

Kapitel 5

5. Potentialflächen und Kernbewegung

- 5.1. Born-Oppenheimer-Approximation
- 5.2. Potentialenergieflächen zweiatomiger und linearer dreiatomiger Moleküle. Bedeutung von Minima und Sattelpunkten
- 5.4. Analytische Darstellung und Taylorentwicklung um die Gleichgewichtsstruktur
- 5.5. Separation der Kernbewegungsgleichungen durch Transformation in Normalkoordinaten*
Wiederholung: Eindimensionaler Oszillator - Hamiltonfunktion, massengewichtete Verrückungskordinaten; Diagonalisierung des harmonischen Potentials; 5.6. Illustration: Bewegungen eines linearen A-B-A Moleküls in z-Richtung
- 5.7. Normalkoordinaten und quantenmechanische Schwingungszustände am Beispiel des H₂O
- 5.8. Kernbewegung klassisch: Molekulardynamik

Spezielle Literatur:

H. Primas, U. Müller-Herold, Elementare Quantenchemie, Teubner Studienbücherei, Stuttgart 1990, S. 186-195

*Th Klapötke, A. Schulz, Quantenmechanische Methoden in der Hauptgruppenchemie, Spektrum, Heidelberg 1996, S. 85-92

© Joachim Sauer 2010 • "Chemische Bindung" • WS 2009-10 • Humboldt-Universität • Kapitel 5 • Folie 1

Born-Oppenheimer-Separation

$$\Psi(\underline{r}, \underline{R}) = \Phi_{el}(\underline{r})_{\underline{R}} \Phi_n(\underline{R})$$

$$H_{el}(\underline{r})_{\underline{R}} \Phi_{el}(\underline{r})_{\underline{R}} = E_{el}(\underline{R}) \Phi_{el}(\underline{r})_{\underline{R}}$$

$$H_{el}(\underline{r})_{\underline{R}} = \sum_i T_i + \sum_{i,j} 1/|\underline{r}_i - \underline{r}_j| + \sum_{i,\alpha} Z_\alpha / |\underline{r}_i - \underline{R}_\alpha|$$

Stationäre Schrödinger Gleichung für die Elektronen definiert die Potentialenergiefläche $E_{tot}(\underline{R})$

$$E_{tot}(\underline{R}) = E_{el}(\underline{R}) + V_{n-n} \quad V_{n-n} = \sum_{\alpha,\beta} Z_\alpha Z_\beta / |\underline{R}_\alpha - \underline{R}_\beta|$$

Diese bildet das Potential für die Bewegung der Elektronen

$$\left[\hat{T}_n(\underline{R}) + E_{tot}(\underline{R}) \right] \Phi_n(\underline{R}) = E^{BOA} \Phi_n(\underline{R})$$

© Joachim Sauer 2010 • "Chemische Bindung" • WS 2009-10 • Humboldt-Universität • Kapitel 5 • Folie 2

2-atomiges Molekül, Koordinaten

Lit: Haken/Wolf, Kap. 11

$$\begin{aligned} X &= \frac{m_b}{M} x_b + \frac{m_a}{M} x_a \\ Y &= \dots \\ Z &= \dots \end{aligned}$$

$$\left. \begin{aligned} x &= x_b - x_a \\ y &= y_b - y_a \\ z &= z_b - z_a \end{aligned} \right\}$$

$$\begin{aligned} &x_b, x_a \\ &y_b, y_a \\ &z_b, z_a \end{aligned}$$

3 kart. Schwerpkt
koordinaten

3 kart. Relativkoord.

6 kart. Koordinaten

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

$$\vartheta, \varphi$$

3 kart. Schwerpunkt

3 Polarkoordinaten

© Joachim Sauer 2010 • "Chemische Bindung" • WS 2009-10 • Humboldt-Universität • Kapitel 5 • Folie 3

Kernbewegungen, 2-atomiges Molekül

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_s^2 \chi_{\text{TR}}(X, Y, Z) = E_{\text{TR}}^{\text{BOA}} \chi_{\text{TR}}(X, Y, Z)$$

Schwerpunktbewegung
(Teilchen im Kasten)

Kein bzw. konstantes Potential

$$E_{\text{tot}}(X, Y, Z) = E_{\text{el}}(X, Y, Z) + V_{\text{n-n}}(X, Y, Z) = \text{konst.}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_i^2 \chi_i(x, y, z) + E_{\text{tot}}(x, y, z) \chi_i(x, y, z) = E_i^{\text{BOA}} \chi_i(x, y, z)$$

Relativkoordinaten
Potential hängt vom
Abstand ab

$$\chi(x, y, z) \rightarrow \chi(r, \vartheta, \varphi) = f(r) Y_J^M(\vartheta, \varphi)$$

Übergang zu Polarkoord.
Separationsansatz

© Joachim Sauer 2010 • "Chemische Bindung" • WS 2009-10 • Humboldt-Universität • Kapitel 5 • Folie 4

2-atomiges Molekül, Relativkoordinaten

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\Lambda^2}{r^2} \quad \text{mit} \quad \Lambda^2 = \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \left(\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right)$$

$$\textcircled{1} \quad -\frac{\hbar^2}{2\mu r_0^2} \Lambda^2 Y_J^M = \frac{\hbar^2}{2\mu r_0^2} J(J+1) Y_J^M \quad \text{Starrer Rotator, konstantes Pot.}$$

Die Eigenfunktionen und Eigenwerte von Λ^2 kennen wir schon.
Lösungen sind Kugelflächenfunktionen

$$E_J^{\text{ROT}} = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) \quad \text{mit} \quad I = \mu r_0^2$$

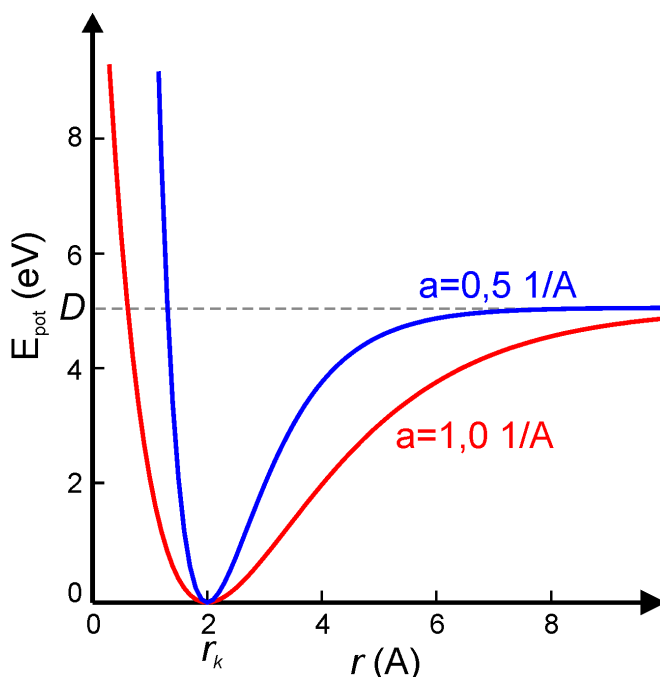
$$\textcircled{2} \quad \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{2} E_{\text{tot}}(r) \right] f(r) = (E_{\text{rel}}^{\text{BOA}} - E_J^{\text{ROT}}) f(r)$$

Der abstandsabhängige Teil enthält die elektronische Totalenergie als Potential (Morsekurve, Approximation als harmonisches Potential)

$$E_{\text{tot}}(r) = V(r) \approx \frac{1}{2} k(r-r_0)^2$$

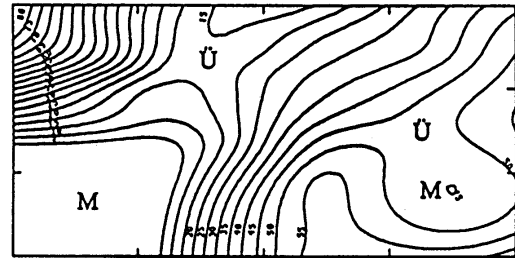
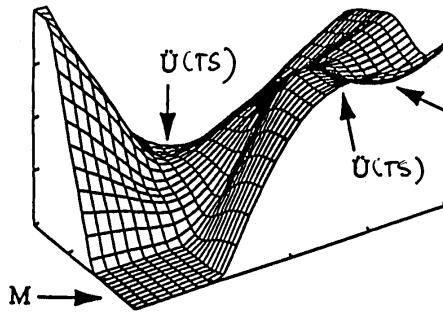
Morse-Kurve

$$E_{\text{pot}}(r) = D \left(1 - e^{-a(r-r_k)} \right)^2$$



Potentialenergiefläche (PES)

- Minima (M) - stabile Strukturen
(Edukte, Produkte)
- Sattelpunkte (TS) - Übergangsstrukturen



Gleiche Hyperfläche wie in Abbildung 1.5 als Contourplot.

Dreidimensionale Hyperfläche mit zwei Minima (M) und einem Übergangszustand (Ü).

© Joachim Sauer 2010 • "Chemische Bindung" • WS 2009-10 • Humboldt-Universität • Kapitel 5 • Folie 7

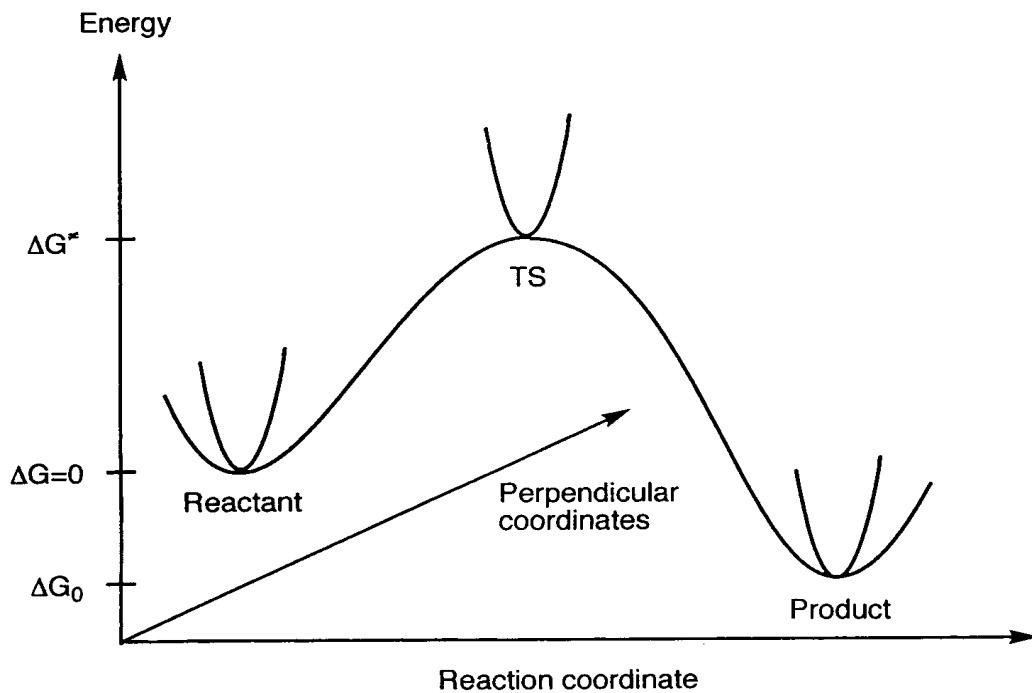


Figure 12.1 Schematic illustration of a reaction path

© Joachim Sauer 2010 • "Chemische Bindung" • WS 2009-10 • Humboldt-Universität • Kapitel 5 • Folie 8

Potentialenergiefläche (PES)

- Beschreibt Änderung der Energie eines molekularen Systems als Funktion der Position der Kerne
- Fläche im hochdimensionalen Raum - Energiehyperfläche
- Dimensionen - alle Atome können Lage verändern
 - N - Zahl der Atomkerne
 - $3N$ - Zahl der Freiheitsgrade
 - $3N-6$ - Zahl der inneren Freiheitsgrade
 - $3N-6+1$ Dimension des Raumes in dem die Hyperfläche definiert ist
- Die PES ist eine Darstellung des Potentials in dem sich die Kerne bewegen
- Eine Fläche für alle Verbindungen einer Summenformel (alle Isomere).

© Joachim Sauer 2010 • "Chemische Bindung" • WS 2009-10 • Humboldt-Universität • Kapitel 5 • Folie 9

PES für 2 Torsionswinkel im Pentan

Lokale minima -
globales minimum

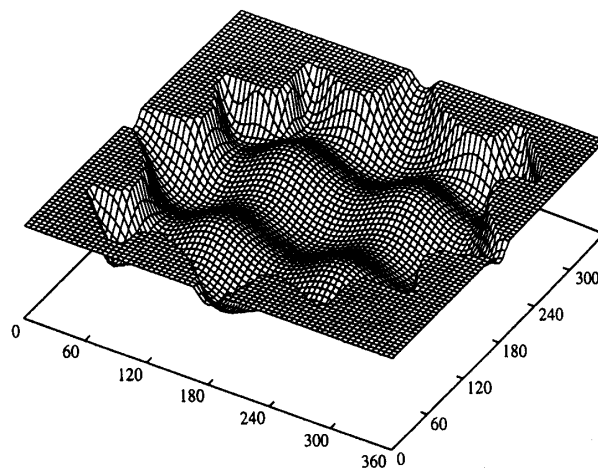
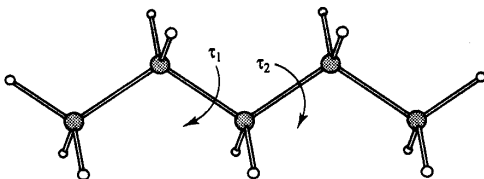
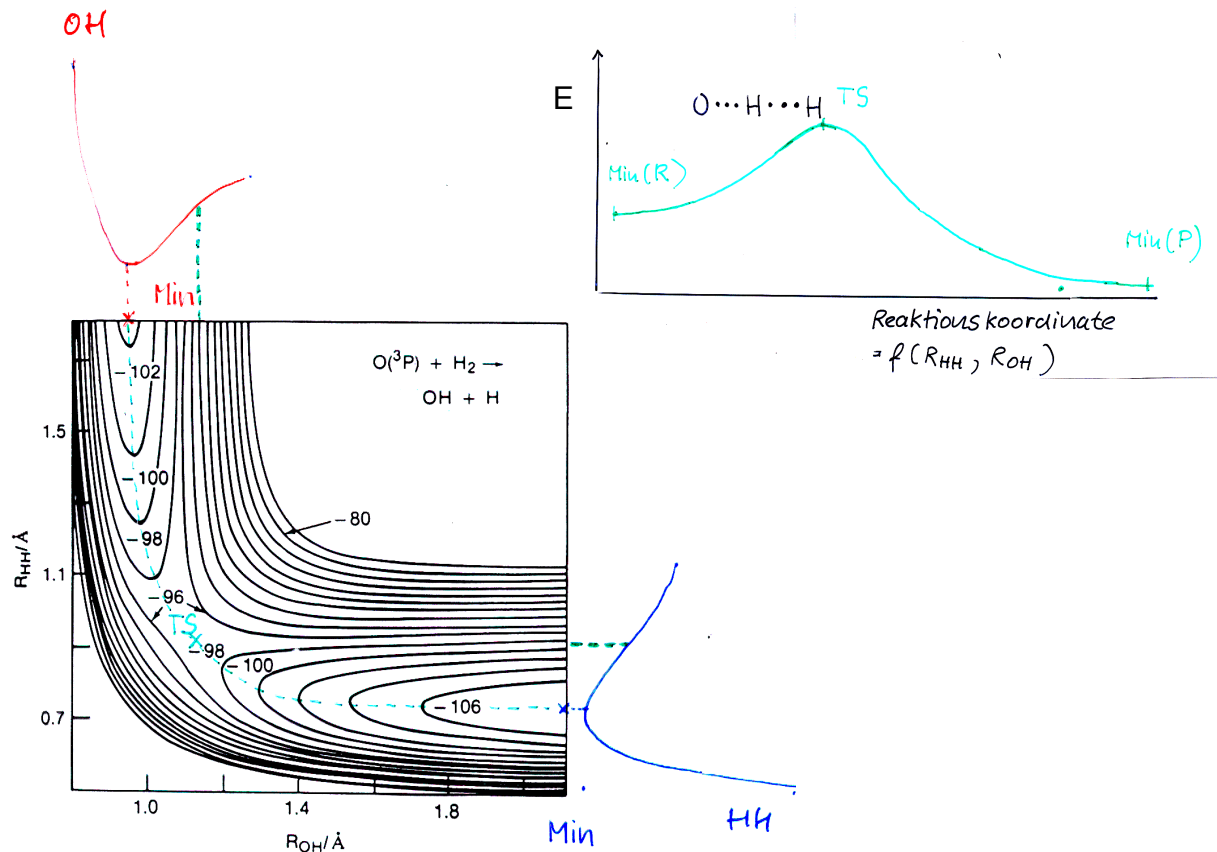
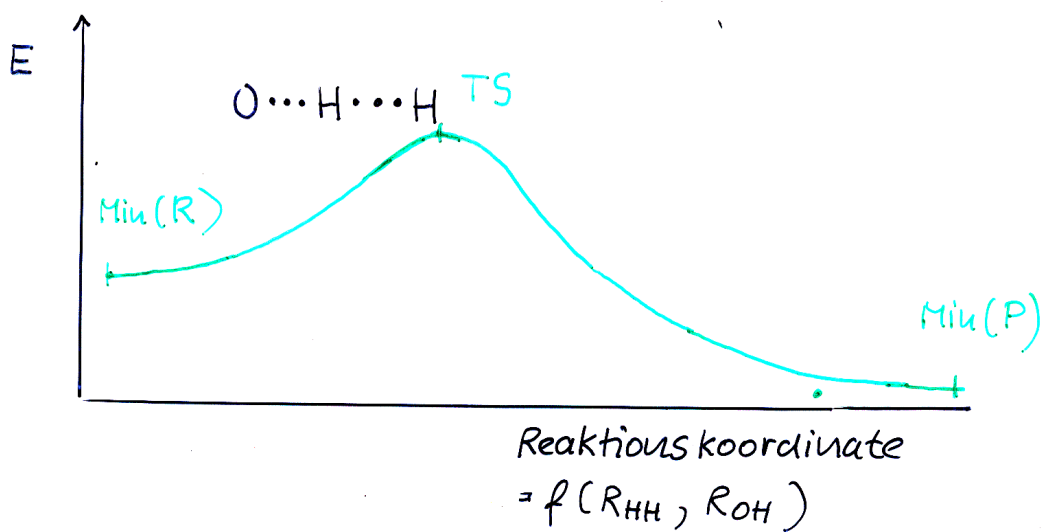


Figure 4.1 Continued. Only the lowest energy regions are shown.

Fig. 4.1 Variation in the energy of pentane with the two torsion angles indicated and represented as a contour diagram and isometric plot. (Continued overleaf.)



© Joachim Sauer 2010 • "Chemische Bindung" • WS 2009-10 • Humboldt-Universität • Kapitel 5 • Folie 11



© Joachim Sauer 2010 • "Chemische Bindung" • WS 2009-10 • Humboldt-Universität • Kapitel 5 • Folie 12

Taylorentwicklung der Potentialfläche

Taylorentwicklung um stationären Punkt Verrückungskordinaten

$$E(\underline{x}) = E(0) + \sum_I \left. \frac{\partial E}{\partial x_I} \right|_{\underline{x}=0} x_I + \frac{1}{2} \sum_I \sum_J \left. \frac{\partial^2 E}{\partial x_I \partial x_J} \right|_{\underline{x}=0} x_I x_J + \dots \quad x_I = R_I - R_I^0$$

$$\left. \frac{\partial E}{\partial x_I} \right|_{\underline{x}=0} = 0 \quad \text{Stationärer Pkt. (Min, SP)} \quad \frac{\partial^2 E}{\partial x_I \partial x_J} = F_{IJ} \quad \text{Kraftkonstanten 2. Ordng. (harm.)}$$

$$E(\underline{x}) - E(0) = V(\underline{x}) = \frac{1}{2} \sum_I \sum_J x_I F_{IJ} x_J \quad T = \sum_I \frac{M_I}{2} \dot{x}_I^2$$

$$q_I = \frac{1}{2} \sqrt{M_I} x_I \quad \text{massengew. Koordinaten}$$

$$F_{IJ}^M = \frac{1}{\sqrt{M_I}} F_{IJ} \frac{1}{\sqrt{M_J}}$$

$$V(\underline{x}) = \frac{1}{2} \sum_I \sum_J q_I F_{IJ}^M q_J = \frac{1}{2} \underline{q}^T \underline{F}^M \underline{q} \quad T = \frac{1}{2} \sum_I \dot{q}_I^2 = \frac{1}{2} \underline{\dot{q}}^T \underline{\dot{q}}$$

Lagrange-Gleichungen

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_I} + \frac{\partial V}{\partial q_I} = 0 \quad \frac{\partial V}{\partial q_I} = \frac{1}{2} \sum_J F_{IJ}^M q_J$$

$$\ddot{q}_I + \sum_J F_{IJ}^M q_J = 0 \quad \text{3N gekoppelte Gleichungen}$$

Es gibt eine unitäre Matrix \underline{L} , die die Matrix \underline{F}^M in Diagonalform bringt

$$\underline{L}^{-1} \cdot \underline{L} = \underline{1} = \underline{L} \cdot \underline{L}^{-1} \quad \underline{L}^{-1} = \underline{L}^T$$

$$V = \frac{1}{2} \underbrace{(\underline{q}^T \cdot \underline{L})}_{\underline{Q}^T} \cdot \underbrace{\underline{L}^{-1} \cdot \underline{F}^M \cdot \underline{L}}_{\underline{F}^Q} \cdot \underbrace{(\underline{L}^{-1} \cdot \underline{q})}_{\underline{Q}} = \frac{1}{2} \underline{Q}^T \underline{F}^Q \underline{Q} = \frac{1}{2} \sum_r \lambda_r Q_r^2$$

$$\underline{F}^Q \equiv \underline{\lambda} \quad \underline{Q} = \underline{L}^{-1} \underline{q}$$

Die Diagonalmatrix nennen wir $\underline{\lambda}$, die Q heißen Normalkoordinaten

$$T = \frac{1}{2} (\underline{\dot{q}}^T \underline{L}) (\underline{L}^{-1} \underline{\dot{q}}) = \frac{1}{2} \underline{\dot{Q}}^T \underline{\dot{Q}}$$

$$\ddot{Q}_r + \lambda_r Q_r = 0 \quad \text{3N entkoppelte Gleichungen}$$

Harmonische Schwingungsfrequenzen

3N-6 ein-dimensionale harmonische Oszillatoren,
Lösung der Differentialgleichung mit konstanten Koeffizienten

$$\bar{\nu}_r = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\lambda_r} \quad Q_r(t) = A_r \cos(\sqrt{\lambda_r} t + d)$$

Wellenzahl

Zeitliche Änderung der Normalkoordinate

Bewegung der Atome im 3-dim. Anschauungsraum $\underline{q} = \underline{L} \underline{Q}$

$$\underline{x} = \frac{1}{\sqrt{M}} \underline{q} = \frac{1}{\sqrt{M}} \underline{L} \underline{Q}$$

Bild der Normalmode r

$$\underline{x} = \underline{M}^{-1/2} \underline{q} = \underline{M}^{-1/2} \underline{L}_r \underline{Q}_r$$

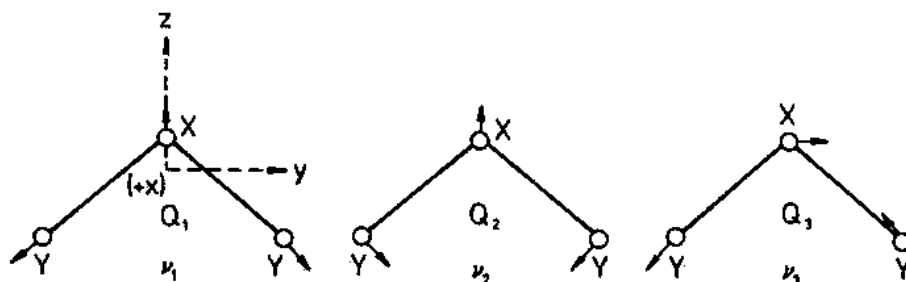
Bis hier klassische Mechanik der Kernbewegung

Bilder der Normalmoden

$$\underline{x}_r(t) = \underline{M}^{-1/2} \underline{L}_r \underline{Q}_r(t) \quad \text{wegen} \quad \underline{q}_r(t) = \underline{L}_r \underline{Q}_r(t)$$

Der Wert der Normalkoordinate Q_r ist eine Zahl, die sich während einer Schwingung zeitlich ändert.

Die Spalte $\underline{M}^{-1/2} \underline{L}_r$ ist die Darstellung der Normalkoordinate („Einheitsvektor“) in (massengew.) kartesischen Koordinaten - die bekannten Bilder im 3-dim. Anschauungsraum-



nichtlineares dreiatomiges Molekül YXY

Harmonischer Oszillator - Quantenmechanik

$$E_r(n_r) = hc\bar{\nu}_r \left(n_r + \frac{1}{2}\right)$$

Für jede Normalmode QM-Lösung für harmonischen Oszillator mit Quantenzahl n_r .

Jedes Molekül ist System von $3N-6$ harmonischen Oszillatoren entlang der Normalmoden. Jeder Bewegungszustand wird durch $3N-6$ Schwingungsquantenzahlen $\{n_1, n_2, \dots, n_r, \dots, n_{3N-6}\}$ beschrieben

$$E(n_1, n_2, n_3) = hc \sum_{r=1}^3 \bar{\nu}_r \left(n_r + \frac{1}{2}\right)$$

$$E(0,0,0) = \frac{1}{2} \sum_{r=1}^3 hc\bar{\nu}_r$$

Nullpunktsschwingungsenergie

$$E(0,1,0) - E(0,0,0) = hc\bar{\nu}_2 \left(\frac{3}{2} - \frac{1}{2}\right) = hc\bar{\nu}_2$$

Grundschiwingung
(2. Normalmode)

$$E(0,2,0) - E(0,0,0) = hc\bar{\nu}_2 \left(\frac{5}{2} - \frac{1}{2}\right) = hc2\bar{\nu}_2$$

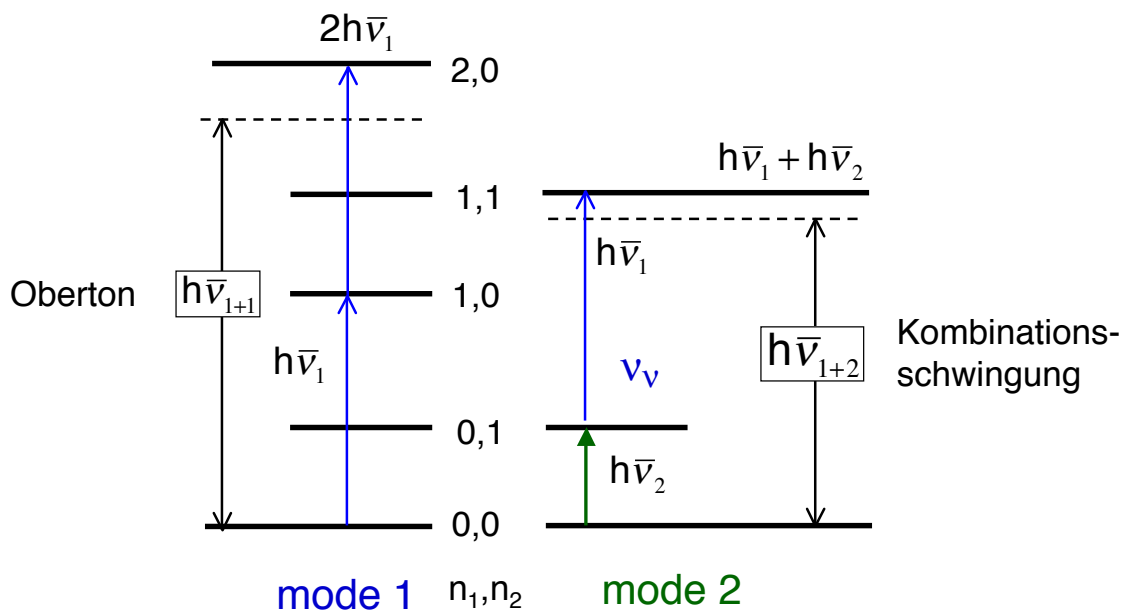
Oberton

$$E(0,1,1) - E(0,0,0) = hc(\bar{\nu}_2 + \bar{\nu}_3)$$

Kombinationsschiwingung
(2. und 3. Normalmode)

© Joachim Sauer 2010 • "Chemische Bindung" • WS 2009-10 • Humboldt-Universität • Kapitel 5 • Folie 17

Zwei Oszillatoren: Energieniveaus und IR Banden



© Joachim Sauer 2010 • "Chemische Bindung" • WS 2009-10 • Humboldt-Universität • Kapitel 5 • Folie 18

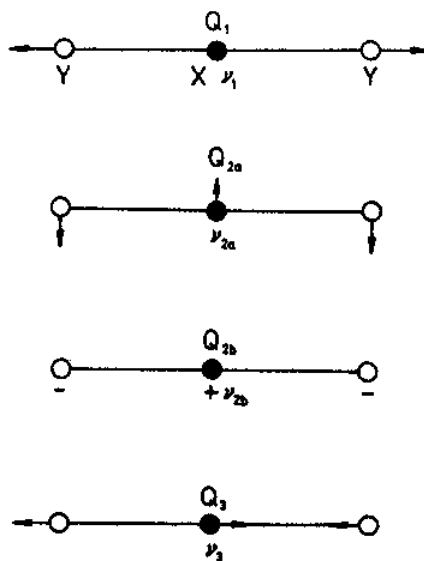


Fig. 3.3 Description of the normal vibrational modes in a linear triatomic molecule XY_2 ; Q_{2a} and Q_{2b} form a pair of degenerate normal vibrational coordinates.

O=C=O Kraftkonstanten

C(z)	O(z)	O'(z)
F_{BB}	F_{BA}	F_{BA}
	F_{AA}	$F_{AA'}$
		F_{AA}

C(z)	O(z)	O'(z)
1.848	-0.924	-0.924
	0.9935	-0.0695
		0.9935

$$F_{BB} = 2(F_{AA} + F_{AA'}) = 2(0.9935 - 0.0695) = 2(0.9240)$$

$$F_{AB} = -F_{BB}/2 = -0.924$$

$$= -(F_{AA} + F_{AA'}) = -(0.9935 - 0.0695)$$

Hausaufgabe: O=C=O Kraftkonstanten

Wir haben für lineares A-B-A die Eigenwerte λ_1 , $\lambda_2 (=0)$ und λ_3 bestimmt und die sich daraus ergebenden Eigenvektoren der Normalmoden für $\lambda_2 (=0)$ und λ_3 berechnet und gezeichnet.

1) Bestimmen Sie den Eigenvektor für λ_1 und zeichnen Sie die Normalmode.

2) Überzeugen Sie sich, daß die aus den Spalten \underline{L}_r bestehende Matrix \underline{L}

$$\underline{L}=(\underline{L}_1,\underline{L}_2,\underline{L}_3)$$

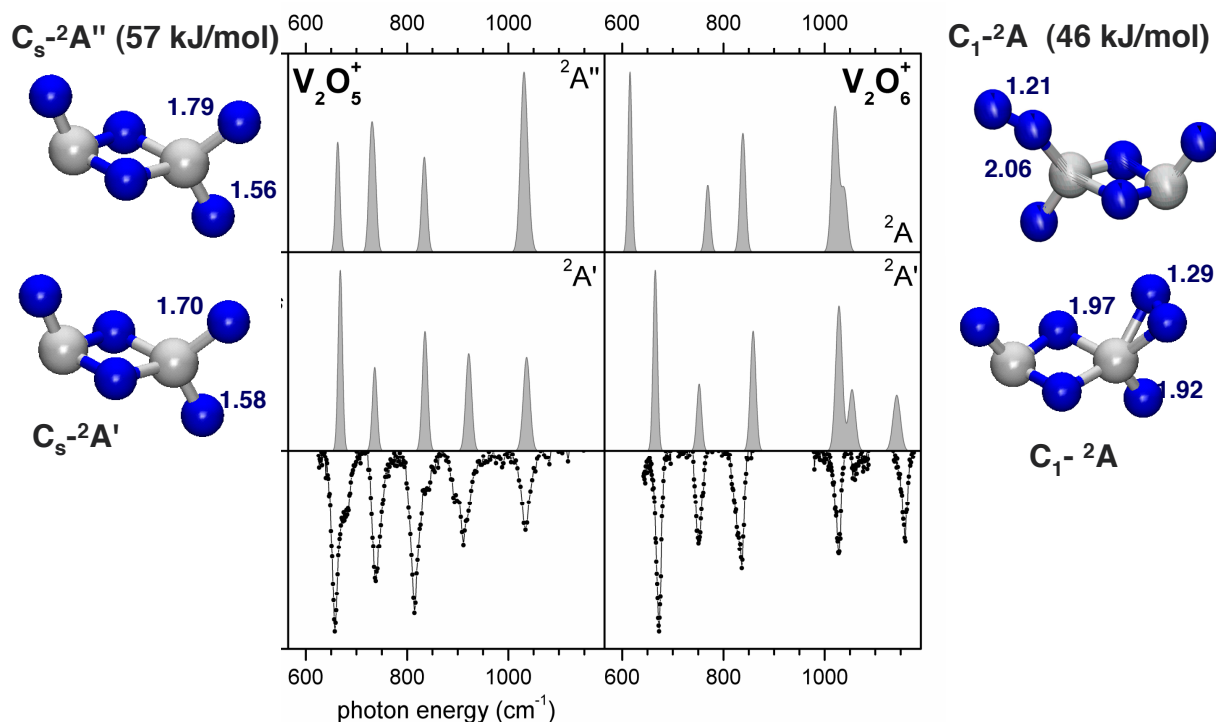
tatsächlich die Matrix k_{ij} diagonalisiert (Relationen zwischen den Kraftkonstanten beachten).

3) Geben Sie möglichst einfache Ausdrücke für λ_1 und λ_3 an, in denen die F_{ij} und die M_i ($i,j=A,B,A'$) vorkommen.

Berechnen Sie aus diesen Ausdrücken und den gegebenen Zahlenwerten einer DFT-Rechnung (BP86/TZVP - siehe unten) die Wellenzahlen ν_1 und ν_3 (Einheiten beachten, F ist gegeben in Hartree/Bohr²) und vergleichen mit den experimentellen Werten.

B=C(z)	A=O(z)	A'=O'(z)
1.848	-0.924	-0.924
	0.9935	-0.0695
		0.9935

© Joachim Sauer 2010 • "Chemische Bindung" • WS 2009-10 • Humboldt-Universität • Kapitel 5 • Folie 21



Single photon IR dissociation spectra / B3LYP/TZVP - scaled
 Asmis, Meijer, Brümmer, Kaposta, Santambrogio, Wöste, Sauer,
J. Chem. Phys. 120 (2004) 6461

© Joachim Sauer 2010 • "Chemische Bindung" • WS 2009-10 • Humboldt-Universität • Kapitel 5 • Folie 22

Molekulardynamik - klassische Mechanik für Atomkerne

BOA: Newtonsche Gleichung für Kernbewegungen
Kräfte werden für jeden Punkt der Potentialfläche berechnet.

$$\ddot{x}_i - M_i^{-1} f_i(\underline{x}) = 0 \quad f_i(\underline{x}) = -\frac{\partial E(\underline{x})}{\partial x_i} \quad E(\underline{x})$$

Potential-Energie-Fläche
(FF, QM)

Die Potentialfläche $E(\underline{x})$ stammt entweder aus Lösung der elektronischen Schrödingergl. für jeden Punkt der Fläche, der im Laufe der zeitlichen Entwicklung erreicht wird, oder aus weitergehenden Näherungen (analytische Darstellung mit gefitteten Koeffizienten, Kraftfelder) auf der PES werden klassisch behandelt.

Keine harmonische Näherung nötig oder vorteilhaft.

Integration der Bewegungsgleichung

Z. B.: Geschwindigkeits-Verlet-Algorithmus

$$\underline{x}(t+\delta t) = \underline{x}(t) + \delta t \underline{v}(t) + \frac{1}{2} (\delta t)^2 \underline{a}(t)$$

$$\underline{v}(t+\delta t) = \underline{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t [\underline{a}(t) + \underline{a}(t + \delta t)]$$

Die Beschleunigungen werden nach der Newtongleichung aus den Kräften berechnet

Anfangsbedingungen: $\underline{x}(0); \underline{v}(0)$

Trajektorie (klass. Bahnkurve): $\underline{x}(t); \underline{v}(t)$

Für jeden Zeitschritt ein Vektor mit allen $3N$ Koordinaten - „frame“

Molekulardynamik - Schwingungsspektren

Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktion (=1 für t=0, =0 für t→ ∞)

$$c_v(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{\langle v_i(t) \cdot v_i(0) \rangle}{\langle v_i(0) \cdot v_i(0) \rangle}$$

„Memory“-Funktion
Schwingungen sind periodische
zeitliche Änderungen

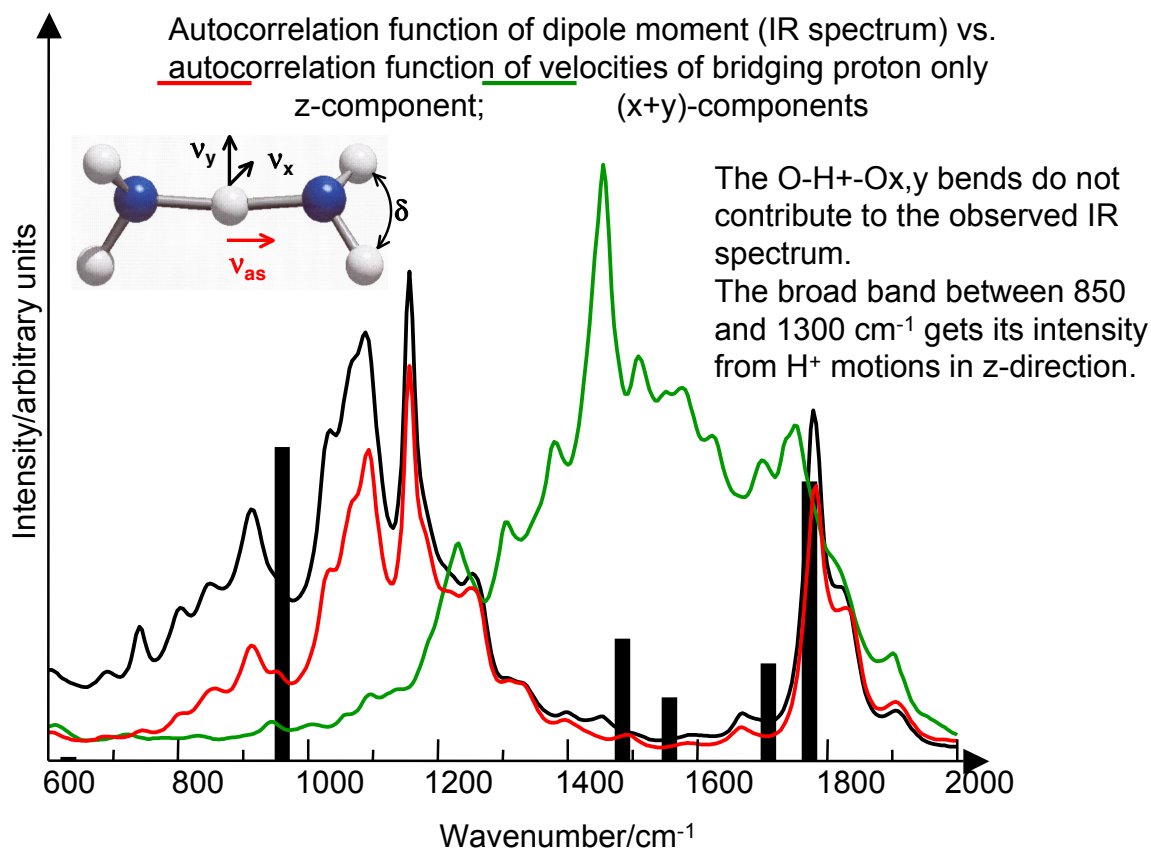
$$c_{dipole}(t) = \frac{\langle \mu(t) \cdot \mu(0) \rangle}{\langle \mu(0) \cdot \mu(0) \rangle}$$

Schwingungsspektren/IR-Spektren erhält man als Fouriertransformierte der Geschwindigkeits/Dipol-Autokorrelationsfunktion

$$c_{dipole}(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} c_{dipole}(t) e^{-2\pi\nu t} dt$$

Eine alternative Methode zur Berechnung von IR-Spektren:
keine harmonische Näherung,
aber klassische Mechanik anstelle von Quantenmechanik

© Joachim Sauer 2010 • "Chemische Bindung" • WS 2009-10 • Humboldt-Universität • Kapitel 5 • Folie 25



© Joachim Sauer 2010 • "Chemische Bindung" • WS 2009-10 • Humboldt-Universität • Kapitel 5 • Folie 26