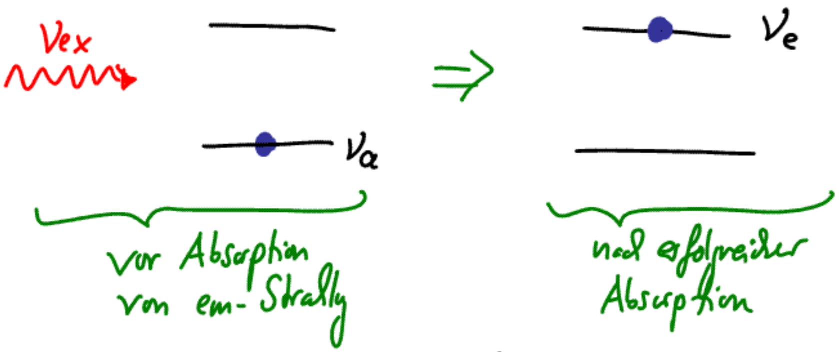
Auswahlregeln für em-Übergänge bei Vibration



Notwendige Bedingung für erfolgreiche Absorption:
(Herleitung siehe später)

1) $h\nu_{ex} = E_{\nu e} - E_{\nu a}$

2) $\int \psi_{\nu e}^{*} \mu \, \psi_{\nu a} \, dx \neq 0$

$\psi_{\nu a}$: Anfangszustand vor Absorption
$\psi_{\nu e}$: Endzustand nach Absorption

μ : Elektrisches Dipolmoment $= q \cdot \ell$

$+q$ $-q$ ℓ

$$\mu(x) = \mu_0 + \left(\frac{\partial \mu}{\partial x}\right)_0 \cdot x + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial x^2}\right)_0 x^2 + \ldots$$

Reihenentwicklung um $x=0$ ($R = R_{eq}$)

2) $\int \psi_{\nu e}^{*} \mu(x) \cdot \psi_{\nu a} \, dx \approx$

$$\mu_0 \underbrace{\int \psi_{\nu e}^{*} \psi_{\nu a} \, dx}_{\substack{= 0 \text{ falls } \nu_e \neq \nu_a \\ \text{Orthogonale Wellenfkt.}}} + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \mu}{\partial x}\right)_0 \cdot \underbrace{\int \psi_{\nu e}^{*} x \cdot \psi_{\nu a} \, dx}_{\substack{\text{Übergangsdipolmoment} \\ \mu_{ea} = ?}}$$

$$\psi_\nu = N_\nu \cdot H_\nu(x) \cdot e^{-\frac{x^2}{2a^2}}$$

aus Rekursionsformel für $H_\nu \rightarrow$

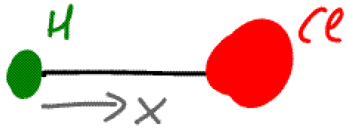
$$x\psi_{\nu a} = N_\nu \cdot e^{-\frac{x^2}{2a^2}} \cdot x \cdot H_\nu(x)$$
$$= N_\nu \cdot e^{-\frac{x^2}{2a^2}} \cdot \left\{ \frac{a}{2} \underbrace{H_{\nu+1}(x)}_{\sim \psi_{\nu+1}} - a \cdot \nu \cdot \underbrace{H_{\nu-1}}_{\sim \psi_{\nu-1}} \right\}$$

$\Rightarrow \int \psi_{\nu e}^{*} x \cdot \psi_{\nu a} \, dx \neq 0$ falls $\nu_e = \nu_a \pm 1$

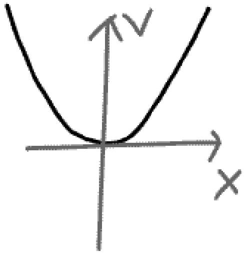
$\rightarrow$ Damit Absorption beobachtet werden kann, muß gelten:

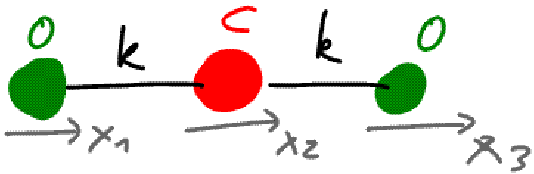
$$\boxed{\begin{array}{ll} n_a \neq 0, & \nu_{ex} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}, \\ \left(\frac{\partial \mu}{\partial x}\right)_0 \neq 0, & \nu_e = \nu_a \pm 1 \end{array}}$$

Die Schwingung mehratomiger Moleküle



$$V(x) = \underbrace{V_0}_{=0} + \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_0}_{=0}\cdot x + \frac{1}{2}\underbrace{\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}\right)_0}_{=k}\cdot x^2$$





$$V = \frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{3} K_{ij}\, q_i\, q_j \qquad q_i = \sqrt{m_i}\cdot x_i$$

$$K_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i\, \partial q_j}\right)_0$$

$$\hat{\mathcal{H}}_{vib} = \sum_{i=1}^{3} -\frac{\hbar^2}{2}\frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + \sum_{i,j=1}^{3} K_{ij}\, q_i\, q_j$$

$$\hookrightarrow \hat{\mathcal{H}}\cdot\Psi = E\Psi \qquad \Psi = ?\,,\ E = ?$$

Falls $\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_1 + \hat{\mathcal{H}}_2$ mit $\mathcal{H}_1\Psi_1 = E_1\Psi_1$ und $\mathcal{H}_2\Psi_2 = E_2\Psi_2$

$\rightarrow \hat{\mathcal{H}}\Psi = E\Psi$ mit $\Psi = \Psi_1\cdot\Psi_2$ und $E = E_1 + E_2$

Das heißt falls:

$$\hat{\mathcal{H}}_{vib} = \sum_{i=1}^{3} -\frac{\hbar^2}{2}\frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + \sum_{i=1}^{3} K_{ii}\, q_i^2$$

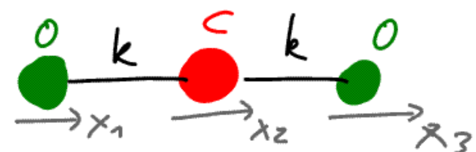
$$= \hat{\mathcal{H}}_1 + \hat{\mathcal{H}}_2 + \hat{\mathcal{H}}_3$$

wäre Schrödinger-Gleichung leicht zu lösen!

Problem: i.A. $K_{ij} \neq 0$ für $i \neq j$ (nicht diagonal-Elemente)

Frage: Kann man neue Koordinaten Q_i $i = 1 \ldots 3$ finden für die gilt $K_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Q_i\, \partial Q_j}\right) = 0$ falls $i \neq j$?

Beispiel:



$$V = \frac{1}{2}k\,(x_1 - x_2)^2 + \frac{1}{2}k\,(x_2 - x_3)^2$$

mit $K_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j}\right) = \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \cdot \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j}\right)$

$$\tilde{K} = k \begin{pmatrix} \frac{1}{m_0} & -\frac{1}{\sqrt{m_0 m_c}} & 0 \\ -\frac{1}{\sqrt{m_0 m_c}} & \frac{2}{m_0} & -\frac{1}{\sqrt{m_0 m_c}} \\ 0 & -\frac{1}{\sqrt{m_0 m_c}} & \frac{1}{m_0} \end{pmatrix}$$

→ Diagonalisiere diese Matrix $\tilde{K}$:

$$\mathrm{Det}\,|\tilde{K} - \lambda \cdot \tilde{1}| \doteq 0$$

Lösung ist:

Eigenwerte: $\lambda_1 = 0, \quad \lambda_2 = \frac{k}{m_0}, \quad \lambda_3 = \frac{k}{\mu}$

mit $\mu = \frac{m_0 \cdot m_c}{M}$ und $M = 2m_0 + m_c$

Eigenvektoren: $Q_1 = \frac{1}{\sqrt{M}}\left(\sqrt{m_0} \cdot q_1 + \sqrt{m_c} \cdot q_c + \sqrt{m_0} \cdot q_3\right)$

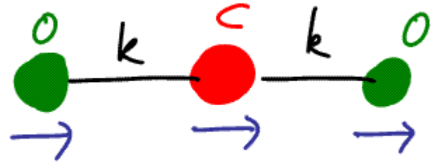
$$= \frac{1}{\sqrt{M}}\left(m_0 \cdot x_1 + m_c \cdot x_2 + m_0 \cdot x_3\right)$$

$$Q_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(q_1 - q_3\right)$$

$$Q_3 = \frac{1}{\sqrt{2M}}\left(\sqrt{m_0}\, q_1 - 2\sqrt{m_c}\, q_2 + \sqrt{m_0} \cdot q_3\right)$$

Diskussion der Lösungen:

$\lambda_1 = 0$ keine Kraftkonstante



Translation des Moleküls in x-Richtung (keine Schwingung)

$\lambda_2 = \frac{k}{m_0}$ $\qquad Q_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(q_1 - q_3\right)$

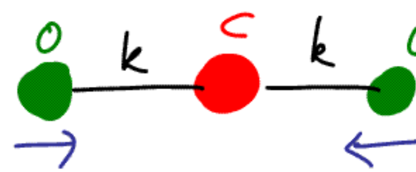
$$-\frac{\hbar^2}{2}\frac{\partial^2 \psi_2}{\partial Q_2^2} + \frac{1}{2}\lambda_2 \cdot Q_2^2\, \psi_2 = E_2 \cdot \psi_2$$

Lösung: $E_{\nu_2} = \left(\nu_2 + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_2 \qquad \nu_2 = 0, 1, 2 \ldots$

$$\left(\omega_2 = \sqrt{\lambda_2} = \sqrt{\frac{k}{m_0}}\right)$$

$$\psi_{\nu_2}(Q_2) = N_{\nu_2} \cdot H_{\nu_2}(\alpha_2 \cdot Q_2) \cdot e^{-\frac{\alpha_2^2 \cdot Q_2^2}{2}}$$

$$\left(\alpha_2 = \sqrt{\frac{\omega_2}{\hbar}}\right)$$



Symmetrische Streckschwingung

$$\lambda_3 = \frac{kM}{m_O m_C} \qquad Q_3 = \frac{1}{\sqrt{M}}\left\{\sqrt{m_O}\, q_1 - 2\sqrt{m_C}\right.$$

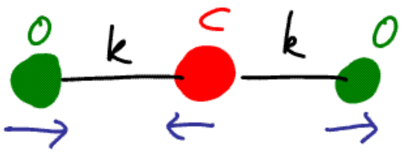
$$-\frac{\hbar^2}{2}\frac{\partial^2 \psi_3}{\partial Q_3^2} + \frac{1}{2}\lambda_3 Q_3^2 \cdot \psi_3 = E_3 \psi_3$$

Lösung: $E_{v_3} = \left(v_3 + \frac{1}{2}\hbar\omega_3\right)$ $\quad v_3 = 0, 1, 2, \ldots$

$$\left(\omega_3 = \sqrt{\lambda_3} = \sqrt{\frac{kM}{m_O m_C}}\right)$$

$$\psi_{v_3}(Q_3) = N_{v_3} \cdot H_{v_3}(\alpha_3 \cdot Q_3)\, e^{-\frac{\alpha_3^2 \cdot Q_3^2}{2}}$$

$$\left(\alpha_3 = \sqrt{\frac{\omega_3}{\hbar}}\right)$$



antisymmetrische Streckschwingung

Gesamtlösung (Schwingung entlang x-Richtung)

$$E = E_{v_2, v_3} = E_{v_2} + E_{v_3}$$

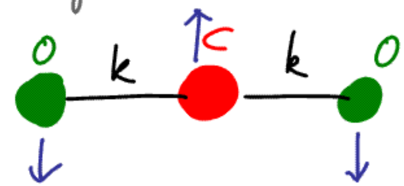
$$\psi = \psi_{v_2} \cdot \psi_{v_3}$$

2 QZ $\quad v_2 \in \{0, 1, \ldots\}$, $\quad v_3 \in \{0, 1, \ldots\}$

Auswahlregeln $\Delta v_2 = \pm 1$
oder $\Delta v_3 = \pm 1$

Bemerkung: ν_2 ist IR inaktiv, da $\left(\frac{\partial \mu}{\partial q_2}\right)_0 = 0$

Es existiert eine weitere Biegeschwingung in y & z-Richtung, die wir bei der reinen Betrachtung von Schwingung in x vernachlässigt haben



Zusatzstoff (Do):

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_1 + \hat{\mathcal{H}}_2 ,$$

$$\hat{\mathcal{H}}_1 \psi_1 = E_1 \psi_1$$

$$\hat{\mathcal{H}}_2 \psi_2 = E_2 \psi_2$$

$$\hat{\mathcal{H}}_1 = \hat{\mathcal{H}}_1(m_1, x_1) = -\frac{\hbar^2}{2m_1}\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + V_1(x_1)$$

$$\hat{\mathcal{H}}_2 = \hat{\mathcal{H}}_2(m_2, x_2) = -\frac{\hbar^2}{2m_2}\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + V_2(x_2)$$

Löse: $\hat{\mathcal{H}}\psi = E \cdot \psi$

Ansatz: $\psi = \psi_1(x_1) \cdot \psi_2(x_2)$ Produktansatz

$$\hat{\mathcal{H}} \cdot \psi =$$

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m_1}\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + V(x_1) - \frac{\hbar^2}{2m_2}\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + V(x_2)\right\} \psi_1(x_1)\cdot\psi_2(x_2)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m_1}\frac{\partial^2 \psi_1(x_1)\cdot\psi_2(x_2)}{\partial x_1^2} + V_1(x_1)\cdot\psi_1(x_1)\cdot\psi_2(x_2)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_2}\frac{\partial^2 \psi_1(x_1)\cdot\psi_2(x_2)}{\partial x_2^2} + V_2(x_1)\cdot\psi_1(x_1)\cdot\psi_2(x_2)$$

$$= \left\{-\frac{\hbar^2}{2m_1}\frac{\partial^2\psi_1(x_1)}{\partial x_1^2} + V_1(x_1)\cdot\psi_1(x_1)\right\}\cdot\psi_2(x_2)$$

$$+ \psi_1(x_1)\cdot\left\{-\frac{\hbar^2}{2m_2}\frac{\partial^2 \psi(x_2)}{\partial x_2^2} + V_2(x_2)\cdot\psi_2(x_2)\right\}$$

$$= E_1\cdot\psi_1\cdot\psi_2 + \psi_1\cdot E_2\cdot\psi_2$$

$$= (E_1+E_2)\cdot\psi_1\cdot\psi_2 = E\cdot\psi$$