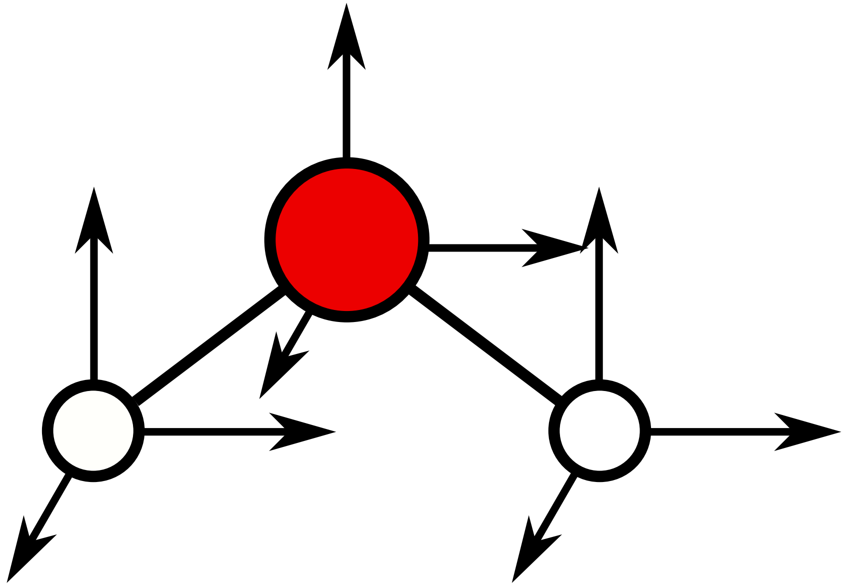
e-learning link

https://tweedback.de/b9m

Literatur:

- F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley, Chichester, **1999**
- T. Fließbach, *Mechanik (3. Auflage)*, Spektrum, Berlin, **1999**

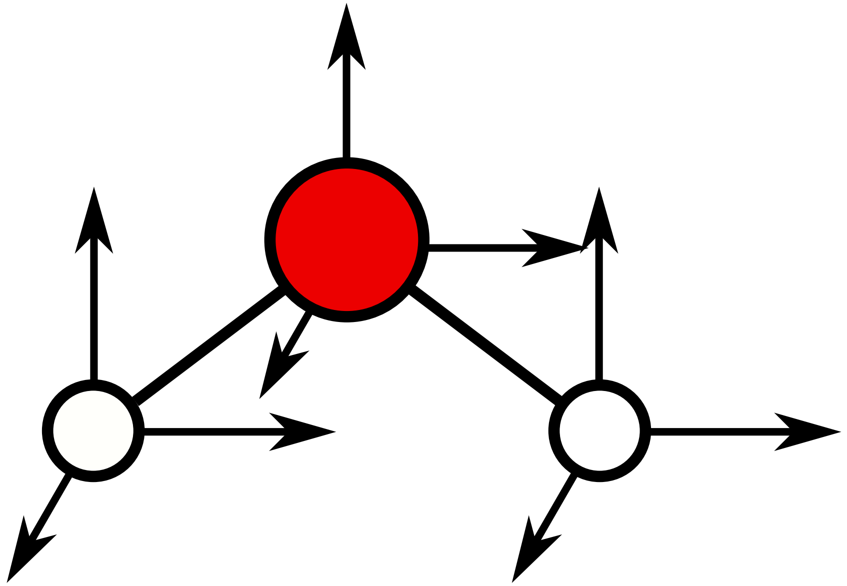
Molekül mit N Atomen $\Rightarrow 3 \times N$-Freiheitsgrade



Molekül mit N Atomen $\Rightarrow 3 \times N$-Freiheitsgrade

N-Teilchen Schrödingergleichung

$$\left[-\sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2m_i} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + V(\mathbf{x})\right] \Psi = E\Psi; \qquad \hat{H}\Psi = E\Psi$$



$\mathbf{x} \ldots$ Freiheitsgrade, $m_i \ldots$ Masse des Freiheitsgrades

$V(\mathbf{x}) \ldots$ Potenzial

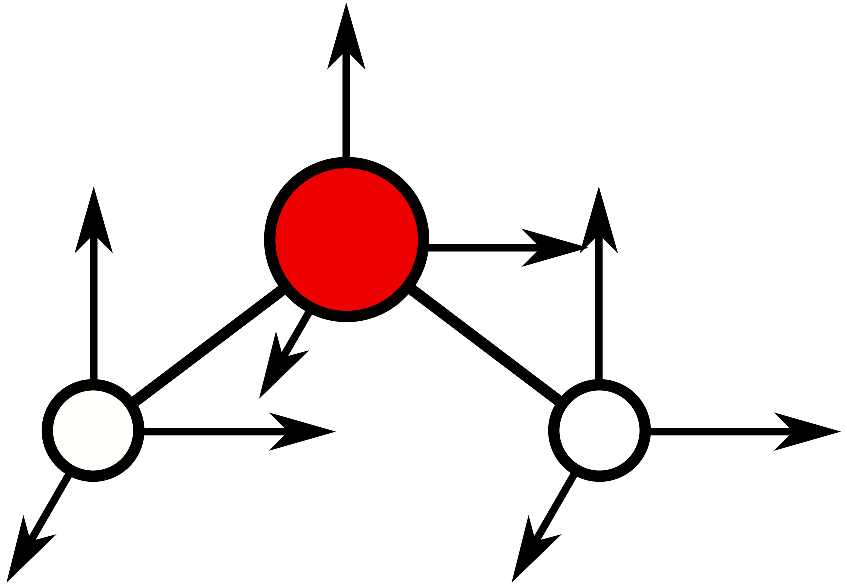
Molekül mit N Atomen $\Rightarrow 3 \times N$-Freiheitsgrade

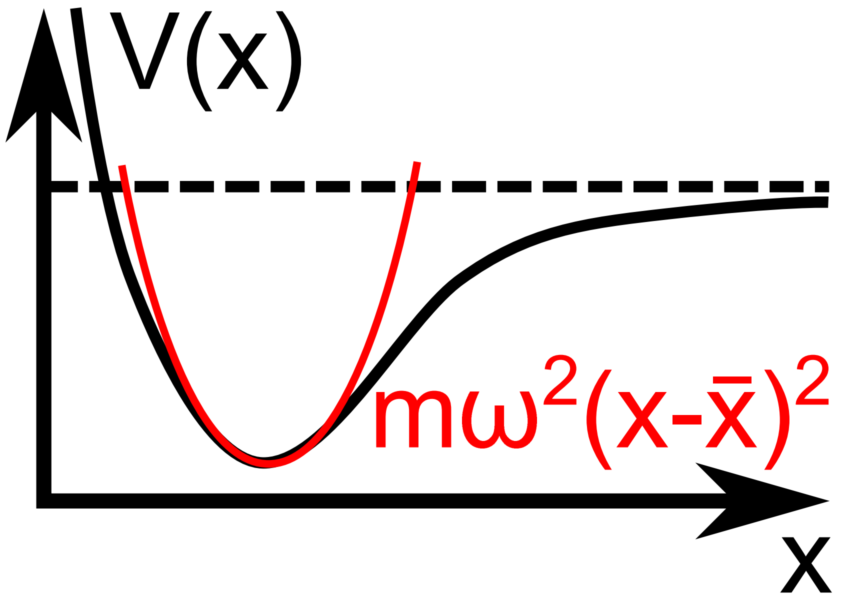
N-Teilchen Schrödingergleichung

$$\left[-\sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2m_i} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + V(\mathbf{x})\right] \Psi = E\Psi; \qquad \hat{H}\Psi = E\Psi$$

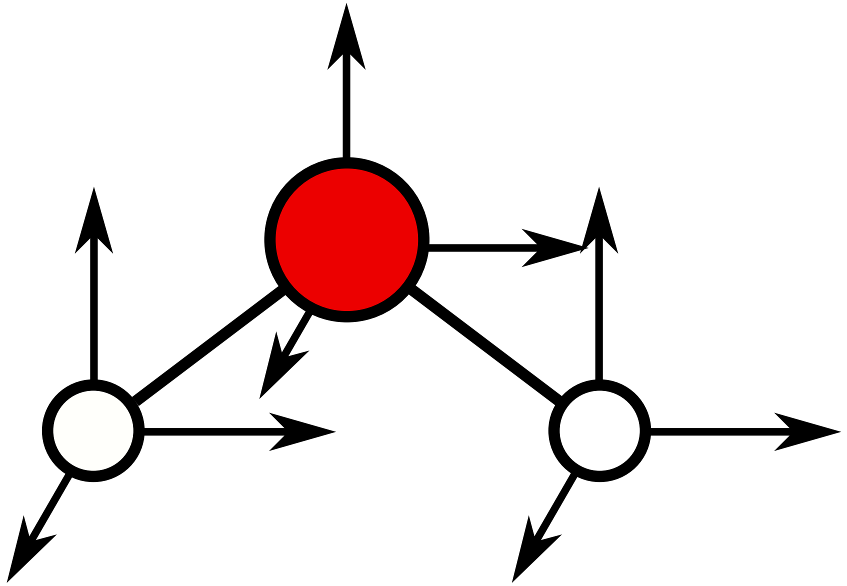
$\mathbf{x} \ldots$ Freiheitsgrade, $m_i \ldots$ Masse des Freiheitsgrades

$V(\mathbf{x}) \ldots$ Potenzial: z.B. Morse Potenzial (1D)





Molekül mit N Atomen $\Rightarrow 3 \times N$-Freiheitsgrade



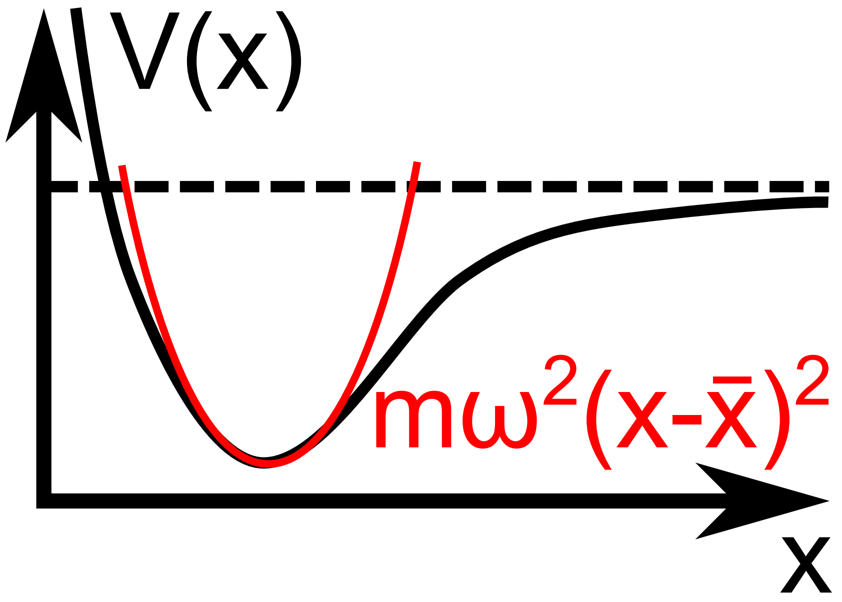
N-Teilchen Schrödingergleichung

$$\left[-\sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2m_i} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + V(\mathbf{x})\right] \Psi = E\Psi; \qquad \hat{H}\Psi = E\Psi$$

$\mathbf{x} \ldots$ Freiheitsgrade, $m_i \ldots$ Masse des Freiheitsgrades

$V(\mathbf{x}) \ldots$ Potenzial: z.B. Morse Potenzial (1D)

$\Rightarrow$ **Taylorentwicklung bis zur 2. Ordnung**

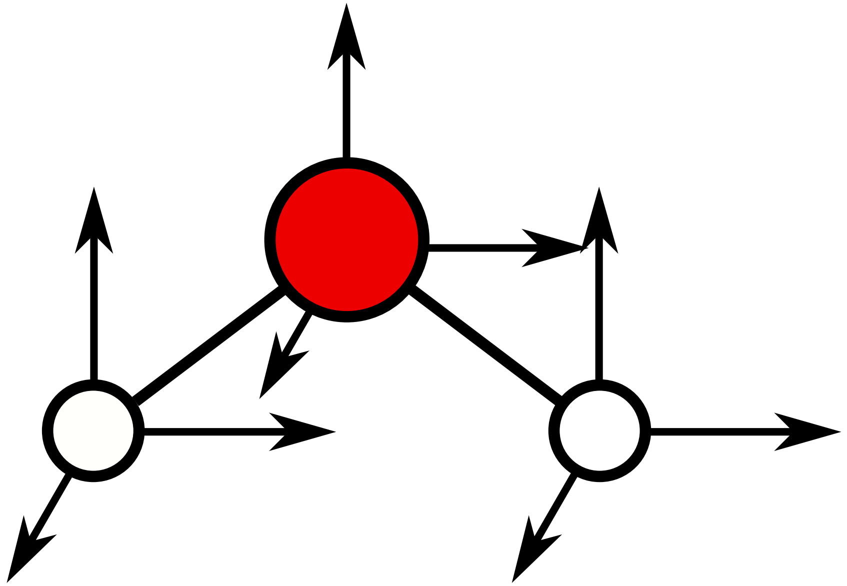


$$V(\mathbf{x}) \approx V(\bar{\mathbf{x}}) + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial V}{\partial x_i}\right)_{\bar{\mathbf{x}}} (x_i - \bar{x}_i) + \sum_{i,j=1}^{3N} (x_i - \bar{x}_i) \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j}\right)_{\bar{\mathbf{x}}} (x_j - \bar{x}_j)$$

Molekül mit N Atomen $\Rightarrow 3 \times N$**-Freiheitsgrade**

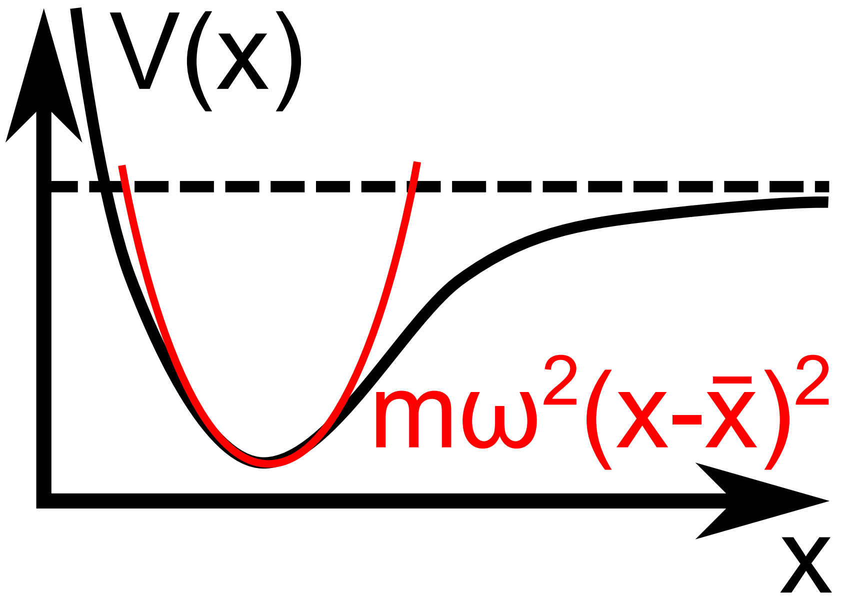
N-Teilchen Schrödingergleichung

$$\left[-\sum_{i=1}^{3N}\frac{1}{2m_i}\frac{\partial^2}{\partial x_i^2}+V(\mathbf{x})\right]\Psi = E\Psi; \qquad \hat{H}\Psi = E\Psi$$



$\mathbf{x}\ldots$ Freiheitsgrade, $m_i \ldots$ Masse des Freiheitsgrades

$V(\mathbf{x})\ldots$ Potenzial: z.B. Morse Potenzial (1D)



$\Rightarrow$ **Taylorentwicklung bis zur 2. Ordnung**

$$V(\mathbf{x}) \approx V(\bar{\mathbf{x}})+\sum_{i=1}^{3N}\left(\frac{\partial V}{\partial x_i}\right)_{\bar{\mathbf{x}}}(x_i-\bar{x}_i)+\sum_{i,j=1}^{3N}(x_i-\bar{x}_i)\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j}\right)_{\bar{\mathbf{x}}}(x_j-\bar{x}_j)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial x_i}\right)_{\bar{\mathbf{x}}} = K_i(\bar{\mathbf{x}}) = 0,\ V(\bar{\mathbf{x}}) = \mathrm{const}$$

Kraft verschwindet am Minimum & setzen Wert des Potenzials am Minimum gleich 0

Vereinfachung des Hamiltonoperators

$$V(\mathbf{x}) \approx \sum_{i,j=1}^{3N} (x_i - \bar{x}_i) \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{\bar{\mathbf{x}}} (x_j - \bar{x}_j)$$

Vereinfachung des Hamiltonoperators

$$V(\mathbf{x}) \approx \sum_{i,j=1}^{3N} (x_i - \bar{x}_i) \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{\bar{\mathbf{x}}} (x_j - \bar{x}_j)$$

$\Rightarrow$

$$V(\Delta\mathbf{x}) = \frac{1}{2} \Delta\mathbf{x}^T . \mathbb{F} . \Delta\mathbf{x}$$

$$\Delta\mathbf{x} = \mathbf{x} - \bar{\mathbf{x}}$$

$$\mathbb{F} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{\bar{\mathbf{x}}}$$

Hesse Matrix

Vereinfachung des Hamiltonoperators

$$V(\mathbf{x}) \approx \sum_{i,j=1}^{3N} (x_i - \bar{x}_i) \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{\bar{\mathbf{x}}} (x_j - \bar{x}_j)$$

$\Rightarrow$

$$V(\Delta \mathbf{x}) = \frac{1}{2} \Delta \mathbf{x}^T . \mathbb{F} . \Delta \mathbf{x}$$

$$\Delta \mathbf{x} = \mathbf{x} - \bar{\mathbf{x}}$$

$$\mathbb{F} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{\bar{\mathbf{x}}}$$

Hesse Matrix

Vereinfachung des Hamiltonoperators

$$V(\mathbf{x}) \approx \sum_{i,j=1}^{3N} (x_i - \bar{x}_i) \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{\bar{\mathbf{x}}} (x_j - \bar{x}_j)$$

$$\Rightarrow \quad V(\Delta \mathbf{x}) = \frac{1}{2} \Delta \mathbf{x}^T . \mathbb{F} . \Delta \mathbf{x}$$

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2m_i} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{1}{2} \Delta \mathbf{x}^T . \mathbb{F} . \Delta \mathbf{x}$$

$$\Delta \mathbf{x} = \mathbf{x} - \bar{\mathbf{x}}$$

$$\boxed{\mathbb{F} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{\bar{\mathbf{x}}}}$$

Hesse Matrix

$$y_i = \sqrt{m_i} \Delta x_i,$$

$$\frac{\partial^2}{\partial y_i^2} = \frac{1}{m_i} \frac{\partial^2}{\partial y_i^2}$$

Vereinfachung des Hamiltonoperators

$$V(\mathbf{x}) \approx \sum_{i,j=1}^{3N} (x_i - \bar{x}_i) \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{\bar{\mathbf{x}}} (x_j - \bar{x}_j)$$

$$\Rightarrow \quad V(\Delta\mathbf{x}) = \frac{1}{2} \Delta\mathbf{x}^T . \mathbb{F} . \Delta\mathbf{x}$$

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2m_i} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{1}{2} \Delta\mathbf{x}^T . \mathbb{F} . \Delta\mathbf{x}$$

$$= -\sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{1}{2} \mathbf{y}^T . \mathbb{F}' . \mathbf{y}$$

$$\Delta\mathbf{x} = \mathbf{x} - \bar{\mathbf{x}}$$

$$\boxed{\mathbb{F} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{\bar{\mathbf{x}}}}$$

Hesse Matrix

$$y_i = \sqrt{m_i} \Delta x_i,$$

$$\frac{\partial^2}{\partial y_i^2} = \frac{1}{m_i} \frac{\partial^2}{\partial y_i^2}$$

$$\Rightarrow \mathbb{F}'_{ij} = \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \mathbb{F}_{ij}$$

Massengewichtete Koordinaten

Vereinfachung des Hamiltonoperators

$$V(\mathbf{x}) \approx \sum_{i,j=1}^{3N} (x_i - \bar{x}_i) \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{\bar{\mathbf{x}}} (x_j - \bar{x}_j)$$

$\Rightarrow$
$$V(\Delta\mathbf{x}) = \frac{1}{2} \Delta\mathbf{x}^T . \mathbb{F} . \Delta\mathbf{x}$$

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2m_i} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{1}{2} \Delta\mathbf{x}^T . \mathbb{F} . \Delta\mathbf{x}$$

$$= -\sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{1}{2} \mathbf{y}^T . \mathbb{F}' . \mathbf{y}$$

$\mathbb{F}'$ koppelt unterschiedliche Freiheitsgrade i und j
$\Rightarrow$ diagonalisieren $\mathbb{F}'$

$\Delta\mathbf{x} = \mathbf{x} - \bar{\mathbf{x}}$

$$\boxed{\mathbb{F} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{\bar{\mathbf{x}}}}$$
Hesse Matrix

$y_i = \sqrt{m_i} \Delta x_i$,
$\frac{\partial^2}{\partial y_i^2} = \frac{1}{m_i} \frac{\partial^2}{\partial y_i^2}$
$\Rightarrow \mathbb{F}'_{ij} = \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \mathbb{F}_{ij}$

Massengewichtete Koordinaten

unitäre Matrix $\mathbb{U}$
$\mathbf{q} = \mathbb{U}\mathbf{y}$ sodass $\mathbb{F}'\mathbb{U} = \varepsilon\mathbb{U}$

Vereinfachung des Hamiltonoperators

$$V(\mathbf{x}) \approx \sum_{i,j=1}^{3N} (x_i - \bar{x}_i) \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{\bar{\mathbf{x}}} (x_j - \bar{x}_j)$$

$$\Rightarrow \quad V(\Delta\mathbf{x}) = \frac{1}{2} \Delta\mathbf{x}^T . \mathbb{F} . \Delta\mathbf{x}$$

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2m_i} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{1}{2} \Delta\mathbf{x}^T . \mathbb{F} . \Delta\mathbf{x}$$

$$= -\sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{1}{2} \mathbf{y}^T . \mathbb{F}' . \mathbf{y}$$

$\mathbb{F}'$ koppelt unterschiedliche Freiheitsgrade i und j

$\Rightarrow$ diagonalisieren $\mathbb{F}'$

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + \frac{1}{2} \mathbf{q}^T . \mathbb{U}^T \mathbb{F}' \mathbb{U} . \mathbf{q}$$

$\Delta\mathbf{x} = \mathbf{x} - \bar{\mathbf{x}}$

$\mathbb{F} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{\bar{\mathbf{x}}}$

Hesse Matrix

$y_i = \sqrt{m_i} \Delta x_i,$

$\frac{\partial^2}{\partial y_i^2} = \frac{1}{m_i} \frac{\partial^2}{\partial y_i^2}$

$\Rightarrow \mathbb{F}'_{ij} = \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \mathbb{F}_{ij}$

Massengewichtete Koordinaten

unitäre Matrix $\mathbb{U}$

$\mathbf{q} = \mathbb{U}\mathbf{y}$ sodass $\mathbb{F}'\mathbb{U} = \varepsilon\mathbb{U}$

Vereinfachung des Hamiltonoperators

$$V(\mathbf{x}) \approx \sum_{i,j=1}^{3N} (x_i - \bar{x}_i) \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j}\right)_{\bar{\mathbf{x}}} (x_j - \bar{x}_j)$$

$$\Rightarrow \quad V(\Delta \mathbf{x}) = \frac{1}{2} \Delta \mathbf{x}^T . \mathbb{F} . \Delta \mathbf{x}$$

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2m_i} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{1}{2} \Delta \mathbf{x}^T . \mathbb{F} . \Delta \mathbf{x}$$

$$= -\sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{1}{2} \mathbf{y}^T . \mathbb{F}' . \mathbf{y}$$

$\mathbb{F}'$ koppelt unterschiedliche Freiheitsgrade i und j

$\Rightarrow$ diagonalisieren $\mathbb{F}'$

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + \frac{1}{2} \mathbf{q}^T . \mathbb{U}^T \mathbb{F}' \mathbb{U} . \mathbf{q} = \sum_{i=1}^{3N} \left(-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + \frac{1}{2} \varepsilon_i q_i\right) = \sum_{i=1}^{3N} \hat{h}_i$$

$\Delta \mathbf{x} = \mathbf{x} - \bar{\mathbf{x}}$

$$\boxed{\mathbb{F} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j}\right)_{\bar{\mathbf{x}}}}$$

Hesse Matrix

$y_i = \sqrt{m_i} \Delta x_i$,

$\frac{\partial^2}{\partial y_i^2} = \frac{1}{m_i} \frac{\partial^2}{\partial y_i^2}$

$\Rightarrow \mathbb{F}'_{ij} = \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \mathbb{F}_{ij}$

Massengewichtete Koordinaten

unitäre Matrix $\mathbb{U}$

$\mathbf{q} = \mathbb{U} \mathbf{y}$ sodass $\mathbb{F}' \mathbb{U} = \varepsilon \mathbb{U}$

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{3N} \left(-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + \frac{1}{2} \varepsilon_i q_i^2 \right) = \sum_{i=1}^{3N} \hat{h}_i$$

$\{\hat{h}_i\}$ **beschreibt** $3N$ **unabhängige 1D harmonische Oszillatoren**

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{3N} \left(-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + \frac{1}{2} \varepsilon_i q_i^2 \right) = \sum_{i=1}^{3N} \hat{h}_i$$

$\{\hat{h}_i\}$ **beschreibt** $3N$ **unabhängige 1D harmonische Oszillatoren**
$\Rightarrow$ $\{q_i\}$ **nicht gekoppelte Freiheitsgrade (Schwingungsmoden)**

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{3N} \left(-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + \frac{1}{2} \varepsilon_i q_i^2 \right) = \sum_{i=1}^{3N} \hat{h}_i \qquad \hat{H}\Psi = E\Psi \Rightarrow \hat{h}_i \psi_i = e_i \psi_i \quad i \in \{1, \ldots, 3N\}$$

$\{\hat{h}_i\}$ **beschreibt** $3N$ **unabhängige 1D harmonische Oszillatoren**
$\Rightarrow \; \{q_i\}$ **nicht gekoppelte Freiheitsgrade (Schwingungsmoden)**

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{3N} \left(-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + \frac{1}{2} \varepsilon_i q_i^2 \right) = \sum_{i=1}^{3N} \hat{h}_i \qquad \hat{H}\Psi = E\Psi \Rightarrow \hat{h}_i \psi_i = e_i \psi_i \quad i \in \{1, \ldots, 3N\}$$

$\{\hat{h}_i\}$ **beschreibt** $3N$ **unabhängige 1D harmonische Oszillatoren**
$\Rightarrow \{q_i\}$ **nicht gekoppelte Freiheitsgrade (Schwingungsmoden)**

diagonalisierter Hamiltonoperator | **harmonischer Oszillator**

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{3N} \left(-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + \frac{1}{2} \varepsilon_i q_i^2 \right) = \sum_{i=1}^{3N} \hat{h}_i$$

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \Rightarrow \hat{h}_i \psi_i = e_i \psi_i \quad i \in \{1, \ldots, 3N\}$$

$\{\hat{h}_i\}$ **beschreibt** $3N$ **unabhängige 1D harmonische Oszillatoren**
$\Rightarrow$ $\{q_i\}$ **nicht gekoppelte Freiheitsgrade (Schwingungsmoden)**

diagonalisierter Hamiltonoperator

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + \frac{1}{2} \; \varepsilon_i \; q_i^2$$

harmonischer Oszillator

$$\hat{h}_{ho} = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial a^2} + \frac{1}{2} \; \omega^2 \; a^2$$

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{3N} \left(-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + \frac{1}{2} \varepsilon_i q_i^2 \right) = \sum_{i=1}^{3N} \hat{h}_i \qquad \hat{H}\Psi = E\Psi \Rightarrow \hat{h}_i \psi_i = e_i \psi_i \quad i \in \{1, \ldots, 3N\}$$

$\{\hat{h}_i\}$ **beschreibt** $3N$ **unabhängige 1D harmonische Oszillatoren**
$\Rightarrow$ $\{q_i\}$ **nicht gekoppelte Freiheitsgrade (Schwingungsmoden)**

diagonalisierter Hamiltonoperator

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + \frac{1}{2} \boxed{\varepsilon_i} q_i^2$$

harmonischer Oszillator

$$\hat{h}_{ho} = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial a^2} + \frac{1}{2} \boxed{\omega^2} a^2$$

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{3N} \left(-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + \frac{1}{2} \varepsilon_i q_i^2 \right) = \sum_{i=1}^{3N} \hat{h}_i$$

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \Rightarrow \hat{h}_i \psi_i = e_i \psi_i \quad i \in \{1, \ldots, 3N\}$$

$\{\hat{h}_i\}$ **beschreibt** $3N$ **unabhängige 1D harmonische Oszillatoren**

$\Rightarrow$ $\{q_i\}$ **nicht gekoppelte Freiheitsgrade (Schwingungsmoden)**

diagonalisierter Hamiltonoperator

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + \frac{1}{2} \boxed{\varepsilon_i} q_i^2$$

harmonischer Oszillator

$$\hat{h}_{ho} = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial a^2} + \frac{1}{2} \boxed{\omega^2} a^2$$

Frequenzen der Schwingungsmoden

$$\boxed{\nu_i = \frac{\omega_i}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\varepsilon_i}}$$

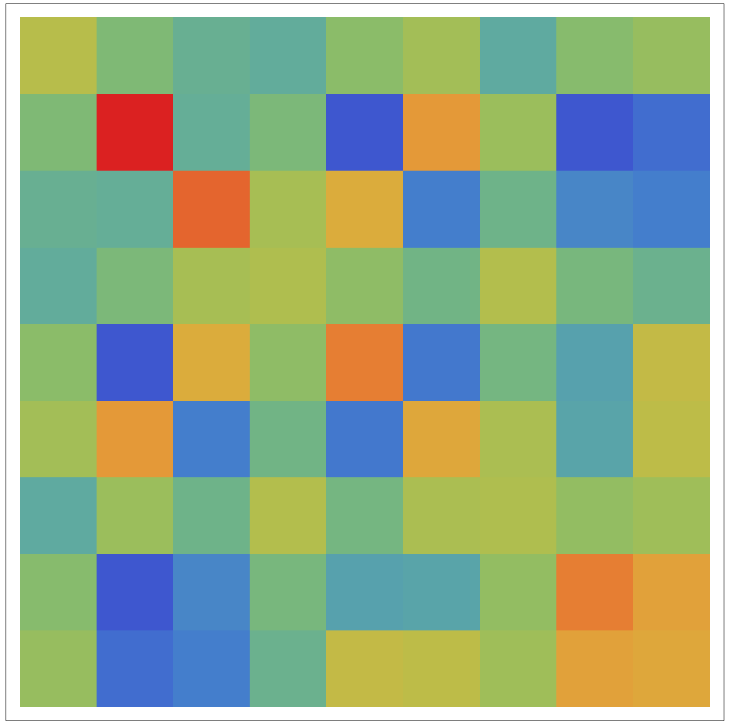
Beispiel: Wasser

$\mathbb{F}\ldots$ **9x9 Hesse Matrix**

Ist die Hesse Matrix Symmetrisch?
A. Ja
B. Nein

Beispiel: Wasser

$\mathbb{F} \ldots$ **9x9 Hesse Matrix**



Ist die Hesse Matrix Symmetrisch?

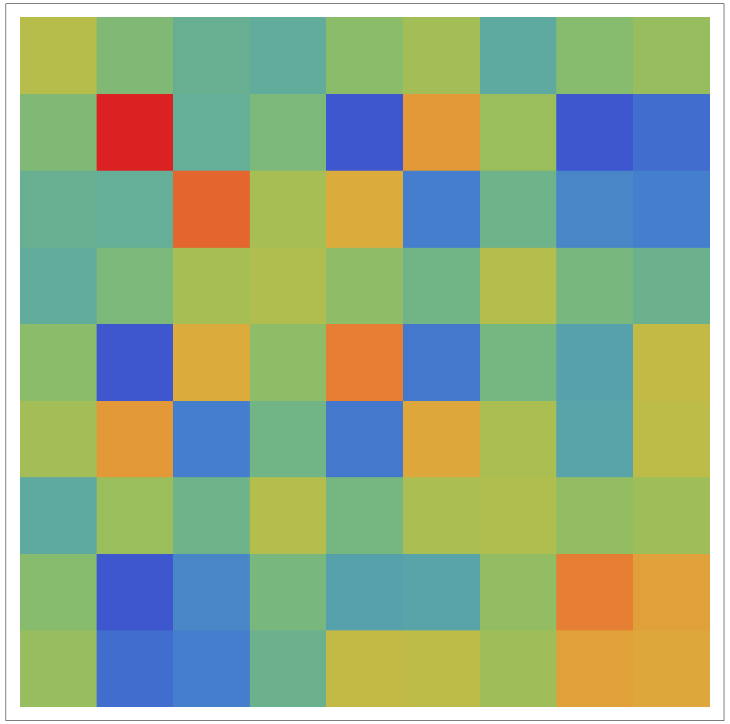
A. Ja

B. Nein

Da Differentiationen nach q_i und q_j vertauschbar sind.

Beispiel: Wasser

$\mathbb{F} \ldots$ **9x9 Hesse Matrix**



$\mathbb{F}$ hat 9 Eigenwerte.

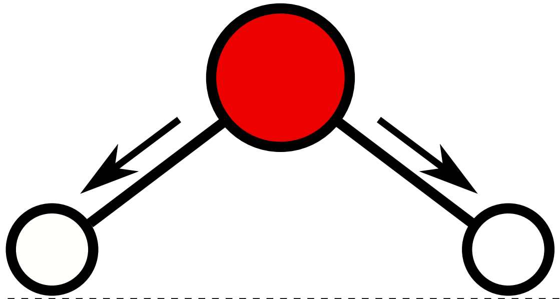
Ist die Hesse Matrix Symmetrisch?
A. Ja
B. Nein

Da Differentiationen nach q_i und q_j vertauschbar sind.

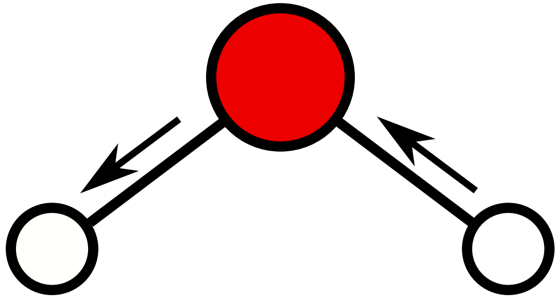
Wieviele Vibrationsmoden gibt es?
A. 9
B. 6
C. 3
D. 1

Beispiel: Wasser

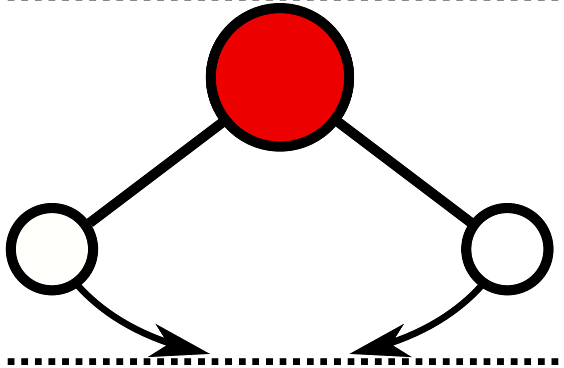
$\mathbb{F}\ldots$ **9x9 Hesse Matrix**



Symmetrische Streckschwingung
3861 cm^{-1}



Asymmetrische Streckschwingung
3965 cm^{-1}



Beugeschwingung
1640 cm^{-1}

Ist die Hesse Matrix Symmetrisch?
A. Ja
B. Nein

Da Differentiationen nach q_i und q_j vertauschbar sind.

Wieviele Vibrationsmoden gibt es?
A. 9
B. 6
C. 3
D. 1

Da 3 Freiheitsgrade Rotationen und 3 Freiheitsgrade Translationen sind.