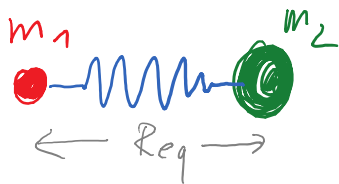


Harmonischer Oszillator

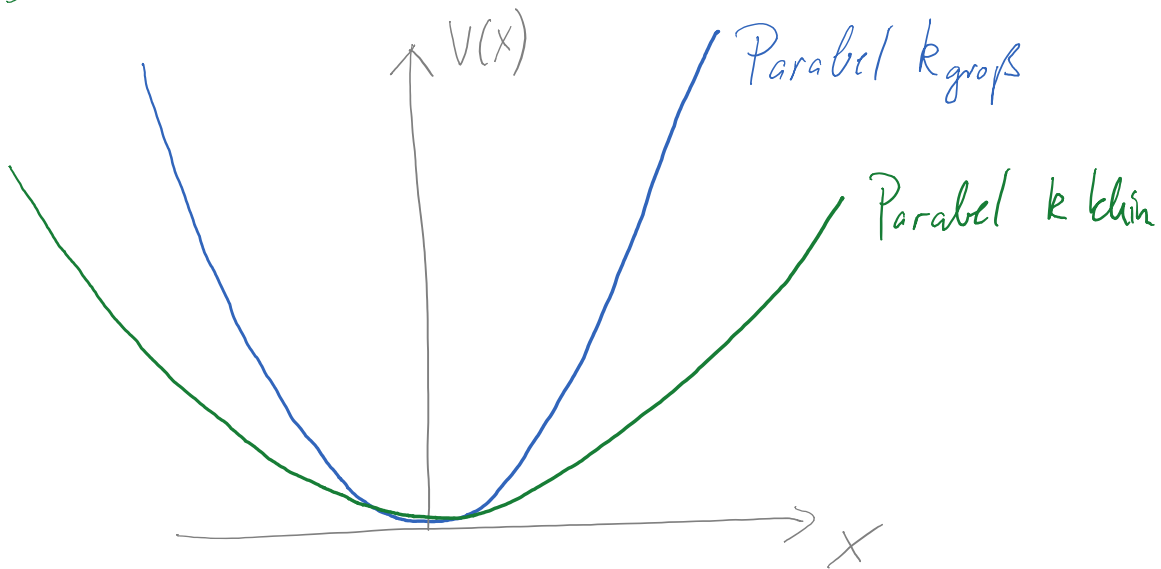


Zweiatomiges Molekül
klassische Beschreibung durch Feder

Rückstellkraft $F_R = -k(R - R_{eq})$ Hook'sches Gesetz

k : Kraftkonstante $[\frac{N}{m}]$
 R_{eq} : Gleichgewichtsabstand ($x=0$)

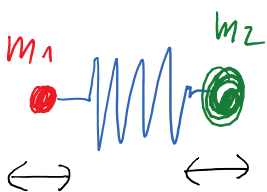
Potenitielle Energie $V(x) = -\int F(x) dx = \frac{1}{2} k x^2$



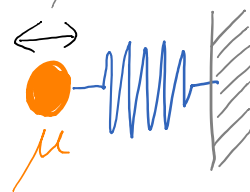
Bemerkung: • Der Schwerpunkt des Systems $R_s = \frac{R_1 m_1 + R_2 m_2}{m_1 + m_2}$ bleibt während der Schwingung erhalten

• Das System kann äquivalent durch Schwingung von einer "reduzierten" Masse μ beschrieben werden

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



$$E_{kin} = \frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2$$



$$E_{kin} = \frac{1}{2} \mu v^2$$

Eigen-E und Funktionen

Hamilton-Operator für qm-Schwinger:

$$\hat{H}_{\text{vib}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} k x^2$$

Schrödinger-Gleichung: $\hat{H}_{\text{vib}} \cdot \psi_\nu(x) = E_\nu \psi_\nu(x)$

$\psi_\nu(x)$: Eigenfunktionen zu \hat{H}_{vib}

E_ν : Eigen-Energien

$\nu: \mathbb{N} \in \{0, 1, \dots\}$

Lösung:

$$E_\nu = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_{\text{vib}} \quad \text{mit } \omega_{\text{vib}} = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Schwingungsfrequenz

$$\psi_\nu(x) = \underbrace{N_\nu}_{\text{Normierungsfaktor}} \cdot \underbrace{H_\nu(y)}_{\text{Hermite'sches Polynom}} \cdot \underbrace{e^{-\frac{y^2}{2}}}_{\text{Gauß-Funktion}}$$

$$\int \psi^* \psi dx = 1$$

$$N_\nu = \frac{1}{\sqrt{a \sqrt{\pi} \cdot 2^\nu \cdot \nu!}}, \quad y = \frac{x}{a}, \quad a = \sqrt{\frac{\hbar^2}{\mu k}}$$

Hermite'sche Polynome

$$H_0(y) = 1$$

$$H_1(y) = 2y$$

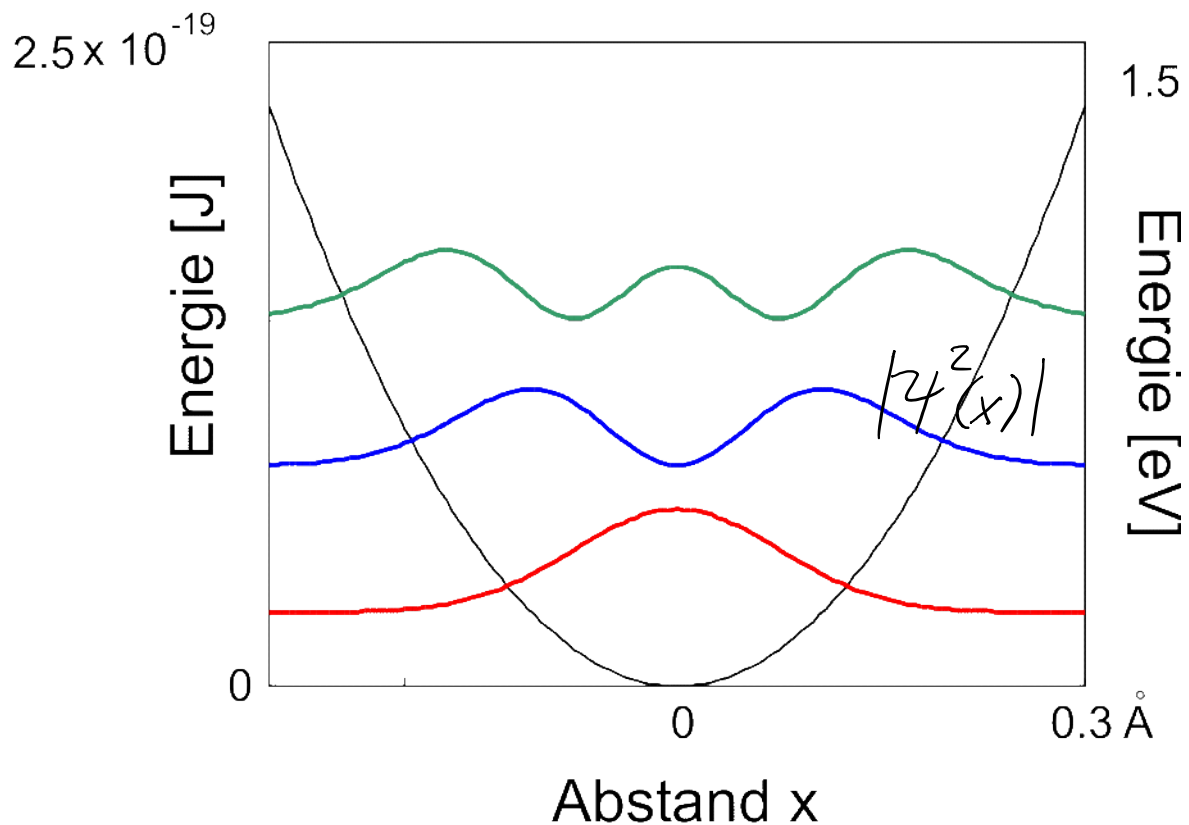
$$H_2(y) = 4y^2 - 2$$

höhere Terme ($\nu > 2$) durch
Rekursionsformel:

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

Wellenfunktionen

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

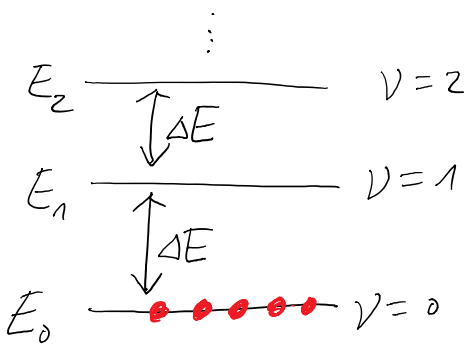


- Aufenthaltswahrscheinlichkeit außerhalb des "klassischen" Bereichs
- Max. Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Grundzustand $|\psi_0(x)|^2$ bei $x=0$
- für große ν : max. $|\psi_n(x)|^2$ am Potentialrand
- $E_0 \neq 0$ ($= \frac{1}{2} \hbar \omega_{\text{vib}}$)
Grundzustands-Schwingungsenergie
Moleküle schwingen auch bei $T=0 \text{ K}$!

Auswahlregeln

$$E_1 - E_0 = \Delta E = \hbar \omega_{\text{vib}} = \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\frac{n_1}{n_0} = \exp\left\{\frac{-\Delta E}{kT}\right\} \text{ Boltzmann Gesetz}$$



Praktisch nur Grundzustand ψ_0 besetzt

$$\frac{n_1}{n_0} = 2.2 \cdot 10^{-9}$$

$$\mu(x) = \mu_0 + \left(\frac{\partial \mu}{\partial x}\right)_0 \cdot x + \dots$$

$$\int \psi_2 \mu \psi_0 dx \neq 0$$

$$= \left(\frac{\partial \mu}{\partial x}\right)_0 \int \psi_2 x \psi_0 dx$$

- $\nu_{\text{em}} = \frac{\Delta E}{h}$
- $\int \psi_1 x \psi_0 dx \neq 0$

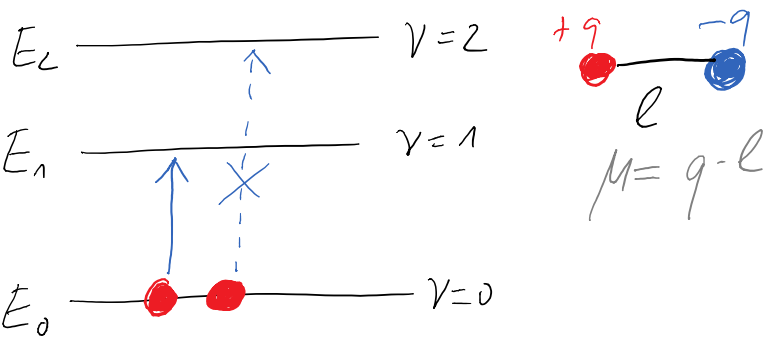
- $\nu_{\text{em}} = \frac{2 \cdot \Delta E}{h}$
- $\int \psi_2 x \psi_0 dx = 0$

- $\int \psi_n x \psi_0 dx = 0$

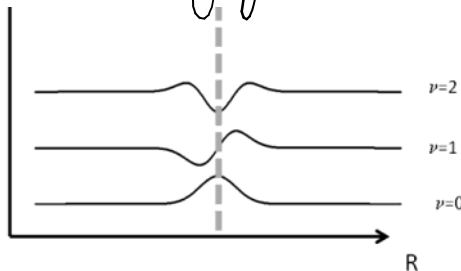
siehe Rekursionsformel! ☹️

Beispiel: HF $k = 966 \frac{\text{N}}{\text{m}}$
 $\mu = \frac{1 \cdot 19}{20} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$

$$\Delta E = 8.25 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$



für Anregung $E_0 \rightarrow E_1$ gilt:

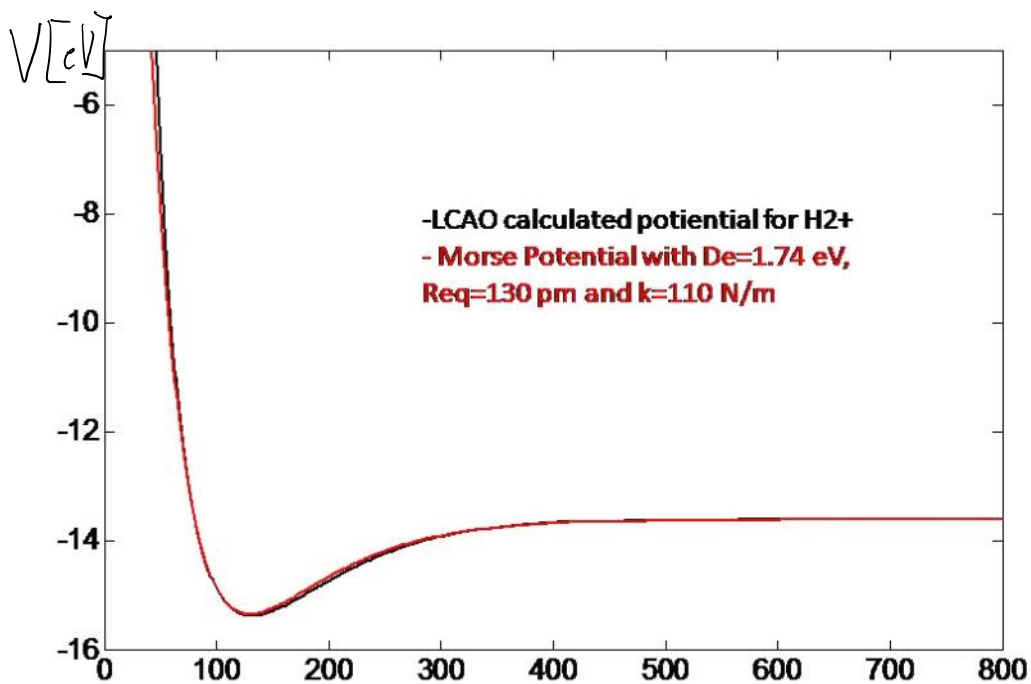


für Anregung $E_0 \rightarrow E_2$ gilt:

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

für Anregung $E_0 \rightarrow E_{3,5,7}$ ebenfalls:

Morse Potential



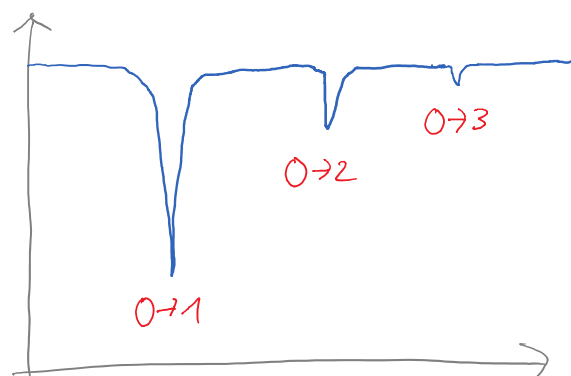
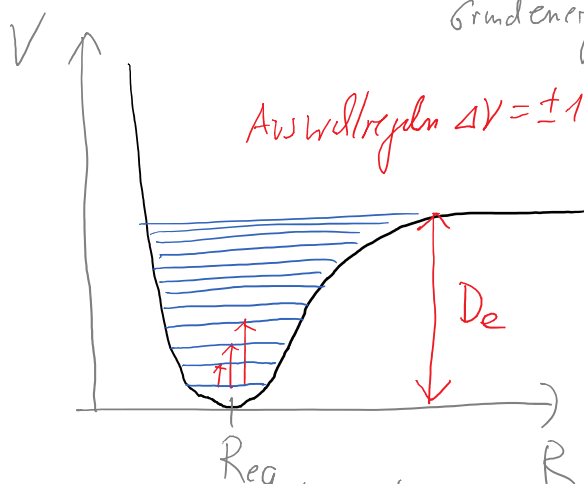
$$V(R) = D_e \cdot \left[1 - \exp\left(-a(R_{eq} - R)\right) \right]^2$$

$\xrightarrow{R [pm]}$
 empirisch
 analytisch in SG
 lösbar

D_e = Dissoziationskonstante

$$a = \sqrt{\frac{k}{2D_e}}$$

$$E_{diss} = D_e - \underbrace{\frac{\hbar \omega_{vib}}{2}}_{\text{Grundenergie } E_0}$$



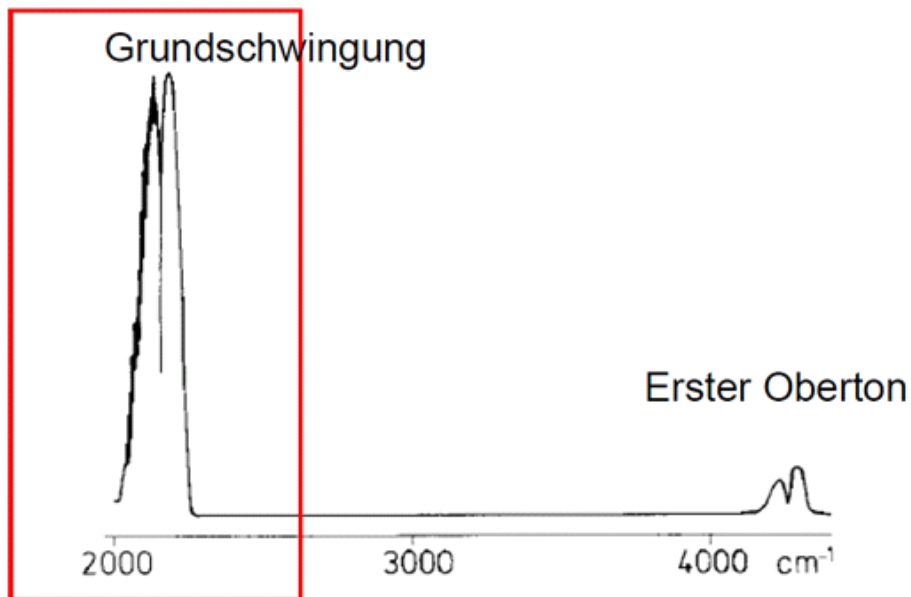
Lösung von SG liefert:

$$E_{\tilde{v}} = \hbar \left(\tilde{\nu} + \frac{1}{2} \right) \omega_{vib} - \hbar \left(\tilde{\nu} + \frac{1}{2} \right)^2 \omega_{vib} \cdot x_e$$

Anharmonizitätskonstante $x_e = \frac{\hbar \omega_{vib}}{4D_e} (\ll 1)$

Beispiele

HCl



	$\tilde{\nu}_{\text{vib}} [\text{cm}^{-1}]$	$k [\frac{\text{N}}{\text{m}}]$	$D_e [\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}]$	x_e
HF	4138.5	966	135	0.0218
HBr	2649.7	412	87	0.0171
HI	2309.5	314	71	0.0172
CO	2169.7	1902	257	0.0061
NO	1904.0	1595	150	0.0273
N_2	2330.7	2260	227	