

Schwingungsspektrum

15.06.18

Quantenchemische Methoden

↳ v.a. Dichtefunktionaltheorie (DFT)

$$E = f(\rho) \quad \rho = f(r) \rightarrow \text{Funktional}$$

↑
Elektronendichte

$$\textcircled{1} \text{ Geometrieopt.} \quad F_i = -\left(\frac{\partial E}{\partial x_i}\right) = 0$$

in kartesischen Koordinaten: $i = 1, \dots, 3N$

$$\textcircled{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial x_i \partial x_j}\right)_0 = f_{ij} \rightarrow \text{Elemente der Hesseschen Matrix}$$

harmon.
Näherung

$$\text{typisch: } f_{ij} = \frac{f_{ij}}{\sqrt{m_i m_j}} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_{M_i} \partial x_{M_j}}\right)_0$$

$$\text{Matrix} \quad \mathbf{x}_M = \mathbf{M}^{1/2} \mathbf{x} \quad \mathbf{M}^{1/2} = \begin{pmatrix} \sqrt{m_1} & & \\ & \sqrt{m_2} & \\ & & \dots \end{pmatrix}$$

$$\text{↳ } T = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{x}}_M^t \dot{\mathbf{x}}_M$$

$$V = \frac{1}{2} \mathbf{x}_M^t \mathbf{F}_{x_M} \mathbf{x}_M$$

$$x_i = x_i^0 \cos(\sqrt{\lambda_i} t + \phi_i)$$

⋮

$$|\mathbf{F}_{x_M} - E\lambda| = 0$$

Schwingungsspektrum

15.06.18

Quantenchemische Methoden

↳ v.a. Dichtefunktionaltheorie (DFT)

$$E = f(\rho) \quad \rho = \rho(r) \rightarrow \text{Funktional}$$

Elektronendichte

① Geometrieopt. $F_i = -\left(\frac{\partial E}{\partial x_i}\right) = 0$

in kartesischen Koordinaten: $i = 1, \dots, 3N$

② $\left(\frac{\partial^2 E}{\partial x_i \partial x_j}\right)_0 = f_{ij} \rightarrow$ Elemente der Hesseschen Matrix

harmon.
Näherung

typisch: $S_{mij} = \frac{f_{ij}}{\sqrt{m_i m_j}} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_{mi} \partial x_{mj}}\right)_0$

Matrix: $\mathbf{x}_M = \mathbf{M}^{1/2} \mathbf{x}$ $\mathbf{M}^{1/2} = \begin{pmatrix} \sqrt{m_1} & & \\ & \sqrt{m_2} & \\ & & \ddots \end{pmatrix}$

↳ $T = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{x}}_M^T \dot{\mathbf{x}}_M$

$$V = \frac{1}{2} \mathbf{x}_M^T \mathbf{F}_{xM} \mathbf{x}_M$$

$$x_i^0 = x_i^0 \cos(\sqrt{\lambda_i} t + \delta_i)$$

⋮

$$|\mathbf{F}_{xM} - E\lambda| = 0$$

Bsp. H_2O

① Annahmen: O-H: $0,96 \text{ \AA}$
 $\alpha \text{ H-O-H: } 109,5^\circ$

Opt: $0,97 \text{ \AA}$
 $110,6^\circ$

② $|F_{\text{Xm}} - E\lambda| = 0 \rightarrow 9$ Frequenzen (λ -Werte)

$\hookrightarrow 6$ davon nahe 0 \rightarrow Transl./Rot.

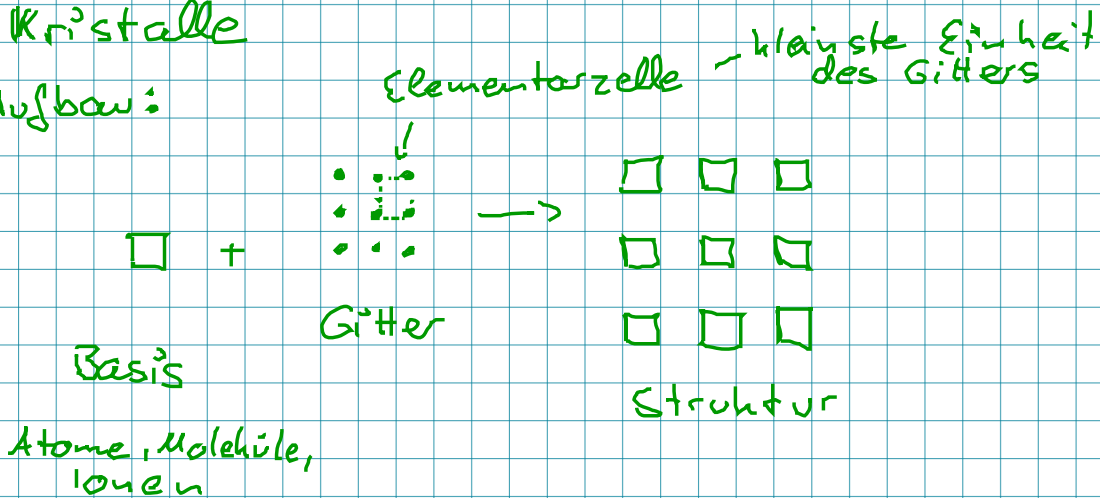
$\hookrightarrow 3$ vib. Frequenzen

6. Schwingung in kondensierter Materie

\hookrightarrow Festkörper

6.1 Kristalle

Aufbau:



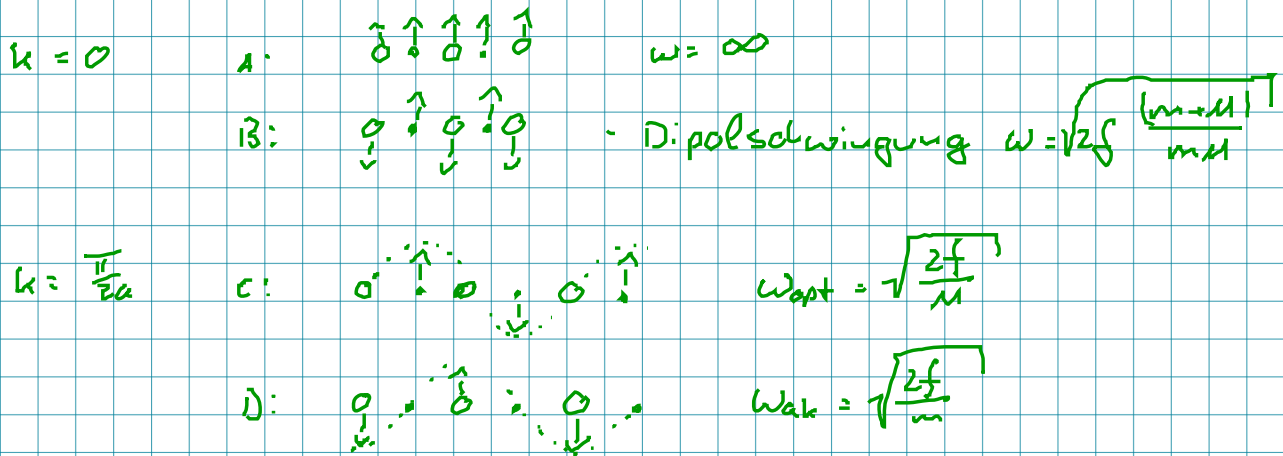
6.2 Dispersionsrelation

$$\omega = \omega(\vec{k})$$

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \vec{s} \leftarrow \begin{array}{l} \text{Einheitsvektor} \\ \text{in Ausbreitungs-} \\ \text{richtung} \end{array}$$

\uparrow
Wellenvektor

$$|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$$



Welche Bereiche sind mit IR / Raman erreichbar?

Photon: $p = \frac{h}{\lambda} = \frac{\hbar}{\lambda/2\pi} = \hbar \cdot Q \quad Q = \frac{2\pi}{\lambda}$

Phonon: $p = \hbar k$

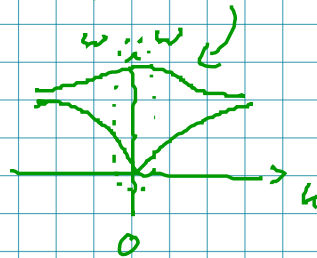
$\hookrightarrow \hbar Q = \hbar k$

IR: $\lambda = 10^{-3} \text{ cm}$

$Q = \frac{2\pi}{\lambda} \approx 10^{13} \text{ cm}^{-1}$

$k = \frac{2\pi}{\lambda} \approx 10^8 \text{ cm}^{-1}$

\hookrightarrow optische Übergänge nur für $k \approx 0$ beobachtbar



1D Kette \rightarrow 3D Kristall

σ Moleküle mit N Atomen pro EZ (Elementarzelle)

$\hookrightarrow 3N \cdot \sigma$ Schwingungen

davon 3 akustische (1 longitudinal, 2 transvers.)

$\Rightarrow 3N \cdot \sigma - 3$ optische

Bsp.: CeO_2 3 Atome pro EZ

→ $3N$ Schwingungen

→ 3 akustisch

→ $3N - 3$ optisch = 6

} Symmetrie

VL 10

Quantisierung

Phonon = Schwingungsquant

$$E = \left(n_p + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega$$

↑
Anzahl Phononen einer Schwingung eines Zweiges P

$$n_p = \langle n_p \rangle = \frac{1}{e^{\hbar \omega / kT} - 1} \rightarrow \text{Plancksche Verteilungsfunktion}$$

$$\Rightarrow E_{\text{Ges}} = \sum_P \left(n_p + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega \quad \text{(ÜB9)} \\ \text{Gesamtschwingungsenergie}$$

$n_p = 0 \rightarrow$ immer noch Energie
 \rightarrow Nullpunktenergie

$$n_p = f(\omega, T)$$