# Schwingungsspektroskopie 27.4.2018

Ton kommt nach ... ab ca. Minute 2

heute: Normalschwingungen
-> Folien

## 3. Normalschwingungen

Moleküle. N Atome

$E_{kin} \equiv T = \frac{1}{2} \sum_N m_N \left[ \left( \frac{d \Delta x_N}{dt} \right)^2 + \left( \frac{d \Delta y_N}{dt} \right)^2 + \left( \frac{d \Delta z_N}{dt} \right)^2 \right]$

↳ verallgemeinert: $q_1 = \sqrt{m_1} \cdot \Delta x_1$, $q_2 = \sqrt{m_1} \cdot \Delta y_1$, $\vdots$ — N Atome ↳ 3N Koordinaten

$T = \frac{1}{2} \sum_i \dot{q}_i^2$

$E_{pot}$ -> Taylorreihe ⇝ harmonische Näherung

$V(q_1, \ldots q_{3N}) = \underbrace{V_0}_{\text{Potentialminimum} \Rightarrow 0} + \sum \underbrace{\left( \frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0}_{0} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \underbrace{\left( \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0}_{b_{ij}} q_i q_j + \underbrace{\ldots}_{\text{vernachlässigt}}$

# Schwingungsspektroskopie 27.4.2018

Ton kommt noch... ab ca. Minute 2

heute: Normalschwingungen
→ Folien

## 3. Normalschwingungen

Moleküle: $N$ Atome

$$E_{kin} \equiv T = \frac{1}{2} \sum_\nu m_\nu \left[ \left(\frac{d\Delta x_\nu}{dt}\right)^2 + \left(\frac{d\Delta y_\nu}{dt}\right)^2 + \left(\frac{d\Delta z_\nu}{dt}\right)^2 \right]$$

↳ verallgemeinert: 

$$\left.\begin{aligned} q_1 &= \sqrt{m_1} \cdot \Delta x_1 \\ q_2 &= \sqrt{m_1} \cdot \Delta y_1 \\ &\vdots \end{aligned}\right\}$$

$N$ Atome ↳ $3N$ Koordinaten

$$T = \frac{1}{2} \sum_i \dot{q}_i^2$$

$E_{pot}$ → Taylorreihe ⇝ harmonische Näherung

$$V(q_1, \dots, q_{3N}) = \underbrace{V_0}_{\substack{\text{Potentialminimum}\\ \Rightarrow 0}} + \sum \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial q_i}\right)_0}_{0} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \underbrace{\left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j}\right)_0}_{b_{ij}} q_i \cdot q_j + \underbrace{\dots}_{\text{vernachlässigt}}$$

GG

GG

Ziel: Bewegungsgleichung

↳ Lagrange $\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i}\right) + \frac{\partial V}{\partial q_i} = 0$

Bsp. harm. Oszillator

$T = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 \;;\quad V = \frac{1}{2} k x^2$

$m\ddot{x} + kx = 0$ (2. Newtonische Gesetz)

N Atome.

gehen wir statts Kreuzprodukt mal von $q_i^2$ aus (erlaubt Lösung)

$$\ddot{q}_i + \sum_j b_{ij} q_j = 0$$

$b_{ij} = 0$ (für $i \neq j$)

↳ $\ddot{q}_i + b_{ii} q_i = 0$

↳ $q_i = q_{i,0} \cdot \sin(\underbrace{\sqrt{b_{ii}}}_{\text{Kreisfrequenz}} t + \underbrace{\delta_i}_{\text{Phase}})$

Diese Annahme ist in der Regel jedoch nicht möglich...

=> Lösung: Koordinatentransformation

$q_i \to Q_i$

(Normalkoordinaten)

mathematisch in Zachmann (oder so)

$$q_1 = \sum_i B_{1i}\, Q_i$$

$$\vdots$$

$$q_k = \sum B_{ki}\, Q_i$$

$\Rightarrow$ Eigenschaften von $Q_i$ ?

↳ so wählen, dass in $E_{pot}$ keine Kreuzprodukte auftreten $\Rightarrow$ voneinander unabhängige Schwingungen!

$$\underbrace{T = \frac{1}{2} \sum_i \dot{Q}_i^2 \qquad V = \frac{1}{2} \sum_i \lambda_i Q_i^2}_{\text{Lagrange}}$$

$$\ddot{Q}_i + \lambda_i Q_i = 0 \Rightarrow Q_i = Q_{i,0} \sin(\sqrt{\lambda_i}\, t + \delta_i)$$

$$\text{Frequenz: } \nu_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\lambda_i}$$

Physikalische Bedeutung:

$$q_k = \sum_i B_{ki}\, Q_i$$

nur 1 NS $Q_1$, $Q_1^0 = 1$, $Q_2 = Q_3 = \ldots = 0$

$$q_k = B_{k1} Q_1 = \underbrace{B_{k1}\, Q_{1,0}}_{A_{k1}} \sin(\sqrt{\lambda_1} \cdot t + \delta_1)$$

für alle k gültig

↳ alle Atome bewegen sich mit der selben Frequenz u. Phase

$$\Rightarrow q_k = A_k \cdot \sin(\sqrt{\lambda} + \delta)$$

in Bewegungsgleichung:

$$-\lambda \cdot A_k + \sum b_{kj} A_j = 0$$

↳ Gleichungssystem über Determinante lösen

$$\begin{vmatrix} b_{11}-\lambda & b_{12} & b_{13} & \cdots \\ b_{21} & b_{22}-\lambda & b_{23} & \cdots \\ b_{31} & b_{32} & b_{33}-\lambda & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{vmatrix} = 0$$

(Ordnung: $3N$)

↳ Lösung gibt $\lambda_1, \lambda_2 \ldots$

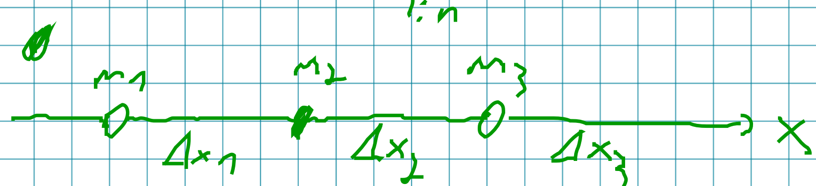
↳ $A_k$

↳ $q_k = \sum_l A_{kl} \sin(\sqrt{\lambda_l}\, t + \delta_l)$

Anwendung: $CO_2$ → Bewegungen in x-Richtung

Wieviele Normalschwingungen:

$$\underbrace{3N - 3}_{\text{Trans}} - \underbrace{2 \mid 3}_{\substack{\text{Rot} \\ \text{lin} \mid \text{nicht lin}}} = 3N - \underbrace{5}_{\text{linear}} \mid \underbrace{6}_{\text{n.l.}}$$




$m_1 = m_3$

$$T = \frac{1}{2}\left(m_1\left(\Delta\dot{x}_1^2 + \Delta\dot{x}_3^2\right) + m_2 \cdot \Delta\dot{x}_2^2\right)$$

$$V = \frac{1}{2} k \left[(\Delta x_1 - \Delta x_2)^2 + (\Delta x_2 - \Delta x_3)^2\right]$$

verallgemeinerte Koordinaten:

$$2T = \sum_i \dot{q}_i^2$$

$$2V = k\left[\left(\frac{q_1}{\sqrt{m_1}} - \frac{q_2}{\sqrt{m_2}}\right)^2 + \left(\frac{q_2}{\sqrt{m_2}} - \frac{q_3}{\sqrt{m_1}}\right)^2\right]$$

(S.O.) $$2V = \sum_{i,j} b_{ij}\, q_i\, q_j$$

Vergleich: $b_{11} = \frac{k}{m_1}$ $\quad b_{12} = b_{21} = -\frac{k}{\sqrt{m_1 m_2}}$

$b_{22} = \frac{2k}{m_2}$ $\quad b_{23} = b_{32} = -\frac{k}{\sqrt{m_1 m_2}}$

$b_{31} = b_{13} = 0$ $\quad b_{33} = \frac{k}{m_1}$

$$\Leftrightarrow \begin{vmatrix} \frac{k}{m_1} - \lambda & -\frac{k}{\sqrt{m_1 m_2}} & 0 \\ -\frac{k}{\sqrt{m_1 m_2}} & \frac{2k}{m_2} - \lambda & -\frac{k}{\sqrt{m_1 m_2}} \\ 0 & -\frac{k}{\sqrt{m_1 m_2}} & \frac{k}{m_1} \end{vmatrix} \overset{!}{=} 0$$

$$\Leftrightarrow \lambda_1 = \frac{k}{m_1} \; ; \; \lambda_2 = k \cdot \mu \; ; \; \lambda_3 = 0$$

$$\mu = \frac{2m_1 + m_2}{m_1 m_2}$$

einsetzen

$$-\lambda A_1 + b_{11} A_1 + b_{12} A_2 + b_{13} A_3 = 0$$

$$-\lambda A_2 + b_{21} A_1 + b_{22} A_2 + b_{23} A_3 = 0$$

$$-\lambda A_3 + b_{31} A_1 + b_{32} A_2 + b_{33} A_3 = 0$$

$$(b_{11}-\lambda) q_1 + b_{12} q_2 + b_{13} q_3 = 0$$

$$b_{21} q_1 + (b_{22}-\lambda) q_2 + b_{23} q_3 = 0$$

$$b_{31} q_1 + b_{32} q_2 + (b_{33}-\lambda) = 0$$

für $\lambda_1 = \frac{k}{m_1}$ u. b-Werte

$$0 \cdot q_1 + b_{12} q_2 + 0 = 0 \rightarrow q_2 = 0 \;;\; q_1 = -q_3$$

3 Gleichungen 3 Unbekannte ...

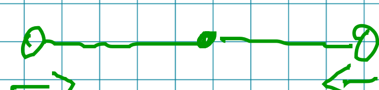
für $\lambda_2 = k\mu$ u. b-Werte

$$q_1 = q_3 \;;\; q_2 = -2\sqrt{\frac{m_1}{m_2}}\, q_1$$

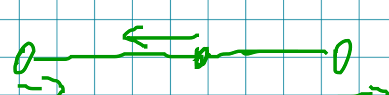
für $\lambda_3 = 0$ u. b-Werte

$$q_1 = q_3 \;;\; q_2 = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}\, q_1$$

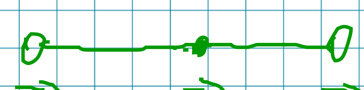
Bildchen: relative Änderungen

$\lambda_1$  $Q_1$

symmetrische Streckschwingung

$\lambda_2$  $Q_2$

asymmetrische Streckschwingung

$\lambda_3$  $Q_3$

Translation

(hätte ausgeschlossen werden können, wenn Schwerpunktbewegung gleich Null gesetzt wäre... → Übung)

2 weitere Normalschwingungen:
Bewegungen senkrecht zur Molekülachse
↳ komplizierter → Symmetrie nutzen!

Verwendung der Normalkoordinaten im Kontext der Schrödinger-Gleichung:

$$-\frac{\hbar^2}{2}\sum_i \frac{\partial^2 \psi_N}{\partial Q_i^2} + V\psi_N = E\psi_N$$

$$\psi_N = \psi_1(Q_1)\cdot\psi_2(Q_2)\ldots$$

Produktansatz wegen Unabhängigkeit der Schwingungen zueinander

$$-\frac{\hbar^2}{2}\frac{\partial^2\psi_i}{\partial Q_i} + V_i\psi_i = E_i\psi_i$$

$$E_i = h\nu_i\left(v_i + \frac{1}{2}\right) \; ; \; \nu_i = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\lambda}$$

Pingo zum Abschluss