

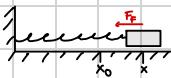
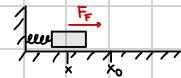
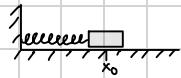
PC 0 Zusatzstunde

Teil harmonischer Oszillator

Das gängige quantenmechanische Modell zur Beschreibung von Molekilschwingungen ist der harmonische Oszillator, der die Bewegung von zwei Atomhernen relativ zueinander in einem harmonischen Potenzial beschreibt. Die Atomkerne schwingen dabei um ihre Gleichgewichtslage, wobei sich bei kleinen Auslenkungen die Bindung wie eine Feder beschreiben lässt.

Kraftgesetz und Bewegung

Für die rückstellende Kraft $\vec{F}_F(x)$ eines klassischen harmonischen Oszillators gilt:



$$F_F(x) = -kx$$

x Auslenkung aus Gleichgewichtslage

k Kraftkonstante der Feder

Die Bewegungsgleichung lautet demnach:

$$F = m\ddot{x} = -kx \Rightarrow \frac{d^2x}{dt^2} + \frac{k}{m}x = 0$$

wobei

$$\omega^2 = \frac{k}{m} \Rightarrow \omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

→ harmonische Schwingung mit konstanter Frequenz

Potenzial des harmonischen Oszillators

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

Das Potenzial hat die Form einer Parabel und beschreibt energetisch die Auslenkung der Atome um die Gleichgewichtslage

reduzierte Masse

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

Schrödinger-Gleichung

Setzt man das Potenzial nun in die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung ein, erhält man

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2$$

$$\hat{H}\psi = E\psi \Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2\psi - E\psi = 0$$

Eigenwerte und Eigenfunktionen

Diese Schrödinger-Gleichung ist eine inhomogene DGL 2. Ordnung mit variablen Koeffizienten, welche man gut analytisch mittels Laplace Transformation lösen kann (siehe PDE 3. Sem.). Dabei kommen die folgenden Energieniveaus und Eigenfunktionen raus:

$$E_v = \hbar\omega_e (v + \frac{1}{2}) = \hbar c \omega_e (v + \frac{1}{2})$$

$$\omega_e = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\psi_v(x) = \left(\frac{\alpha}{4\pi(v!)^2} \right)^{1/2} H_v(\sqrt{\alpha}x) e^{-\frac{\alpha x^2}{2}}$$

$$\alpha = \frac{\mu c^2}{\hbar^2}$$

H_v ... Hermite-Polymer

Interpretation

Je grösser die Bindungsstärke, umso stärker ist die Kraftkonstante k bzw. die Schwingungsfrequenz ω_e . Für die Schwingungsquantenzahl v ist auch die null erlaubt, jedoch ist die Nullpunktenergie für $v=0$ der harmonischen Oszillators von null verschieden

$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega_e = \frac{1}{2} \hbar c \omega_e$$

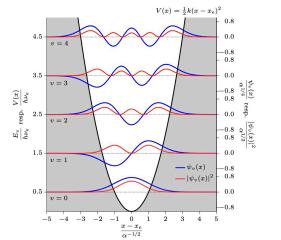


Abbildung 4.18.: Graphische Darstellung der Energieniveaus E_v und der Wellenfunktionen $\psi_v(x)$ (blaue Kurven) respektive deren Betragsquadrat $|\psi_v(x)|^2$ (rote Kurven) für einen harmonischen Oszillator mit $V(x) = \frac{1}{2}k(x - x_0)^2$. Die grau schattierten Bereiche (grau markiert), in denen die totale Energie E_v kleiner ist als die potentielle Energie $V(x)$, eine von null verschiedene Aufenthaltswahrscheinlichkeit erlaubt.

Isotopenreiche Anpassung

Wird in einem zweiatomigen Molekül ein Atom durch ein Isotop ersetzt, bleibt die Kraftkonstante praktisch unverändert ($k=k'$) allerdings ändert sich die reduzierte Masse

$$m_2 \rightarrow m_2' \quad \Rightarrow \quad \mu' = \frac{m_1 m_2'}{m_1 + m_2'}$$

Das Verhältnis der Schwingungswellenzahlen berechnet sich dann nach mit

$$\frac{\nu_e}{\nu'_e} = \frac{\sqrt{\mu}}{\sqrt{\mu'}} = \sqrt{\frac{\mu'}{\mu}}$$

Exkurs: anharmonische Effekte

Abweichungen vom harmonischen Oszillator

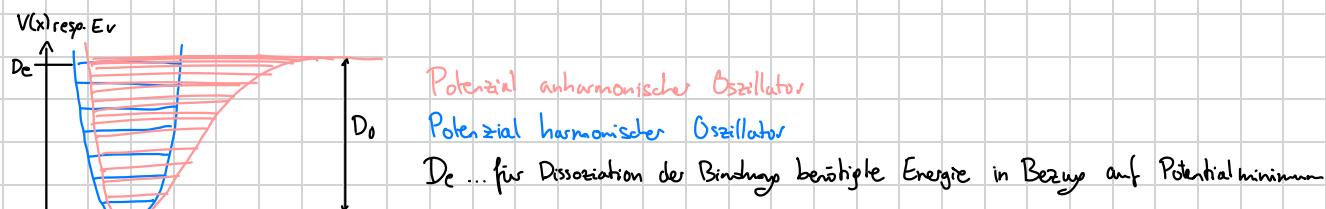
$$\frac{E_v}{\hbar c} = \omega_e (v + \frac{1}{2}) - \omega_{xe} (v + \frac{1}{2})^2 + \omega_{ye} (v + \frac{1}{2})^3 - \dots$$

NICHT einfach
Multiplikation der beiden!

$\omega_{xe}, \omega_{ye} \dots$ Anharmonizitätskonstanten

anharmonische Terme führen dazu, dass ΔE von zwei aufeinanderfolgenden Zuständen nicht mehr gleich bleibt sondern mit zunehmendem v immer weiter abnimmt

\Rightarrow bei sehr grossen Abständen der Kerne Dissoziation \Rightarrow Bruch der Bindung



$$\omega'_e = \omega_e \sqrt{\frac{\mu'}{\mu}}$$

$$D_e - D_0 = E_0$$