

**F4110**  
**Kvantová fyzika atomárních soustav**  
**letní semestr 2009 - 2010**

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

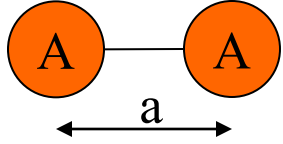
**KOTLÁŘSKÁ 21.DUBNA 2009**

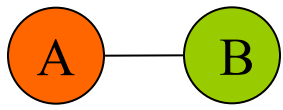
# Úvodem

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


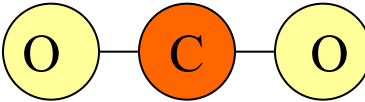
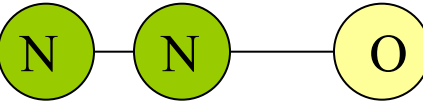
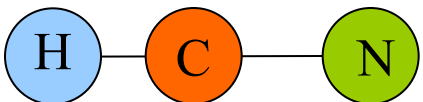
# Připomínka Rovnovážná struktura molekul

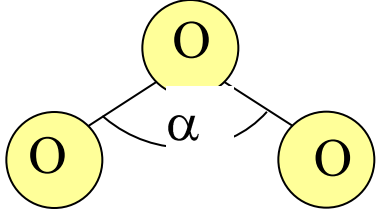
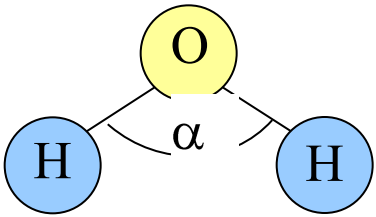
● 1-atomová A Ne, Ar, ... topologie triviální

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


AB HCl, CO, ...  


B elektronegovnější

● 3-atomová A<sub>3</sub>   
AB<sub>2</sub> CO<sub>2</sub>   
A<sub>2</sub>B N<sub>2</sub>O   
ABC HCN 

struktura planární  
  


# *Dynamika atomů (jader) v molekule*

## Molekula

3n stupňů volnosti

globální pohyby molekuly

*jako tuhého celku*

vnitřní pohyby molekuly

*kolem rovnovážných poloh*

# *Dynamika atomů (jader) v molekule*

## Molekula

3n stupňů volnosti

globální pohyby molekuly

*jako tuhého celku*

translace

rotace

vnitřní pohyby molekuly

*kolem rovnovážných poloh*

(malé) kmity

čili vibrace

# *Dynamika atomů (jader) v molekule*

## Molekula

3n stupňů volnosti

globální pohyby molekuly

*jako tuhého celku*

vnitřní pohyby molekuly

*kolem rovnovážných poloh*

translace

3 stupně volnosti

(malé) kmity

rotace

3 stupně volnosti

čili vibrace

2 u lineárních molekul

# Dynamika atomů (jader) v molekule

## Molekula

$3n$  stupňů volnosti

globální pohyby molekuly

*jako tuhého celku*

vnitřní pohyby molekuly

*kolem rovnovážných poloh*

translace

3 stupně volnosti

rotace

3 stupně volnosti

2 u lineárních molekul

(malé) kmity

čili vibrace

i u planárních (rovinných) molekul

*mají tři nenulové  
hlavní momenty setrvačnosti*

# Dynamika atomů (jader) v molekule

## Molekula

$3n$  stupňů volnosti

globální pohyby molekuly

*jako tuhého celku*

vnitřní pohyby molekuly

*kolem rovnovážných poloh*

translace 3 stupně volnosti

rotace 3 stupně volnosti

2 u lineárních molekul

(malé) kmity

čili vibrace

na vibrace zbývá

$3n - 6$  stupňů volnosti

$3n - 5$  stupňů volnosti  
u lineárních molekul



# nejjednodušší příklady

O<sub>2</sub>

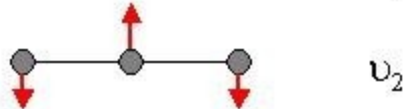


$\nu_1$

CO<sub>2</sub>



$\nu_1$



$\nu_2$



$\nu_3$

$$(\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3) = 4$$

nejmenší molekula:

$n = 2$  atomy

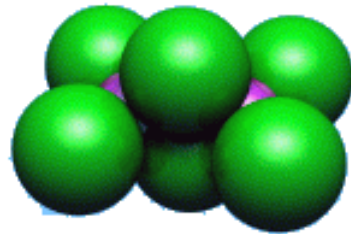
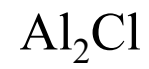
má  $3n - 5 = 1$  vibrační mód,  
ve směru vazby

první netriviální molekula:

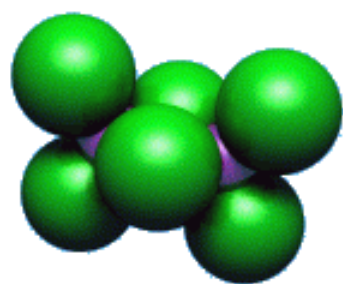
$n = 3$  atomy

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

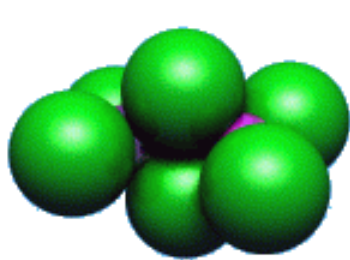
*středně složitá molekula*



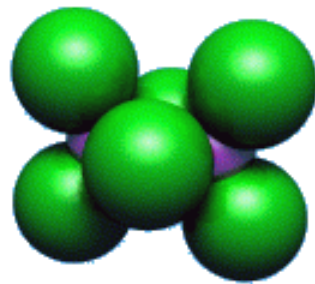
$$(6+18) - 6 = 18 \text{ vibračních módů}$$



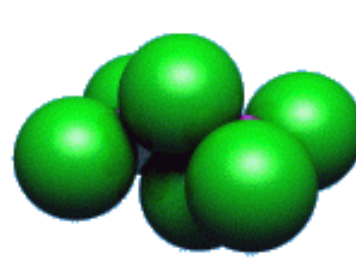
25  $\text{cm}^{-1}$



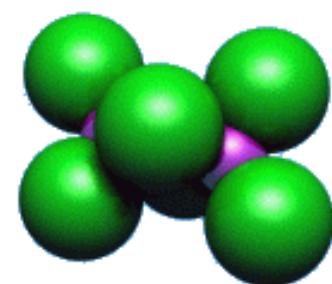
64  $\text{cm}^{-1}$



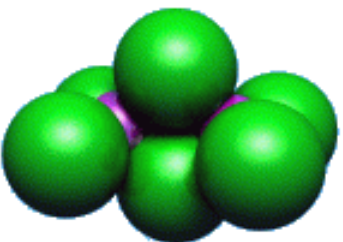
116  $\text{cm}^{-1}$



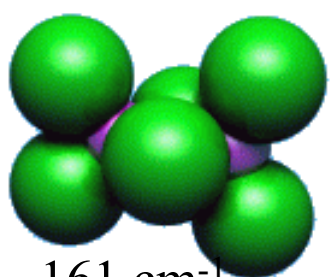
118  $\text{cm}^{-1}$



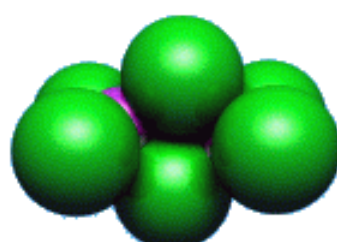
131  $\text{cm}^{-1}$



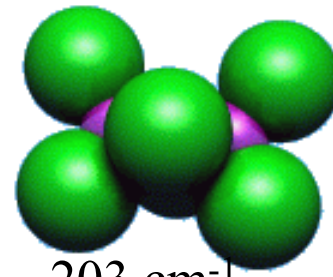
149  $\text{cm}^{-1}$



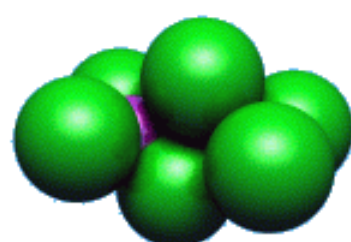
161  $\text{cm}^{-1}$



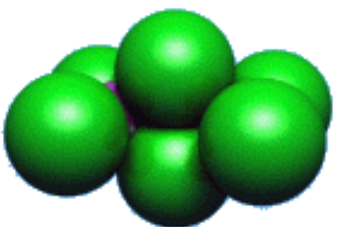
186  $\text{cm}^{-1}$



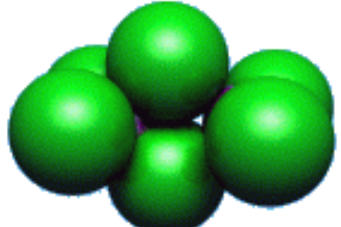
203  $\text{cm}^{-1}$



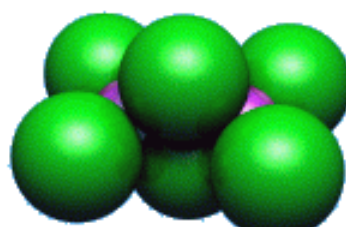
274  $\text{cm}^{-1}$



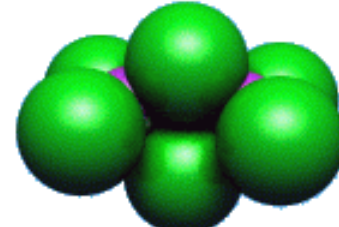
289  $\text{cm}^{-1}$



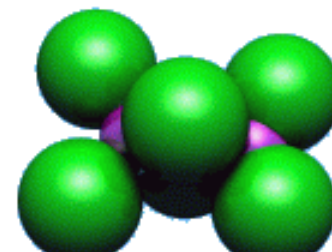
372  $\text{cm}^{-1}$



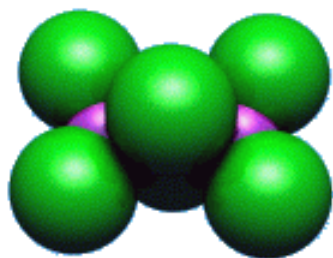
426  $\text{cm}^{-1}$



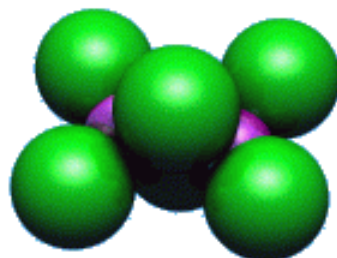
509  $\text{cm}^{-1}$



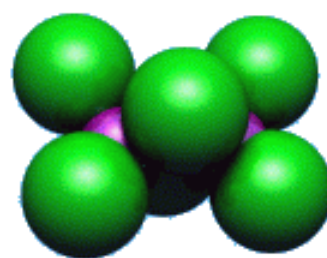
586  $\text{cm}^{-1}$



641  $\text{cm}^{-1}$

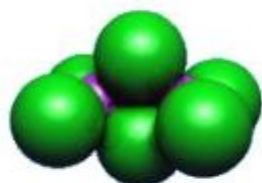


747  $\text{cm}^{-1}$

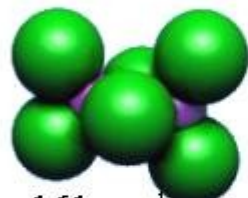


759  $\text{cm}^{-1}$

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



149  $\text{cm}^{-1}$



161  $\text{cm}^{-1}$



186  $\text{cm}^{-1}$



203  $\text{cm}^{-1}$



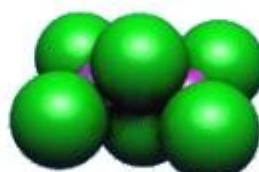
274  $\text{cm}^{-1}$



289  $\text{cm}^{-1}$



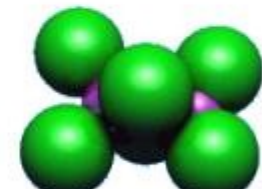
372  $\text{cm}^{-1}$



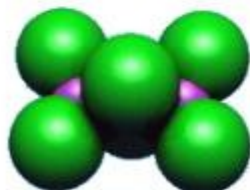
426  $\text{cm}^{-1}$



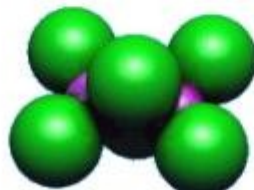
509  $\text{cm}^{-1}$



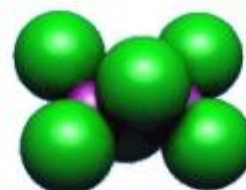
586  $\text{cm}^{-1}$



641  $\text{cm}^{-1}$

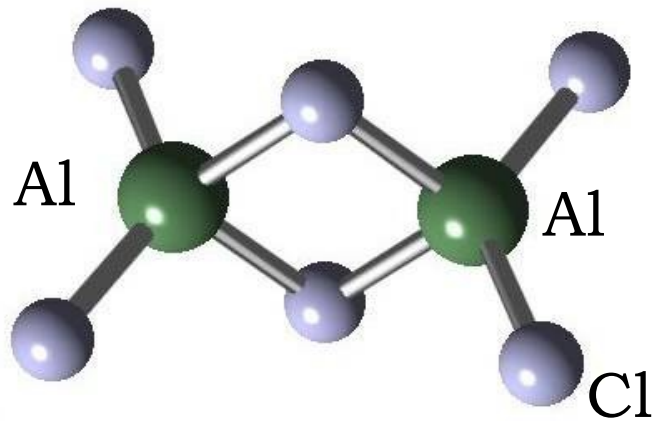
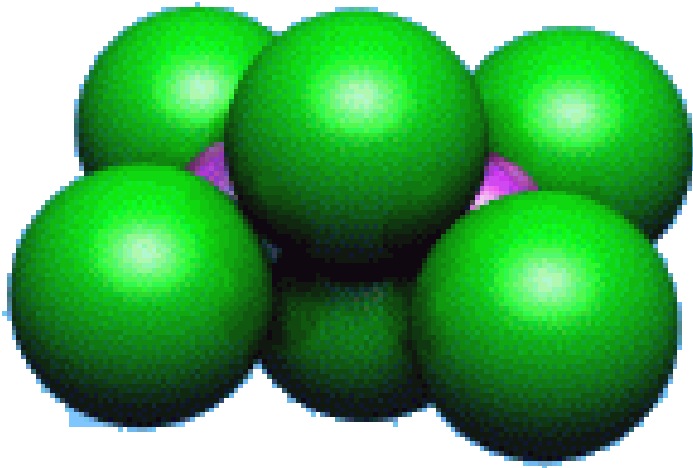


747  $\text{cm}^{-1}$

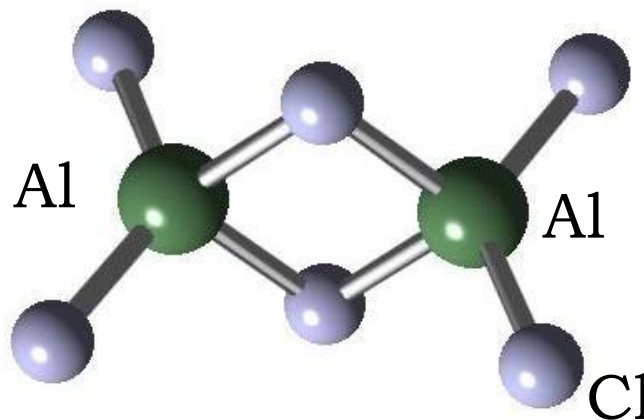
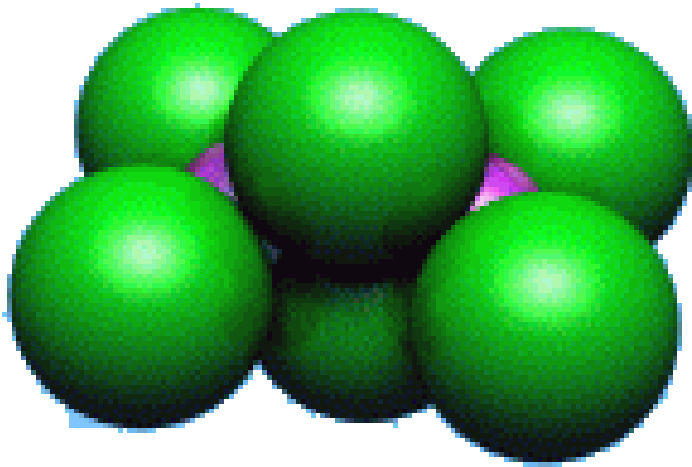


759  $\text{cm}^{-1}$

*chemická vazba v  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$*



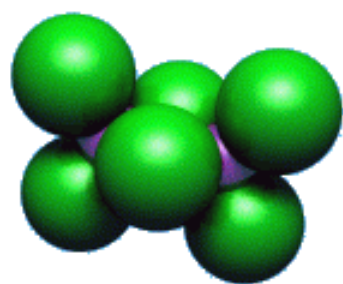
## chemická vazba v $\text{Al}_2\text{Cl}_6$



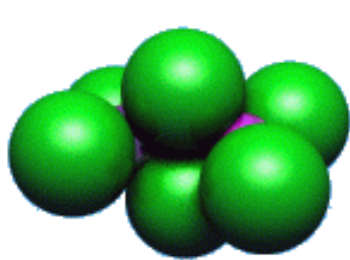
### PŘIBLIŽNÉ DĚLENÍ KMITŮ

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

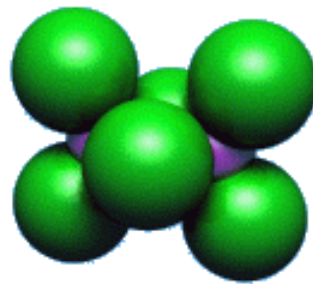
U látek se strukturou boranů trochu nejisté ... třicentrové vazby apod.



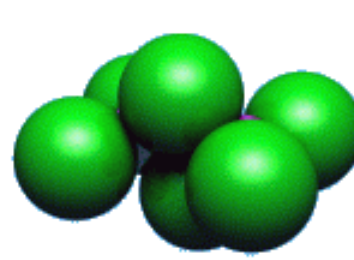
25 cm<sup>-1</sup>



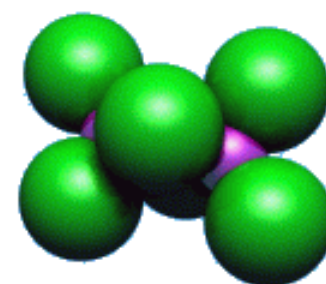
64 cm<sup>-1</sup>



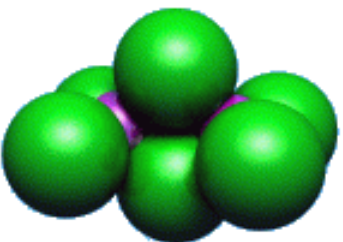
116 cm<sup>-1</sup>



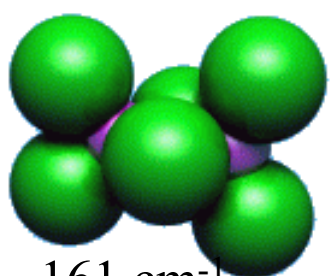
118 cm<sup>-1</sup>



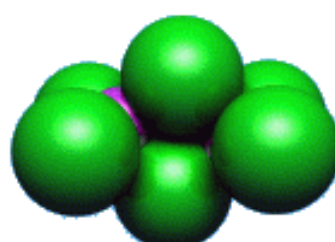
131 cm<sup>-1</sup>



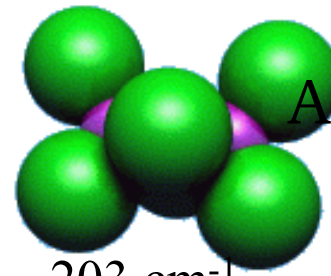
149 cm<sup>-1</sup>



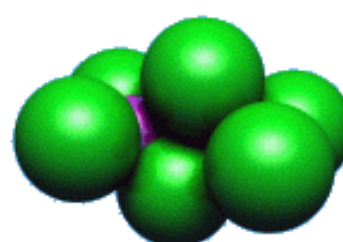
161 cm<sup>-1</sup>



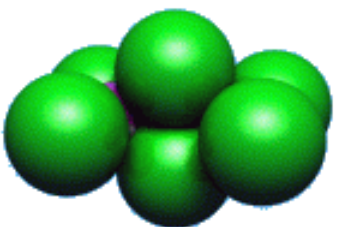
186 cm<sup>-1</sup>



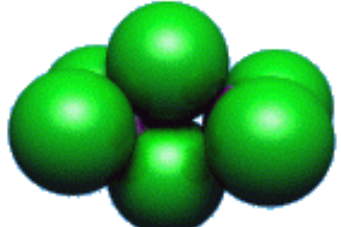
203 cm<sup>-1</sup>



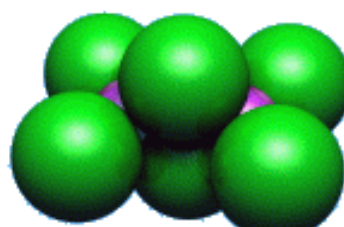
274 cm<sup>-1</sup>



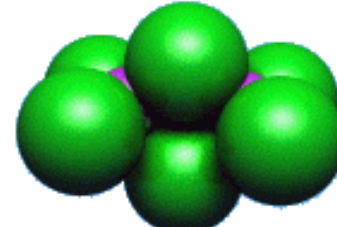
289 cm<sup>-1</sup>



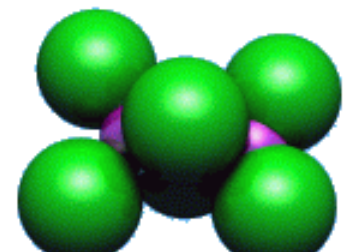
372 cm<sup>-1</sup>



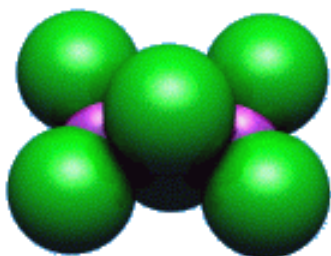
426 cm<sup>-1</sup>



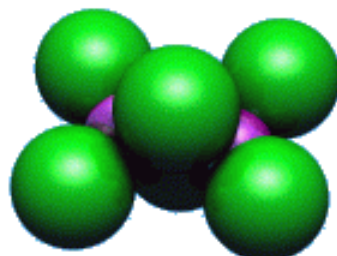
509 cm<sup>-1</sup>



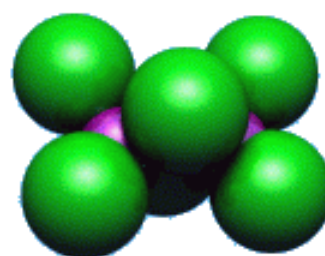
586 cm<sup>-1</sup>



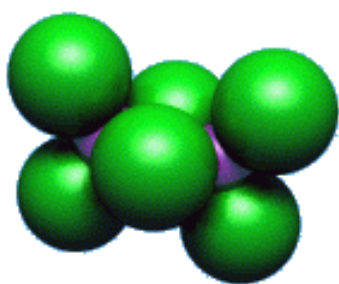
641 cm<sup>-1</sup>



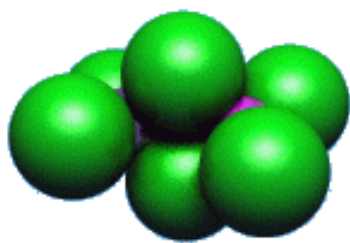
747 cm<sup>-1</sup>



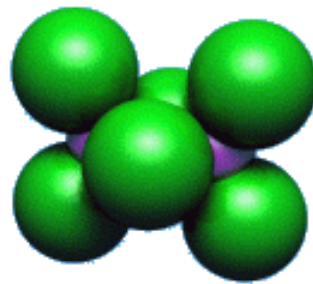
759 cm<sup>-1</sup>



wagging



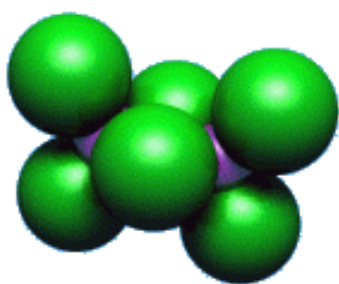
torsion



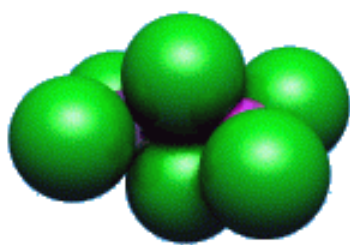
bending

**nízké frekvence**

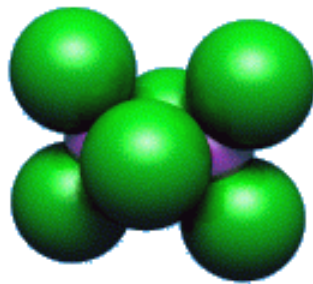




wagging



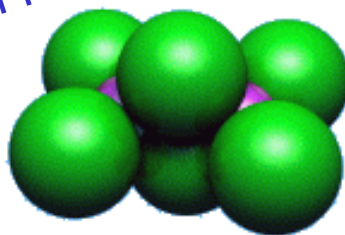
torsion



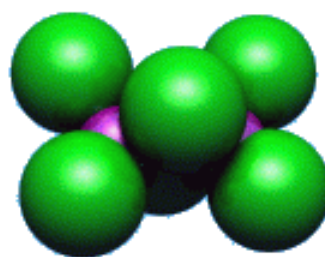
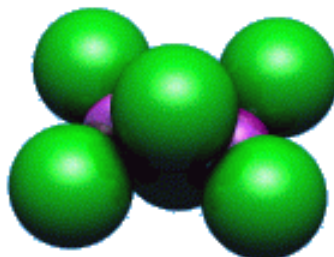
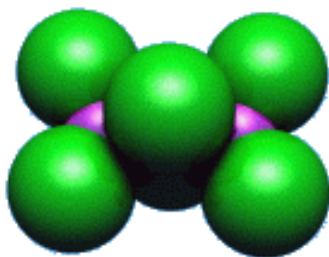
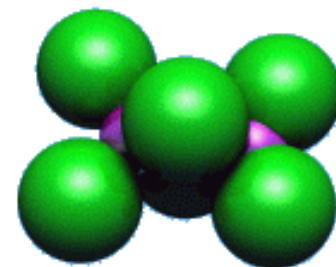
bending

nízke frekvence

stretching



vysoké frekvence

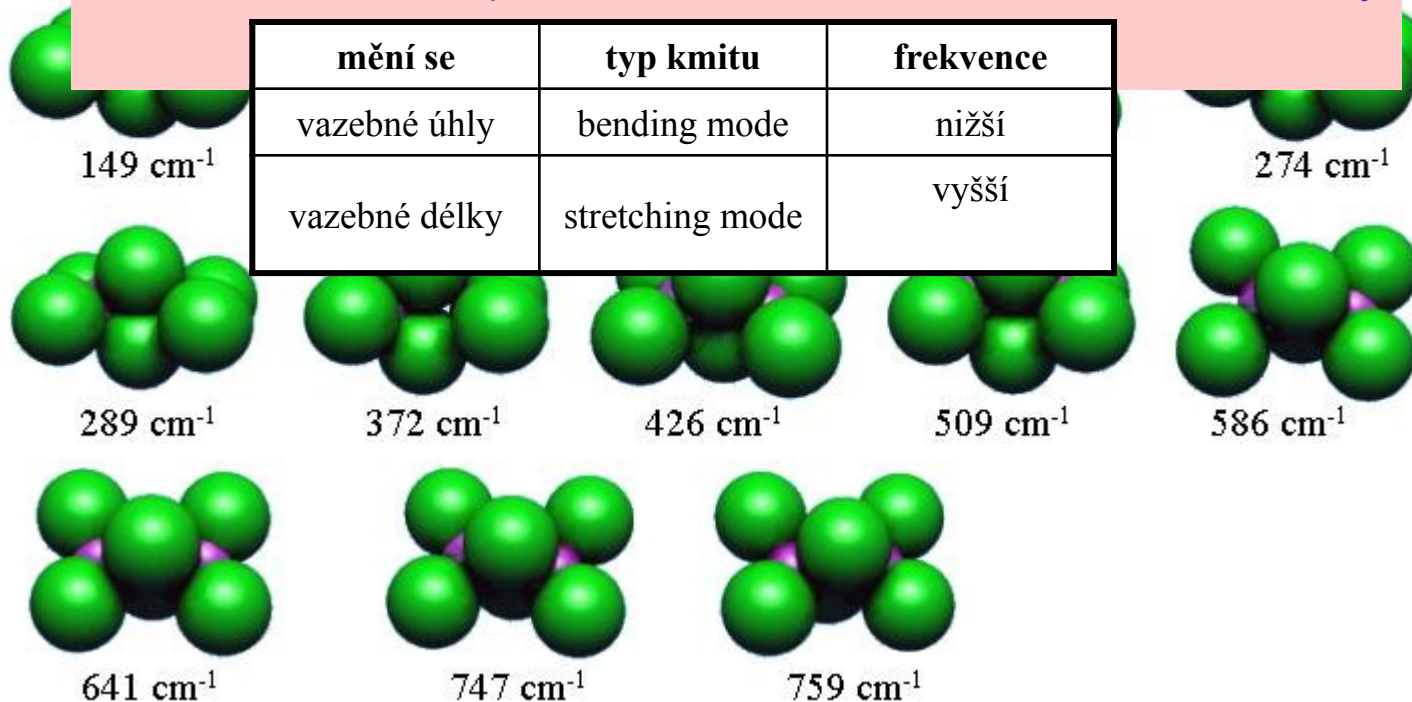




# Komentář

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

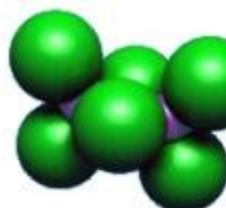
mění se	typ kmitu	frekvence
vazebné úhly	bending mode	nižší
vazebné délky	stretching mode	vyšší



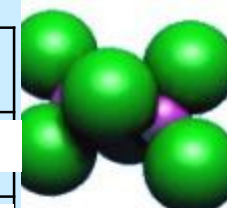
# Odbočka kolik ta frekvence je??

## PŘEVODY JEDNOTEK

vln. délka	$\lambda$	$\mu$	$\lambda$	$4$
kmitočet	$\nu$		$\lambda^{-}$	
vlnočet	$\tilde{\nu}$		$\nu^{-}$	
energie	$E$	meV	$2\pi\hbar$	



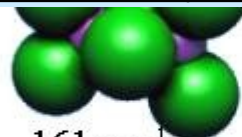
25 cm<sup>-1</sup>



131 cm<sup>-1</sup>



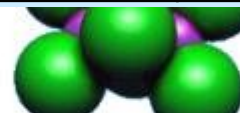
149 cm<sup>-1</sup>



161 cm<sup>-1</sup>



186 cm<sup>-1</sup>



203 cm<sup>-1</sup>



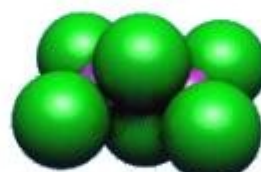
274 cm<sup>-1</sup>



289 cm<sup>-1</sup>



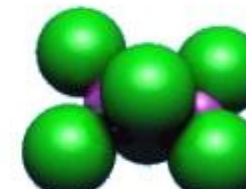
372 cm<sup>-1</sup>



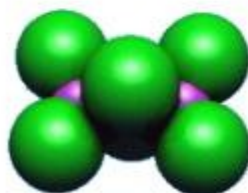
426 cm<sup>-1</sup>



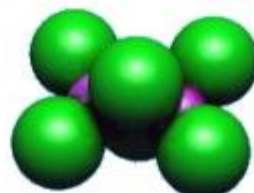
509 cm<sup>-1</sup>



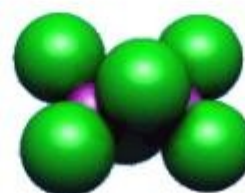
586 cm<sup>-1</sup>



641 cm<sup>-1</sup>



747 cm<sup>-1</sup>

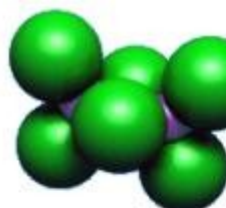


759 cm<sup>-1</sup>

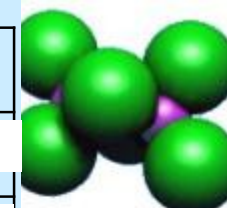
# kolik ta frekvence je??

## PŘEVODY JEDNOTEK

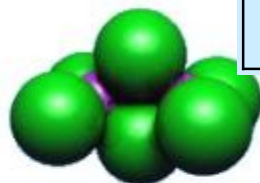
vln. délka	$\lambda$	$\mu$	$\lambda$	$\mu^4$
kmitočet	$\nu$		$\lambda^{-1}$	
vlnočet	$\tilde{\nu}$		$\nu^{-1}$	
energie	$E$	meV	$2\pi\hbar$	



25 cm<sup>-1</sup>



131 cm<sup>-1</sup>



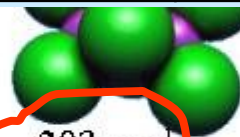
149 cm<sup>-1</sup>



161 cm<sup>-1</sup>



186 cm<sup>-1</sup>



203 cm<sup>-1</sup>



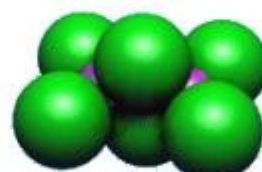
274 cm<sup>-1</sup>



289 cm<sup>-1</sup>



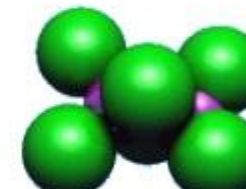
372 cm<sup>-1</sup>



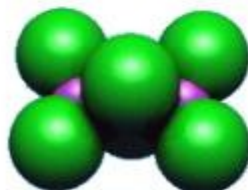
426 cm<sup>-1</sup>



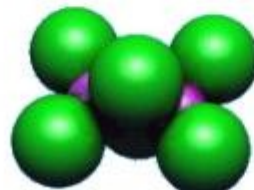
509 cm<sup>-1</sup>



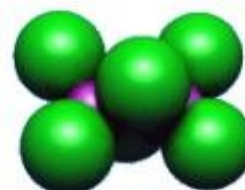
586 cm<sup>-1</sup>



641 cm<sup>-1</sup>



747 cm<sup>-1</sup>



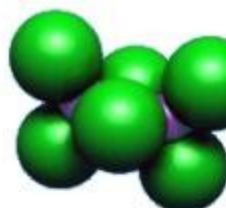
759 cm<sup>-1</sup>

# kolik ta frekvence je??

## PŘEVODY JEDNOTEK

vln. délka	$\lambda$	$\mu$	$\lambda$	$\mu^4$
kmitočet	$\nu$		$\lambda^{-1}$	
vlnočet	$\tilde{\nu}$		$\lambda^{-1}$	
energie	$E$	meV	$2\pi\hbar$	

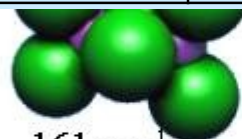
$\lambda =$	
$\nu =$	z
$\tilde{\nu} =$	-
$E =$	V



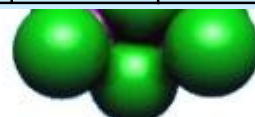
25 cm<sup>-1</sup>



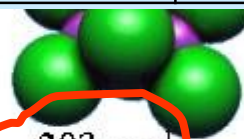
149 cm<sup>-1</sup>



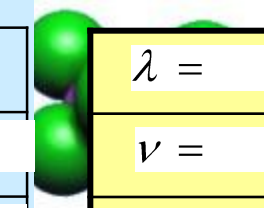
161 cm<sup>-1</sup>



186 cm<sup>-1</sup>



203 cm<sup>-1</sup>



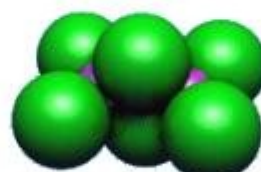
274 cm<sup>-1</sup>



289 cm<sup>-1</sup>



372 cm<sup>-1</sup>



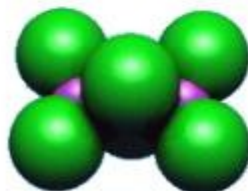
426 cm<sup>-1</sup>



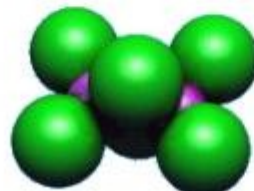
509 cm<sup>-1</sup>



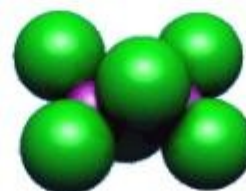
586 cm<sup>-1</sup>



641 cm<sup>-1</sup>



747 cm<sup>-1</sup>



759 cm<sup>-1</sup>

# kolik ta frekvence je??

## PŘEVODY JEDNOTEK

vln. délka	$\lambda$	$\mu$	$\lambda$	$\mu^4$
kmitočet	$\nu$		$\lambda^{-1}$	
vlnočet	$\tilde{\nu}$		$\lambda^{-1}$	
energie	$E$	meV	$2\pi\hbar$	

$\lambda =$	
$\nu =$	z
$\tilde{\nu} =$	-
$E =$	V

292 K



25 cm<sup>-1</sup>



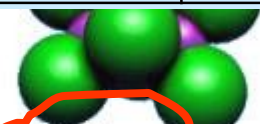
149 cm<sup>-1</sup>



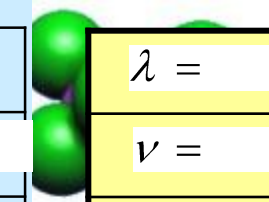
161 cm<sup>-1</sup>



186 cm<sup>-1</sup>



203 cm<sup>-1</sup>



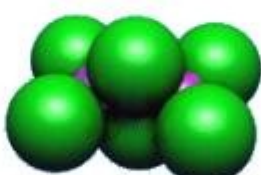
274 cm<sup>-1</sup>



289 cm<sup>-1</sup>



372 cm<sup>-1</sup>



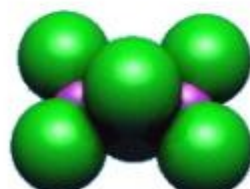
426 cm<sup>-1</sup>



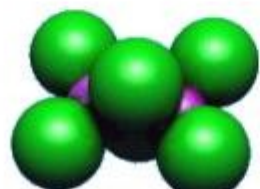
509 cm<sup>-1</sup>



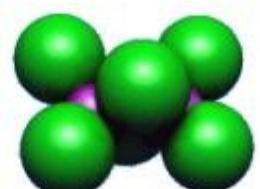
586 cm<sup>-1</sup>



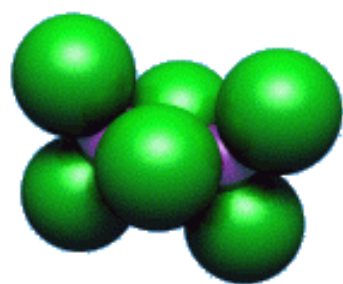
641 cm<sup>-1</sup>



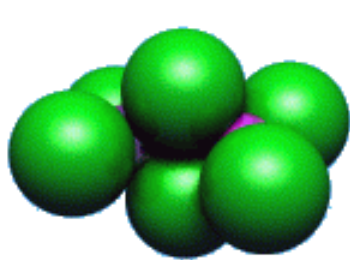
747 cm<sup>-1</sup>



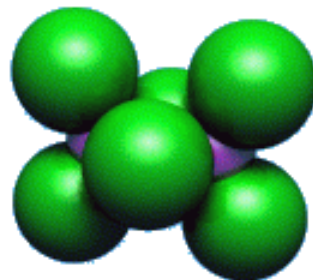
759 cm<sup>-1</sup>



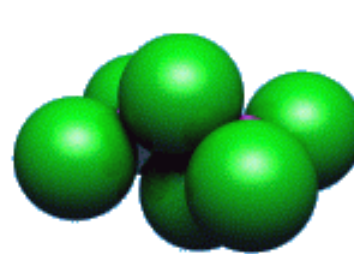
25  $\text{cm}^{-1}$



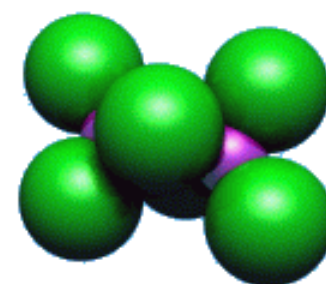
64  $\text{cm}^{-1}$



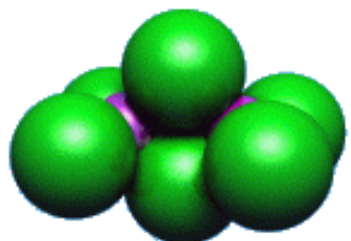
116  $\text{cm}^{-1}$



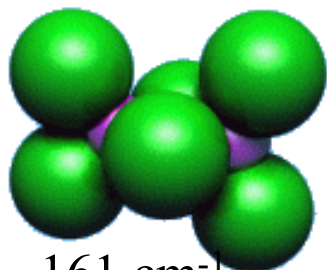
118  $\text{cm}^{-1}$



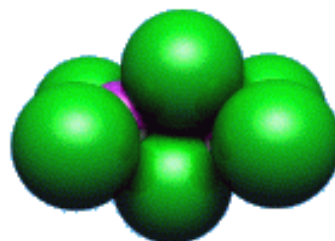
131  $\text{cm}^{-1}$



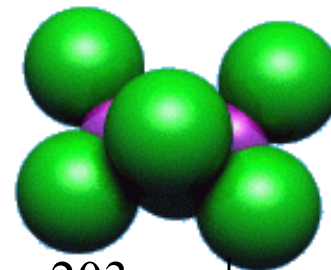
149  $\text{cm}^{-1}$



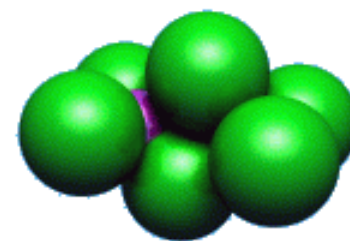
161  $\text{cm}^{-1}$



186  $\text{cm}^{-1}$

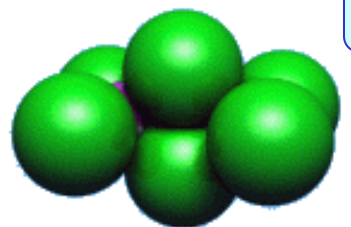


203  $\text{cm}^{-1}$

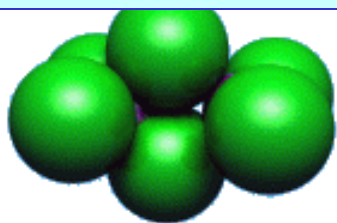


274  $\text{cm}^{-1}$

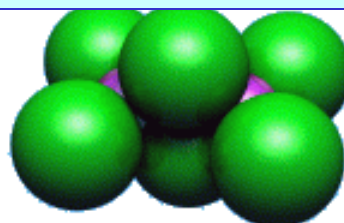
**TĚŽIŠTĚ A ORIENTACE MOLEKULY JSOU PEVNÉ**



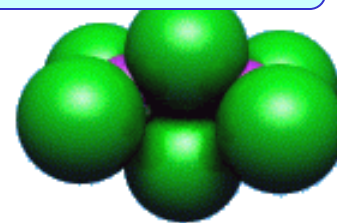
289  $\text{cm}^{-1}$



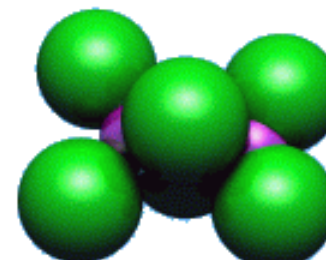
372  $\text{cm}^{-1}$



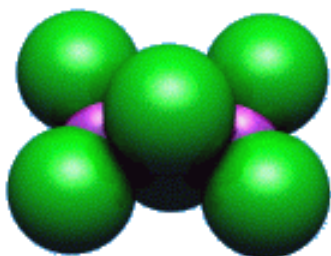
426  $\text{cm}^{-1}$



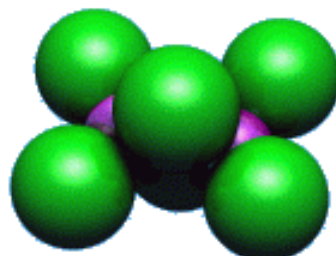
509  $\text{cm}^{-1}$



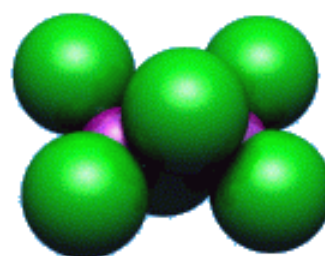
586  $\text{cm}^{-1}$



641  $\text{cm}^{-1}$

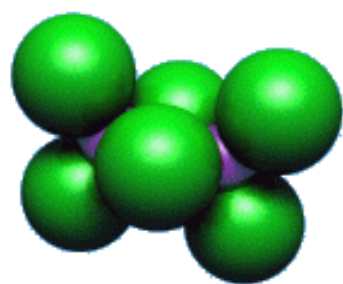


747  $\text{cm}^{-1}$

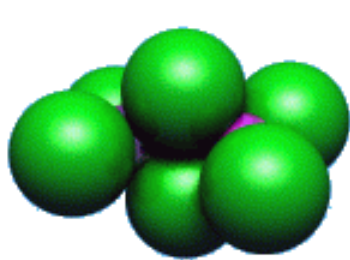


759  $\text{cm}^{-1}$

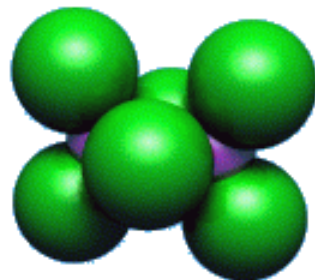




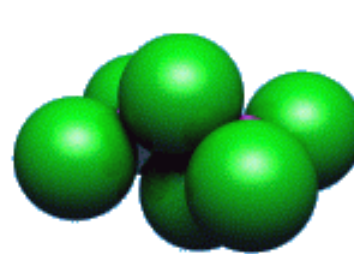
25  $\text{cm}^{-1}$



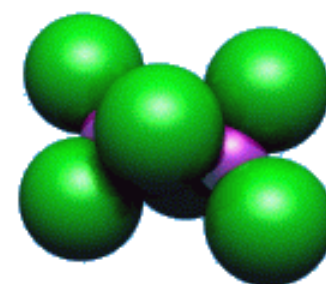
64  $\text{cm}^{-1}$



116  $\text{cm}^{-1}$

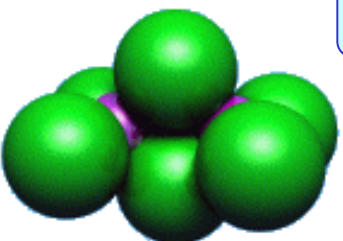


118  $\text{cm}^{-1}$

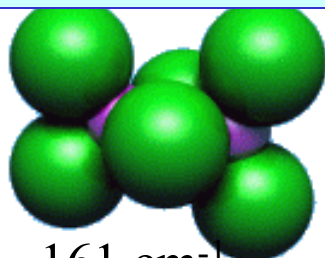


131  $\text{cm}^{-1}$

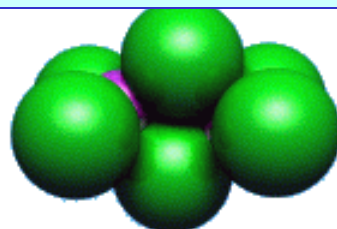
**KMITY MAJÍ SYMETRII ČI DISSYMETRII**



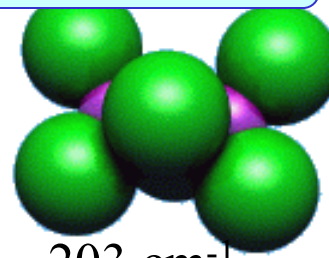
149  $\text{cm}^{-1}$



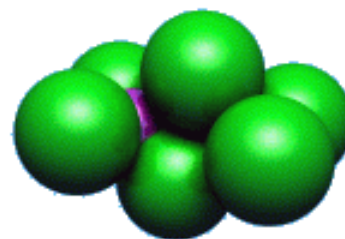
161  $\text{cm}^{-1}$



186  $\text{cm}^{-1}$

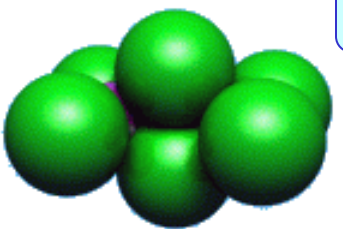


203  $\text{cm}^{-1}$

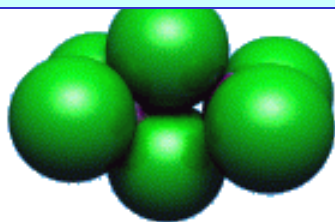


274  $\text{cm}^{-1}$

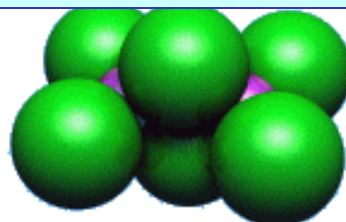
**TĚŽIŠTĚ A ORIENTACE MOLEKULY JSOU PEVNÉ**



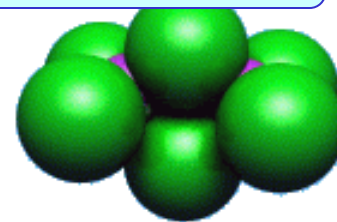
289  $\text{cm}^{-1}$



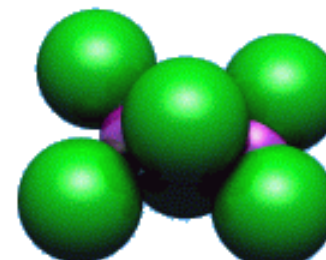
372  $\text{cm}^{-1}$



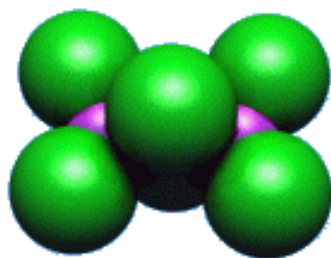
426  $\text{cm}^{-1}$



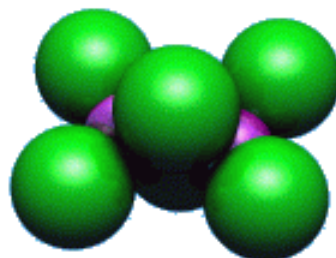
509  $\text{cm}^{-1}$



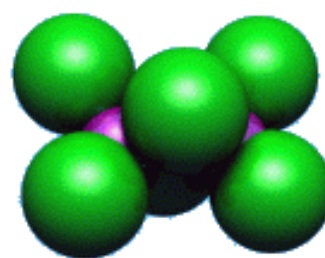
586  $\text{cm}^{-1}$



641  $\text{cm}^{-1}$

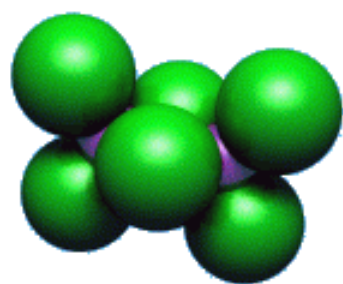


747  $\text{cm}^{-1}$

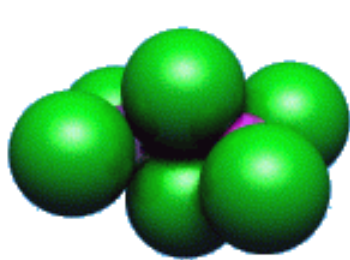


759  $\text{cm}^{-1}$

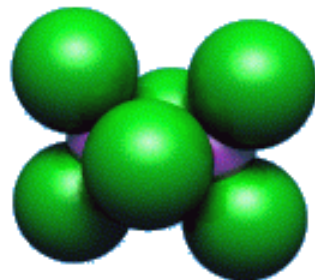




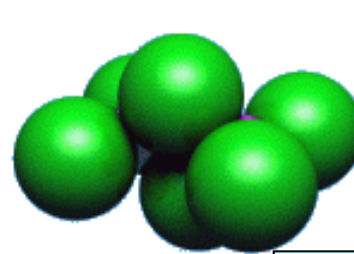
25 cm<sup>-1</sup>



64 cm<sup>-1</sup>

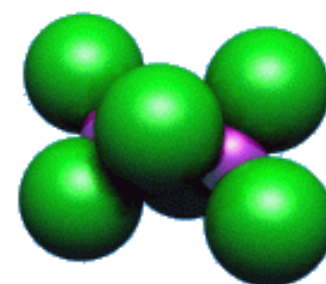


116 cm<sup>-1</sup>



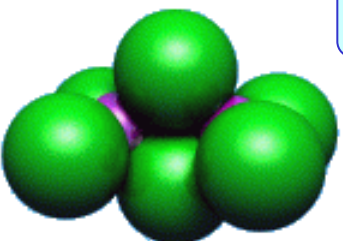
118 cm<sup>-1</sup>

$D_{2h}$

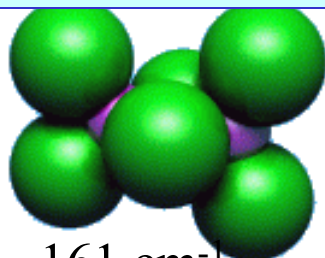


131 cm<sup>-1</sup>

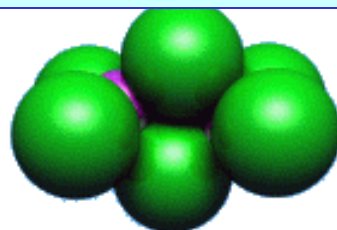
**KMITY MAJÍ SYMETRII ČI DISSYMETRII**



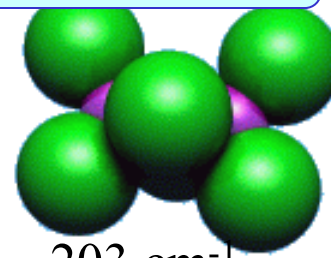
149 cm<sup>-1</sup>



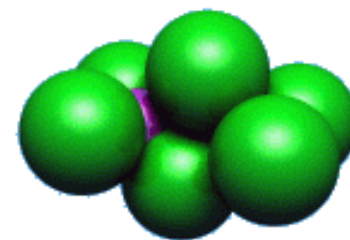
161 cm<sup>-1</sup>



186 cm<sup>-1</sup>

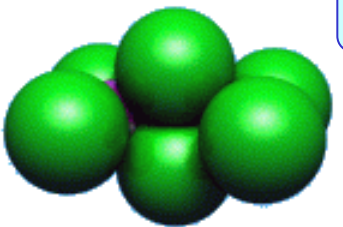


203 cm<sup>-1</sup>

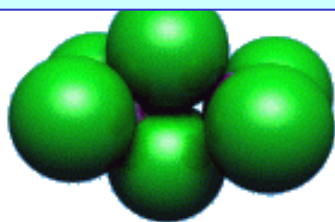


274 cm<sup>-1</sup>

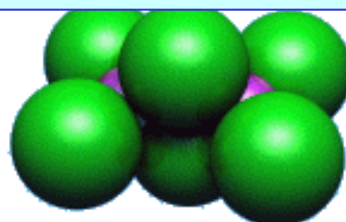
**TĚŽIŠTĚ A ORIENTACE MOLEKULY JSOU PEVNÉ**



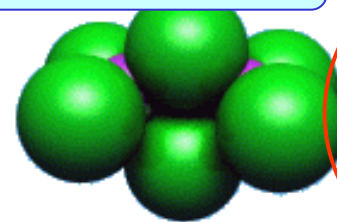
289 cm<sup>-1</sup>



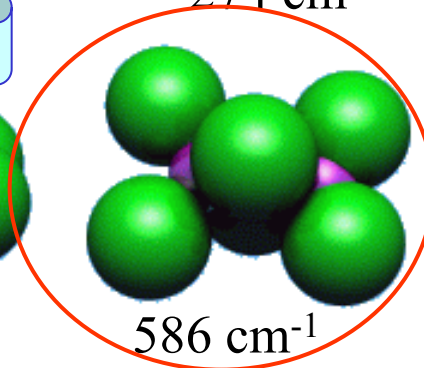
372 cm<sup>-1</sup>



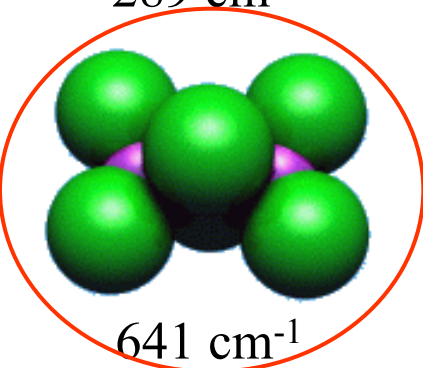
426 cm<sup>-1</sup>



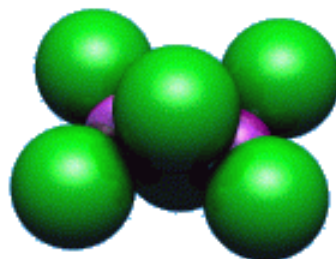
509 cm<sup>-1</sup>



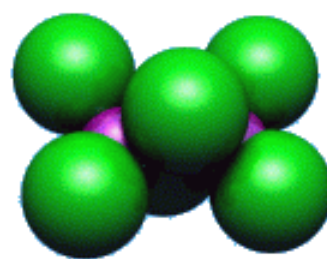
586 cm<sup>-1</sup>



641 cm<sup>-1</sup>



747 cm<sup>-1</sup>



759 cm<sup>-1</sup>

# Komentář

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

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

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



641  $\text{cm}^{-1}$

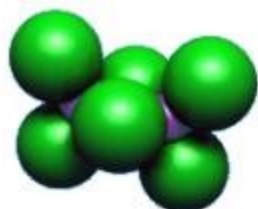


747  $\text{cm}^{-1}$



759  $\text{cm}^{-1}$

# program k pochopení



25 cm<sup>-1</sup>



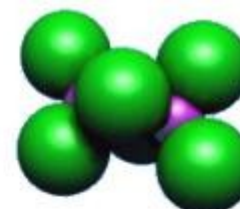
64 cm<sup>-1</sup>



116 cm<sup>-1</sup>



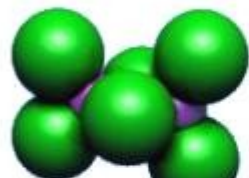
118 cm<sup>-1</sup>



131 cm<sup>-1</sup>



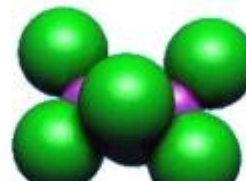
149 cm<sup>-1</sup>



161 cm<sup>-1</sup>



186 cm<sup>-1</sup>



203 cm<sup>-1</sup>



274 cm<sup>-1</sup>

Již u celkem malé molekuly intuice selhává

## **KROKY K POCHOPENÍ**

1. definice "vibračních módů" v harmonické aproximaci



641 cm<sup>-1</sup>

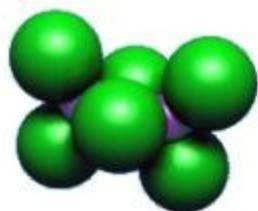


747 cm<sup>-1</sup>



759 cm<sup>-1</sup>

# program k pochopení



25 cm<sup>-1</sup>



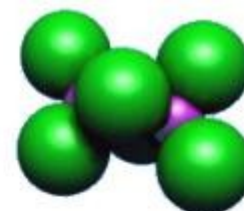
64 cm<sup>-1</sup>



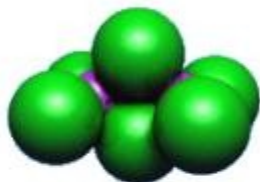
116 cm<sup>-1</sup>



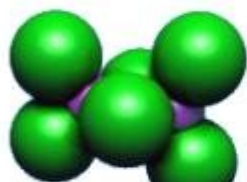
118 cm<sup>-1</sup>



131 cm<sup>-1</sup>



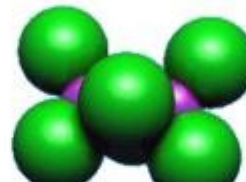
149 cm<sup>-1</sup>



161 cm<sup>-1</sup>



186 cm<sup>-1</sup>



203 cm<sup>-1</sup>



274 cm<sup>-1</sup>

Již u celkem malé molekuly intuice selhává

## **KROKY K POCHOPENÍ**

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



641 cm<sup>-1</sup>

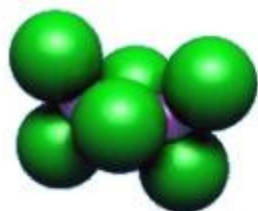


747 cm<sup>-1</sup>



759 cm<sup>-1</sup>

# program k pochopení



25  $\text{cm}^{-1}$



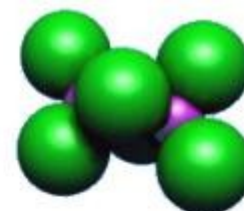
64  $\text{cm}^{-1}$



116  $\text{cm}^{-1}$



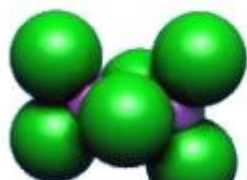
118  $\text{cm}^{-1}$



131  $\text{cm}^{-1}$



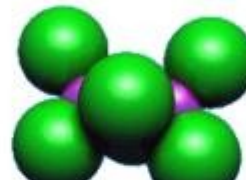
149  $\text{cm}^{-1}$



161  $\text{cm}^{-1}$



186  $\text{cm}^{-1}$



203  $\text{cm}^{-1}$



274  $\text{cm}^{-1}$

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  $\text{cm}^{-1}$



747  $\text{cm}^{-1}$



759  $\text{cm}^{-1}$

# program k pochopení



25 cm<sup>-1</sup>



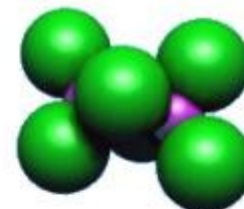
64 cm<sup>-1</sup>



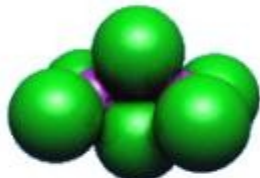
116 cm<sup>-1</sup>



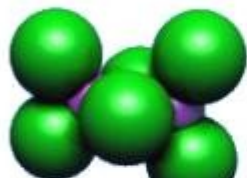
118 cm<sup>-1</sup>



131 cm<sup>-1</sup>



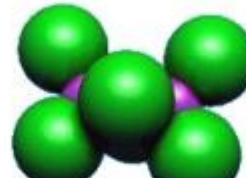
149 cm<sup>-1</sup>



161 cm<sup>-1</sup>



186 cm<sup>-1</sup>



203 cm<sup>-1</sup>



274 cm<sup>-1</sup>

Již u celkem malé molekuly intuice selhává

## **KROKY K POCHOPENÍ**

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

**klasická mech.**



641 cm<sup>-1</sup>

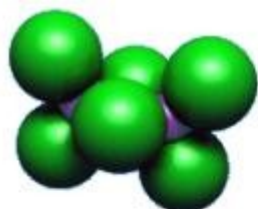


747 cm<sup>-1</sup>



759 cm<sup>-1</sup>

# program k pochopení



25  $\text{cm}^{-1}$



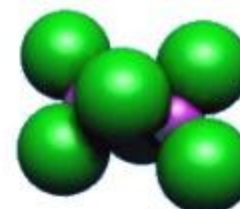
64  $\text{cm}^{-1}$



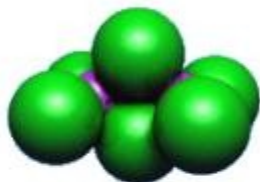
116  $\text{cm}^{-1}$



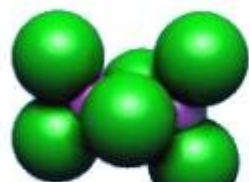
118  $\text{cm}^{-1}$



131  $\text{cm}^{-1}$



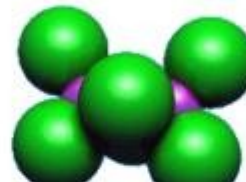
149  $\text{cm}^{-1}$



161  $\text{cm}^{-1}$



186  $\text{cm}^{-1}$



203  $\text{cm}^{-1}$



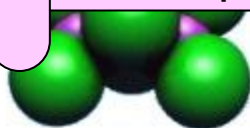
274  $\text{cm}^{-1}$

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  $\text{cm}^{-1}$



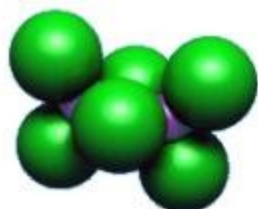
747  $\text{cm}^{-1}$



759  $\text{cm}^{-1}$



# program k pochopení



25  $\text{cm}^{-1}$



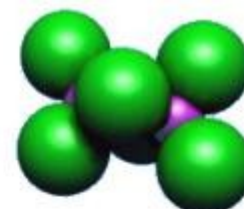
64  $\text{cm}^{-1}$



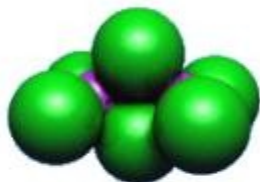
116  $\text{cm}^{-1}$



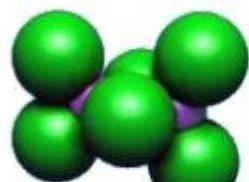
118  $\text{cm}^{-1}$



131  $\text{cm}^{-1}$



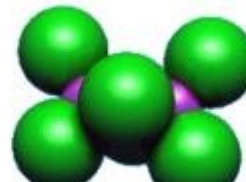
149  $\text{cm}^{-1}$



161  $\text{cm}^{-1}$



186  $\text{cm}^{-1}$



203  $\text{cm}^{-1}$



274  $\text{cm}^{-1}$

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  $\text{cm}^{-1}$



747  $\text{cm}^{-1}$



759  $\text{cm}^{-1}$

# 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  $N$

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

Transponovaná matice

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

Pro srovnání – hermitovsky sdružená komplex. matice

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

Symetrická matice

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

Ortogonální matice

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

Normální (reálná) matice

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

## 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*)

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

Sekulární rovnice (podmínka řešitelnosti)

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

Ortogonalita vlastních vektorů (Ize je vždy vybrat reálné)

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

## Něco o maticích III.

### Diagonalisace symetrických reálných matic

Definice

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

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

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

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

Normální kmity v harmonické aproximaci

# Adiabatický Hamiltonián víceatomové molekuly

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

**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  $|\mathbf{r}_I - \mathbf{r}_{J+1}|$

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

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

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

**Tak budeme nyní postupovat.**

# Harmonická aproximace

Rovnovážné polohy atomů

$$\nabla_{\mathbf{r}_I} U(\mathbf{r}_I, \mathbf{r}_J, \dots) = \mathbf{0}, \dots$$

Výchytky

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

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

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

Pohybové rovnice

pro polohy  $M_{I-I} \ddot{\mathbf{r}}_I = \dots$



# Harmonická aproximace

Rovnovážné polohy atomů

$$\nabla_{\mathbf{r}_I} U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \mathbf{0}, \quad \mathbf{r}_I = \mathbf{R}_I, \quad I = 1, \dots, N$$

Výchyvky

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

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

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

Pohybové rovnice

pro polohy  $M_{I-1} \ddot{\mathbf{r}}_I = -\nabla_{\mathbf{r}_I} U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$

pro výchyvky  $M_{I-1} \ddot{\mathbf{u}}_I = -\nabla_{\mathbf{u}_I} U(\mathbf{R}_1 + \mathbf{u}_1, \dots, \mathbf{R}_N + \mathbf{u}_N)$

# Harmonická aproximace

Rovnovážné polohy atomů

$$\nabla_{\mathbf{r}_I} U(\mathbf{r}_I, \mathbf{r}_J, \dots) = \mathbf{0}, \quad \dots$$

Výchytky

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

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

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

Pohybové rovnice

pro polohy  $M_{I-1} \ddot{\mathbf{r}}_I = \mathbf{F}_I$

pro výchytky  $M_{I-1} \ddot{\mathbf{u}}_I = \mathbf{F}_I + \mathbf{u}_J$

Soustava vázaných diferenciálních rovnic. V harmonické aproximaci lineárních.

**Přepíšeme maticově.**

# Konfigurační prostor

Zavedeme konfigurační prostor dimenze  $3n$

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

Pohybové rovnice v maticovém tvaru

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

silové konstanty (tuhosti)

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

Matice hmotností

reálná symetrická

pozitivně definitní

diagonální

**M**

Matice tuhostí

reálná symetrická

pozitivně semi-definitní

má vlastní číslo 0

**K**

# Normální kmity

Porovnejme

jeden lineární oscilátor

maticový zápis vázaných oscilátorů

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

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

$$M \omega^2 = K$$

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

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

?

# Normální kmity

Porovnejme

jeden lineární oscilátor

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

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

$$M \omega^2 = K$$

maticový zápis vázaných oscilátorů

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

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

**NORMÁLNÍ KMIT ("mód")**

?

# Normální kmity

Porovnejme

jeden lineární oscilátor

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

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

$$M \omega^2 = K$$

maticový zápis vázaných oscilátorů

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

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

**NORMÁLNÍ KMIT ("mód")**

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

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

# Normální kmity

Porovnejme

jeden lineární oscilátor

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

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

$$M \omega^2 = K$$

maticový zápis vázaných oscilátorů

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

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

**NORMÁLNÍ KMIT ("mód")**

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

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

Zobecněný problém vlastních vektorů

# Normální kmity

Porovnejme

jeden lineární oscilátor

maticový zápis vázaných oscilátorů

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

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

$$M \omega^2 = K$$

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

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

**NORMÁLNÍ KMIT ("mód")**

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

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

Zobecněný problém vlastních vektorů

sekulární rovnice

hledání  
vlastních čísel =  
charakteristických  
frekvencí



## *Řešení zobecněného problému na vlastní čísla*

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

# Řešení zobecněného problému na vlastní čísla

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

matice u  
vlastního čísla

jako obyčejně

# Řešení zobecněného problému na vlastní čísla

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

Převedení na standardní problém

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

odmocnina  
z matice

# Řešení zobecněného problému na vlastní čísla

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

Převedení na standardní problém

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

odmocnina  
z matice

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

podobnostní  
transformace

# Řešení zobecněného problému na vlastní čísla

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

Převedení na standardní problém

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

odmocnina  
z matice

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

podobnostní  
transformace

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

dynamická matice

Dynamická matice má stejné vlastnosti, jako matice tuhostí:

reálná symetrická pozitivně semi-definitní s nulovými vlastními čísly

# Ortogonalita v zobecněném problému vlastních čísel

vzpomínka

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

aplikace na daný problém

$$\begin{aligned} \mathbf{D}\mathbf{b}_1 &= w_1^2 \mathbf{b}_1 \\ \mathbf{D}\mathbf{b}_2 &= w_2^2 \mathbf{b}_2 \end{aligned} \quad \begin{array}{l} \ddots \\ w_1^2 \text{ a } w_2^2 \text{ } \mathbb{T} \\ \ddots \end{array} \quad \mathbf{b}_1^T \mathbf{b}_2 = 0$$

zpětná substituce dá zobecněné relace ortogonality

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

# Globální translace a rotace

# Adiabatický Hamiltonián víceatomové molekuly

$$\hat{H} = \sum_I \frac{p_I^2}{2M_I} + U(r_1, \dots)$$

Adiabatická aproximace

Elektronická

je  $U$ .

Globální translace a rotace

jader jako hmotných bodů.

stabilizující 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  $|r_I - r_J|$

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

$$\hat{H} = \sum_I \frac{p_I^2}{2M_I} + U(r_1, \dots)$$

Adiabatická aproximace

Elektronická

energie  $U$ .

Globální translace a rotace

jader jako hmotných bodů.

Ukládající 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  $|r_I - r_J|$

- 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

$$\hat{H} = \sum_I \frac{p_I^2}{2M_I} + U(r_1, \dots)$$

Adiabatická aproximace

Elektronická

je  $U$ .

Globální translace a rotace

jader jako hmotných bodů.

Uspínající 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  $|r_I - r_J|$

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

$$\hat{H} = \sum_I \frac{p_I^2}{2M_I} + U(r_1, \dots)$$

Adiabatická aproximace

Elektronická

je  $U$ .

Globální translace a rotace

jader jako hmotných bodů.

Uspínající 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  $|r_I - r_J|$

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

$$\hat{H} = \sum_I \frac{p_I^2}{2M_I} + U(r_1, \dots)$$

Adiabatická aproximace

Elektronická energie  $\epsilon$ .

Globální translace a rotace

je  $U$ .

jader jako hmotných bodů.

dominující 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  $|r_I - r_J|$

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

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

Adiabatická aproximace

Elektronická

je  $U$ .

Globální translace a rotace

jader jako hmotných bodů.

stabilizující 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  $|r_I - r_J|$

Globální pohyby jsou pomínuty,

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

Dodatečně je využito toho, že

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

**TAK BUDEME NYNÍ POSTUPOVAT.**

## Globální translace a rotace

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

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

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

Proto platí **podmínka pro silové konstanty**

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

## Globální translace a rotace

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

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

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

Proto platí **podmínka pro silové konstanty**

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

# Globální translace a rotace

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

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

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

Proto platí **podmínka pro silové konstanty**

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

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

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

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



# Globální translace a rotace

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

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

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

Proto platí **podmínka pro silové konstanty**

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

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

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

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

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

# Globální translace a rotace

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

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

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

Proto platí **podmínka pro silové konstanty**

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

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

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

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

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

Podobně se dá zpracovat i trojice infinitesimálních rotací.

# Globální translace a rotace

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

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

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

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

$\mathbf{Q}$  libovolné posunutí

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

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

$$\sum_J a \hat{\mathbf{u}} = d \sum_J a \mathbf{n} \mathbf{R} = d \mathbf{n} \sum_J a \mathbf{R}$$

$$\sum_J a \mathbf{R} =$$

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

# Globální translace a rotace

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

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

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

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

$\mathbf{Q}$  libovolné posunutí

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

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

$$\sum_J a \hat{\mathbf{u}} \quad d \sum_J a \mathbf{n} \mathbf{R} \quad d \mathbf{n} \sum_J a \mathbf{R}$$

$$\sum_J a \mathbf{R} \quad \mathbf{Q} \quad \sum_J \quad \sum_J a \times \mathbf{Q} =$$

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

# Globální translace a rotace

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

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

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

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

$\mathbf{Q}$  libovolné posunutí

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

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

$$\sum_J a \hat{\mathbf{u}} = d \sum_J a \mathbf{n} \mathbf{R} = d \mathbf{n} \sum_J a \mathbf{R}$$

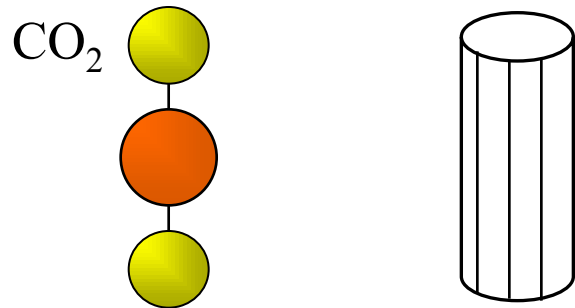
$$\sum_J a \mathbf{R} =$$

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

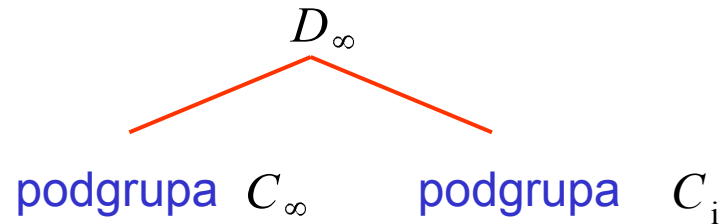
Molekula oxidu uhličitého CO<sub>2</sub>

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

Jednoduchý příklad, jak se dá počítat "bez počítání"

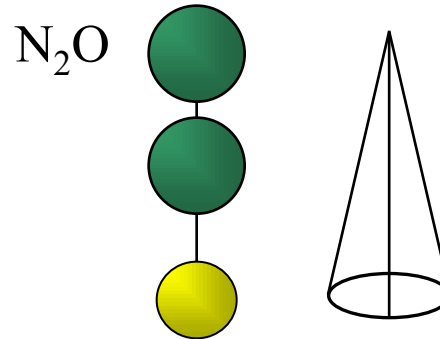


Molekula CO<sub>2</sub> má symetrii válce



## SYMETRIE

- Atomové polohy v rovnováze
- Potenciální energie jako funkce výchylek



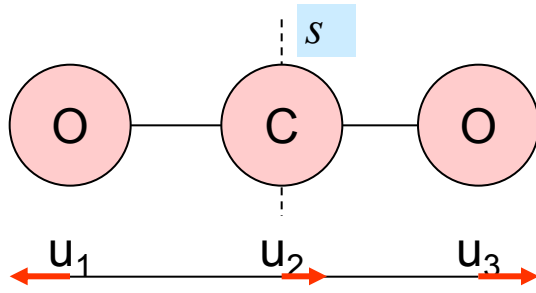
diskrétní symetrie  
využijeme za chvíli

tato symetrie stačí, aby v  
harmonické aproximaci se

normální kmity rozdělily na podélné a příčné

## Molekula $\text{CO}_2$ II. Podélné kmity

Jednoduchý příklad, jak se dá počítat "bez počítání"



Jen pohyb ve směru vazby, tedy "x"

*ortogonalita k posunutím*

$$M u_1 + m u_2 + M u_3 = 0$$

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

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

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

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

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

Ptáme se, kdy otočená výchylka je ekvivalentní s původní

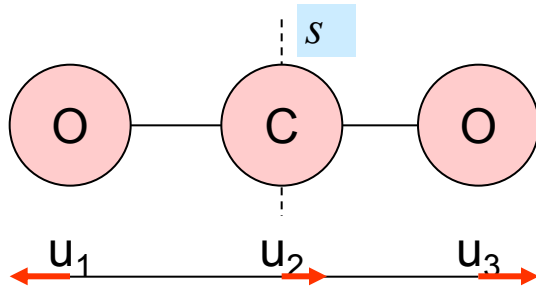
$$s \mathbf{u} = \mathbf{u}$$

Protože dvojí zrcadlení obnoví původní stav,

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



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

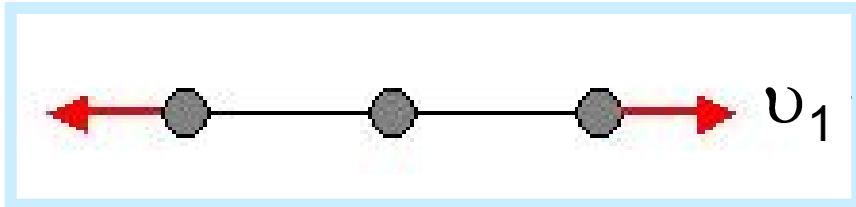


ortogonalita k posunutím

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

SUDÉ ŘEŠENÍ

LICHÉ ŘEŠENÍ



$$s = + 1$$

$$s = - 1$$

$$u_1 = - u_3$$

$$u_1 = + u_3$$

$$u_2 = - u_2$$

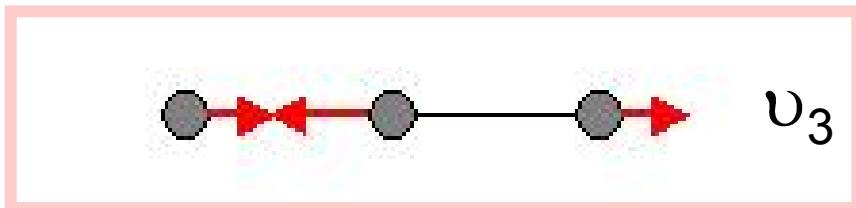
$$u_2 = + u_2$$

$$u_3 = - u_1$$

$$u_3 = + u_1$$

tvár 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 $\text{CO}_2$ IV. Podélné kmity

### Určení frekvencí

V tomto případě je vhodný (ne dokonalý) modelový potenciál

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

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

# Molekula $\text{CO}_2$ IV. Podélné kmity

## Určení frekvencí

V tomto případě je vhodný (ne dokonalý) modelový potenciál

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

Máme

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

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

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

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

## Určení frekvencí

V tomto případě je vhodný (ne dokonalý) modelový potenciál

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

Máme

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

Nalezené normální kmity dosadíme do rovnice na vlastní čísla.

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

$$s = +$$

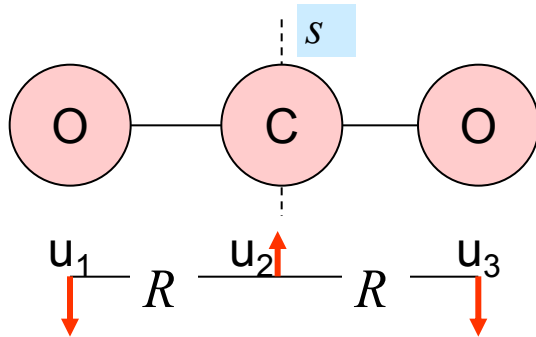
$$\omega = \sqrt{\frac{K}{M}}$$

$$s = -$$

$$\omega = \sqrt{\frac{K}{M} + \frac{2K}{m}} \equiv \sqrt{\frac{K}{M} + \frac{2K}{m}}$$

Řádkové i sloupcové součty v matici **K** jsou nulové  
 .... odpovídá podmínkám pro globální posunutí  
 .... ekvivalentní se závislostí *U* jen na vzdálenostech

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



u příčného pohybu se uplatní obě podmínky ortogonality

$$Mu_1 + mu_2 + Mu_3 = 0$$

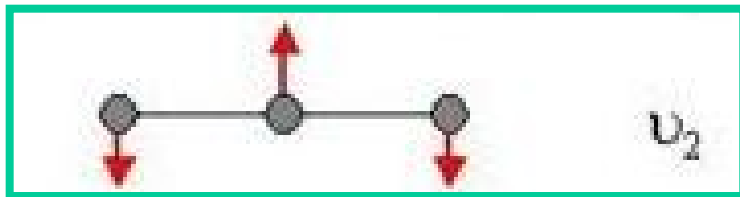
$$Mu_1R + mu_2 \times 0 - Mu_3R = 0$$

Máme proto

$$u_1 = -u_3$$

což plyne i ze symetrie vůči „horizontální“ rovině symetrie

Nakonec dostáváme jediný mód



$$a_1 = \frac{1}{2M} \left( -\frac{1}{R} \right)$$

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

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

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

## Určení frekvencí

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

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

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

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

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

## Určení frekvencí

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

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

Máme poměr amplitud v normálním příčném kmitu

$$a_1 = a_3 = -2M a_2$$

Pro vlastní frekvenci pak dostáváme

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

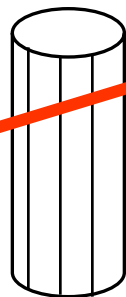
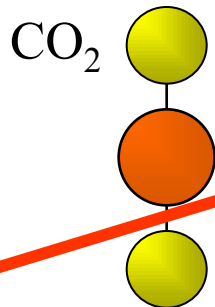
$$\omega^2 = \frac{K}{m} \times \frac{m + 2M}{M} = \frac{K}{M^*}$$

Lineární molekula ABC



# Lineární triatomická molekula I.

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



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

~~D<sub>∞</sub>~~

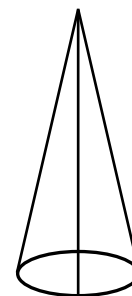
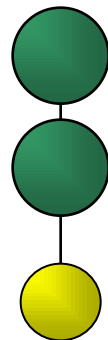
podgrupa C<sub>∞</sub>

podgrupa C<sub>i</sub>

## SYMETRIE

- Atomové polohy v rovnováze
- Potenciální energie jako funkce výchylek

N<sub>2</sub>O

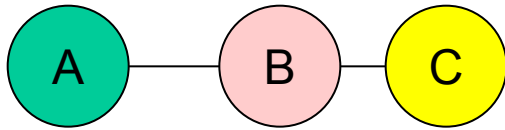


~~diskrétní symetrie  
využijeme za chvíli~~

tato symetrie stačí, aby v harmonické aproximaci se

normální kmity rozdělily na podélné a příčné

## Lineární triatomická molekula II. Podélné kmity



Jen pohyb ve směru vazby, tedy "x"

ortogonalita k posunutím

$$M u_1 + m u_2 + M \check{u}_3 = 0$$

Symetrie zrcadlení chybí!!!

Abychom pokročili, nezbyvá, než přejít ke

**kvantitativnímu (modelovému) výpočtu**

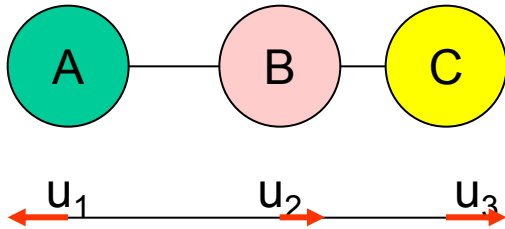
Volíme typově stejný, ale nesymetrický modelový potenciál

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

Máme

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

# Lineární triatomická molekula II. Podélné kmity



Jen pohyb ve směru vazby, tedy "x"

ortogonalita k posunutím

$$M u_1 + m u_2 + M \check{u}_3 = 0$$

Symetrie zrcadlení chybí!!!

Abychom pokročili, nezbyvá, než přejít ke

**kvantitativnímu (modelovému) výpočtu**

Volíme typově stejný, ale nesymetrický modelový potenciál

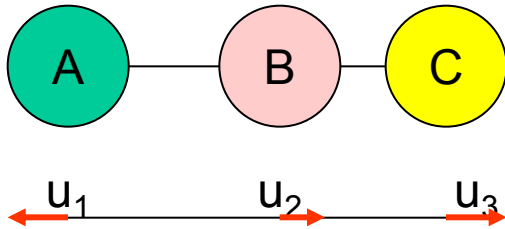
$$U = + \frac{1}{2} K (u_1 - u_2)^2 + \frac{1}{2} K \check{(} u_3 - u_2)^2$$

Máme

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

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

$$M u_1 + m u_2 + M \check{u}_3 = 0$$

Symetrie zrcadlení chybí!!!

Abychom pokročili, nezbyvá, než přejít ke

**kvantitativnímu (modelovému) výpočtu**

Volíme typově stejný, ale nesymetrický modelový potenciál

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

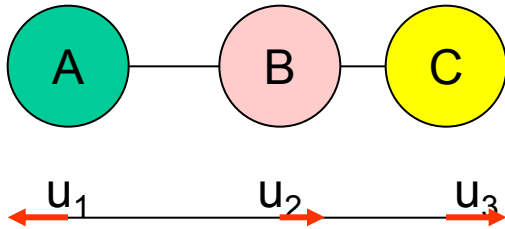
Máme

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

Řádkové i sloupcové součty v matici  $\mathbf{K}$  jsou nulové  
 .... odpovídá podmínkám pro globální posunutí  
 .... ekvivalentní se závislostí  $U$  jen na vzdálenostech

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

## Lineární triatomická molekula II. Podélné kmity



Jen pohyb ve směru vazby, tedy "x"

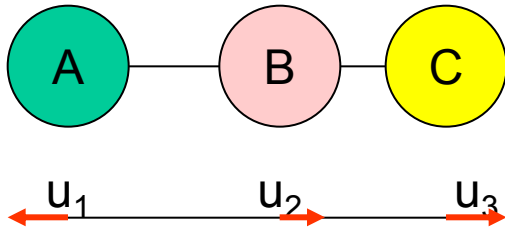
*ortogonalita k posunutím*

$$M u_1 + m u_2 + M \check{u}_3 = 0$$

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

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

## Lineární triatomická molekula II. Podélné kmity



Jen pohyb ve směru vazby, tedy "x"

ortogonalita k posunutím

$$M u_1 + m u_2 + M \ddot{u}_3 = 0$$

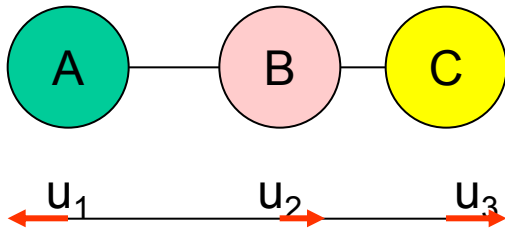
Sekulární rovnice je už jen druhého stupně ... dva normální kmity

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

Kořeny

$$\omega = \frac{1}{2} \left[ \begin{matrix} \sqrt{K} & & & \\ & \sqrt{K} & & \\ & & \sqrt{K} & \\ & & & \sqrt{K} \end{matrix} \right]$$

## Lineární triatomická molekula II. Podélné kmity



Jen pohyb ve směru vazby, tedy "x"

ortogonalita k posunutím

$$M u_1 + m u_2 + M \ddot{u}_3 = 0$$

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

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

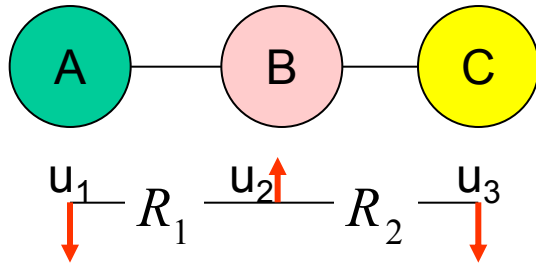
Kořeny

$$\omega = \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{K}{M}} \\ \sqrt{\frac{K}{m}} \\ \sqrt{\frac{K}{M}} \end{pmatrix}$$

Pro  $K = \dots$ ,  $\dots = \dots$  ukuje na výsledek pro symetrickou molekulu

## Lineární triatomická molekula III. Příčné kmity

u příčného pohybu se uplatní obě podmínky ortogonality



$$M u_1 + m u_2 + M \check{u}_3 = 0$$

$$M u_1 R_1 + m u_2 \times 0 - M \check{u}_3 R_3 = 0$$

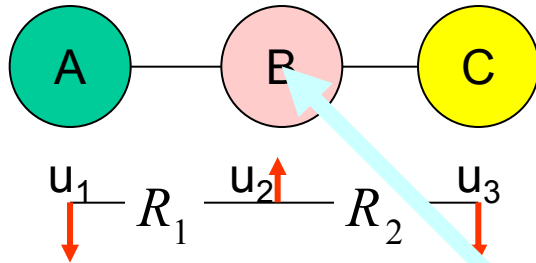


# Lineární triatomická molekula III. Příčné kmity

u příčného pohybu se uplatní obě podmínky ortogonality

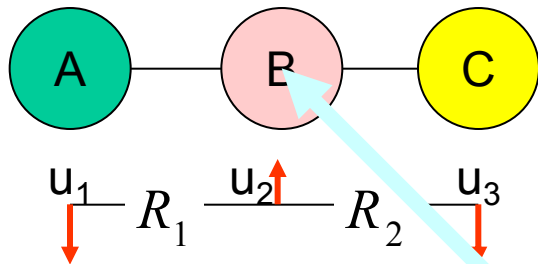
$$M u_1 + m u_2 + M \check{u}_3 = 0$$

$$M u_1 R_1 + m u_2 \times 0 - M \check{u}_3 R_3 = 0$$



osu otáčení  
volíme ve  
středovém  
atomu

# Lineární triatomická molekula III. Příčné kmity



osou otáčení  
volíme ve  
středovém  
atomu

u příčného pohybu se uplatní obě podmínky ortogonality

$$M u_1 + m u_2 + M \check{u}_3 = 0$$

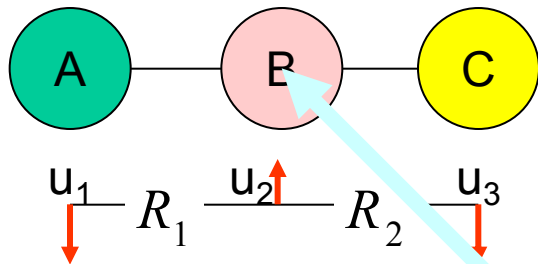
$$M u_1 R_1 + m u_2 \times 0 - M \check{u}_3 R_3 = 0$$

V dané rovině dostáváme jediný mód

$$a_1 = - \frac{m}{R_1 + \dots} a_2$$

$$a_3 = - \frac{m}{R_1 + \dots} a_2$$

# Lineární triatomická molekula III. Příčné kmity



osou otáčení  
volíme ve  
středovém  
atomu

u příčného pohybu se uplatní obě podmínky ortogonality

$$M u_1 + m u_2 + M \ddot{u}_3 = 0$$

$$M u_1 R_1 + m u_2 \times 0 - M \ddot{u}_3 R_3 = 0$$

V dané rovině dostáváme jediný mód

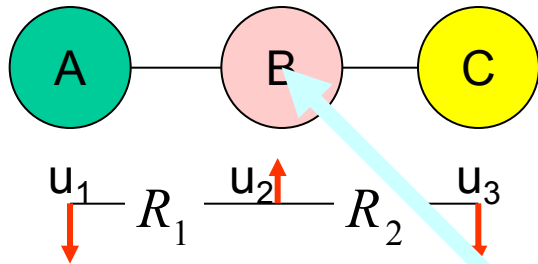
$$a_1 = - \frac{R_1}{R_1 + R_2} \frac{m}{M} a_2$$

$$a_3 = - \frac{R_1}{R_1 + R_2} \frac{m}{M} a_2$$

geometrický faktor

hmotnostní faktor

# Lineární triatomická molekula III. Příčné kmity



u příčného pohybu se uplatní obě podmínky ortogonality

$$M u_1 + m u_2 + M \check{u}_3 = 0$$

$$M u_1 R_1 + m u_2 \times 0 - M \check{u}_3 R_3 = 0$$

V dané rovině dostáváme jediný mód

osu otáčení  
volíme ve  
středovém  
atomu

$$a_1 = - \frac{R_1}{R_1 + R_2} \frac{m}{M} a_2$$

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

geometrický faktor

hmotnostní faktor

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

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

# Lineární triatomická molekula III. Experiment

**TABLE 3.2**  
**Vibrational frequencies for linear triatomic species†**

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

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

vazby se snáz prohýbají,  
než natahují

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

$$S = +$$

$$\omega =$$

$M$

$$S = -$$

$$\omega =$$

$M$

$m$

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 <sup>-1</sup>	Symmetric stretching frequency, cm <sup>-1</sup>	Asymmetric stretching frequency, cm <sup>-1</sup>
NO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	538	1400	2375
H <sub>2</sub> CN <sub>2</sub>	564	1170	2102
HNCO	572	1327	2274
H <sub>2</sub> CCO	588	1120	2152
N <sub>2</sub> O	589	1285	2223
BO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	610	1070	1970
NCO <sup>-</sup>	629	1205	2170
N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	630	1348	2080
CO <sub>2</sub>	667	1388	2349

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

vazby se snáz prohýbají,  
než natahují

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

$S = +$

$\omega =$

$M$

$S = -$

$\omega =$

$M$

$m$

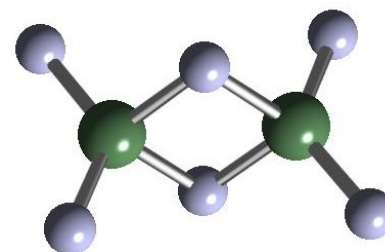
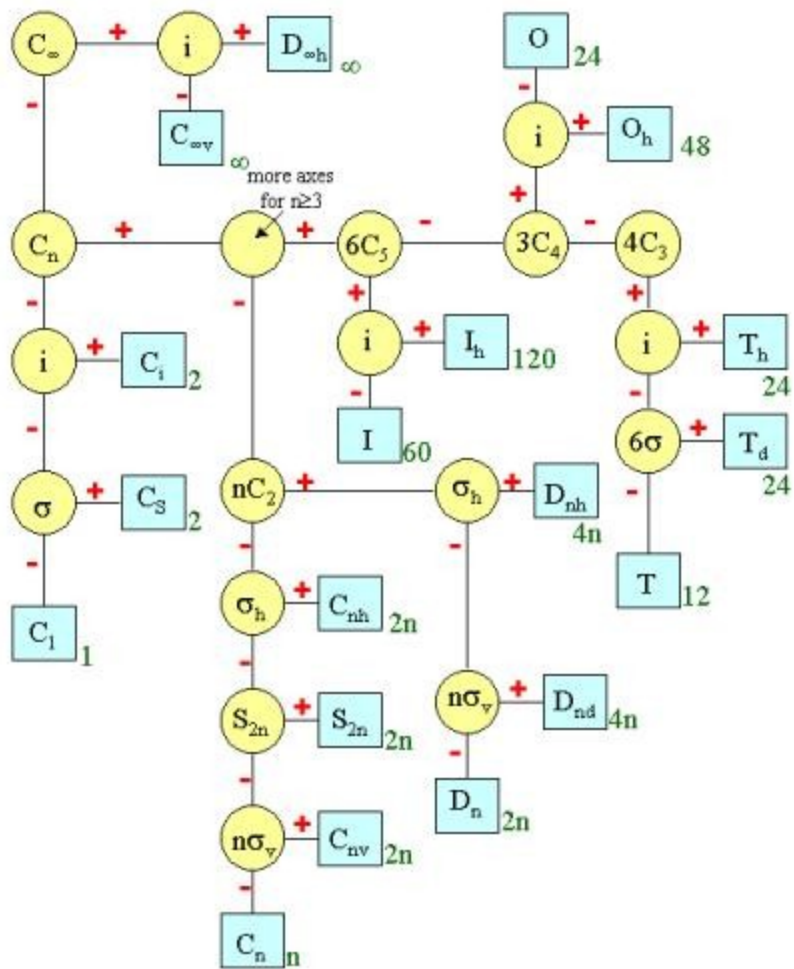
## PŘEVODY JEDNOTEK

vln. délka	$\lambda$	$\mu$	$\lambda$	<sup>4</sup>
kmitočet	$\nu$		$\lambda^{-1}$	
vlnočet	$\tilde{\nu}$		$\lambda^{-1}$	
energie	$E$	meV	$2\pi\hbar$	

*The end*

# Bodová grupa symetrie molekuly $\text{Al}_2\text{Cl}_6$

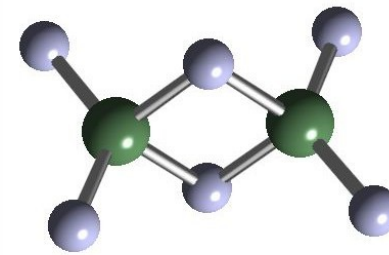
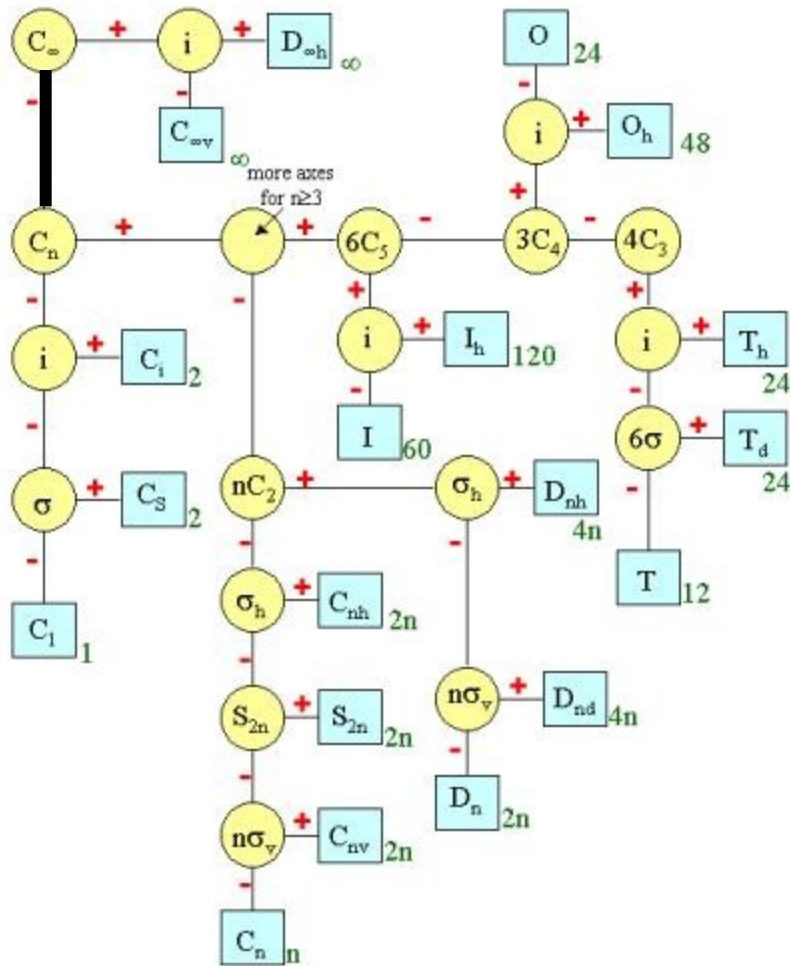
*Symmetry of molecules in three dimensions*





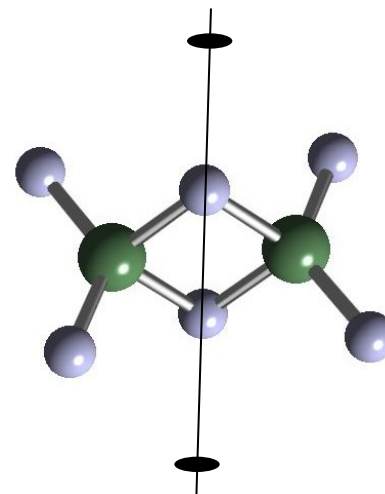
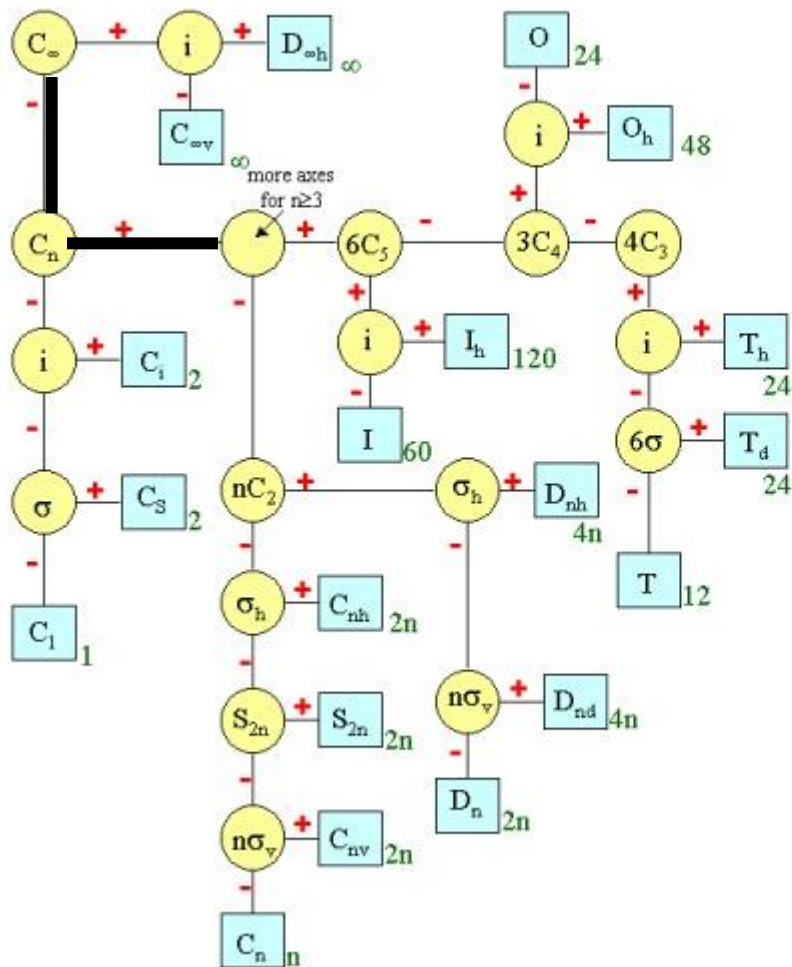
# Bodová grupa symetrie molekuly $\text{Al}_2\text{Cl}_6$

*Symmetry of molecules in three dimensions*



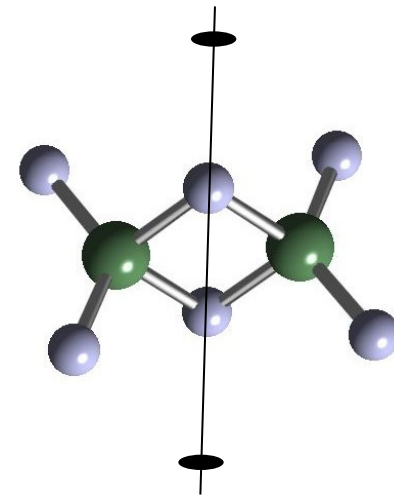
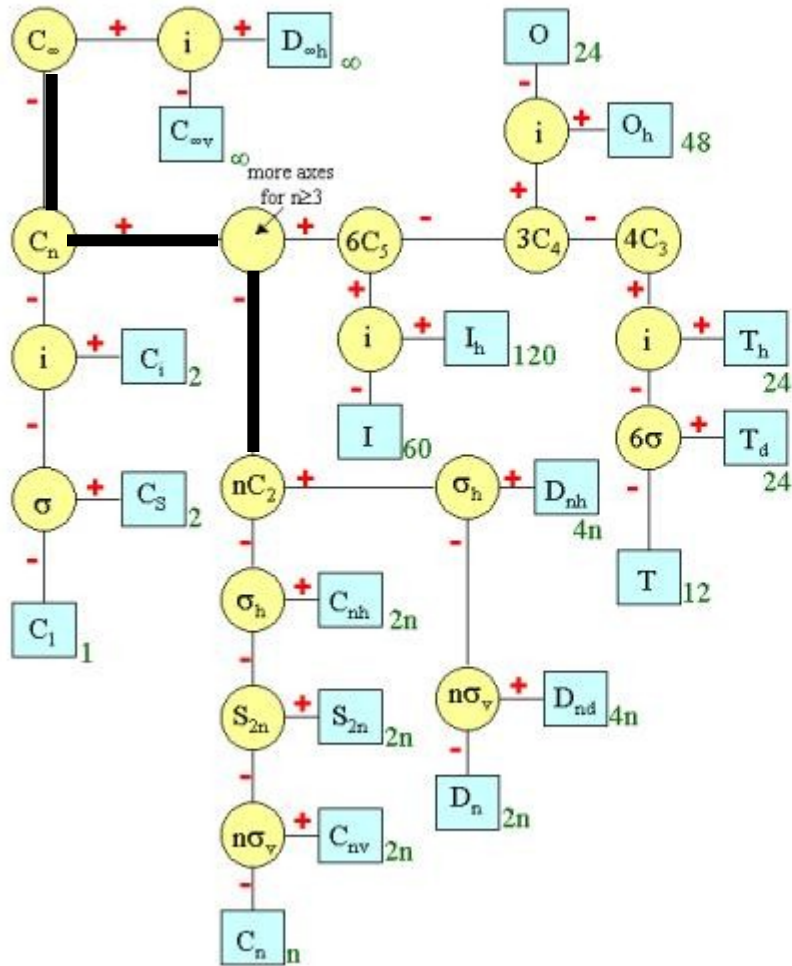
# Bodová grupa symetrie molekuly $\text{Al}_2\text{Cl}_6$

*Symmetry of molecules in three dimensions*



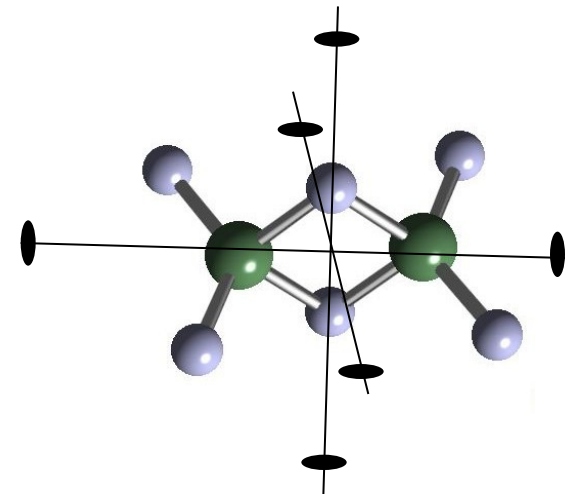
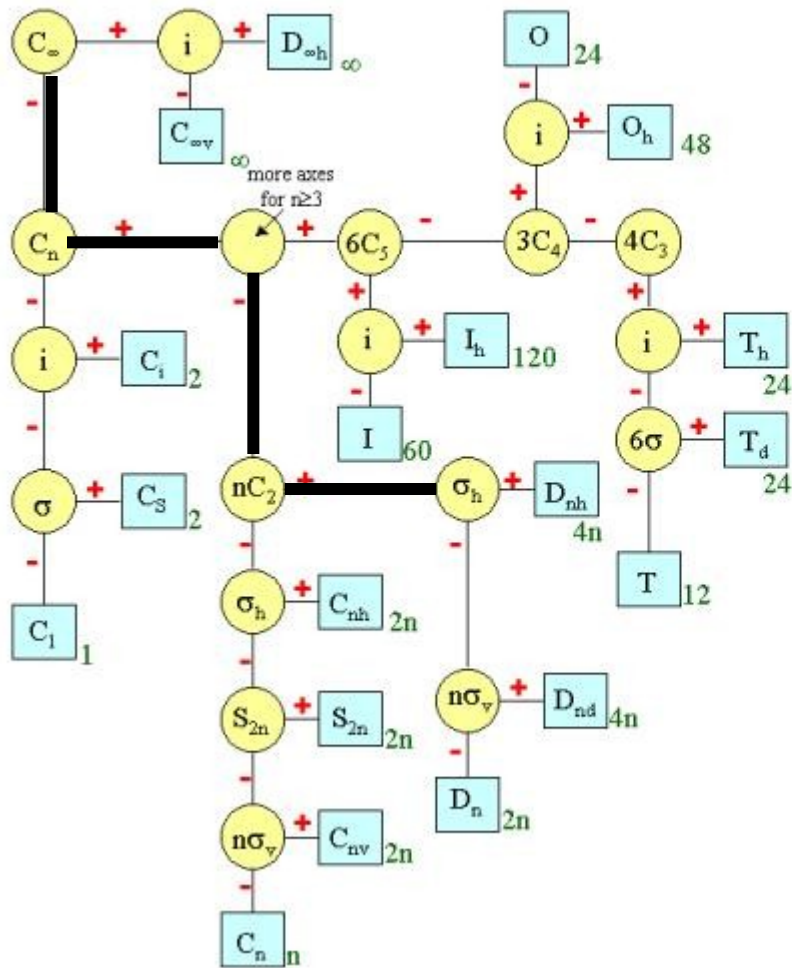
# Bodová grupa symetrie molekuly $\text{Al}_2\text{Cl}_6$

*Symmetry of molecules in three dimensions*



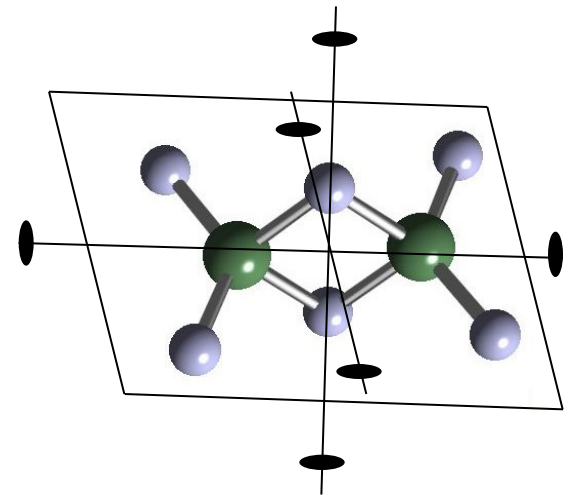
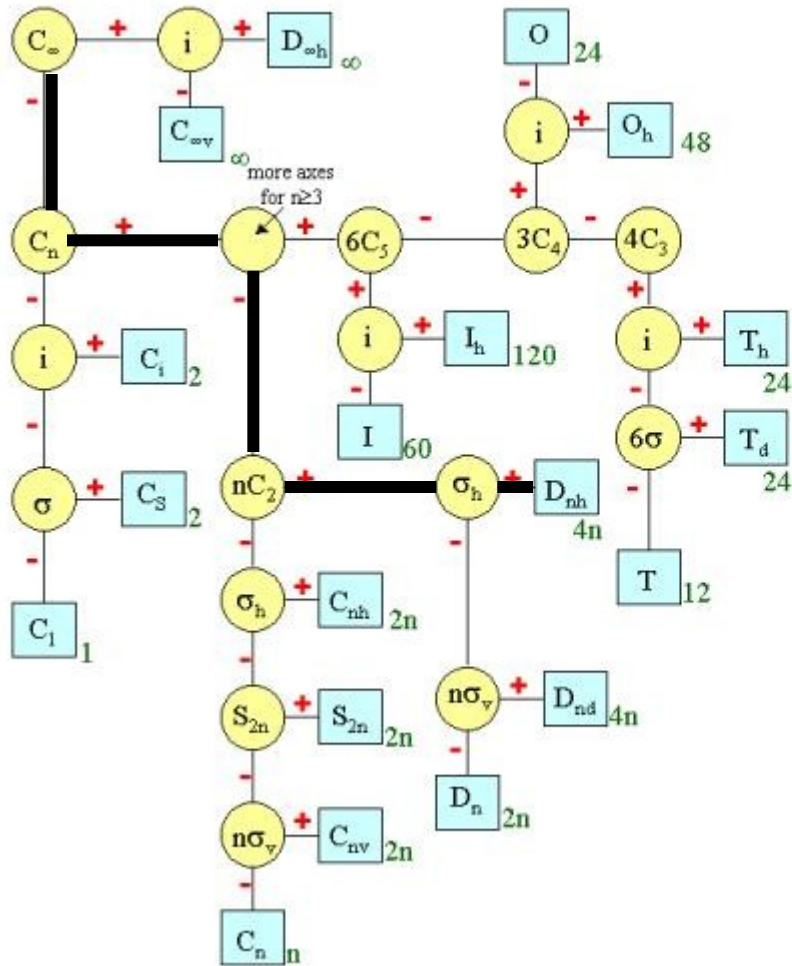
# Bodová grupa symetrie molekuly $\text{Al}_2\text{Cl}_6$

*Symmetry of molecules in three dimensions*



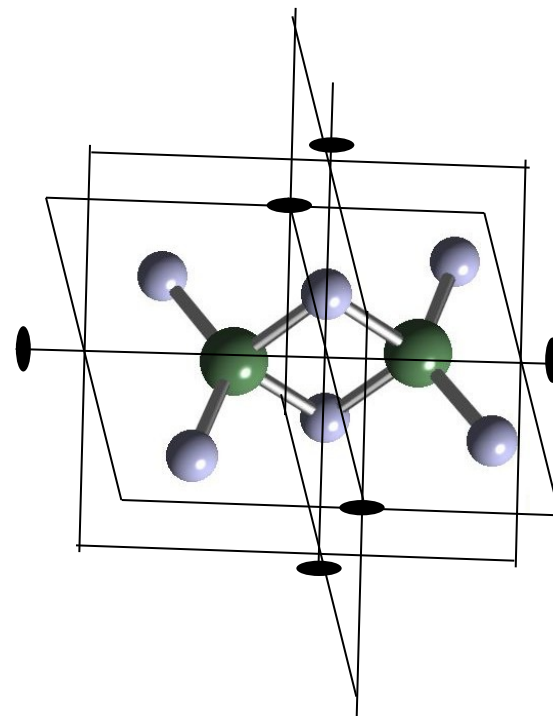
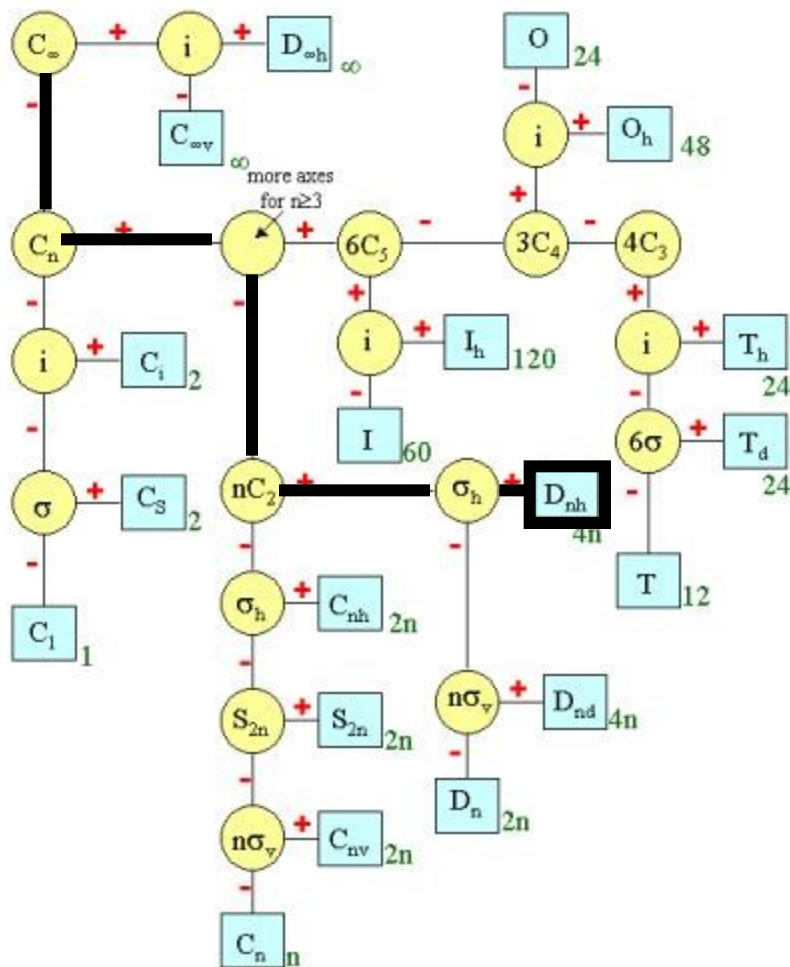
# Bodová grupa symetrie molekuly $\text{Al}_2\text{Cl}_6$

*Symmetry of molecules in three dimensions*



# Bodová grupa symetrie molekuly $\text{Al}_2\text{Cl}_6$

Symmetry of molecules in three dimensions

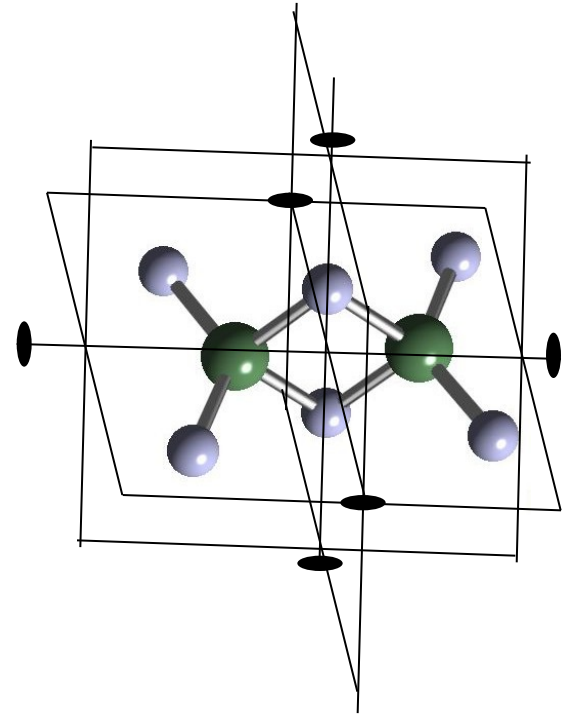


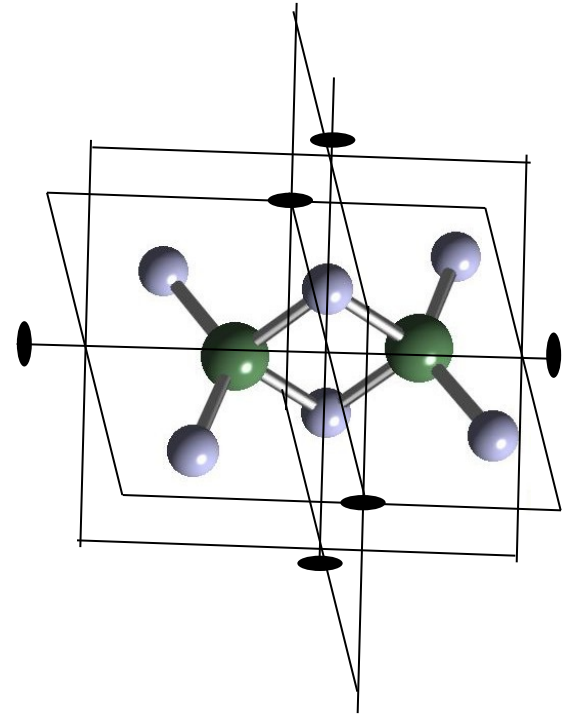
$D_{2h}$

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

$I, \sigma, \dots \equiv n, \dots, \sigma, \dots$



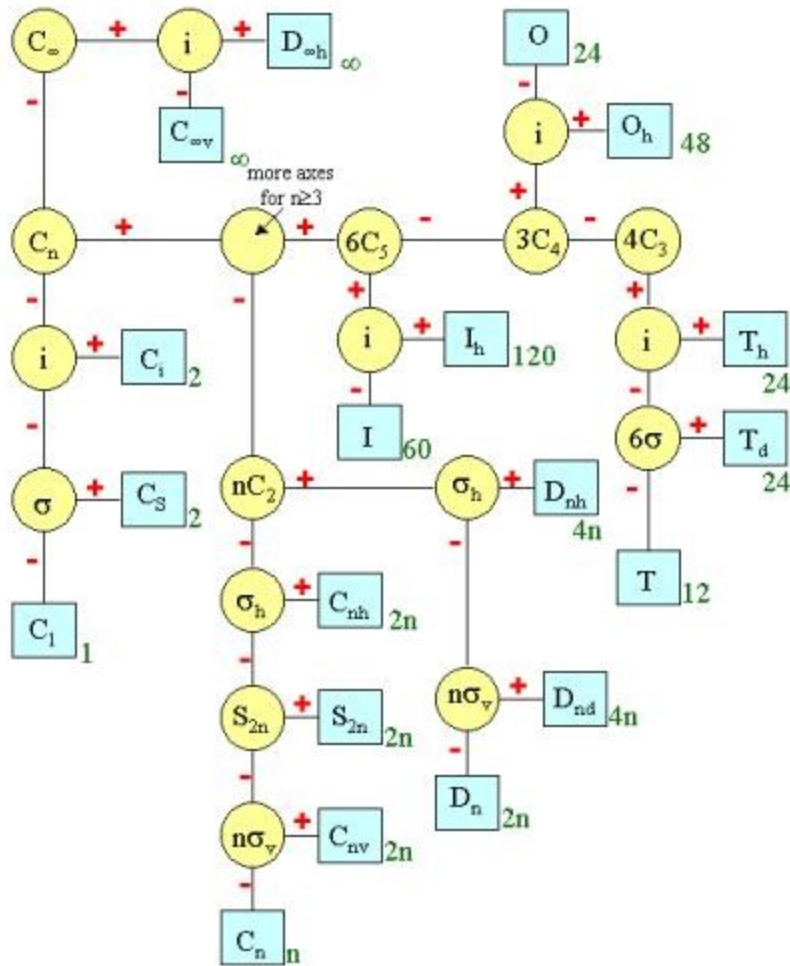






# Bodová grupa symetrie molekuly $Al_2Cl_6$

Symmetry of molecules in three dimensions



$D_{2h}$

$E, C_2(z), C_2(x), C_2(y),$   
 $I, \sigma, \dots \equiv \dots, \sigma, \dots$