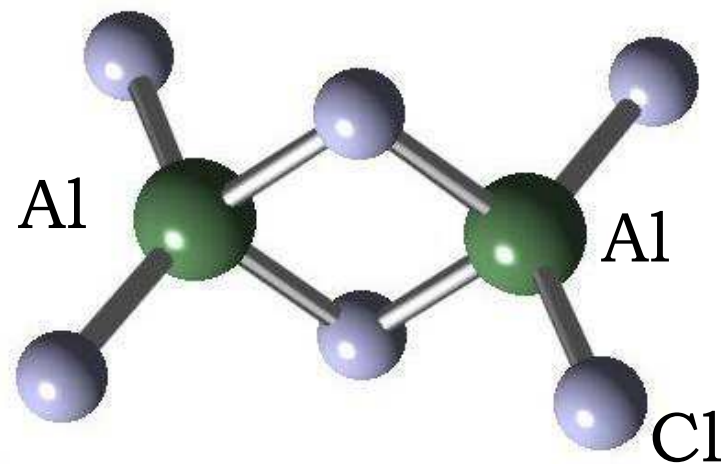
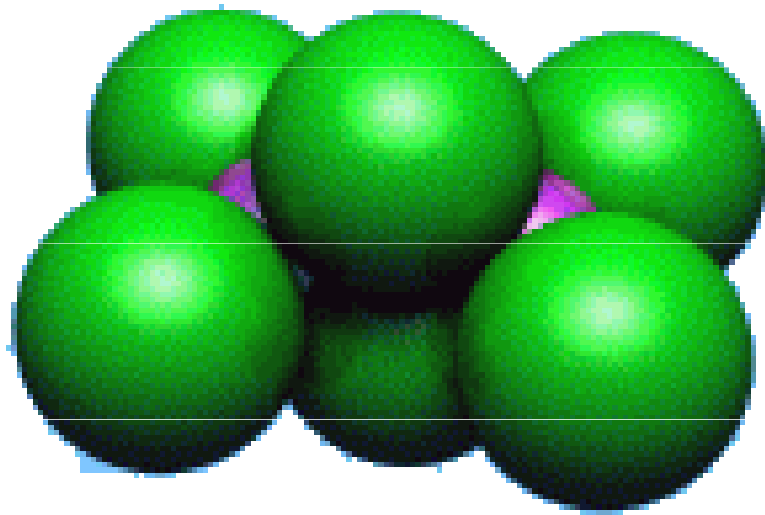


747 cm⁻¹

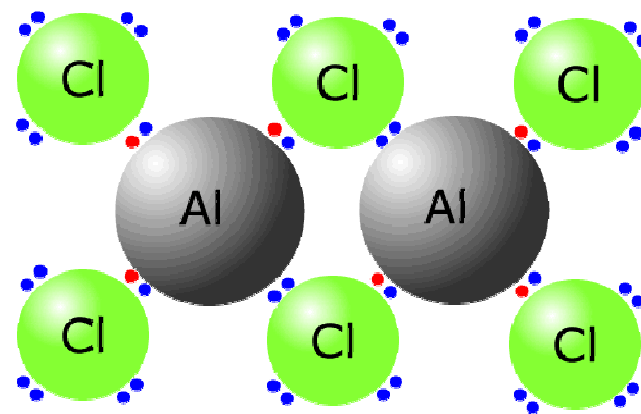
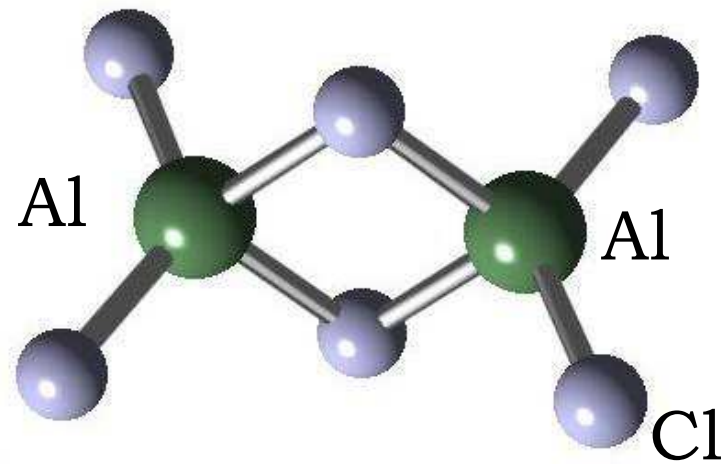
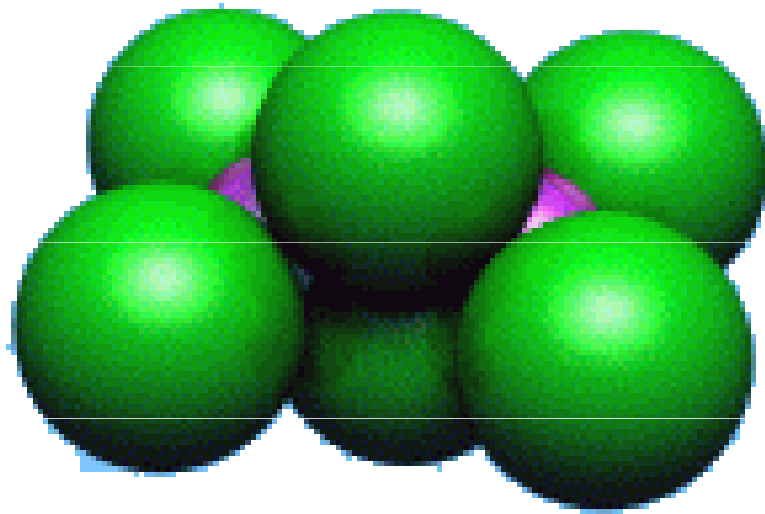


759 cm⁻¹

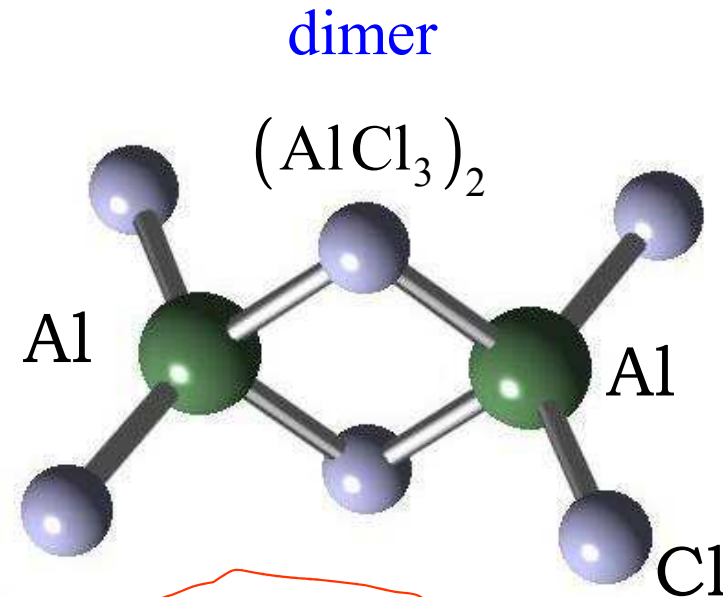
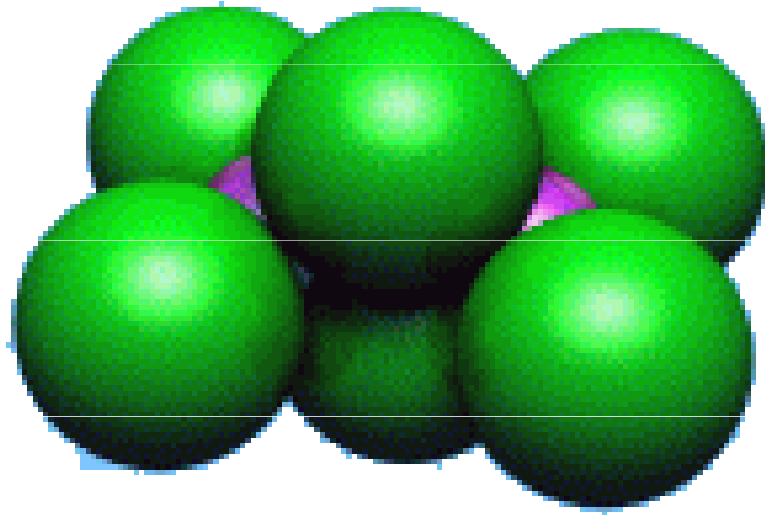
chemická vazba v Al_2Cl_6



chemická vazba v Al_2Cl_6



chemická vazba v Al_2Cl_6



Monomer AlCl_3

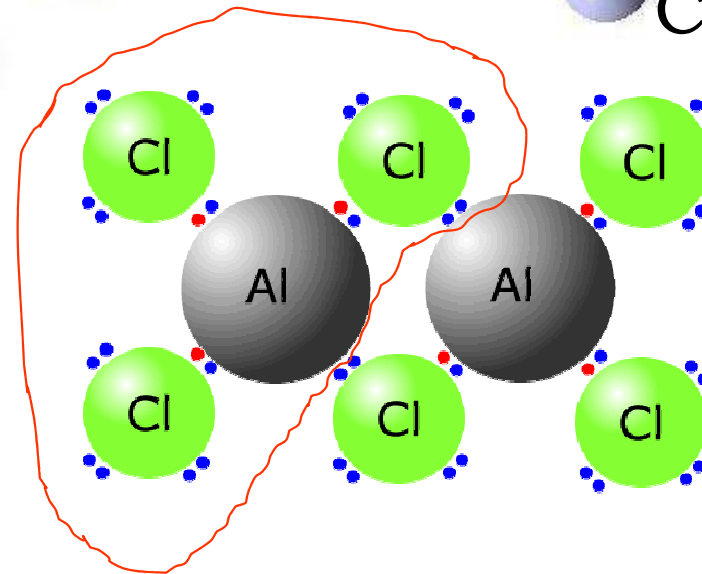
Al hybridizace sp^3 , volná vazba

3 Cl polární vazba + 3 volné páry

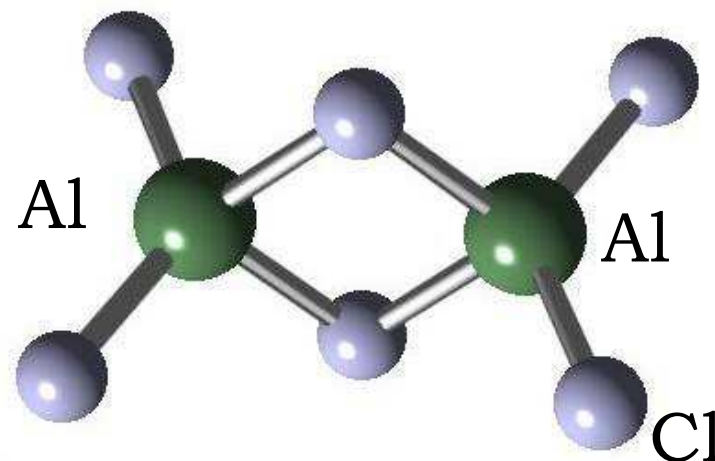
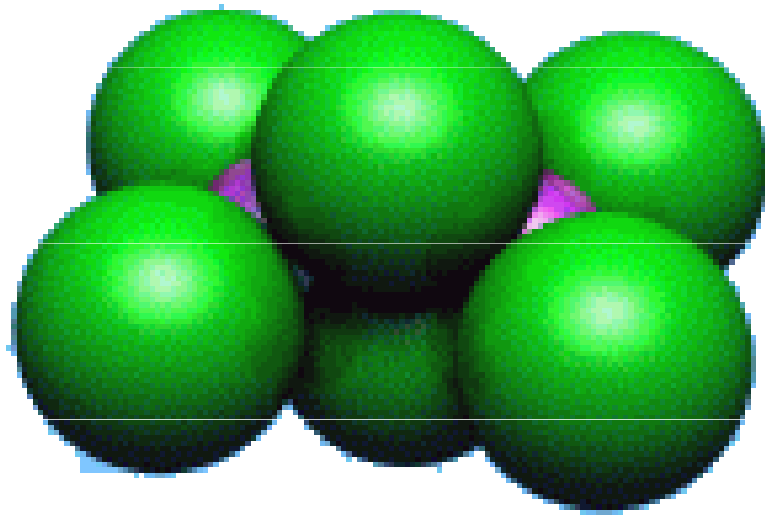
Dimer Al_2Cl_6

2 Cl použijí volný pár k obsazení volných

vazeb \Rightarrow stabilizace struktury



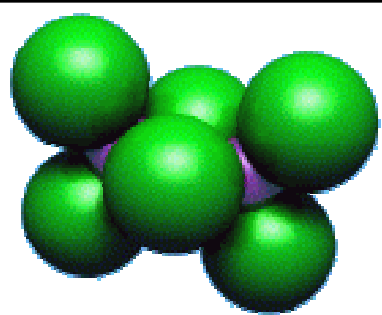
Klasifikace kmitů podle chemické vazby v Al_2Cl_6



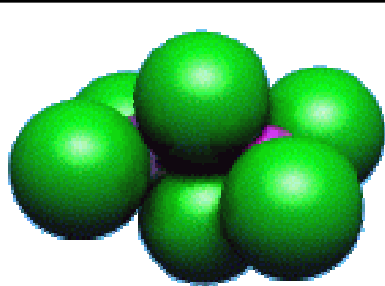
PŘIBLIŽNÉ DĚLENÍ KMITŮ ZA PŘEDPOKLADU KOVALENTNÍ VAZBY

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

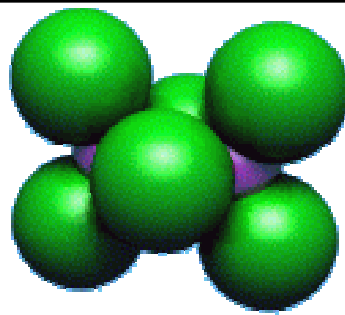
U látek se strukturou boranů trochu nejisté ... třicentrové vazby apod.



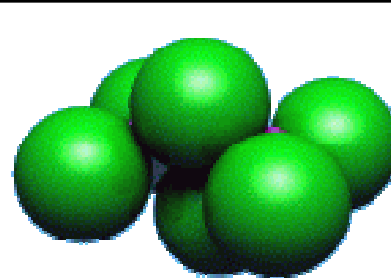
25 cm^{-1}



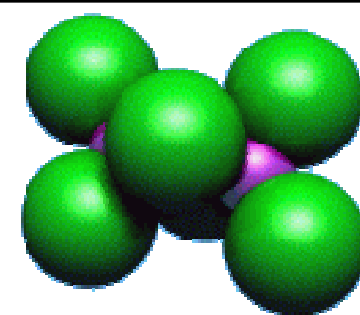
64 cm^{-1}



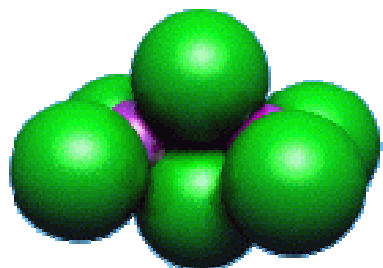
116 cm^{-1}



118 cm^{-1}



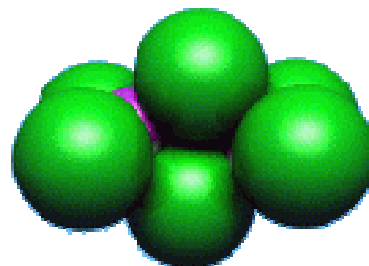
131 cm^{-1}



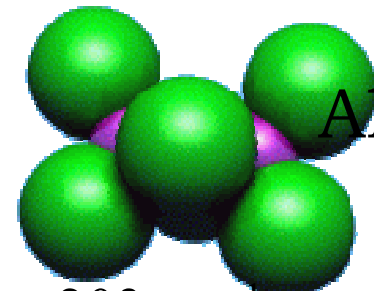
149 cm^{-1}



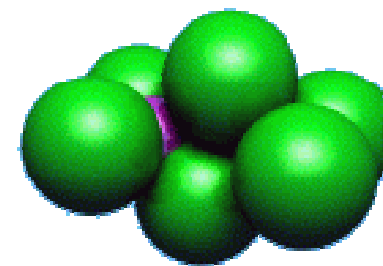
161 cm^{-1}



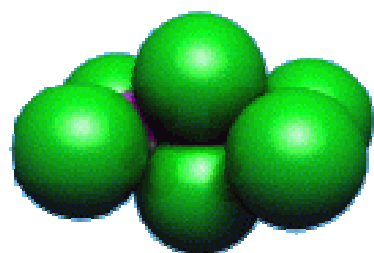
186 cm^{-1}



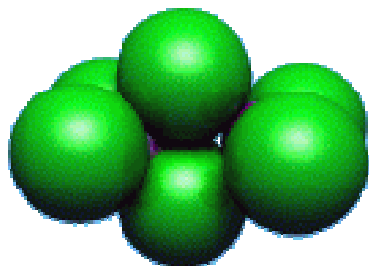
203 cm^{-1}



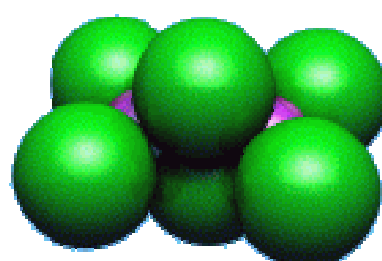
274 cm^{-1}



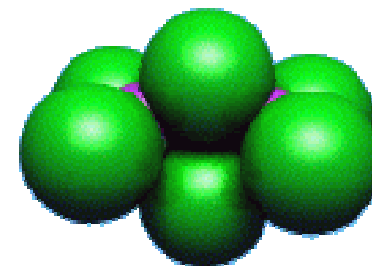
289 cm^{-1}



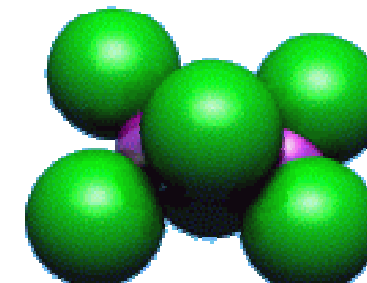
372 cm^{-1}



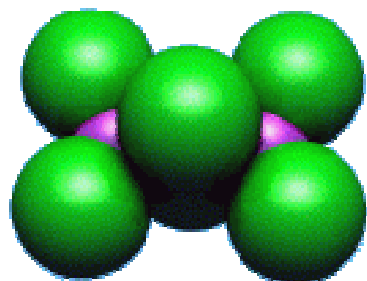
426 cm^{-1}



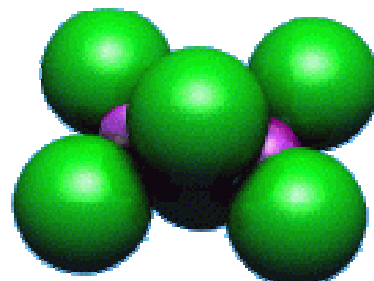
509 cm^{-1}



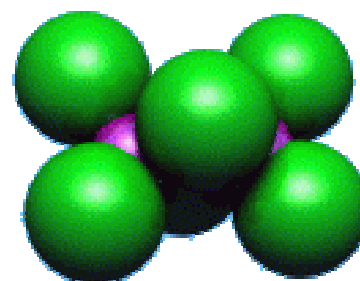
586 cm^{-1}



641 cm^{-1}



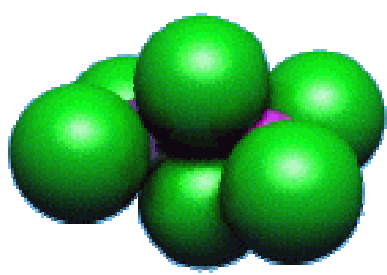
747 cm^{-1}



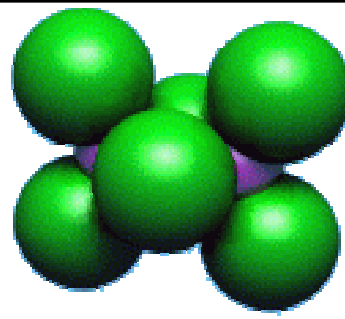
759 cm^{-1}



wagging

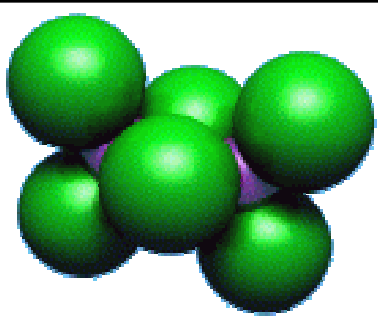


torsion

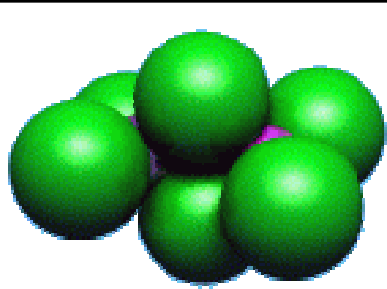


bending

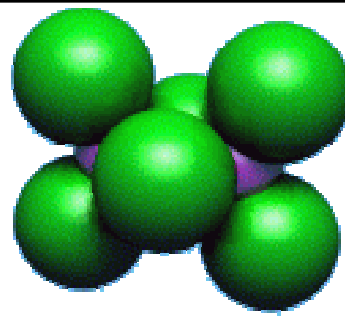
nízké frekvence



wagging



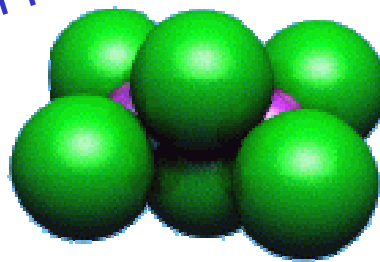
torsion



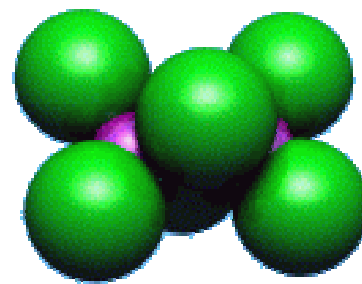
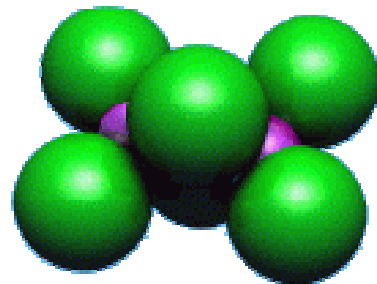
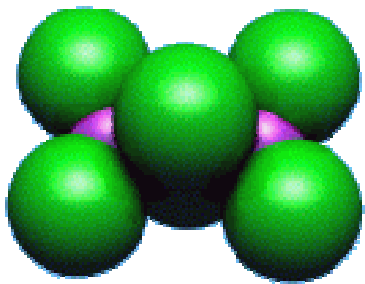
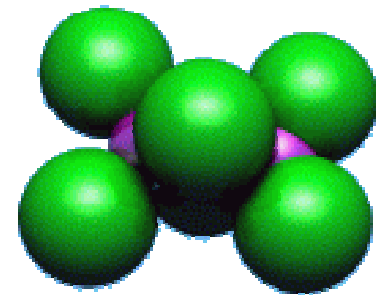
bending

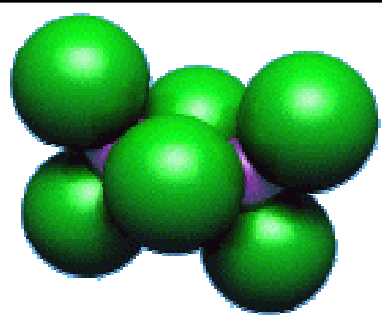
nízke frekvence

stretching

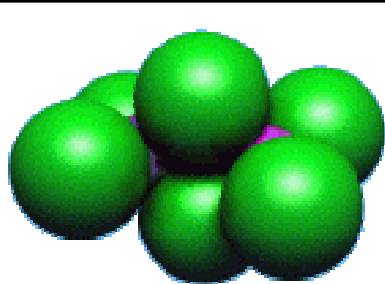


vysoké frekvence

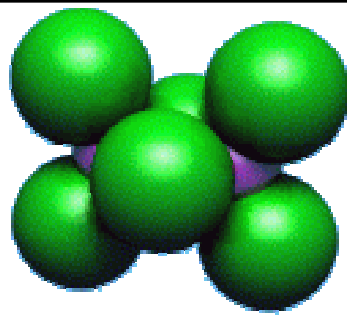




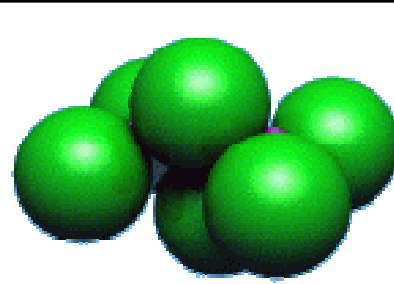
25 cm^{-1}



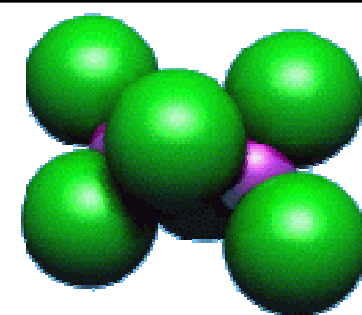
64 cm^{-1}



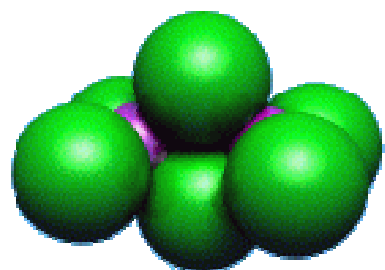
116 cm^{-1}



118 cm^{-1}



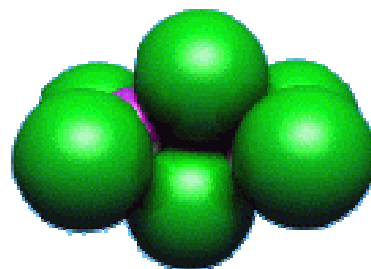
131 cm^{-1}



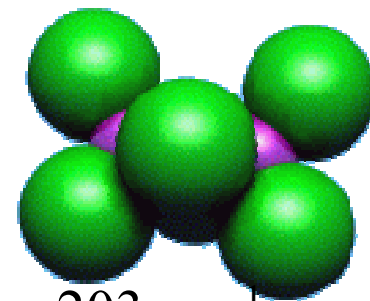
149 cm^{-1}



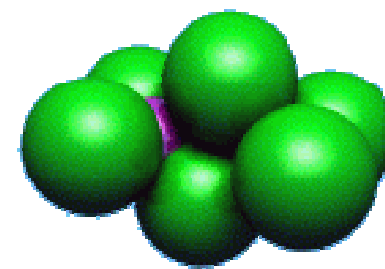
161 cm^{-1}



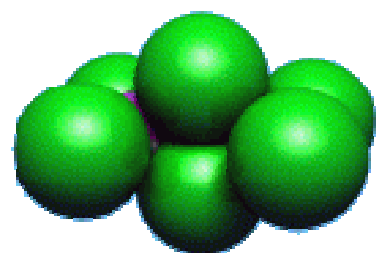
186 cm^{-1}



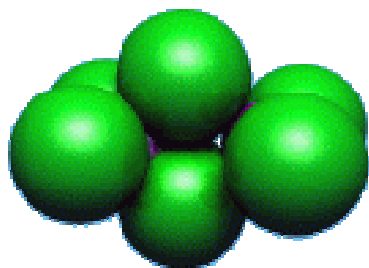
203 cm^{-1}



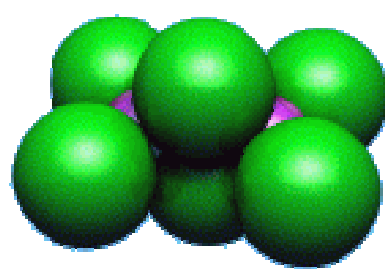
274 cm^{-1}



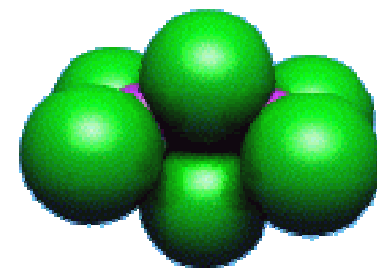
289 cm^{-1}



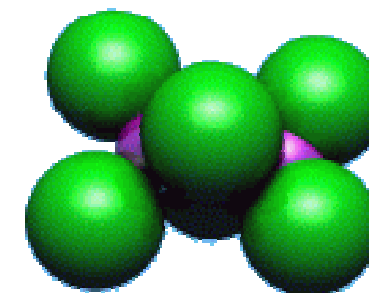
372 cm^{-1}



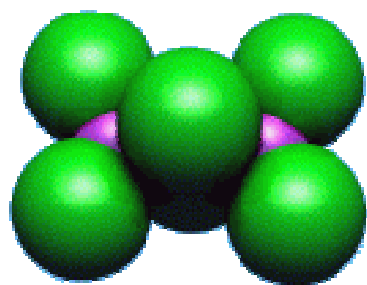
426 cm^{-1}



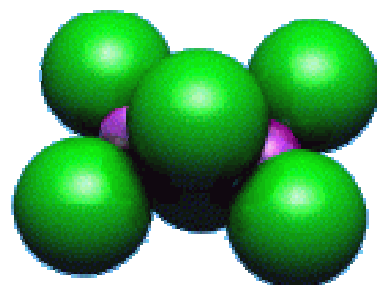
509 cm^{-1}



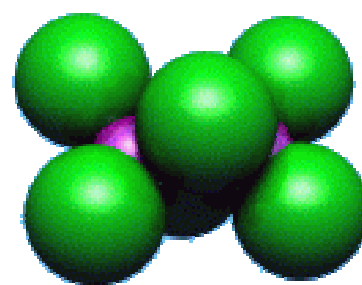
586 cm^{-1}



641 cm^{-1}



747 cm^{-1}

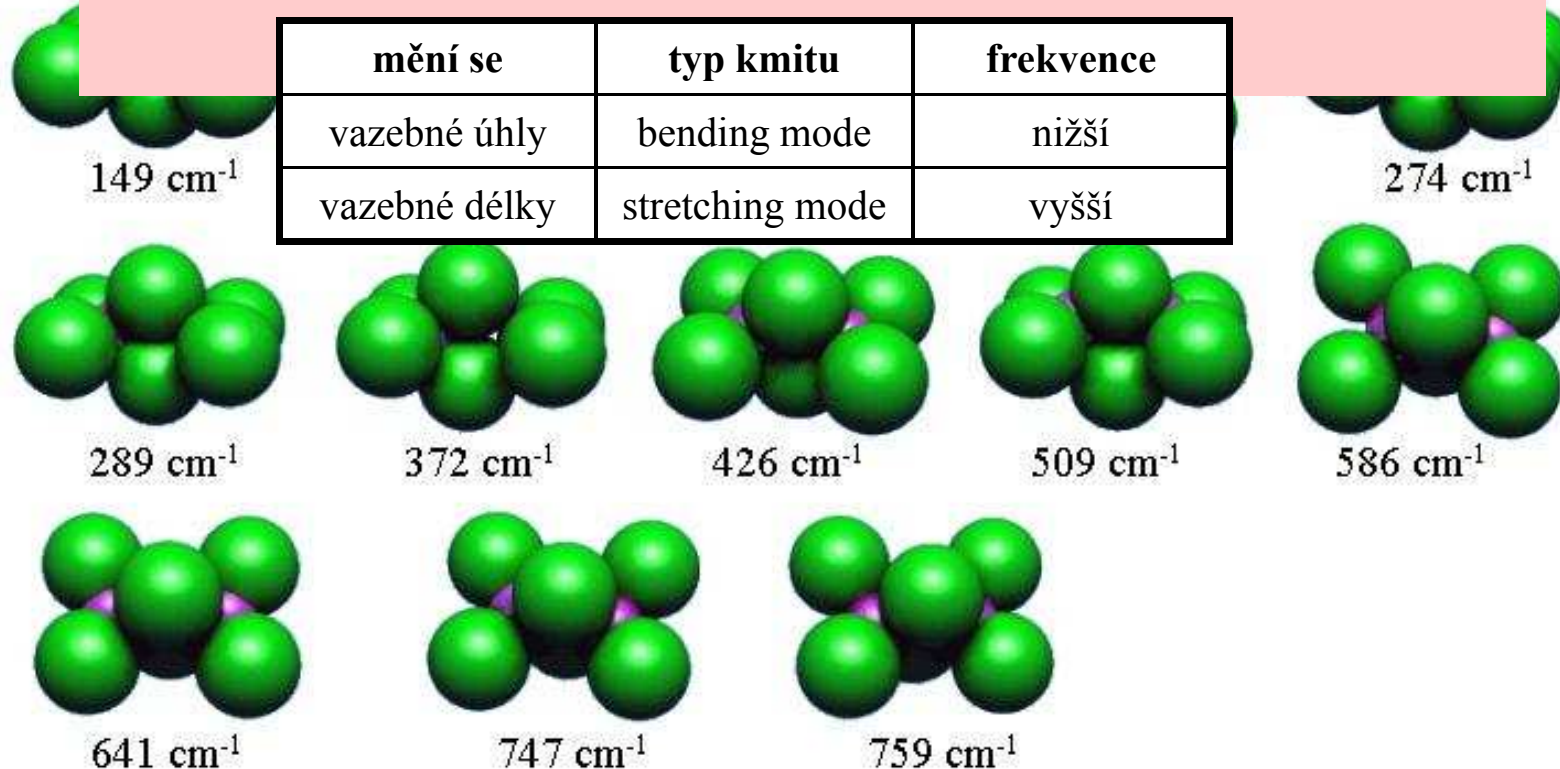


759 cm^{-1}

Komentář

1. Vidíme **vlastní kmity** molekuly, autonomní vibrace
2. Všechny atomy kmitají se **stejnou vlastní frekvencí ... harmonické kmity**
3. Velký rozsah frekvencí **1:30**
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



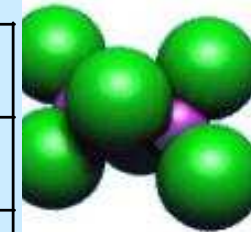
Odbočka kolik ta frekvence je??

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}



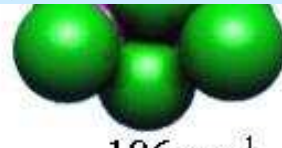
131 cm^{-1}



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}

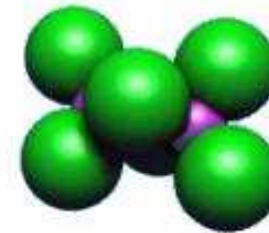
kolik ta frekvence je??

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



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}

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}

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

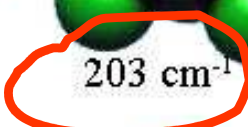
$$\nu = 6.09 \text{ THz}$$

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

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

292 K

$$1 \text{ meV} \leftrightarrow 11.604 \text{ K}$$



149 cm^{-1}



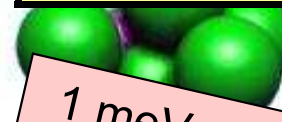
161 cm^{-1}



186 cm^{-1}



203 cm^{-1}



214 cm^{-1}



289 cm^{-1}



372 cm^{-1}



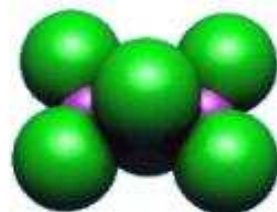
426 cm^{-1}



509 cm^{-1}



586 cm^{-1}



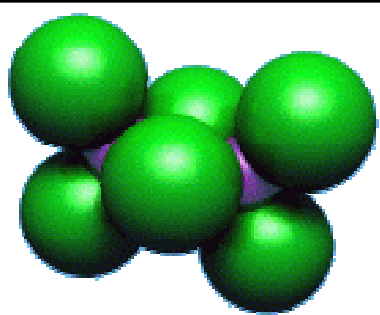
641 cm^{-1}



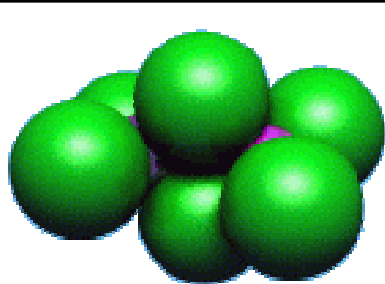
747 cm^{-1}



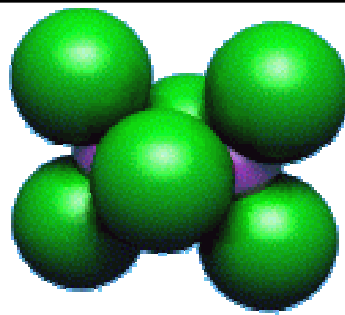
759 cm^{-1}



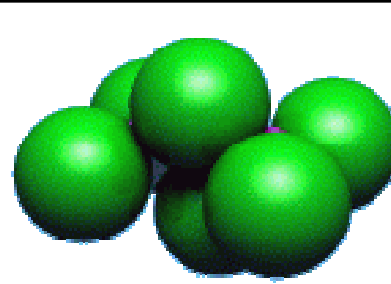
25 cm^{-1}



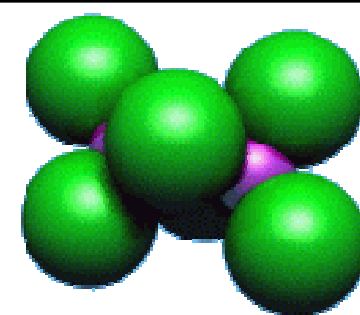
64 cm^{-1}



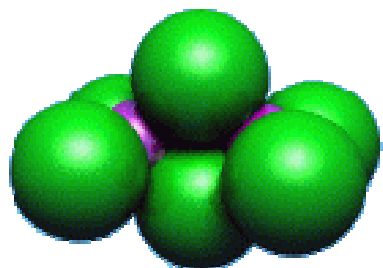
116 cm^{-1}



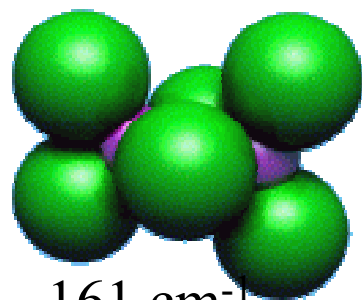
118 cm^{-1}



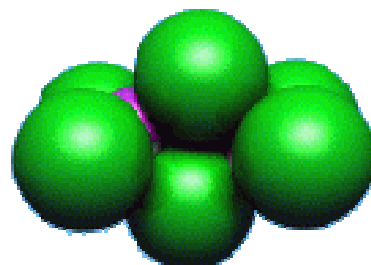
131 cm^{-1}



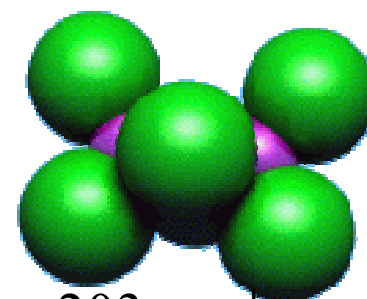
149 cm^{-1}



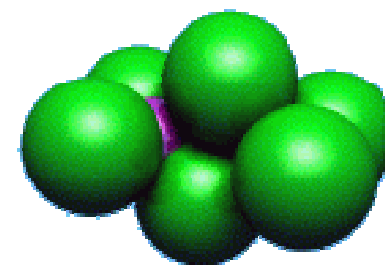
161 cm^{-1}



186 cm^{-1}

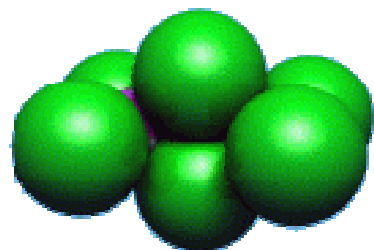


203 cm^{-1}

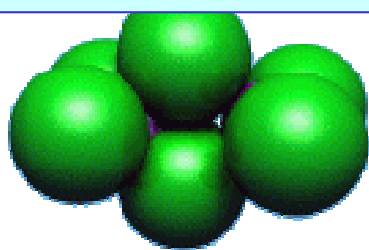


274 cm^{-1}

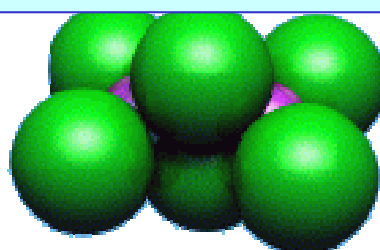
TĚŽIŠTĚ A ORIENTACE MOLEKULY JSOU PEVNÉ



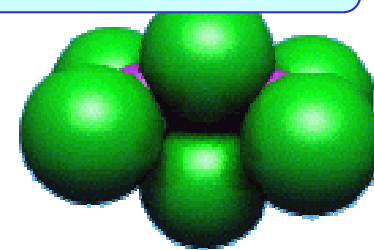
289 cm^{-1}



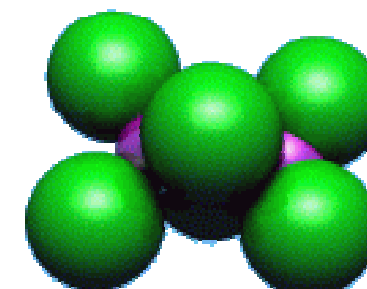
372 cm^{-1}



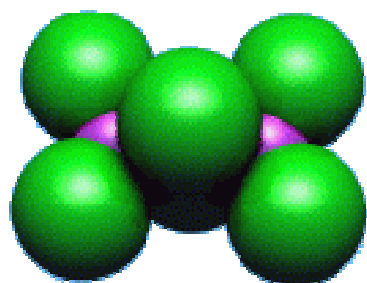
426 cm^{-1}



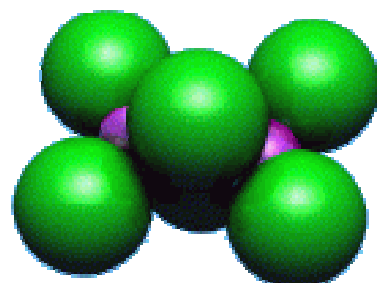
509 cm^{-1}



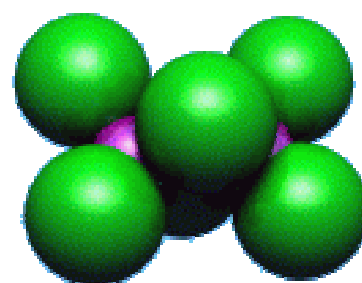
586 cm^{-1}



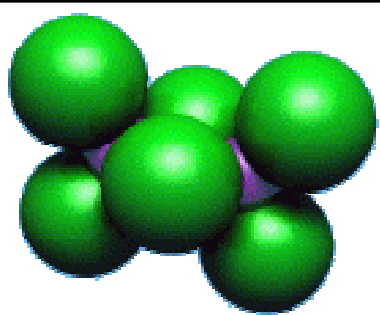
641 cm^{-1}



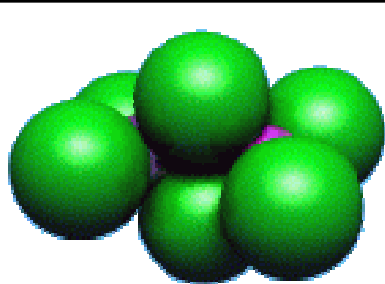
747 cm^{-1}



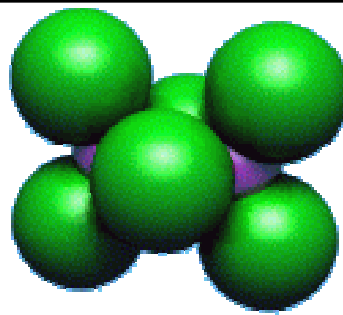
759 cm^{-1}



25 cm⁻¹



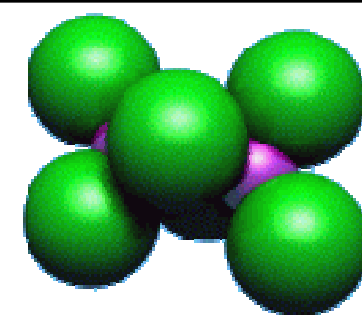
64 cm⁻¹



116 cm⁻¹

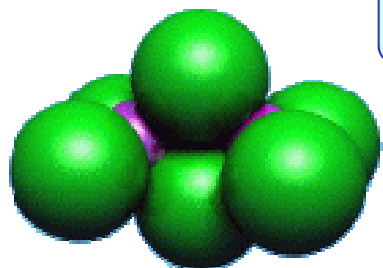


118 cm⁻¹

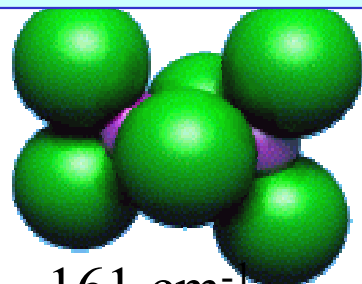


131 cm⁻¹

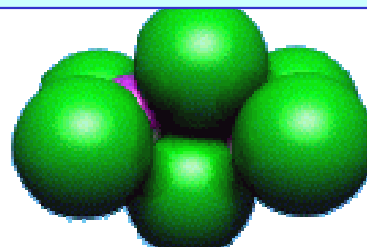
KMITY MAJÍ SYMETRII ČI DISSYMETRII



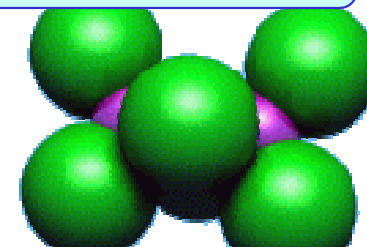
149 cm⁻¹



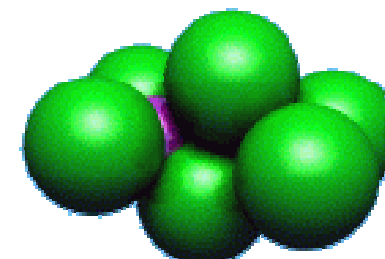
161 cm⁻¹



186 cm⁻¹

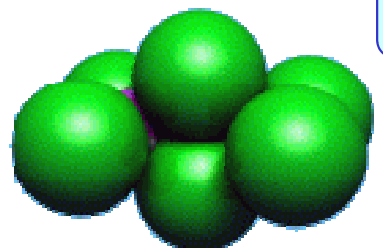


203 cm⁻¹

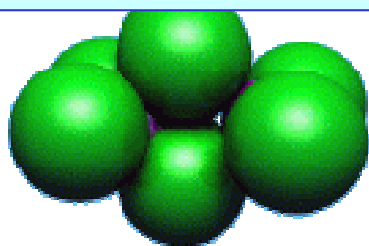


274 cm⁻¹

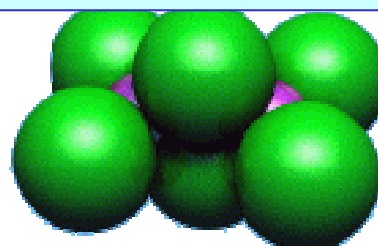
TĚŽIŠTĚ A ORIENTACE MOLEKULY JSOU PEVNÉ



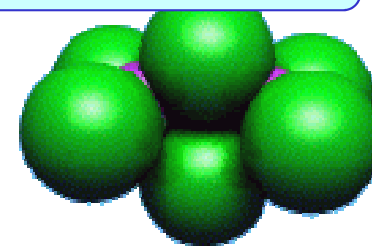
289 cm⁻¹



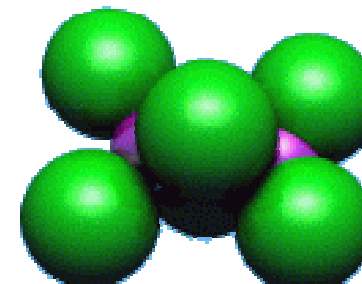
372 cm⁻¹



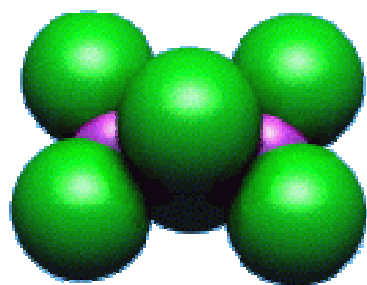
426 cm⁻¹



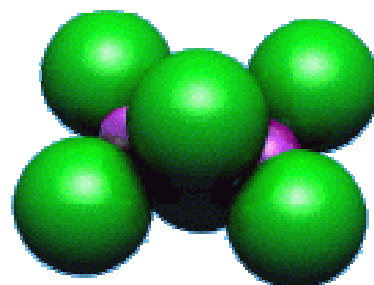
509 cm⁻¹



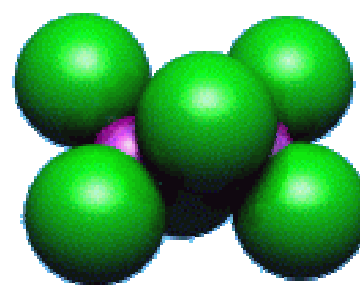
586 cm⁻¹



641 cm⁻¹

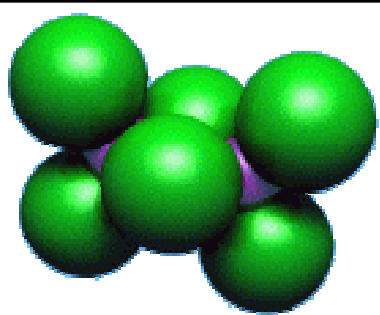


747 cm⁻¹

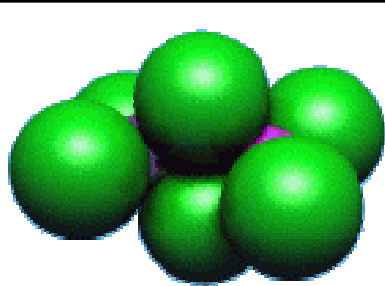


759 cm⁻¹

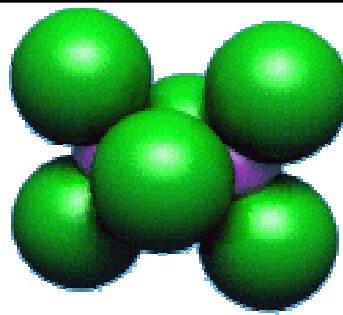




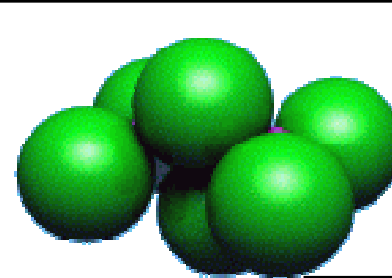
25 cm^{-1}



64 cm^{-1}

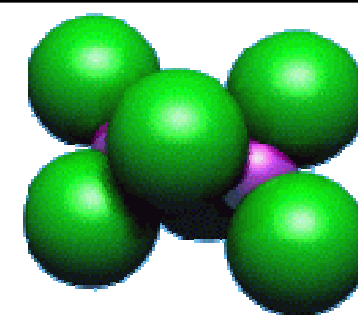


116 cm^{-1}



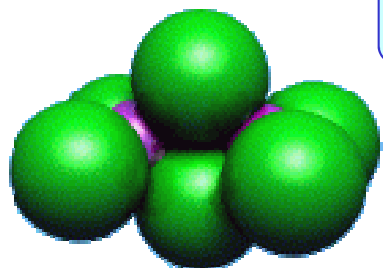
118 cm^{-1}

D_{2h}

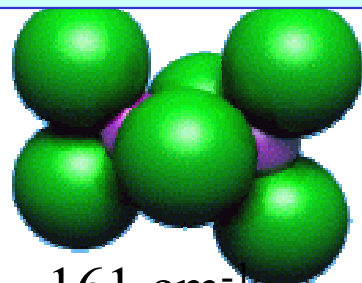


131 cm^{-1}

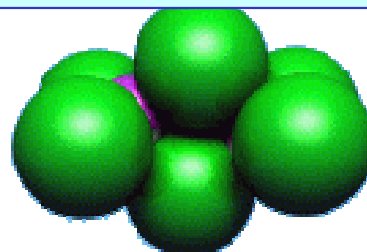
KMITY MAJÍ SYMETRII ČI DISSYMETRII



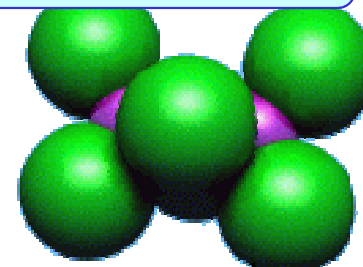
149 cm^{-1}



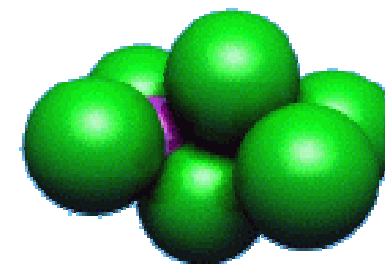
161 cm^{-1}



186 cm^{-1}

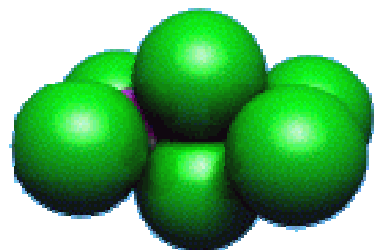


203 cm^{-1}

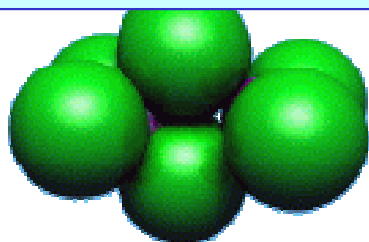


274 cm^{-1}

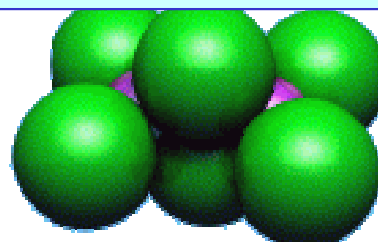
TĚŽIŠTĚ A ORIENTACE MOLEKULY JSOU PEVNÉ



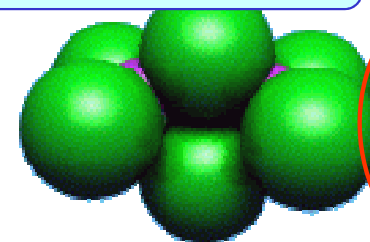
289 cm^{-1}



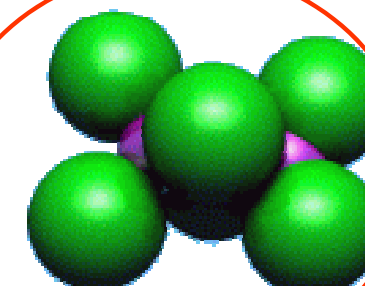
372 cm^{-1}



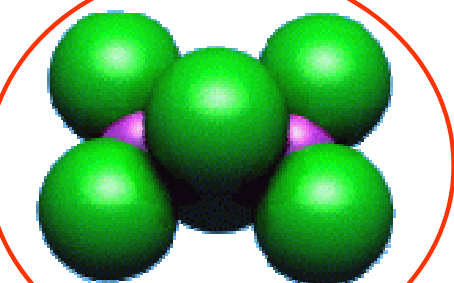
426 cm^{-1}



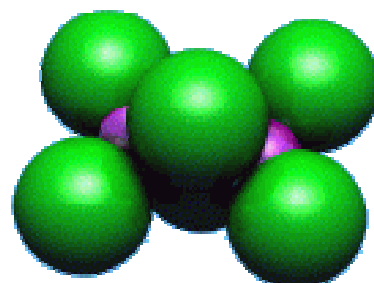
509 cm^{-1}



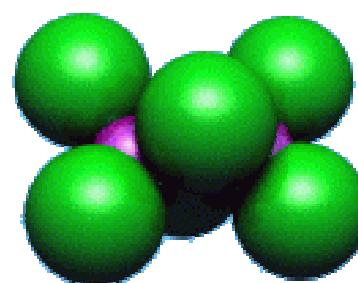
586 cm^{-1}



641 cm^{-1}



747 cm^{-1}



759 cm^{-1}

Malý exkurs do symetrie kmitů Al_2Cl_3

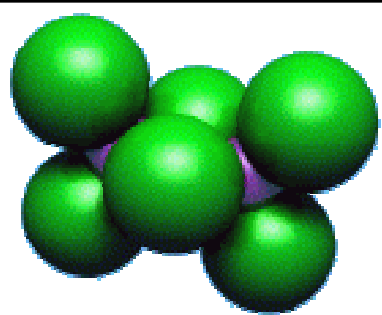
Vlastní kmity ... vůči každé operaci symetrie grupy D_{2h} **sudé** nebo **liché**

Teorie grup dovoluje jen některé kombinace: ireducibilní representace bodové grupy

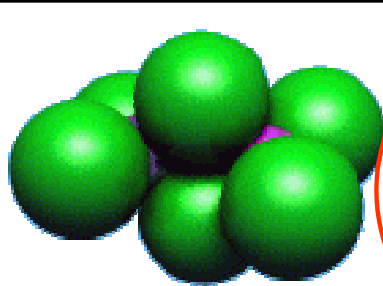
Ty vyčteme z tabulky:

TABULKA CHARAKTERŮ

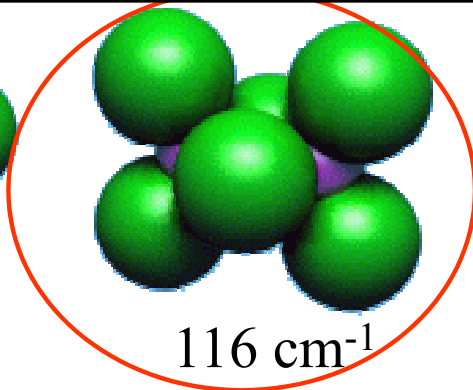
	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	linear, rotations	quadratic
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y	xz
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x	yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y	
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x	



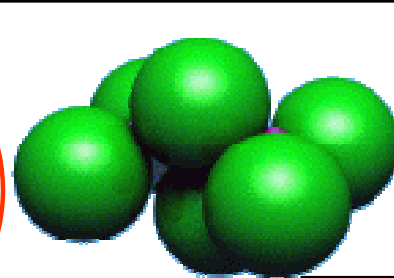
25 cm⁻¹



64 cm⁻¹

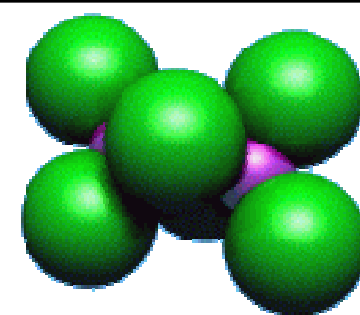


116 cm⁻¹



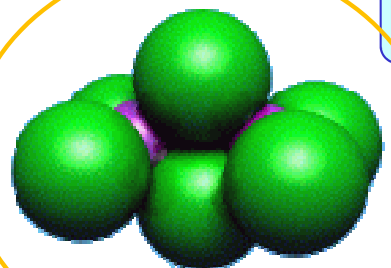
118 cm⁻¹

D_{2h}

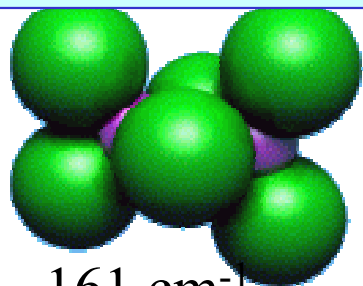


131 cm⁻¹

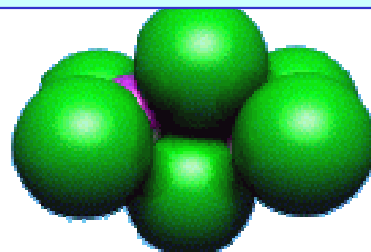
KMITY MAJÍ SYMETRII ČI DISSYMETRII



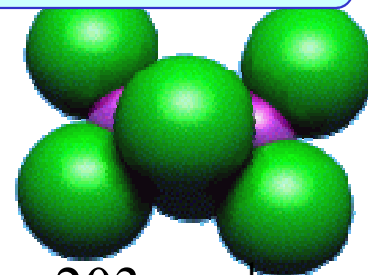
149 cm⁻¹



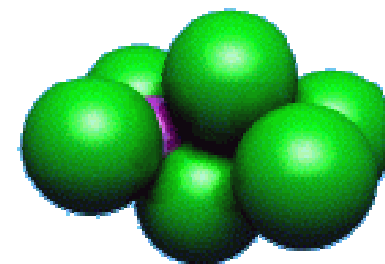
161 cm⁻¹



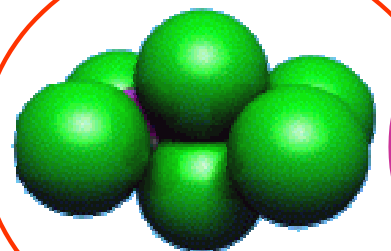
186 cm⁻¹



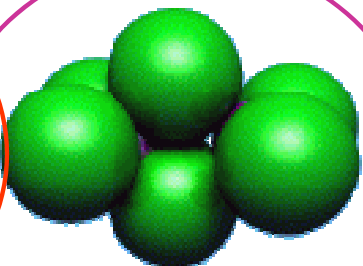
203 cm⁻¹



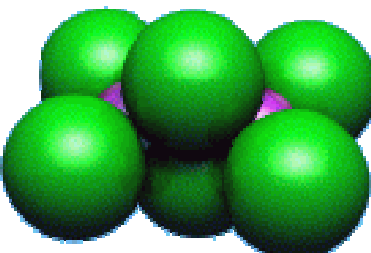
274 cm⁻¹



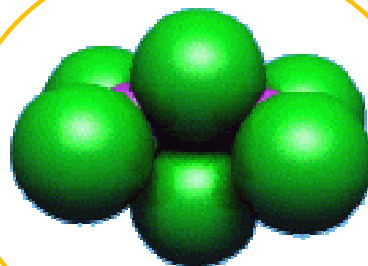
289 cm⁻¹



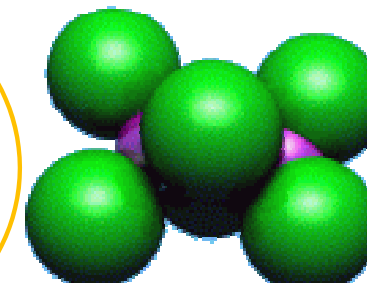
372 cm⁻¹



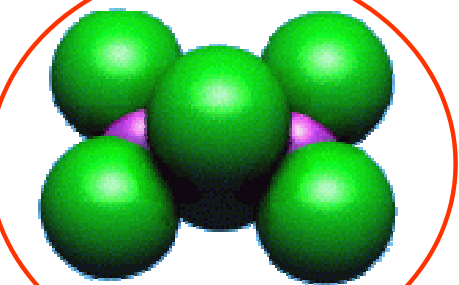
426 cm⁻¹



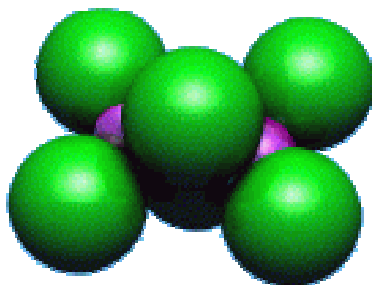
509 cm⁻¹



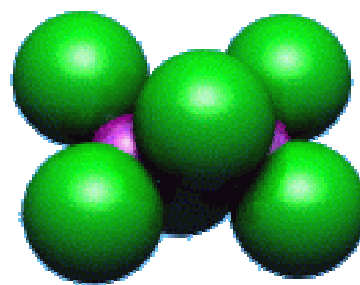
586 cm⁻¹



641 cm⁻¹



747 cm⁻¹



759 cm⁻¹

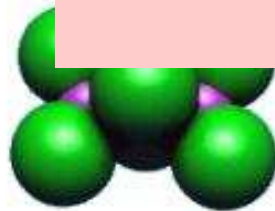
A_g B_{1u} B_{3u}

Komentář

1. Vidíme **vlastní kmity** molekuly, autonomní vibrace
2. Všechny atomy kmitají se **stejnou vlastní frekvencí ... harmonické kmity**
23. Velký rozsah frekvencí **1:30**
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

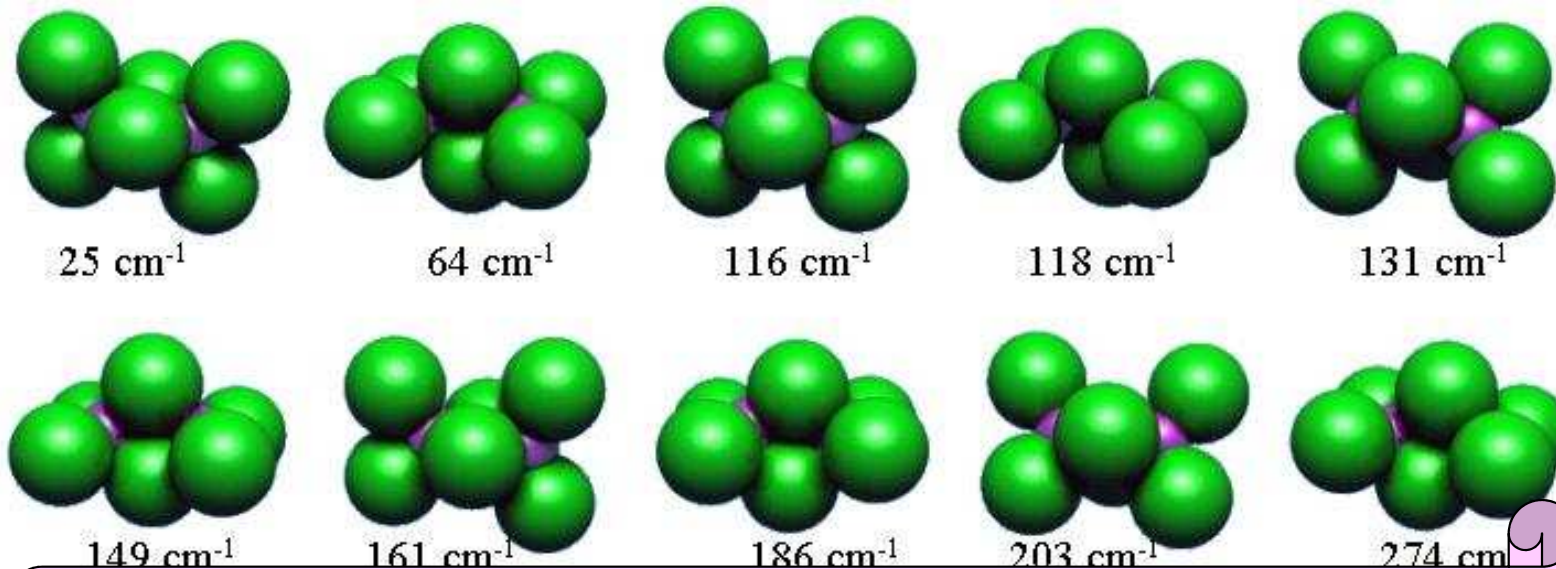


747 cm⁻¹



759 cm⁻¹

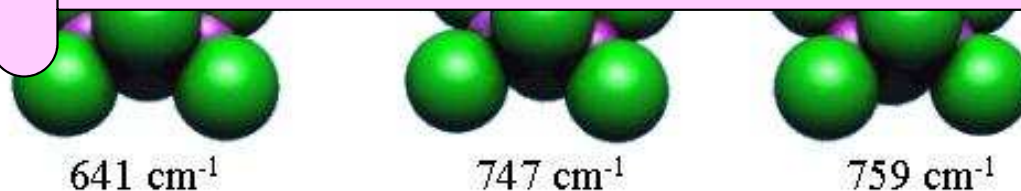
program k pochopení



Již u celkem malé molekuly intuice selhává

KROKY K POCHOPENÍ

1. definice "vibračních módů" v harmonické aproximaci



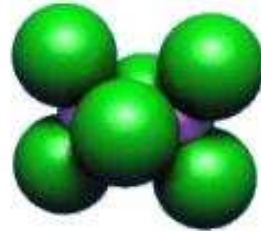
program k pochopení



25 cm⁻¹



64 cm⁻¹



116 cm⁻¹



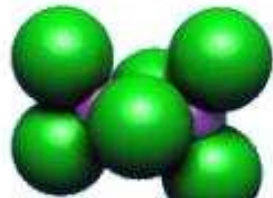
118 cm⁻¹



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

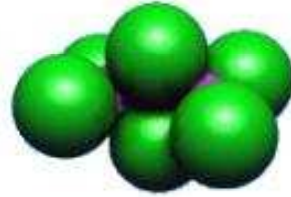


759 cm⁻¹

program k pochopení



25 cm⁻¹



64 cm⁻¹



116 cm⁻¹



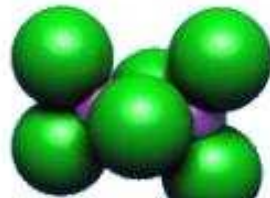
118 cm⁻¹



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

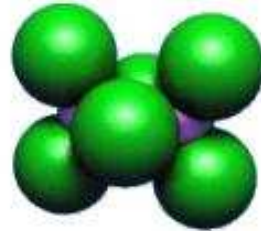
program k pochopení



25 cm⁻¹



64 cm⁻¹



116 cm⁻¹



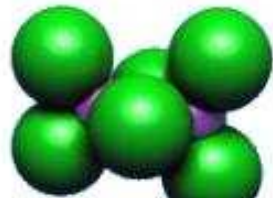
118 cm⁻¹



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

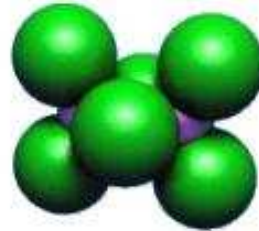
program k pochopení



25 cm⁻¹



64 cm⁻¹



116 cm⁻¹



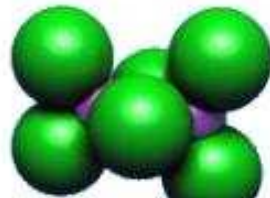
118 cm⁻¹



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

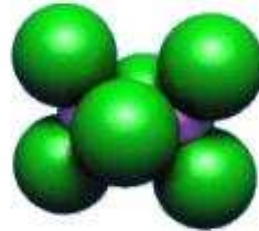
program k pochopení



25 cm⁻¹



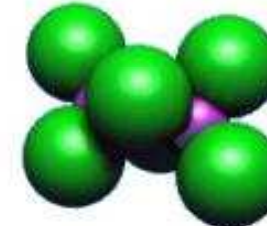
64 cm⁻¹



116 cm⁻¹



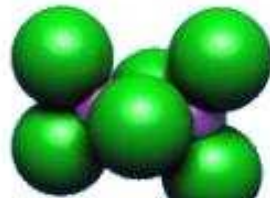
118 cm⁻¹



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 – hermitovskky sdružená 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 pominuty, molekula je umístěna v prostoru. Minimum potenciální energie určuje rovnovážné polohy atomů, kolem nichž dochází k malým vibracím.

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

Tak budeme nyní postupovat.



Adiabatický Hamiltonián víceatomové molekuly

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

Adiabatická aproximace: 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 $3n$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

aplikace na daný problém

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

zpětná substituce dá zobecněné relace ortogonality

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

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 .

Globální translace a rotace

Uvažujeme atomy jader jako hmotných bodů. Každý atom přispívá k celkové energii molekuly svým příspěvkem do celkové energie ϵ_e .

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 ϵ_e je 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 ϵ_e je 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 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 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:

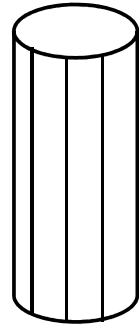
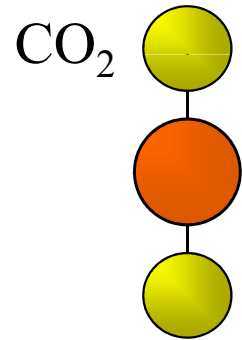
$$\sum_J M_J \mathbf{a}_J \cdot \hat{\mathbf{u}}'_J = d \sum_J M_J \mathbf{a}_J \cdot \mathbf{n} \times \mathbf{R}'_J = -d \mathbf{n} \cdot \sum_J M_J \mathbf{a}_J \times \mathbf{R}'_J$$

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

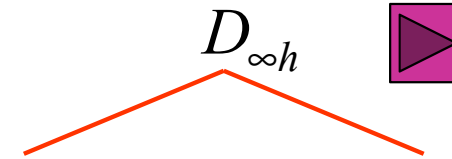
Molekula oxidu uhličitého CO₂

Molekula CO₂ I.

Jednoduchý příklad, jak se dá počítat "bez počítání"



Molekula CO₂ má symetrii válce



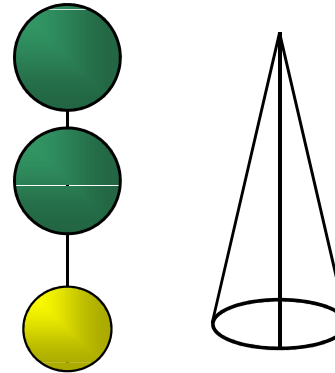
podgrupa $C_{\infty v}$

podgrupa C_i

SYMETRIE

- Atomové polohy v rovnováze
- Potenciální energie jako funkce výchylek

N₂O

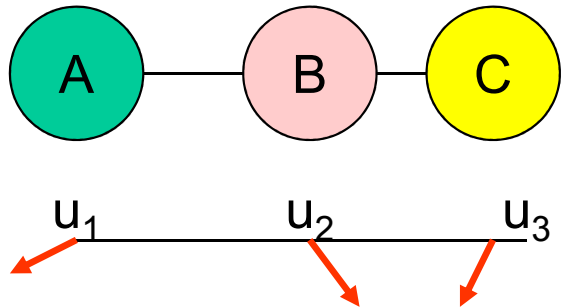


diskrétní symetrie
využijeme za chvíli

tato symetrie stačí, aby v
harmonické aproximaci se

normální kmity rozdělily na podélné a příčné

Lineární triatomická molekula: Rozdělení podélných a příčných kmitů



První relace ortogonality (translace)

$$m_1 \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{a}_2 + m_3 \mathbf{a}_3 = 0$$

výchytky jsou komplanární

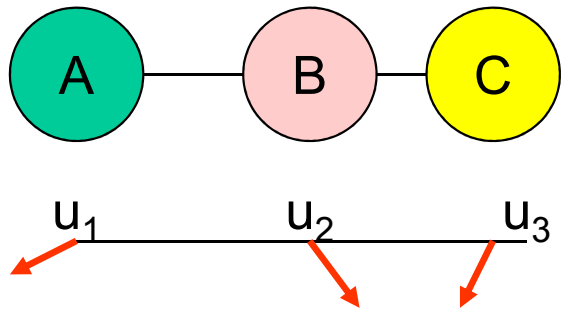
Druhá relace ortogonality (rotace)

$$m_1 \mathbf{a}_1 \times (\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2) + m_2 \mathbf{a}_2 \times (\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_2) + m_3 \mathbf{a}_3 \times (\mathbf{R}_3 - \mathbf{R}_2) = 0$$

$$\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2 \perp \mathbf{R}_3 - \mathbf{R}_2$$

osa molekuly leží v rovině kmitu

Lineární triatomická molekula: Rozdělení podélných a příčných kmitů



První relace ortogonality (translace)

$$m_1 \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{a}_2 + m_3 \mathbf{a}_3 = 0$$

výchytky jsou komplanární

Druhá relace ortogonality (rotace)

$$m_1 \mathbf{a}_1 \times (\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2) + m_2 \mathbf{a}_2 \times (\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_2) + m_3 \mathbf{a}_3 \times (\mathbf{R}_3 - \mathbf{R}_2) = 0$$

$$\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2 \parallel \mathbf{R}_3 - \mathbf{R}_2$$

osa molekuly leží v rovině kmitu

Rozdělíme

$$\mathbf{u} = \begin{pmatrix} \mathbf{u}_1 \\ \mathbf{u}_2 \\ \mathbf{u}_3 \end{pmatrix} = \mathbf{u}_{\parallel} + \mathbf{u}_{\perp}$$

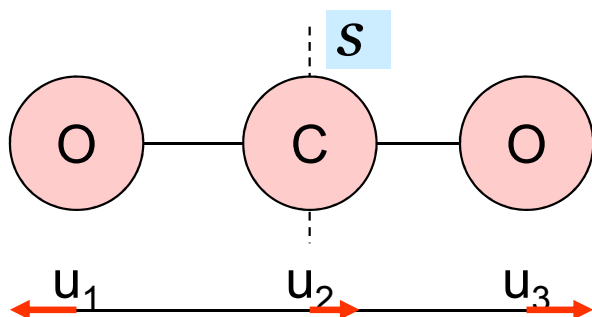
Otočením dostaneme jiný příčný kmit
podélná komponenta se nemění

$$C(\varphi) \mathbf{u}_{\perp} = \mathbf{u}_{\perp \varphi}, \quad C(\varphi) \mathbf{u}_{\parallel} = \mathbf{u}_{\parallel}$$

Tím se obě komponenty oddělují

Molekula CO₂ II. Podélné kmity

Jednoduchý netriviální 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.

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

$$w^2\mathbf{M}\sigma\mathbf{u} = \mathbf{K}\sigma\mathbf{u}$$

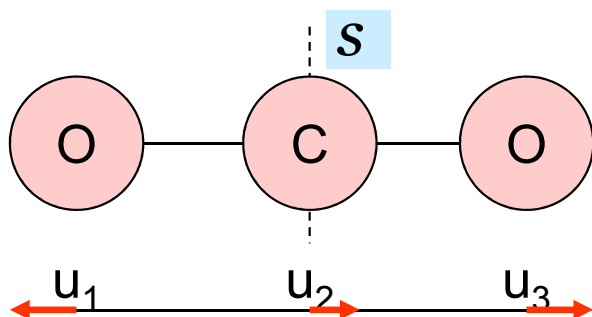
Pak také $\mathbf{u} + \sigma\mathbf{u}$, $\mathbf{u} - \sigma\mathbf{u}$ jsou řešení, avšak ta jsou již symetrií v dynamickém smyslu oddělena:

$$\sigma(\mathbf{u} + \sigma\mathbf{u}) = \sigma\mathbf{u} + \sigma^2\mathbf{u} = \sigma\mathbf{u} + \mathbf{u} = +(\mathbf{u} + \sigma\mathbf{u})$$

$$\sigma(\mathbf{u} - \sigma\mathbf{u}) = \sigma\mathbf{u} - \sigma^2\mathbf{u} = \sigma\mathbf{u} - \mathbf{u} = -(\mathbf{u} - \sigma\mathbf{u})$$

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:

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

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

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

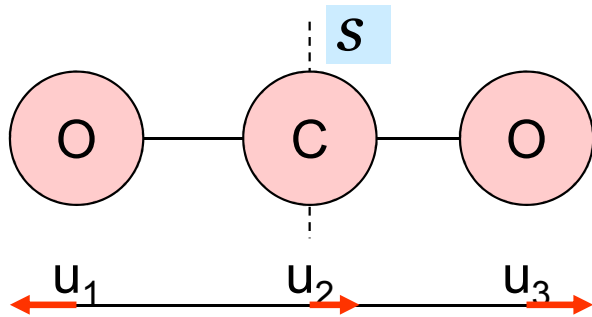
Ptáme se, kdy otočená výchylka je ekvivalentní s původní

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

Protože dvojitě zrcadlení obnoví původní stav,

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

Molekula CO₂ III. Podélné kmity

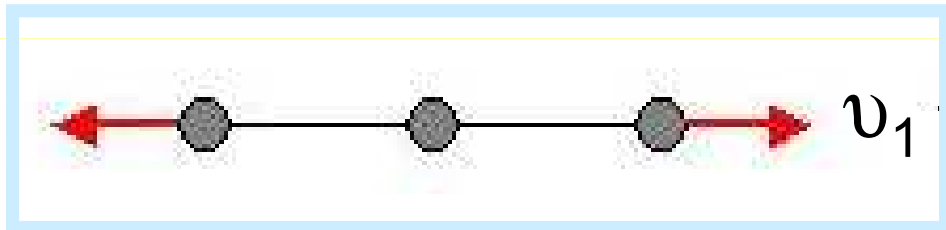


ortogonalita k posunutím

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

SUDÉ ŘEŠENÍ

LICHÉ ŘEŠENÍ



$$s = +1$$

$$s = -1$$

$$u_1 = -u_3$$

$$u_1 = +u_3$$

$$u_2 = -u_2$$

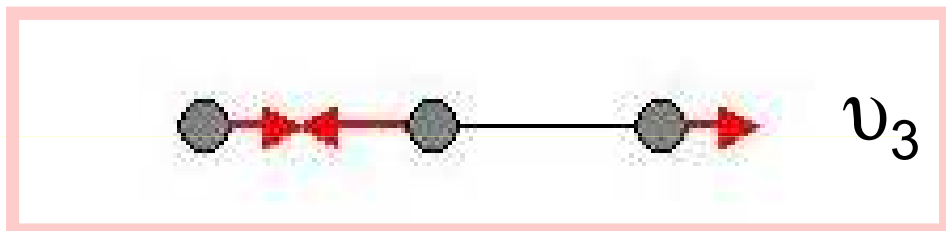
$$u_2 = +u_2$$

$$u_3 = -u_1$$

$$u_3 = +u_1$$

tvar normálních kmitů bez počítání

jednu výchylku volíme



$$u_1 \text{ volím}$$

$$u_1 \text{ volím}$$

$$u_2 = 0$$

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

$$u_3 = -u_1$$

$$u_3 = +u_1$$

TĚŽIŠTĚ NEHYBNÉ

Molekula CO₂ IV. Podélné kmity

Určení frekvencí

V tomto případě je vhodný (ne dokonalý) modelový potenciál

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

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

Molekula CO_2 IV. Podélné kmity

Určení frekvencí

V tomto případě je vhodný (ne dokonalý) modelový potenciál

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

Máme

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

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

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

Molekula 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

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

Nalezené normální kmity dosadíme do rovnice na vlastní čísla.

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

$$s = +1$$

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

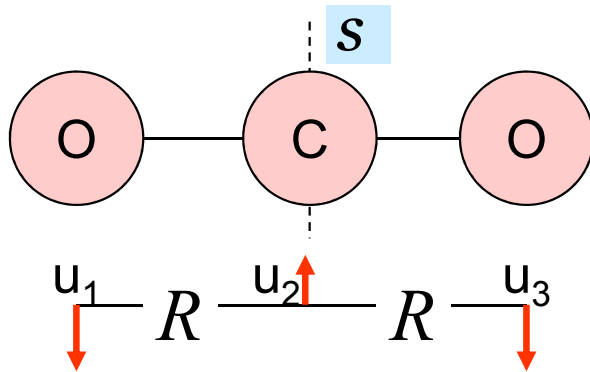
$$s = -1$$

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

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

$$Mu_1 + mu_2 + Mu_3 = 0$$

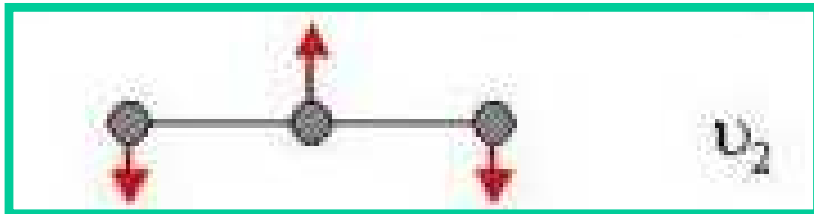
$$Mu_1R + mu_2 \times 0 - Mu_3R = 0$$

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 **třicentrový** modelový potenciál

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

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

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

Molekula CO₂ VI. Příčné kmity

Určení frekvencí

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

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

Máme poměr amplitud v normálním příčném kmitu

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

Pro vlastní frekvenci pak dostáváme

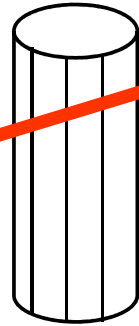
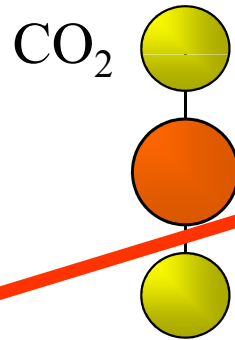
$$m\omega^2 a_{2x} = -K \left(\frac{1}{2} \left[\frac{m}{2M} a_{2x} + \frac{m}{2M} a_{2x} \right] - a_{2x} \right) \omega^2 a_{2x}$$

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

Lineární molekula ABC

Lineární triatomická molekula I.

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



~~Molekula CO₂ má symetrii váleco~~

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



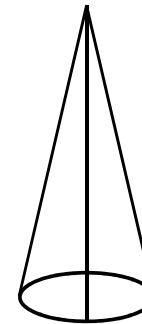
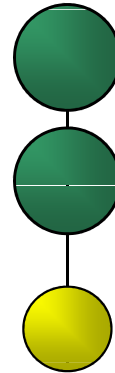
podgrupa $C_{\infty v}$

podgrupa C_i

SYMETRIE

- Atomové polohy v rovnováze
- Potenciální energie jako funkce výchylek

N₂O

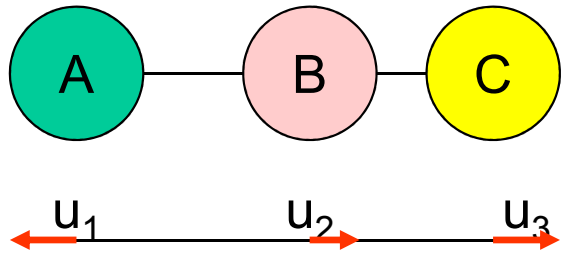


~~diskrétní symetrie
využijeme za chvíli~~

tato symetrie stačí, aby v
harmonické aproximaci se

normální kmity rozdělily na podélné a příčné

Lineární triatomická molekula II. Podélné kmity



Jen pohyb ve směru vazby, tedy "x"

ortogonalita k posunutím

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

Symetrie zrcadlení chybí!!!

Abychom pokročili, nezbyvá, než přejít ke

kvantitativnímu (modelovému) výpočtu

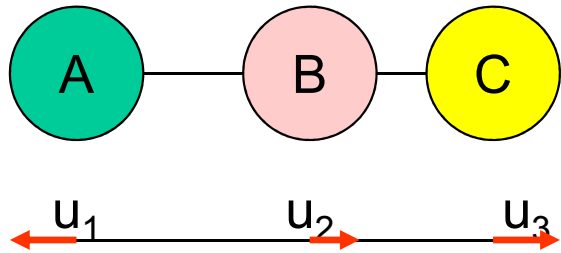
Volíme typově stejný, ale nesymetrický modelový potenciál

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

Máme

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

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

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

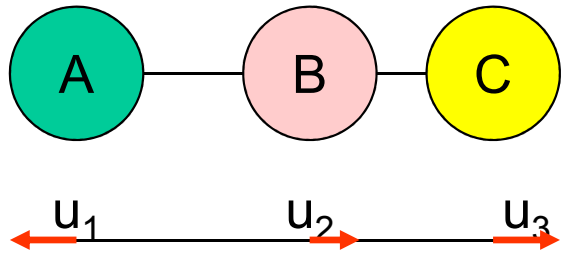
Máme

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

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

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

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

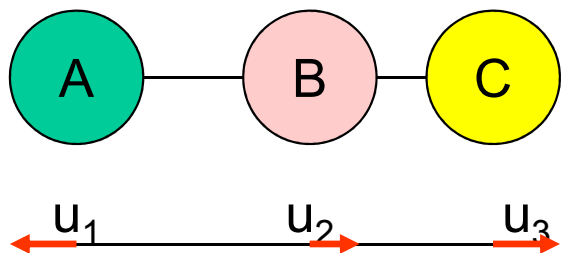
$$\mathbf{M} = \begin{vmatrix} M & & \\ & m & \\ & & M\check{} \end{vmatrix}, \quad \mathbf{K} = \begin{vmatrix} K & -K & \\ -K & K + K\check{} & -K\check{} \\ & -K\check{} & K\check{} \end{vmatrix}$$

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 ortogonalit

Lineární triatomická molekula II. Podélné kmity



Jen pohyb ve směru vazby, tedy "x"

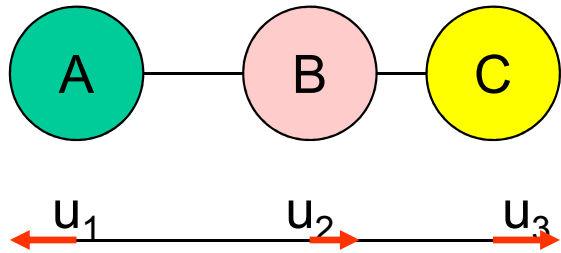
ortogonalita k posunutím

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

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

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

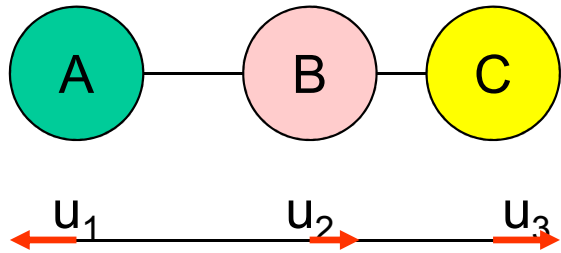
Sekulární rovnice je už jen druhého stupně ... dva normální kmity

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

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

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

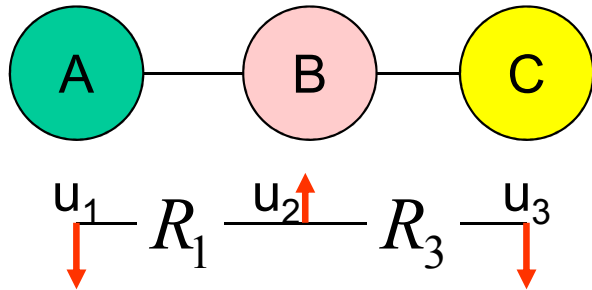
Kořeny

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

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

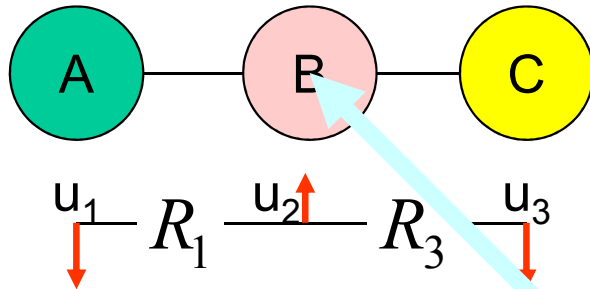


$$Mu_1 + mu_2 + M\ddot{u}_3 = 0$$

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

Lineární triatomická molekula III. Příčné kmity

u příčného pohybu se uplatní obě podmínky ortogonality

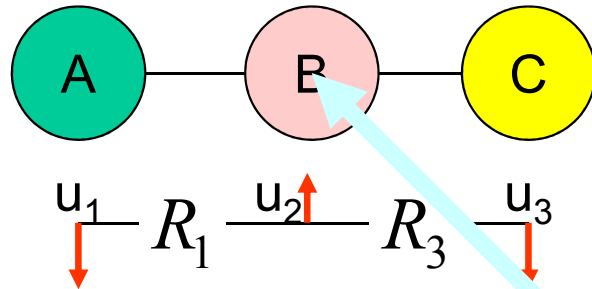


$$Mu_1 + mu_2 + M\ddot{u}_3 = 0$$

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

osu otáčení
volíme ve
středovém
atomu

Lineární triatomická molekula III. Příčné kmity



osu otáčení
volíme ve
středovém
atomu

u příčného pohybu se uplatní obě podmínky ortogonality

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

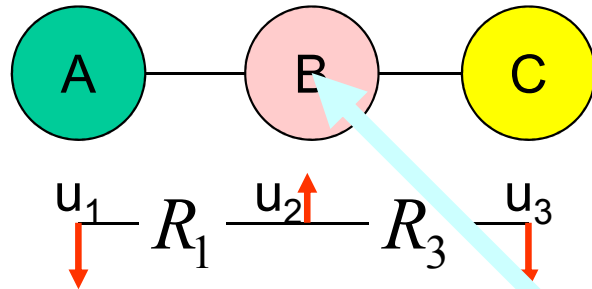
$$Mu_1R_1 + mu_2 \times 0 - M\ddot{u}_3R_3 = 0$$

V dané rovině dostáváme jediný mód

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

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

Lineární triatomická molekula III. Příčné kmity



osu otáčení
volíme ve
středovém
atomu

u příčného pohybu se uplatní obě podmínky ortogonality

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

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

V dané rovině dostáváme jediný mód

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

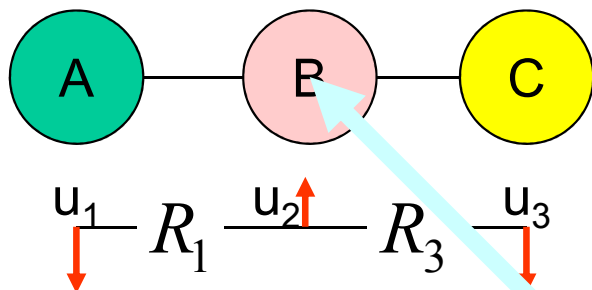
$$a_3 = -\frac{R_1}{R_1 + R_3} \frac{m}{2M'} a_2$$

geometrický faktor

hmotnostní faktor

Lineární triatomická molekula III. Příčné kmity

u příčného pohybu se uplatní obě podmínky ortogonality



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

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

V dané rovině dostáváme jediný mód

osu otáčení
volíme ve
středovém
atomu

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

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

geometrický faktor

hmotnostní faktor

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

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

Lineární triatomická molekula III. Experiment

TABLE 3.2
Vibrational frequencies for linear triatomic species†

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

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

vazby se snáz prohýbají,
než natahují

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

$$s = +1$$

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

$$s = -1$$

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

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

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

$$s = +1$$

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

$$s = -1$$

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

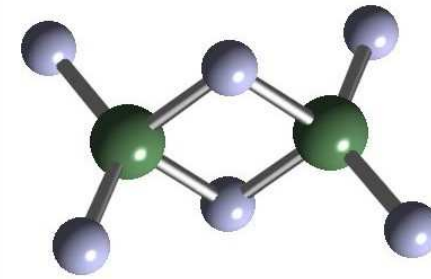
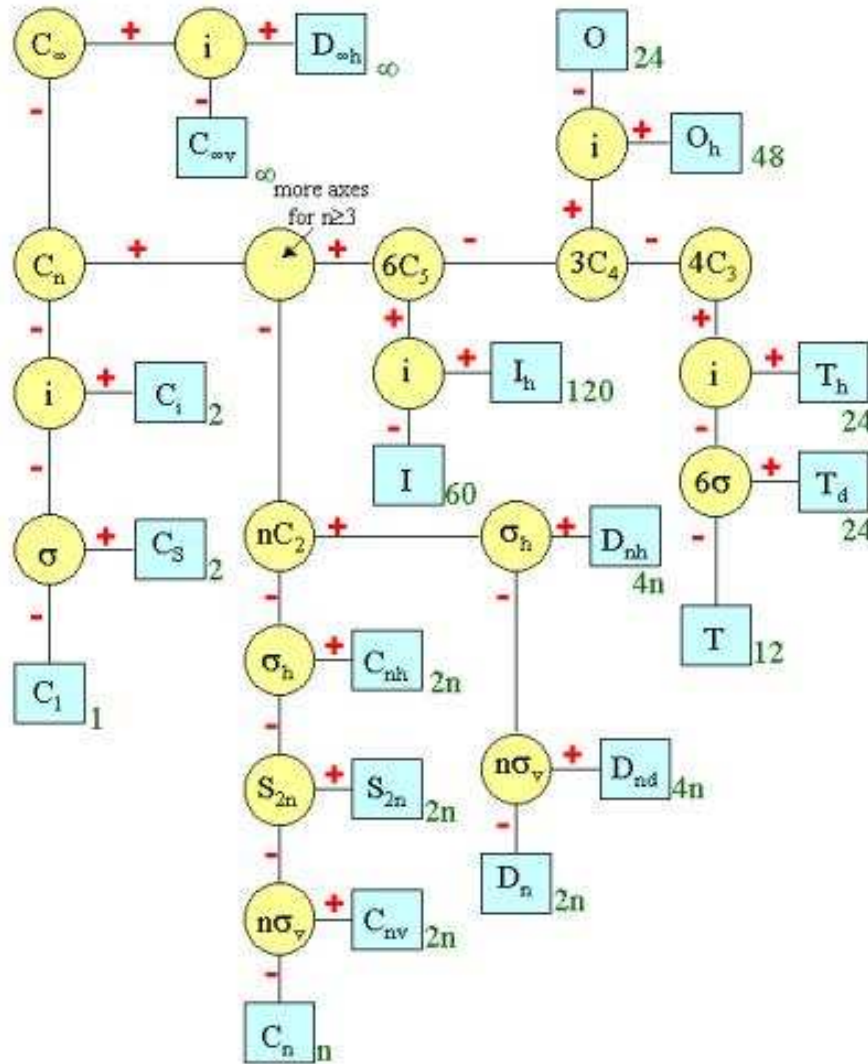
PŘEVODY JEDNOTEK

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

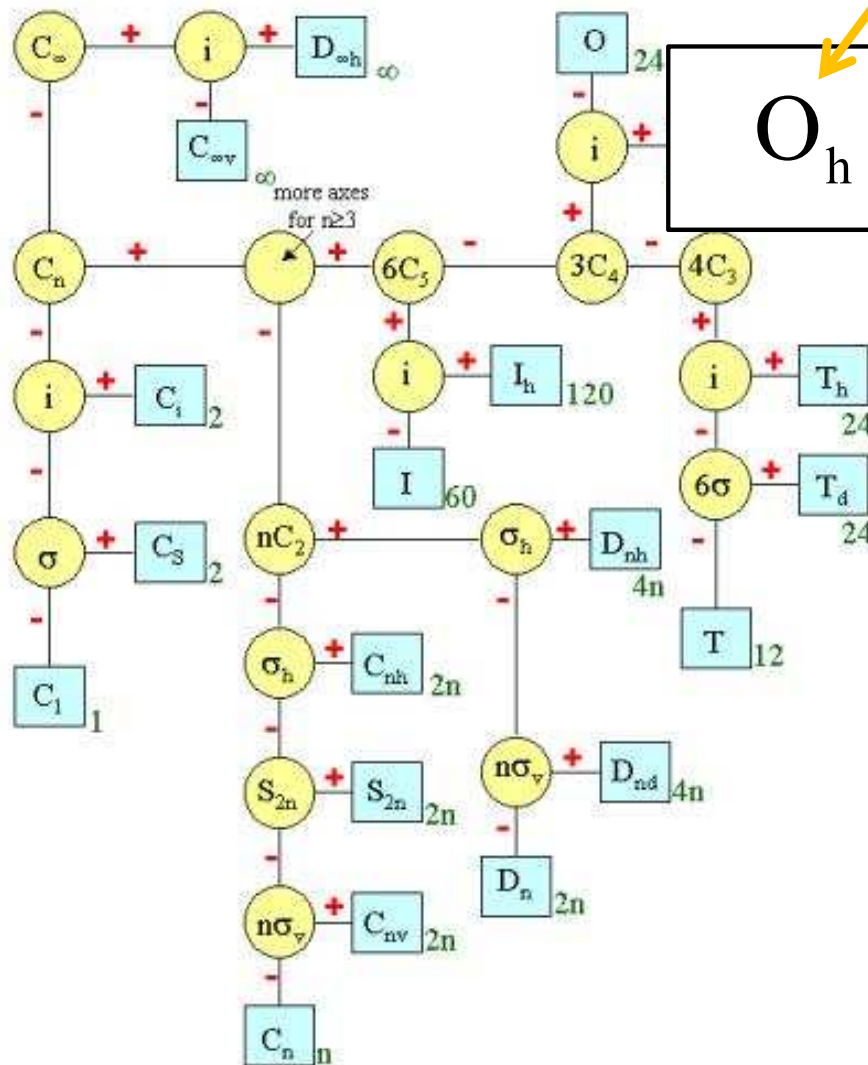


Bodová grupa symetrie molekuly Al_2Cl_6

Symetrie 3D molekul

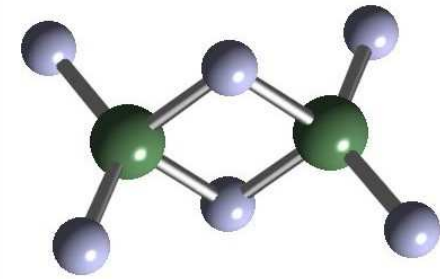
Bodová grupa (Schönfliesovo značení)

Řád grupy (počet operací symetrie)



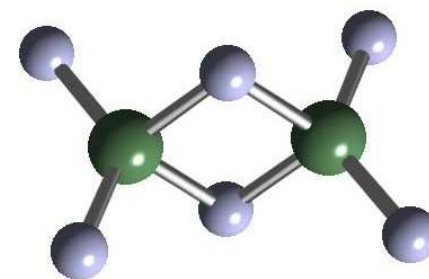
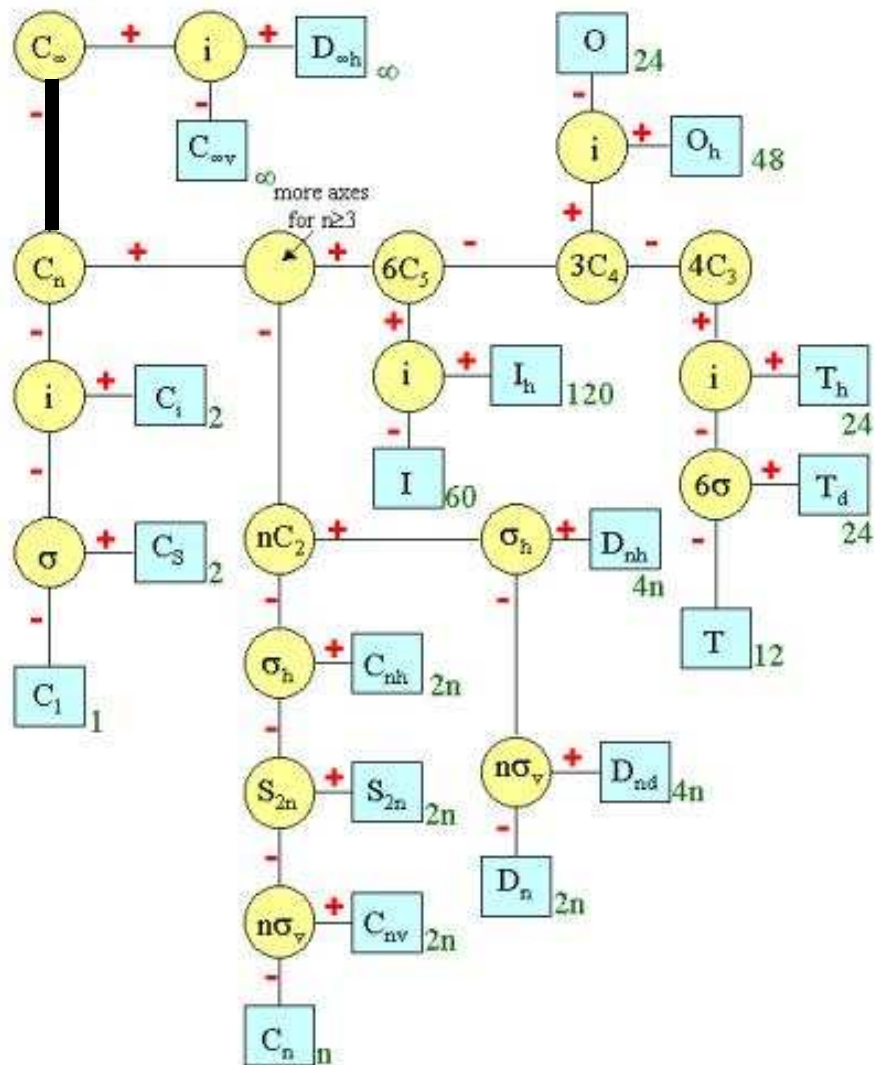
O_h

48



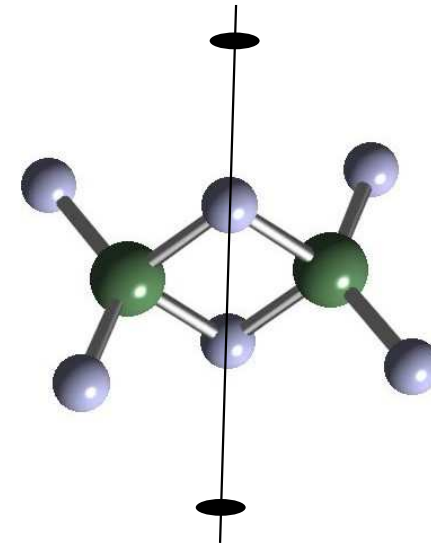
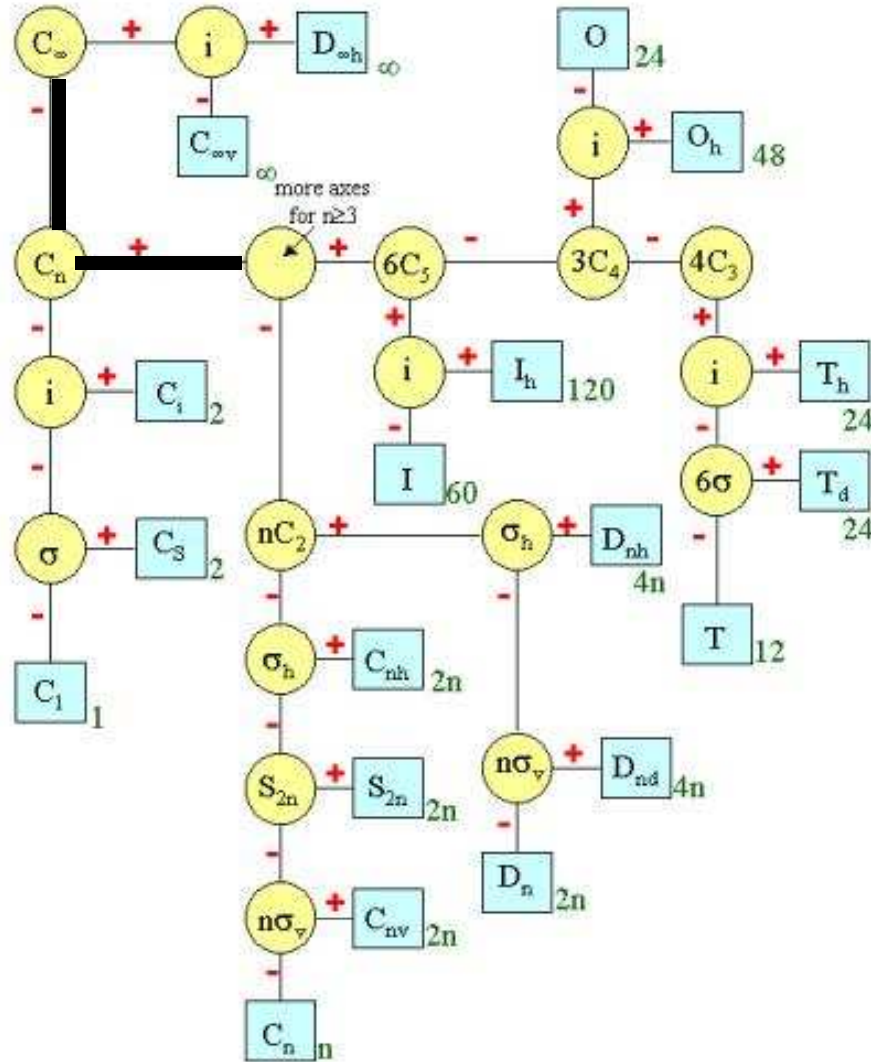
Bodová grupa symetrie molekuly Al_2Cl_6

Symetrie 3D molekul



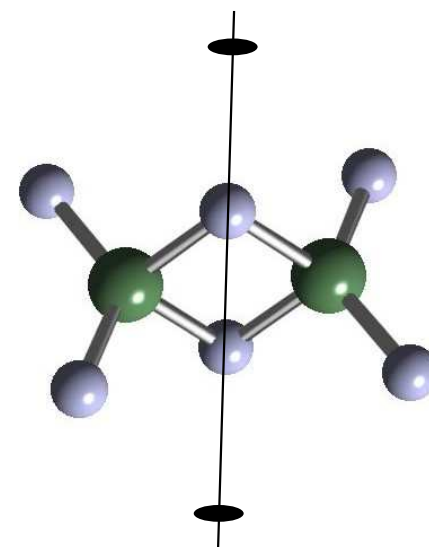
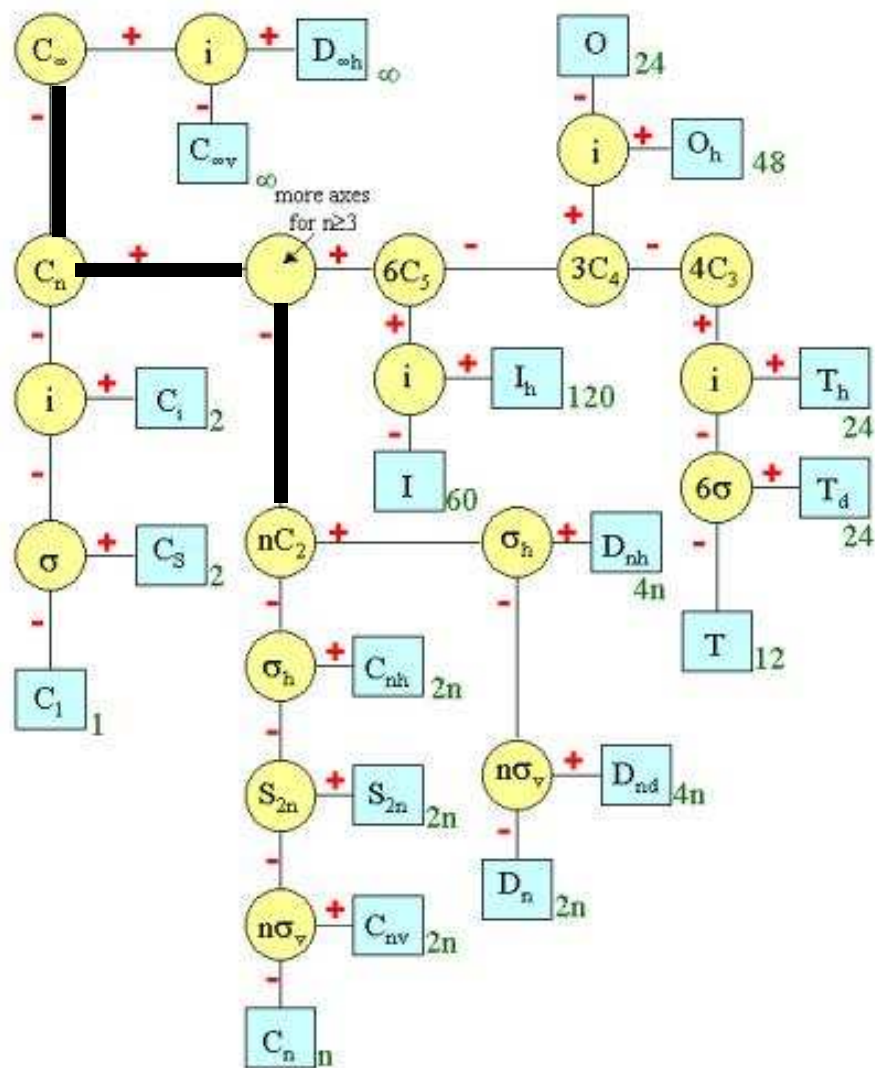
Bodová grupa symetrie molekuly Al_2Cl_6

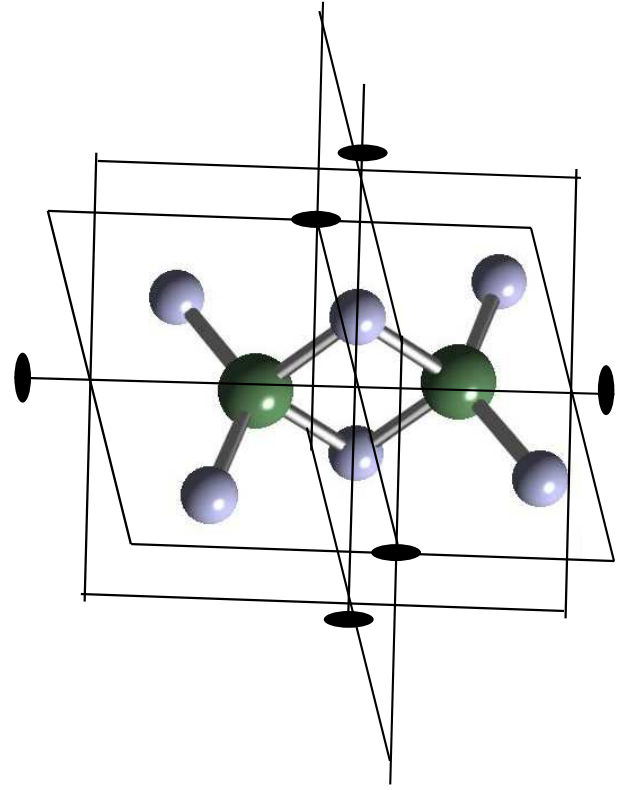
Symetrie 3D molekul

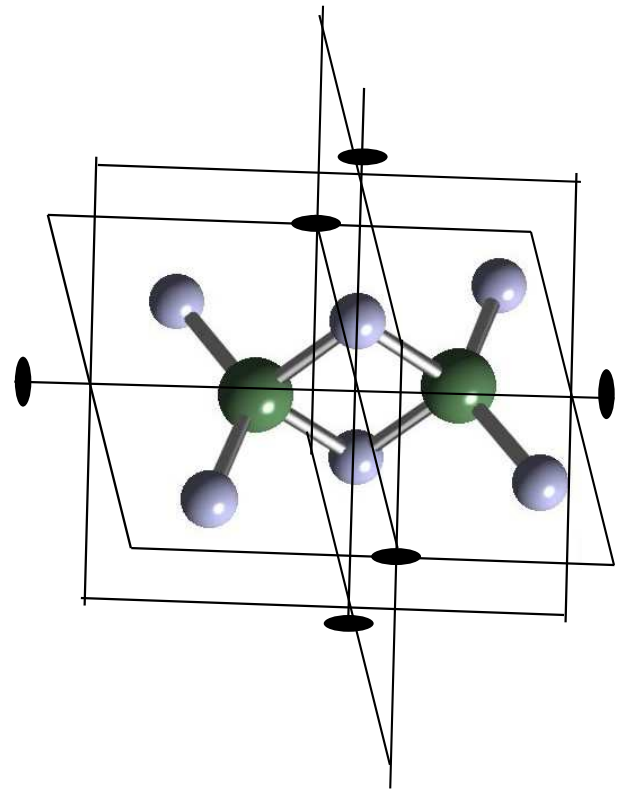


Bodová grupa symetrie molekuly Al_2Cl_6

Symetrie 3D molekul

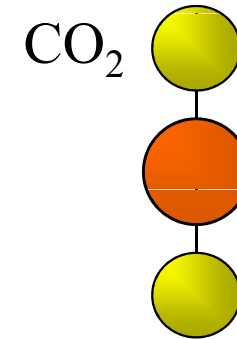
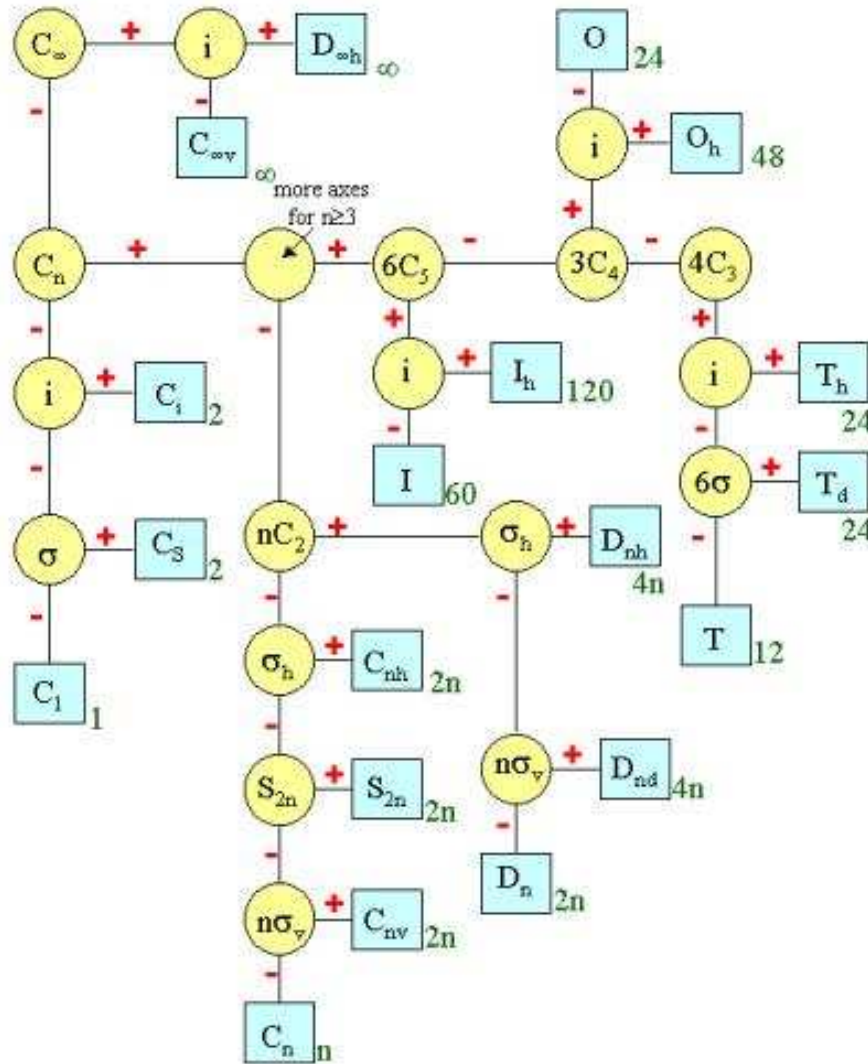






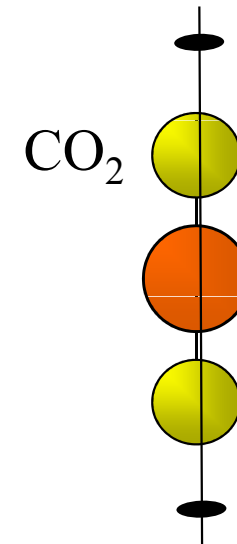
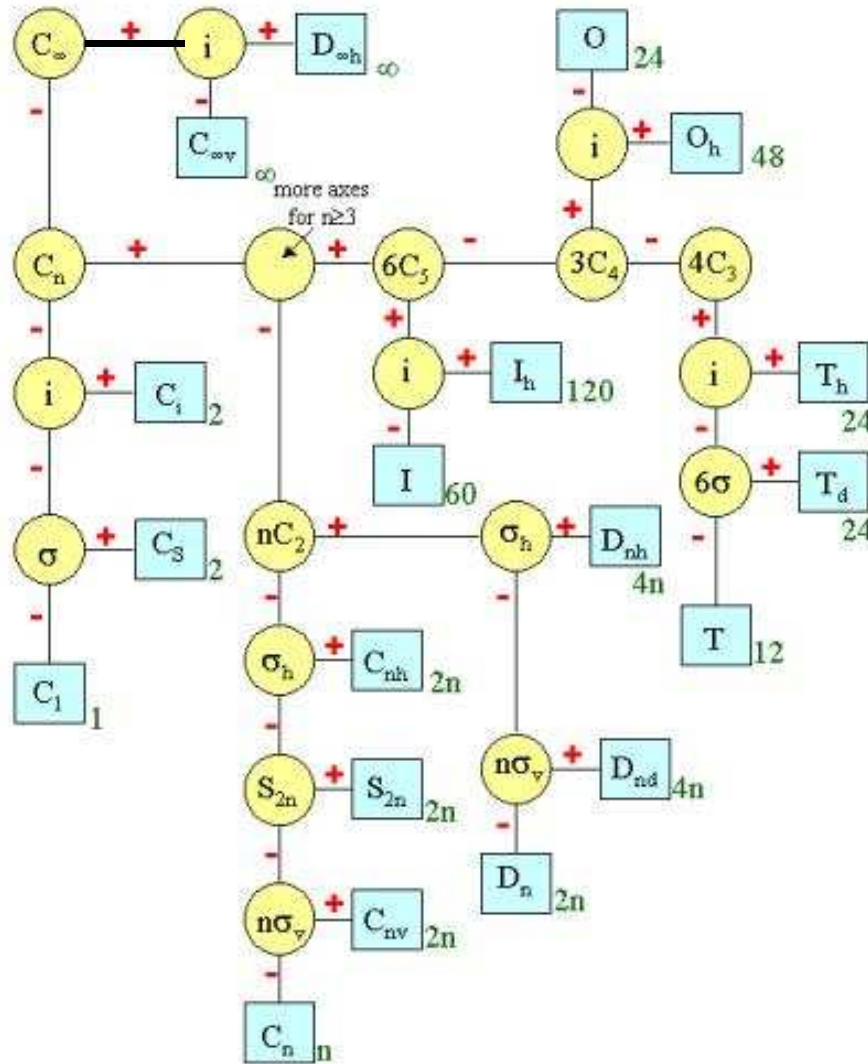
Bodová grupa symetrie molekuly CO_2

Symetrie 3D molekul



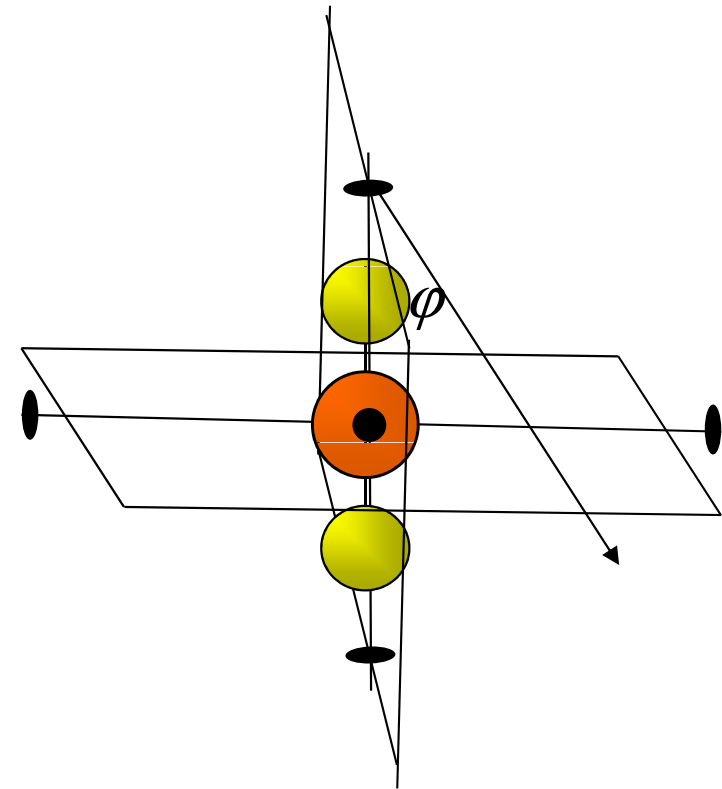
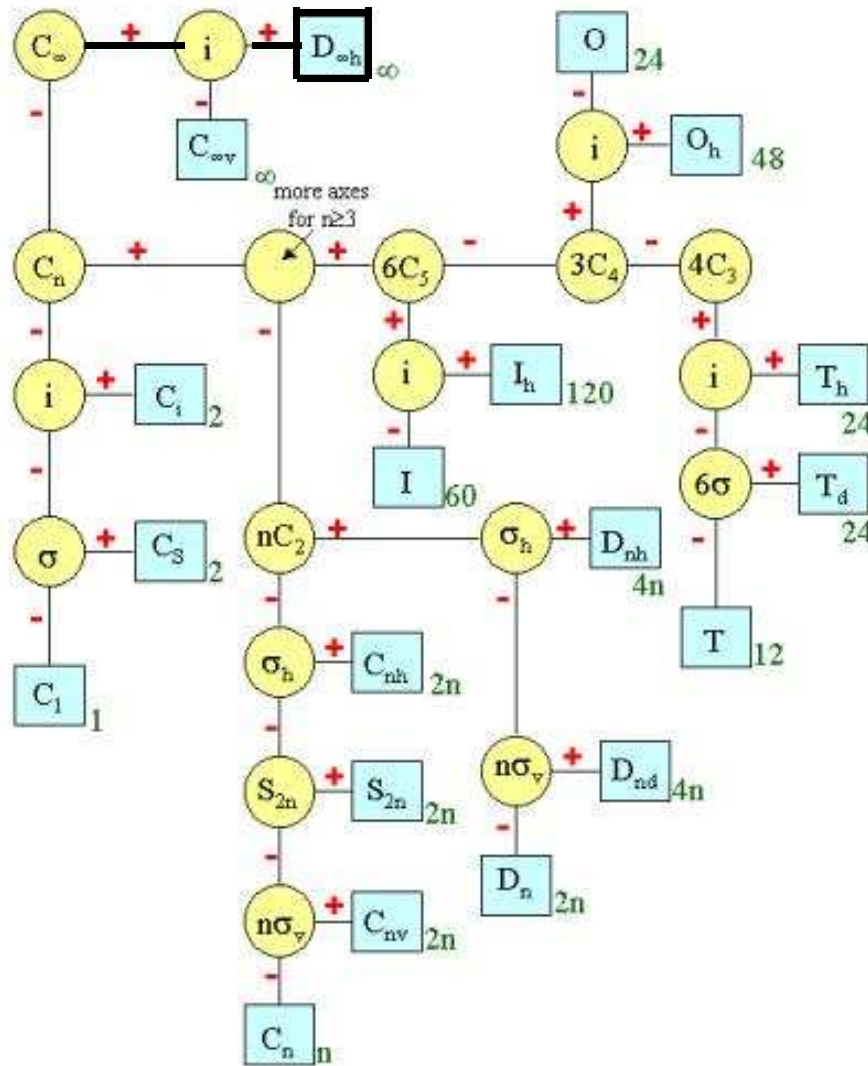
Bodová grupa symetrie molekuly CO_2

Symetrie 3D molekul



Bodová grupa symetrie molekuly CO_2

Symetrie 3D molekul



$$D_{\infty h}$$

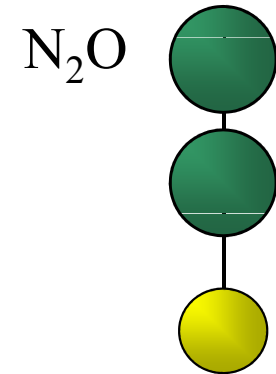
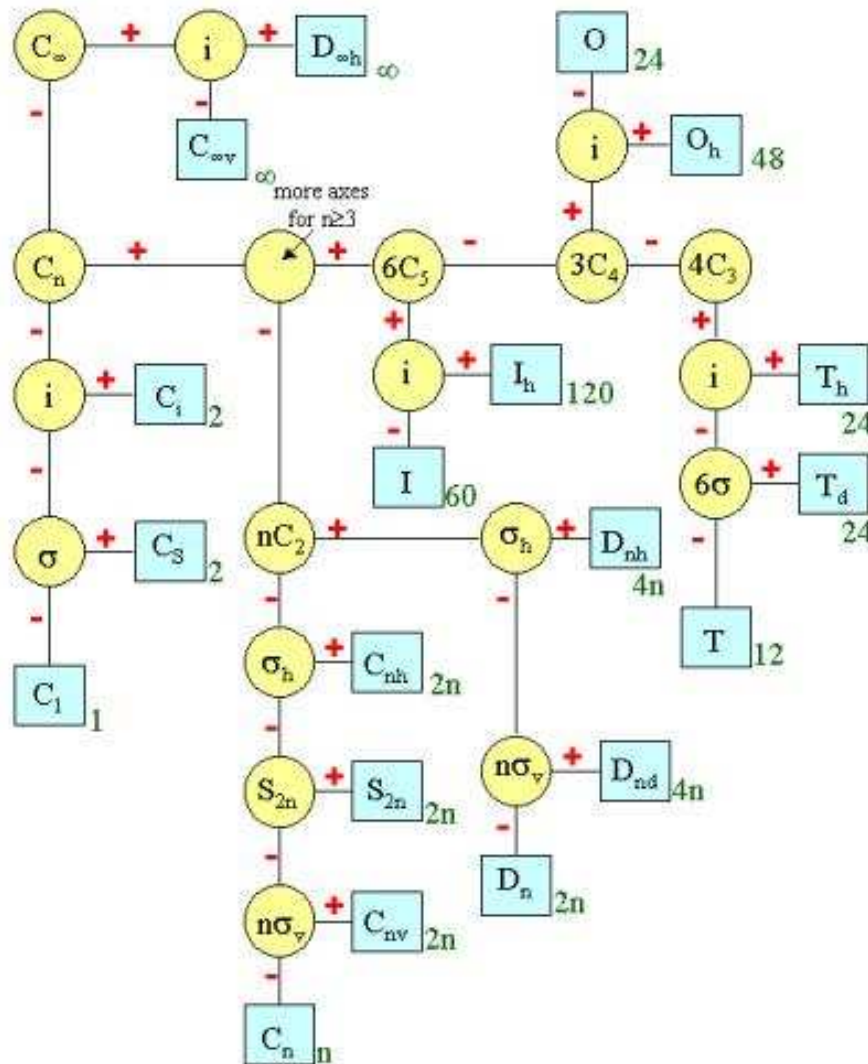
$$E, C_{\infty}, \infty \sigma_v^{\phi}, \quad 0 \leq \phi < 2\pi$$

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



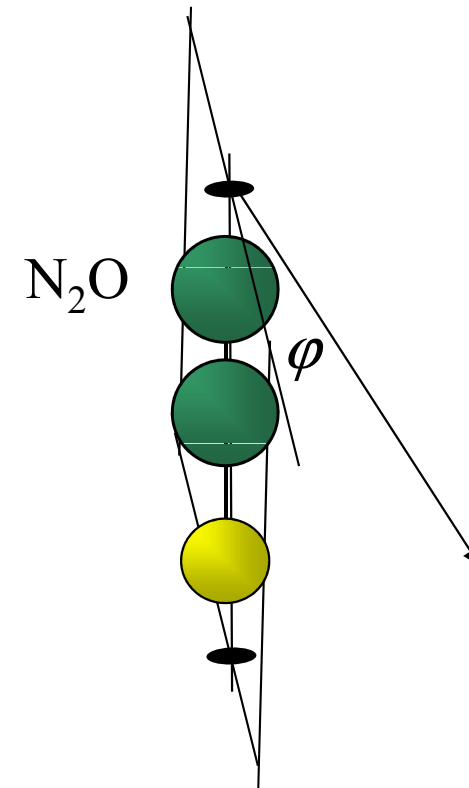
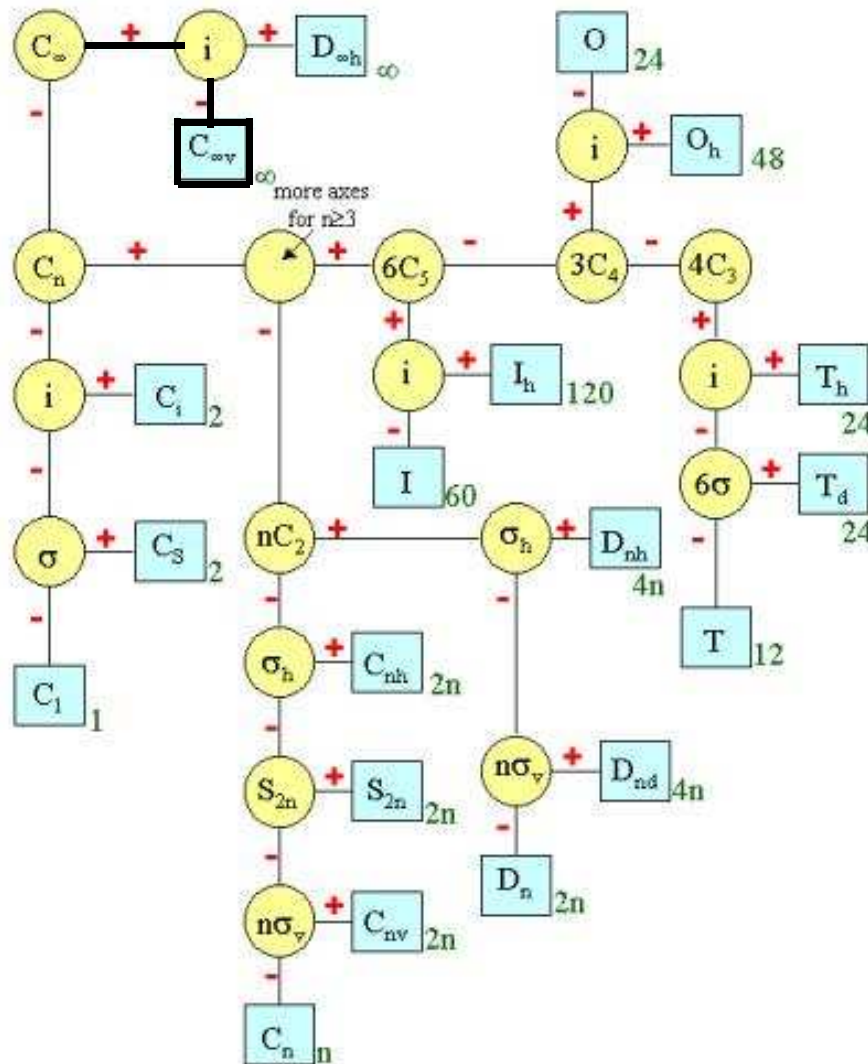
Bodová grupa symetrie molekuly N_2O

Symetrie 3D molekul



Bodová grupa symetrie molekuly N₂O

Symetrie 3D molekul



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

