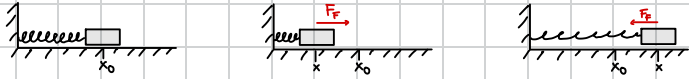


Teil harmonischer Oszillator

Das gängige quantenmechanische Modell zur Beschreibung von Molekülschwingungen ist der harmonische Oszillator, der die Bewegung von zwei Atomkernen 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

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



Schrödingergleichung

Setzt man das Potential nun in die zeitunabhängige Schrödingergleichung 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 Schrödingergleichung 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 Energieeigenwerte und Eigenfunktionen raus:

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

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

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

$$\alpha = \frac{\mu k}{\hbar}$$

H_v ... Hermite-Polynome

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

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

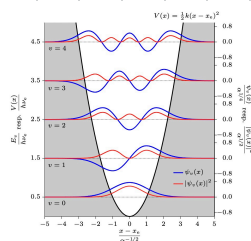


Abbildung 4.18.: Graphische Darstellung der Energieeigenwerte E_v und der Wellenfunktionen $\psi_v(x)$ (blaue Kurven) sowie der Erwartungswerte $\langle x \rangle_v$ (rote Kurven) für einen eindimensionalen harmonischen Oszillator. Zu beachten ist, dass auch in energetisch verbotenen Bereichen (grau markiert), in denen die totale Energie E_v kleiner ist als die potentielle Energie $V(x)$, eine von null verschiedene Aufenthaltswahrscheinlichkeit existiert.

Isotopomere 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 demnach mit

$$\frac{\nu_0}{\nu_0'} = \frac{\sqrt{\frac{k}{\mu}}}{\sqrt{\frac{k}{\mu'}}} = \sqrt{\frac{\mu'}{\mu}}$$

Exkurs: anharmonische Effekte

Abweichungen vom harmonischen Oszillator

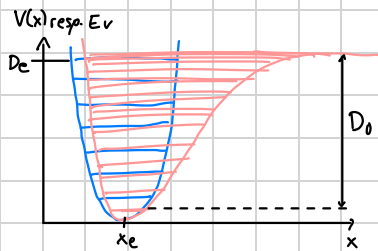
$$\frac{E_v}{hc} = \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 - \dots$$

Nicht einfach
Multiplikation der beiden!

$\omega_e x_e, \omega_e y_e \dots$ Anharmonizitätskonstanten

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

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



Potenzial anharmonischer Oszillator

Potenzial harmonischer Oszillator

$D_e \dots$ für Dissoziation der Bindung benötigte Energie in Bezug auf Potentialminimum

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

$$D_e - D_0 = E_0$$