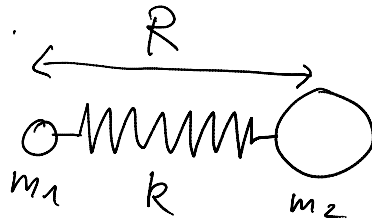
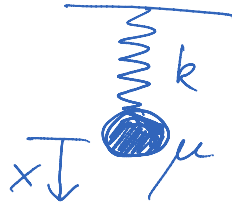


Schwingung von Molekülen

2-atomige Moleküle :



äquivalent zu



$x = (R - R_{eq})$ Auslenkung aus Gleichgewichts-Abstand
 $k =$ Kraftkonstante des 'Feder' [$\frac{N}{m}$]

$F_{Rückstell} = -k \cdot x$

$\mu =$ reduzierte Masse $= \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$

Potenhielle Energie $E_{pot} = - \int F_{Rück} dx = k \int x dx$
 $= \frac{1}{2} k x^2 = V(x)$

harmonischer Oszillator

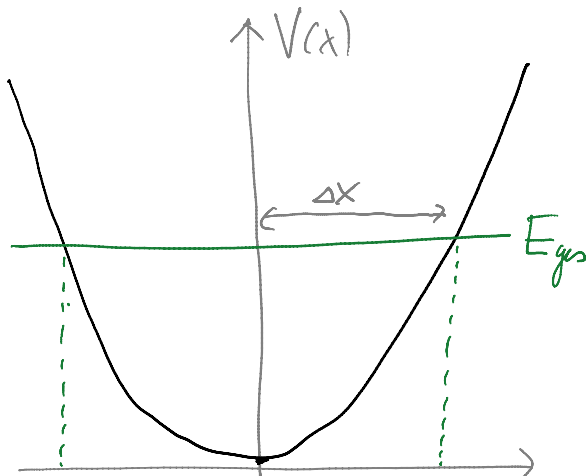
Klassische Lösung für $x(t), v(t)$

$x(t) = \Delta x \cdot \cos(\omega_s t)$

$v(t) = v_{max} \cdot \sin(\omega_s t)$

$\omega_s = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ Schwingungskreisfrequenz

$v = \sqrt{\frac{2 E_{ges}}{\mu}}, \Delta x = \sqrt{\frac{2 E_{ges}}{k}}$



$E_{pot} = E_{ges}$	$E_{pot} = 0$	$E_{pot} = E_{ges}$
$E_{kin} = 0$	$E_{kin} = E_{ges}$	$E_{kin} = 0$
$x = x_{min}$	$x = 0$	$x = x_{max}$

QM-Formulierung (für Schwingung von Atomen)

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{vib}} = \hat{\mathcal{H}}_{\text{kin.E}} + \hat{\mathcal{H}}_{\text{Pot.E}}$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} k x^2$$

Schrödinger-Gleichung für Vibration: $\hat{\mathcal{H}}\psi = E_{\text{vib}}\psi$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} k x^2 \right) \psi(x) = E_{\text{vib}} \psi(x)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + \frac{1}{2} k x^2 \cdot \psi(x) = E_{\text{vib}} \cdot \psi(x)$$

- ① Suche Funktion $\psi(x)$, die obige Differentialgleichung erfüllen
- ② Bestimme dann daraus die Eigen-Energien E_{vib}

Glücklicherweise sind die mathematischen Lösungsfunktionen bereits gut bekannt:

$$\psi_\nu(x) = N_\nu \cdot H_\nu(y) \cdot e^{-\frac{y^2}{2}} \quad \text{mit } \nu \in \{0, 1, 2, \dots, \infty\}$$

$$y = \frac{x}{a}, \quad a = \sqrt[4]{\frac{\hbar^2}{\mu k}}$$

Normierungskonstante N_ν (folgt aus der Bedingung $\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_\nu^* \psi_\nu dx = 1$):

$$N_\nu = \frac{1}{\sqrt{a \pi^{1/2} \cdot 2^\nu \cdot \nu!}}$$

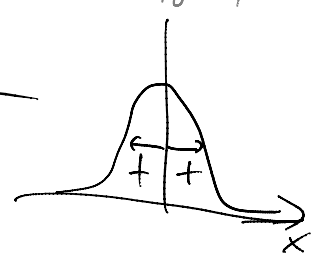
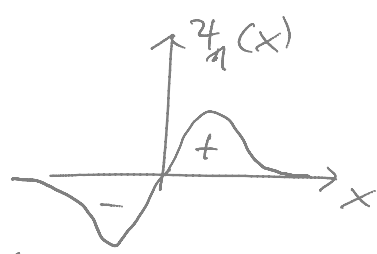
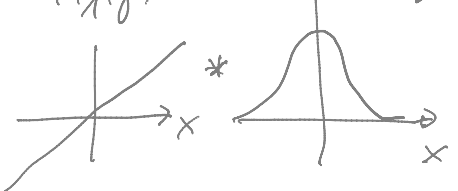
Hermit'schen Polynome H_ν

ν	H_ν
0	1
1	$2y$
2	$4y^2 - 2$
3	$8y^3 - 12y$
4	$16y^4 - 48y^2 + 12$

Rekursionsformel zur Erzeugung
höherer Polynome

$$H_{\nu+1} = 2 \cdot y \cdot H_\nu - 2 \cdot \nu \cdot H_{\nu-1}$$

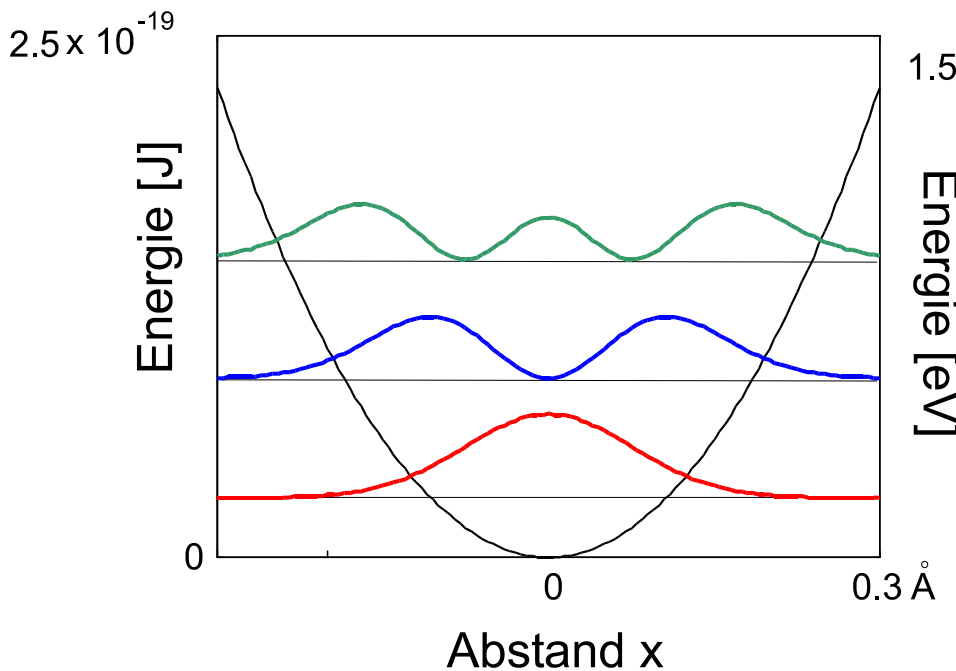
$\Rightarrow \psi_\nu(x)$

ν	ψ_ν
0	$\frac{\sqrt{\frac{8\mu k}{\pi h}}}{4\sqrt{\pi h}} \cdot e^{-\frac{x^2 \sqrt{\mu k}}{2h}}$ <p> N_ν Gauss-Kurve </p> 
1	$\frac{1}{2} \cdot 2 \cdot \left(\frac{x}{a}\right) \cdot e^{-\frac{x^2 \sqrt{\mu k}}{2h}}$ <p> $H_1(x)$ Gauss </p>  

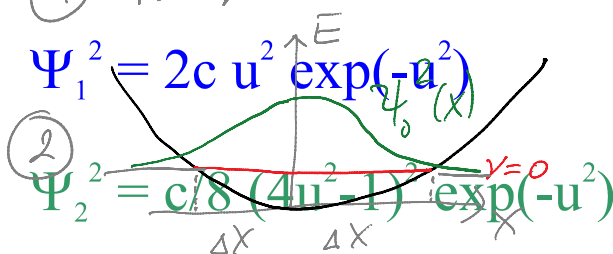
Durch Einsetzen der Wellenfunktionen $\psi_\nu(x)$ in die Schrödinger-Gleichung folgen die Eigenenergien $E = \frac{h}{2} \left(\frac{1}{2} + \nu\right) \omega_{\text{vib}}$ mit $\omega_{\text{vib}} = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$

Der harmonische Oszillator

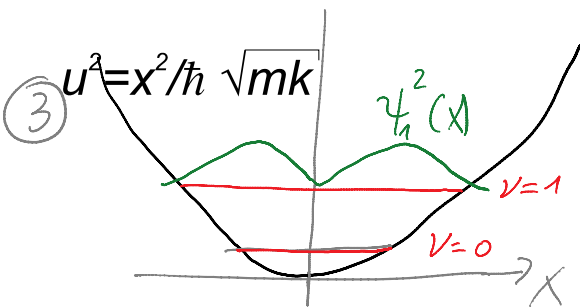
Kraftkonstante $k = 500 \text{ N/m}$ $m = m(\text{Proton})$



① $\Psi_0^2 = c \exp(-u^2)$ $E_0 = \frac{1}{2} \cdot h \cdot \omega_{\text{vib}}$ $E_0 = 1/2 \cdot h \cdot \omega$
 Für $v=0$ Schwingungsenergie für Grundzustand
 d.h. Moleküle schwingen immer!



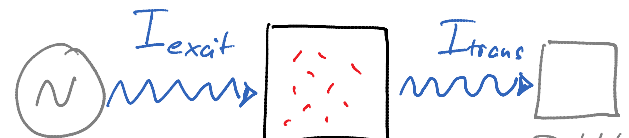
$E_1 = 3/2 \cdot h \cdot \omega$
 $\Psi_0^2(x) > 0$ and für $x \leq -\Delta x$
 $x \geq +\Delta x$
 Es existieren auch Moleküle mit Abständen R außerhalb des "klassischen" Bereichs

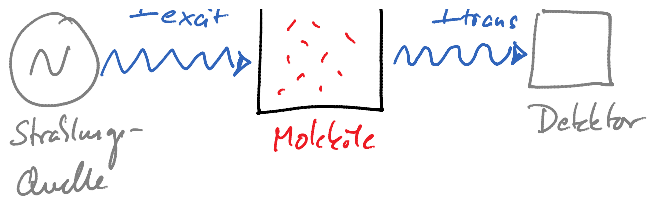
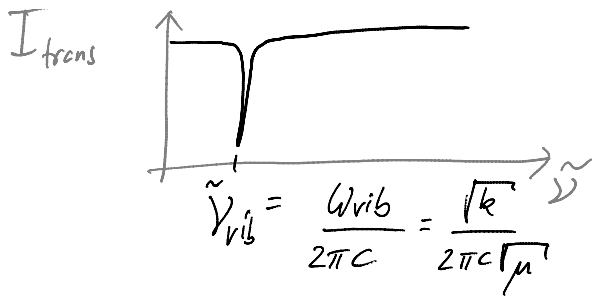


③ $u^2 = x^2 / \hbar \sqrt{mk}$
 Im Zustand mit der Energie E_1 gibt es keine Moleküle mit $R = R_{\text{eq}} (x=0)$!

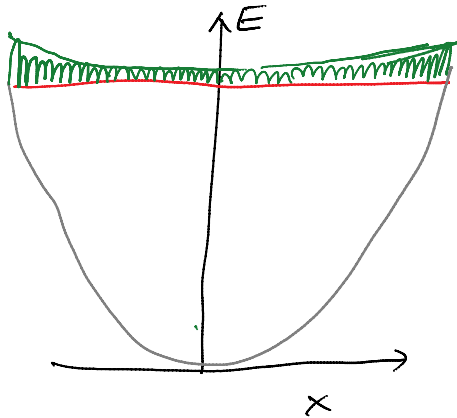
④ Anregung mit e-m Wellen nur möglich, wenn $h \cdot \nu_{\text{excit}} = h \cdot \omega_{\text{vib}}$
 D.h. diskrete Absorptionslinie! Spezifisch für gegebenes Molekül

I_{trans}





- ⑤ Für sehr hohe Quantenzahlen ν nähert sich das Verhalten dem klass. Verhalten
- $\psi_{\nu}^2(x)$ viele sehr enge Min/Max, höher Amplitude (Wahrscheinlichkeit)
- ν sehr groß am Rande, kaum Überschneidungen

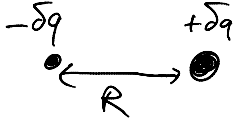


- ⑥ Die Anregungsfrequenzen $\nu_{\text{exc}} = \frac{\omega_{\text{vib}}}{2\pi}$ liegen im Infrarotbereich
- $\tilde{\nu}_{\text{vib}} \approx 10\,000 \text{ cm}^{-1} \rightarrow \omega_{\text{vib}} = 2\pi c \cdot \tilde{\nu}_{\text{vib}} \approx 2\pi \cdot 10^{10} \frac{\text{cm}}{\text{s}} \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$
- $\approx 6 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} \text{ rad}$
- $E_{\text{vib}} (\text{Grundzustand}) = \frac{1}{2} \hbar \omega_{\text{vib}} = 3.3 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ $E_{\text{Thermisch}} = kT = 4.1 \cdot 10^{-21} \text{ J}$

- ⑦ Die allermeisten Moleküle sind bei RT ohne Einstrahlung von IR-Licht im Schwingungsgrundzustand ($\nu=0$)

- zu ④:
- Übergänge sind nur möglich zwischen Eigenenergien $E_\nu \rightarrow E_{\nu'}$
 - $\Delta E = E_{\nu'} - E_\nu$ muß durch Photon aufgebracht werden $h\nu_{exc}$
 - Auswahlregeln für erlaubte Übergänge ergibt sich aus
- Übergangsdipolmatrixelement $\sim \int \psi_{\nu'}^* \mu_e \psi_\nu dx$

elektr. Dipolmoment $\mu_e = \int \rho q \cdot R$
 $= \int \rho q \cdot (x + R e_q)$



ψ_ν sind symmetrisch zum Nullpunkt wenn ν gerade $\{0, 2, 4, 6, 8, \dots\}$
 antisymmetrisch " " " ungerade $\{1, 3, 5, 7, 9\}$

Dipolmoment ist antisymmetrisch zum Nullpunkt

Nur wenn Produktfkt. im \int symmetrisch ist, kann Übergang erfolgen

→ nur von geradem $\nu \rightarrow$ ungeradem ν } $\Delta\nu = \pm 1, \pm 3, \pm 5, \dots$
 oder von ungeradem $\nu \rightarrow$ geradem ν }

Rekursionsformel für Hermite'sche Polynome schränkt noch weiter ein auf

$$\Delta\nu = \pm 1$$