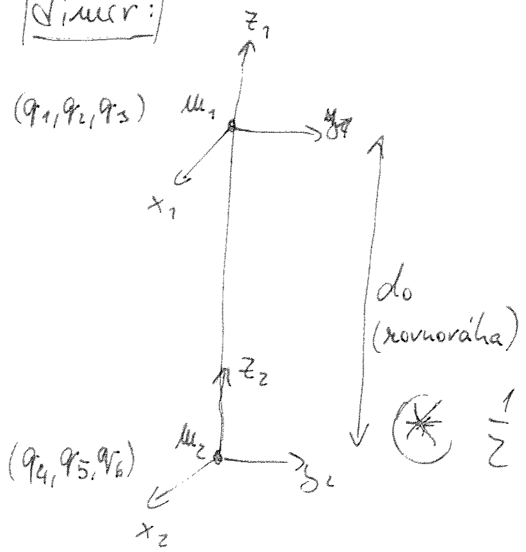
Dimer:



- $V = \frac{1}{2} k (\vec{d} - \vec{d_0})^2 \qquad \vec{d_0} = d_0 \vec{e_z}$
- chci kvadratickou aproximaci v dx_i
- posunutí v x_i, y_i vedou v této aprox. jen k rotacím

$$\Downarrow \quad dx_i = \frac{dq_i}{\sqrt{m_i}}$$

$$(*) \quad \frac{1}{2} k (\vec{d} - \vec{d_0})^2 = \frac{k}{2 m_1 m_2} \left(dq_3 \sqrt{m_2} - dq_6 \sqrt{m_1}\right)^2 + \mathcal{O}(\text{"}dq_i^3\text{"})$$

$$\Rightarrow V = \begin{pmatrix} \frac{k}{2m_1} & -\frac{k}{2\sqrt{m_1 m_2}} \\ -\frac{k}{2\sqrt{m_1 m_2}} & \frac{k}{2m_2} \end{pmatrix} \quad \text{v bázi } q_3 = \sqrt{m_1}\, e_{z_1} \text{ a } q_6 = \sqrt{m_2}\, e_{z_2}$$

$$\left[(*) \quad \left(d_0 - \sqrt{(dx_1 - dx_2)^2 + (dy_1 - dy_2)^2 + (dz_1 - d_0 - dz_2)^2}\right)^2 = /dx_i = dy_i = 0/ \simeq (dz_1 - dz_2)^2 = \frac{1}{m_1 m_2} \left(dq_3 \sqrt{m_2} - dq_6 \sqrt{m_1}\right) \right]$$

- diagonalizace:
  - $\lambda = 0 \Leftrightarrow$ translace $\quad Q_{tr} = \left(q_3 \sqrt{\frac{m_1}{m_1 + m_2}},\ q_6 \sqrt{\frac{m_2}{m_1 + m_2}}\right)$

? platí obecně ?

$$\vec{Q}_{tr,i} = \frac{1}{\sqrt{\sum m_\alpha}} (m_1 x_{1,i}, m_2 x_{2,i}, \dots)?$$

$$\boxed{= \left(z_1 \frac{m_1}{\sqrt{m_1 + m_2}},\ z_2 \frac{m_2}{\sqrt{m_1 + m_2}}\right)}$$

! $Q_{tr} \neq (z_1, z_2)$! $\Rightarrow$ nemohu Q_{vib} získat ortogonalizací $\{(z_1, 0), (0, z_2)\}$ na uhodnutou (z_1, z_2) !

  - $\lambda = \frac{1}{2} k \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \Leftrightarrow$ vibrace $\quad Q_{vib} = \left(-\sqrt{\frac{m_2}{m_1 + m_2}}\, q_3,\ \sqrt{\frac{m_1}{m_1 + m_2}}\, q_6\right)$

$$= \sqrt{\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}} (-z_1, z_2)$$

- inverze

$$q_3 = \frac{1}{\sqrt{m_1 + m_2}} \left(Q_{tr} \sqrt{m_1} + Q_{vib} \sqrt{m_2}\right) \qquad q_6 = \frac{1}{\sqrt{m_1 + m_2}} \left(\sqrt{m_2}\, Q_{tr} - Q_{vib} \sqrt{m_1}\right)$$

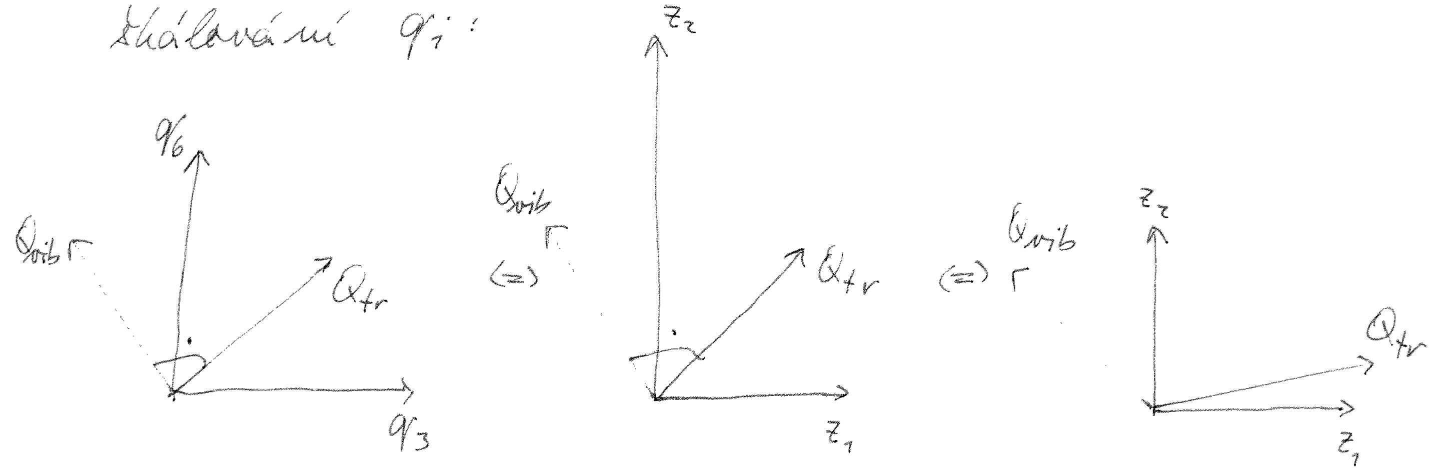
$$z_1 = \frac{1}{\sqrt{m_1 + m_2}} \left(Q_{tr} + \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}\, Q_{vib}\right) \qquad z_2 = \frac{1}{\sqrt{m_1 + m_2}} \left(Q_{tr} - \sqrt{\frac{m_1}{m_2}}\, Q_{vib}\right)$$

$$\Rightarrow /dQ_{vib} = 0/ \Rightarrow dz_1 = \frac{dQ_{tr}}{\sqrt{m_1 + m_2}} \quad \& \quad dz_2 = \frac{dQ_{tr}}{\sqrt{m_1 + m_2}}$$

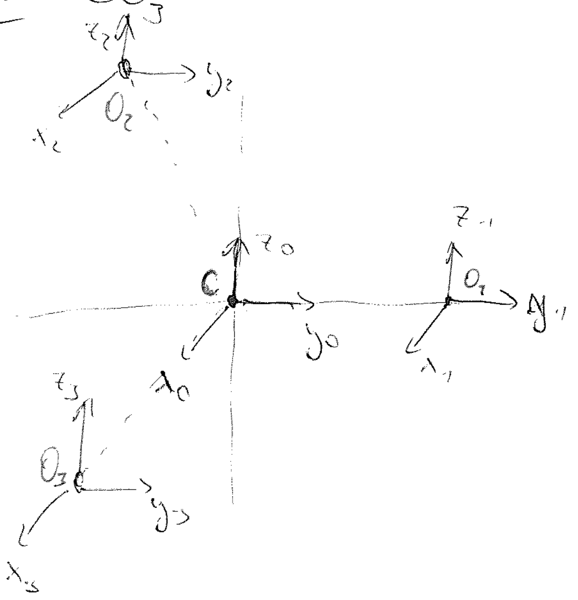
$\Rightarrow \; / \, dQ_{tr} = 0 \, / \; \Rightarrow \; z_1 = -\sqrt{\mu}\,\frac{dQ_{vib}}{m_1} \qquad z_2 = \sqrt{\mu}\,\frac{dQ_{vib}}{m_2}$

$\Rightarrow$ až zde vidíme, že translace (Q_{tr}) i vibrace (Q_{vib}) mají očekávaný význam

- je netriviální je uhodnout přímo a získat unikátní skupinu volnosti oddělením translací a rotací
  - důvodem je "neortogonalita" Q_i v bázi x_i kvůli škálování q_i:



Př: CO_3^{2-}



$\#G = 12$

	D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	
	A_1'	1	1	1	1	1	1	x^2+y^2, z^2
R_z	A_2'	1	1	−1	1	1	−1	
(x,y)	E'	2	−1	0	2	−1	0	(x^2-y^2, xy)
	A_1''	1	1	1	−1	−1	−1	
(z)	A_2''	1	1	−1	−1	−1	1	
(R_x,R_y)	E''	2	−1	0	−2	1	0	(xz, yz)
	Γ^{3N}	12	0	−2	4	−2	2	
			"C"	"O+C"	"O+3C"	"C"	"C+O"	

• charaktery: → nenulou přispěje jen atom, ~~který se nepohne~~;
→ ten přispěje charakterem mat. repre $\chi(C_\varphi) = 1 + 2\cos\varphi$
$\chi(S_\varphi) = -1 + 2\cos\varphi$

$\chi(C_3) = 0 \quad \chi(C_2) = -1, \quad \chi(S_3) = -2, \quad \chi(\sigma) = \chi(S_1) = 1$

$$\Rightarrow \boxed{\Gamma^{3N} = A_1' \oplus A_2' \oplus 3E' \oplus 2A_2'' \oplus E''}$$

$\Gamma^{rot} = A_2' \oplus E''$

$\Gamma^{trans} = E' \oplus A_2''$ $\quad \Rightarrow \boxed{\Gamma^{vib} = A_1' \oplus 2E' \oplus A_2''}$ - 6 modů

• infrared: $\underbrace{\langle 0|\vec{\mu}}_{\Gamma^{\mu}}|\underbrace{v_i=1\rangle}_{\Gamma^i}$ $\quad \Gamma^{\mu} = E' \oplus A_2'' \Rightarrow 2E' \oplus A_2''$ jsou IR aktivní
A_1' je IR neaktivní

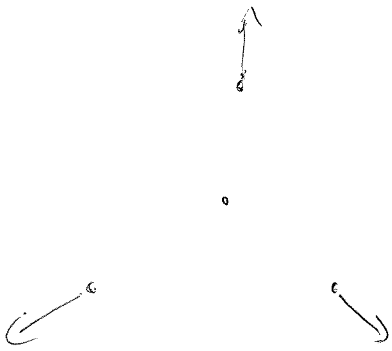
• Raman $\underbrace{\langle 0|\overleftrightarrow{\alpha}}_{\Gamma^{\alpha}}|\underbrace{v_i=1\rangle}_{\Gamma^i}$ $\quad \Gamma^{\alpha} = A_1' \oplus E' \oplus E'' \Rightarrow A_1' \oplus 2E'$ jsou R-aktivní
A_2'' není v R. vidět

• otázka: ve kterých modech ~~se mění délky vazeb?~~ je zastoupena vibrace podél C-O vazby?

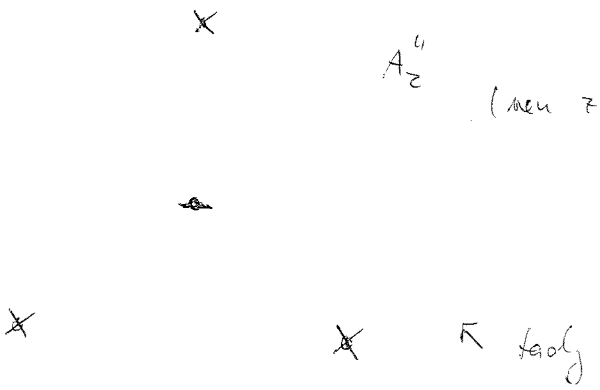
$\Gamma^3 (3\ 0\ 1\ 3\ 0\ 1) = A_1' \oplus E'$ $\Leftarrow$ (představím si bázi 3 vazeb)

• A_2'' je jen deformace mimo rovinu (striktně vzato se délky C-O vazeb mění, ale ne v 1. řádu)
• změny vazeb dostávám v obou E' - je to mix (obrázek)

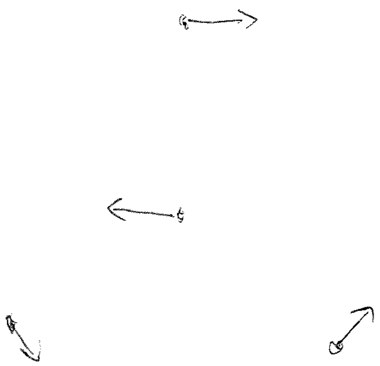
A_1'



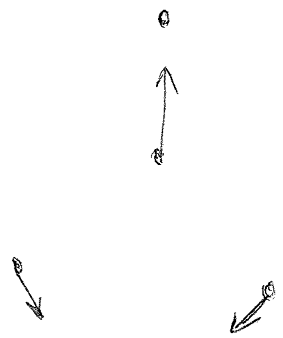
A_2'' (ven z roviny)



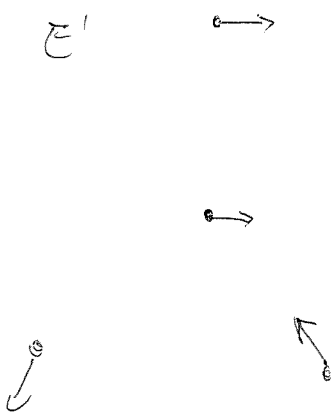
E'



E'



E'



E'