

Vorabaufgabe VL10

M. Weber

January 2021

In der letzten Stunde haben wir über Normalschwingungen gesprochen. Die Lösung der gewöhnlichen Differentialgleichung

$$Bx(t) = \ddot{x}(t)$$

ist

$$\vec{x}(t) = \sum_{i=1}^n \vec{d}_i (\mu_i \sin(t\sqrt{|\lambda_i|}) + \hat{\mu}_i \cos(t\sqrt{|\lambda_i|})).$$

Dabei sind \vec{d}_i die Eigenvektoren der Matrix B und $|\lambda_i|$ die Beträge der entsprechenden negativen Eigenwerte. μ_i und $\hat{\mu}_i$ sind frei wählbare komplexe (oder reelle) Zahlen. Bedeutung für die Chemie: \vec{d} gibt die Schwingungsrichtungen und $\sqrt{\lambda}$ die Schwingungsfrequenzen an, aus denen sich die Gesamtschwingungsbewegung $\vec{x}(t)$ eines Moleküls zusammensetzt (als Linearkombination). Die Matrix B ergibt sich als $B = M^{-1}A$ aus der Gleichung

$$Ax(t) = M\ddot{x}(t),$$

wobei M eine Diagonalmatrix ist, die die Massen der beteiligten Atome enthält. Aber wie bekommt man die Matrix A ? Wegen des obigen Zusammenhangs und wegen Newton ist die rechte Seite $M\ddot{x}(t)$ Masse mal Beschleunigung, also eine Kraft. $Ax(t) = F(x(t))$ hat also die Bedeutung einer Kraft. F der Kraftvektor in Abhängigkeit von dem Systemzustand x , der wiederum vom Zeitpunkt t abhängt.

Die Kraft zeigt immer in die Richtung, in der die Energie des Systems am stärksten abfällt. Also:

$$F = -\nabla E,$$

wobei $E(x)$ eine Energiefunktion (in Abhängigkeit von dem Systemzustand) ist. Taylor-Approximation (Schmiegequadrik):

$$E(x) \approx E(x_0) + \nabla E(x_0)^\top dx + \frac{1}{2} dx^\top H_E(x_0) dx.$$

Daher:

$$F(x) = -\nabla E(x) \approx -\nabla E(x_0) - H_E(x_0) dx.$$

Wenn x_0 eine Ruhelage ist (minimale Energie), dann ist $\nabla E(x_0) = \vec{0}$ und daher:

$$F(x) \approx -H_E(x_0) dx.$$

Die Kraft als lineare Funktion der Auslenkung dx . Fazit: Die Matrix A ist $A = -H_E(x_0)$ ist die negative Hesse-Matrix der Energiefunktion an einer Ruhelage x_0 . $\vec{x}(t)$ in der obersten Ausgangsgleichung bedeutet die Auslenkung aus der Ruhelage.

Doch: Wie komme ich an die Energiefunktion $E(x)$? Wie bestimmt man die Energie eines Systems in Abhängigkeit von Atomkoordinaten x ? Diese lässt sich als Lösung der Schrödinger-Gleichung (Born-Oppenheimer-Näherung) errechnen (*):

$$\mathcal{H}(x) \Psi(x, y) = E(x) \Psi(x, y).$$

\mathcal{H} ist ein Differentialoperator: Die Wellenfunktion $\Psi(x, y)$, die von den Atomkoordinaten x und den Elektronenkoordinaten y abhängt, muss partiell abgeleitet werden und dann wir noch etwas hinzuaddiert... insgesamt eine lineare Abbildung einer Funktion Ψ auf eine andere Funktion $\mathcal{H}\Psi$. Das (*) ist eine partielle Differentialgleichung. Als Lösungen ergeben sich (für eine einzelne Anordnung von Atomkernen x) unterschiedliche Funktionen $\Psi(x, \cdot)$ und unterschiedliche Energiewerte $E(x)$, von denen man sich aber den kleinsten Wert aussucht (Grundzustand). Wie löst man die Gleichung?

Man wählt einen Basisfunktionensatz ϕ_1, \dots, ϕ_m mit orthonormalen Funktionen ϕ_i und macht den Linearkombinationsansatz:

$$\Psi = \sum_{i=1}^m c_i \phi_i,$$

als Vektor \vec{c} geschrieben:

$$\Psi = \begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_m \end{pmatrix}.$$

Damit wandelt man die Schrödingergleichung in eine herkömmliche Eigenwertgleichung um (gesucht ist der kleinste Eigenwert):

$$\hat{H} \vec{c} = E \vec{c}.$$

Die Matrix \hat{H} erhält man dabei als Galerkin-Projektion aus \mathcal{H} . Für das Element in der i -ten Zeile und j -ten Spalte rechnet man:

$$\hat{H}_{ij} = \langle \phi_i | \mathcal{H} \phi_j \rangle.$$

Heute lernen wir, wie man dieses Skalarprodukt ausrechnet. (Bei Selbstadjungiertheit von \mathcal{H} schreibt man auch $\langle \phi_i | \mathcal{H} | \phi_j \rangle$.)