

4.4 Schwingungen von Molekülen, Harmonischer Oszillator

Wir betrachten als einfachsten Fall ein zweiatomiges Molekül (z.B. CO), das neben der Translations- und Rotationsbewegung auch eine Schwingungsbewegung zeigt. In diesem Zusammenhang können

wir uns die Eigenschaften der chemischen Bindung als eine Feder veranschaulichen, die die beiden Atome miteinander verbindet. Wir bezeichnen den Gleichgewichtsabstand der beiden Atome mit R_0 , bei diesem Abstand wirken keine Kräfte auf die beiden Massen. Wird die Feder etwas gedehnt, Abstand R_1 , spüren wir eine rücktreibende Kraft. Lässt man die Masse los, so beginnt das System zu schwingen. Die Feder zieht beide Massen zusammen, sie bewegen sich durch den Gleichgewichtsabstand hindurch und stauchen die Feder zusammen auf den Abstand, R_2 . Die Massen kommen wieder zur Ruhe, die rücktreibende Kraft setzt sie in Bewegung, sie bewegen sich durch den Gleichgewichtsabstand hindurch, dehnen dann die Feder wiederum bis zum Abstand, R_1 . Dann beginnt die Schwingung von Neuem: Das System oszilliert und die Abstände der beiden Atome ändern sich dauernd. In makroskopischen Systemen nimmt die Amplitude einer solchen Oszillation immer ab wegen der Reibung (gedämpfte Oszillation). Im atomaren System bleibt die Oszillation immer erhalten – außer wenn eine Energieübertragung auf ein anderes Teilchen erfolgt.

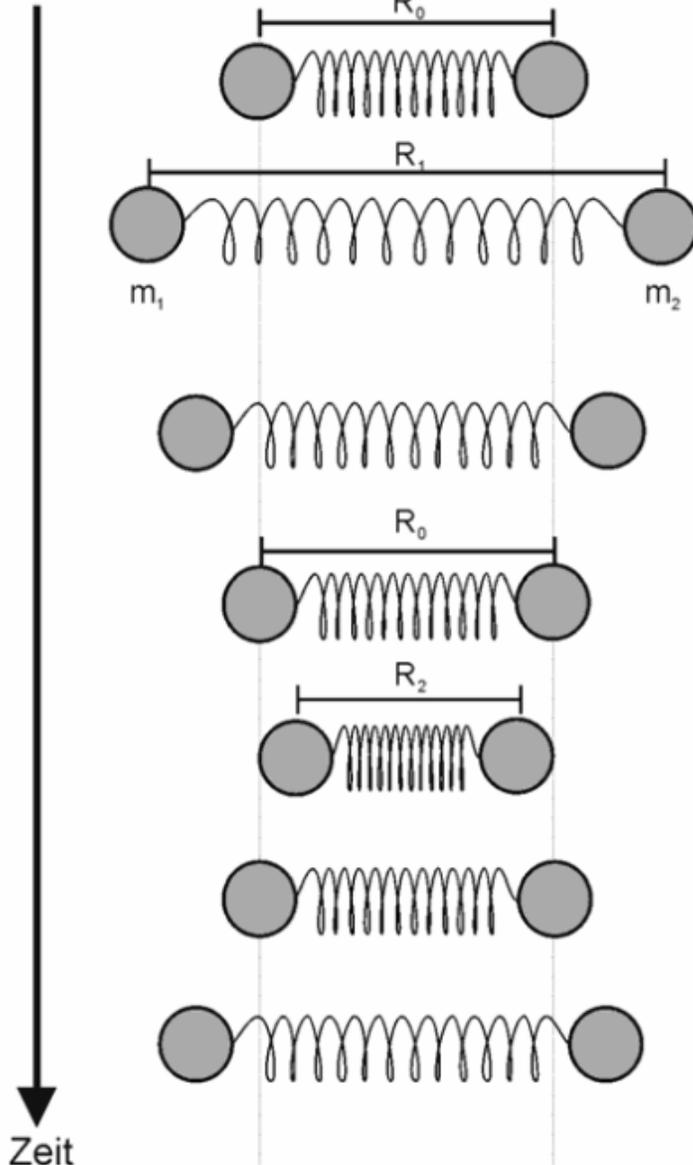


Abbildung 1 Schwingung eines zweiatomigen Moleküls in Abhängigkeit von der Zeit. Der Gleichgewichtsabstand ist R_0 .

1. Klassische Beschreibung:

Die rücktreibende Kraft ist nach dem Hooke'schen Gesetz proportional zur Auslenkung aus der Ruhelage (siehe Lehrbücher Physik).

$$F(x) = -fx$$

F = Kraft, f = Federkonstante, x = Auslenkung

In unserem Fall betrachten wir nicht die Koordinate x sondern die Auslenkung aus der Gleichgewichtslage ρ , d.h.

$$\rho = R - R_0$$

(2)

R = Abstand, R_0 = Gleichgewichtsabstand,

ρ = Auslenkung aus Gleichgewichtsabstand

Das Hooke'sche Gesetz hat dann die folgende Form:

$$F(\rho) = -f\rho$$

(3)

Wir berechnen zunächst die potentielle Energie der Schwingung. Die potentielle Energie ist folgendermaßen definiert:

$$E_{\text{pot}} = - \int_0^{\rho} F d\rho$$

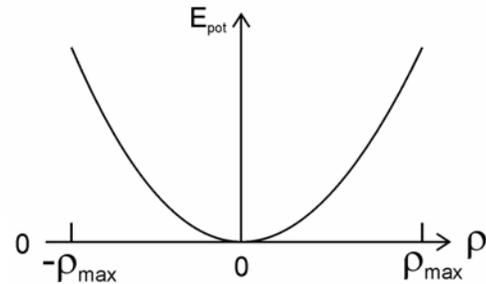
(4)

Wir berechnen zunächst die potentielle Energie der Schwingung. Die potentielle Energie ist folgendermaßen definiert:

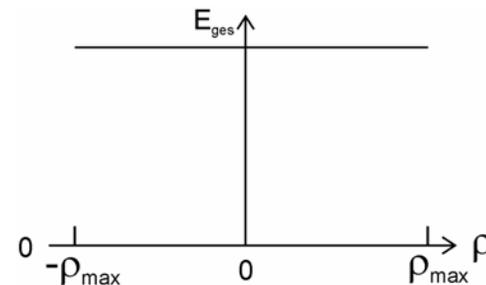
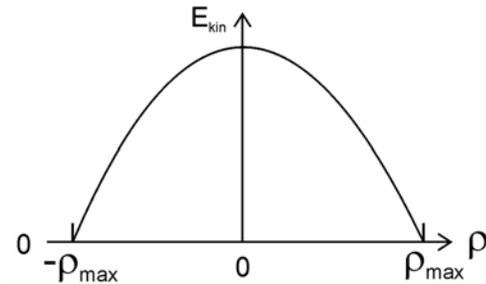
$$E_{\text{pot}} = - \int_0^{\rho} F d\rho \quad (4)$$

Setzen wir Gleichung (3) in Gleichung (4) ein und integrieren, ergibt sich:

$$E_{\text{pot}} = \int_0^{\rho} f\rho d\rho = \frac{1}{2} f\rho^2$$



(5)



$$\bar{E}_{\text{kin}} = \bar{E}_{\text{pot}} = \frac{1}{2} kT$$

$$E_{\text{ges}} = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} = kT$$

Die Gleichung für die Bewegung der Masse erhält man folgendermaßen: $F(\text{Newton}) = F(\text{Hooke})$ (siehe Lehrbuch Physik)

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -fx \quad (7)$$

Da wir hier zwei Massen betrachten, die über eine Feder miteinander verbunden sind und die relativ zum Schwerpunkt gegeneinander schwingen und nicht eine Masse, die an einer Feder fixiert ist, verwenden wir im Folgenden statt der Variablen x die Auslenkung aus dem Gleichgewicht ρ und statt der Masse eines Teilchens die reduzierte Masse

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (8)$$

und erhalten:

$$\mu \frac{d^2 \rho}{dt^2} = -f\rho \quad (9)$$

Wir formen die Gleichung um:

$$\frac{d^2 \rho}{dt^2} + \frac{f}{\mu} \rho = 0 \quad (10)$$

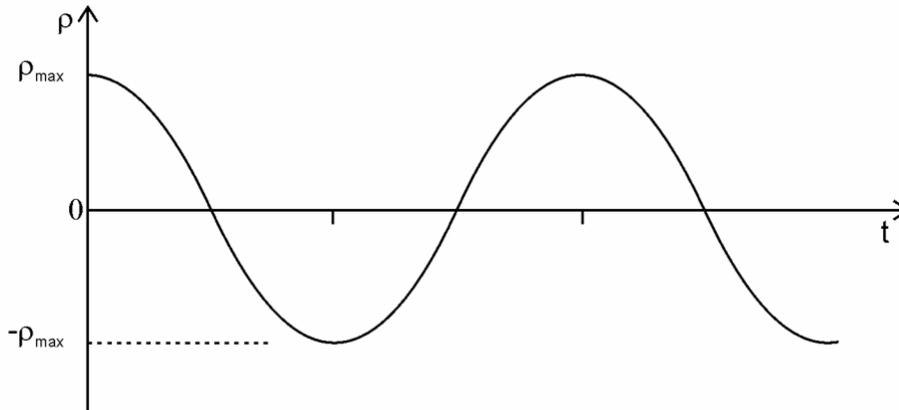
Die Lösung der Gleichung ergibt (Nachprüfen durch Einsetzen von Gleichung (11) in Gleichung (10)):

$$\rho = \rho_{(\max)} \cos \omega t \quad (11)$$

$$\omega = 2\pi v = \sqrt{\frac{f}{\mu}} \quad (12)$$

Darin ist:

- $\rho_{(\max)}$ = maximale Auslenkung aus dem Gleichgewicht
- ρ = Auslenkung aus dem Gleichgewicht
- ω = Kreisfrequenz
- v = Frequenz der Schwingung
- F = Federkonstante
- μ = reduzierte Masse



2. Quantenmechanische Beschreibung

Unter der Hamiltonfunktion versteht man die Gesamtenergie eines Systems, d.h.:

$$H = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} \quad (13)$$

Mit

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

und Gleichung (5) für die potentielle Energie erhalten wir aus (13):

$$H = \frac{p^2}{2\mu} + \frac{1}{2} f \rho^2 \quad (15)$$

Transformation in die quantenmechanische Beschreibung ergibt:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{1}{2} f \rho^2 = \hat{E}_{\text{kin}} + \hat{E}_{\text{pot}} \quad (16)$$

Die Schrödinger-Gleichung ist dann:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 \psi}{d\rho^2} + \frac{1}{2} f \rho \psi = E \psi \quad (17)$$

3. Lösung der Differentialgleichung (siehe PC III):

Wir erhalten für die Energie:

$$E = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad (18)$$

$\nu = 0, 1, 2, \dots$ Quantenzahl

ν = Frequenz der Schwingung

h = Planck-Konstante

Man erkennt hier, dass auch für $\nu = 0$ eine Energie erhalten wird: $\varepsilon = \frac{1}{2} h\nu$

Diese Energie kann von den Molekülen auch bei sehr tiefen Temperaturen (bei $T = 0$) nicht abgegeben werden. Man nennt sie daher Nullpunktsenergie.

Für die Wellenfunktion (Wahrscheinlichkeitsamplitude) ergibt sich:

$$\psi = N H \exp\left(-\frac{\rho^2}{2a}\right) \quad (19)$$

N = Normierungsfaktor

H = Hermite'sches Polynom

ρ = Auslenkung aus Gleichgewicht

a = Konstante

4. Grafische Darstellung:

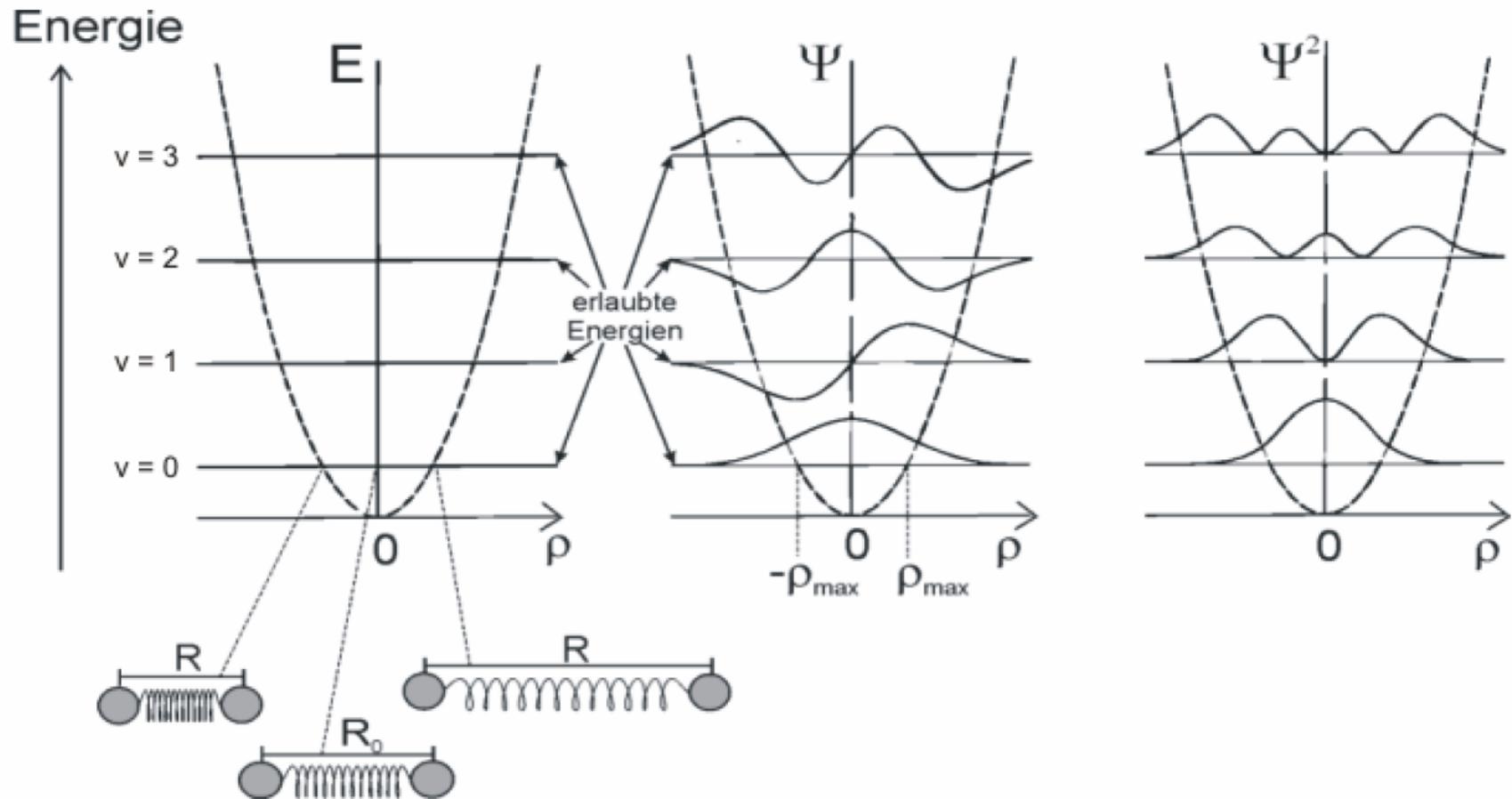


Abbildung 4: Harmonischer Oszillator. Potentielle Energie (gestrichelte Parabeln) in Abhängigkeit von der Auslenkung ρ . Quantenmechanisch sind nur bestimmte Energiestufen erlaubt (Gleichung 18). Mitte: Zugehörige Wellenfunktion ψ . Rechts: Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten ψ^2

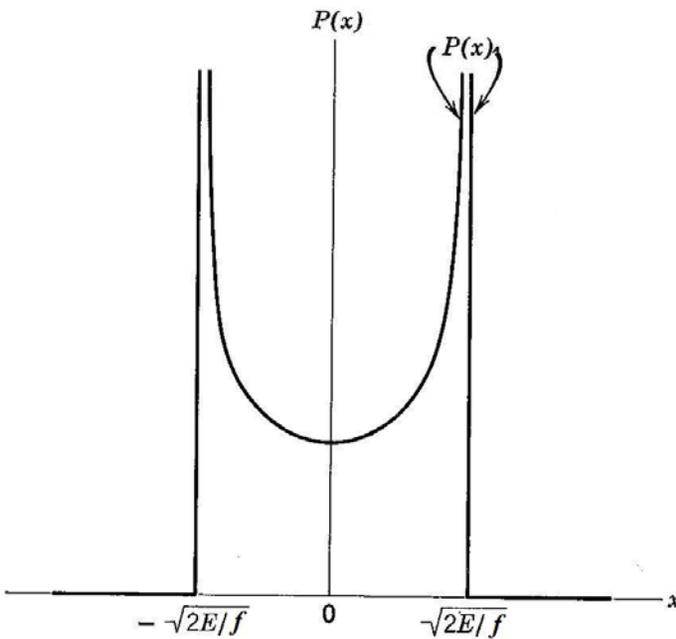
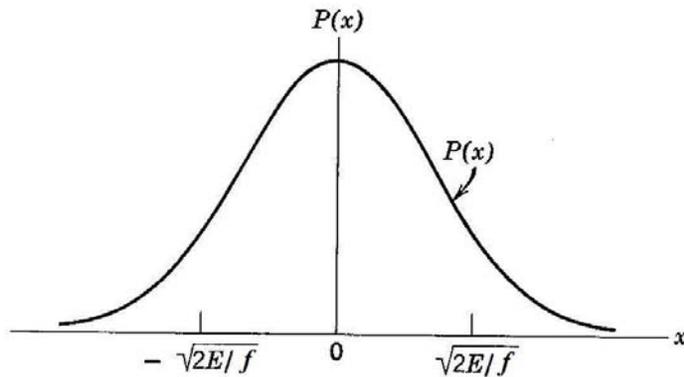
Bei Absorption/Emission von elektromagnetischer Strahlung geht der Oszillator von einem Zustand in den nächsten Schwingungszustand über. Beispiel: Emission $v = 2$ von zu $v = 1$:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \left(2 + \frac{1}{2}\right)h\nu - \left(1 + \frac{1}{2}\right)h\nu = h\nu.$$

Die Frequenz des Oszillators ist gleich der Frequenz absorbierten/emittierten Strahlung

Das Spektrum hat nur eine einzige Absorptionslinie, da nur Übergänge zwischen benachbarten Schwingungszuständen stattfinden.

Harmonischer Oszillator: Vergleich von klassischer und quantenmechanischer Aufenthaltswahrscheinlichkeit



Quantenmechanik:

$$P(x, t) = A^2 e^{-\alpha x^2}; \quad \alpha = \frac{\sqrt{fm}}{\hbar}$$

$$E_{pot} = \frac{1}{2} fx^2$$

Klassische Mechanik:

$$P(x, t) = \frac{B^2}{\sqrt{\frac{2}{m}} \sqrt{E - \frac{1}{2} fx^2}}$$

$$x = \pm \sqrt{\frac{2E}{f}}$$

Wendepunkte des H.O.

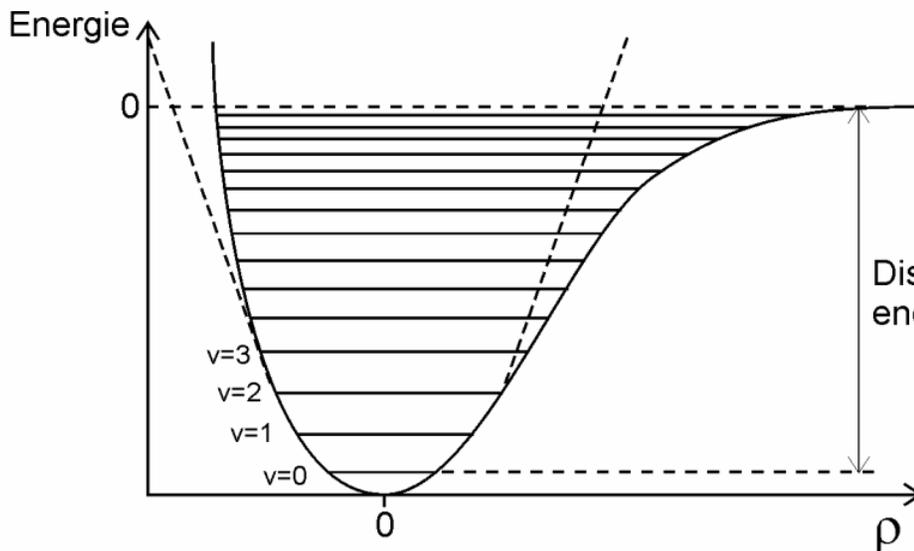
5. Anharmonischer Oszillator

Harmonischer Oszillator: gute Beschreibung von Molekülschwingungen für kleine Auslenkungen; Hookesches Gesetz nur exakt gültig für $\rho \rightarrow 0$

Für $\rho \rightarrow -\infty$ (sehr kleine Auslenkungen): Abstoßungskräfte wachsen stärker als nach Hooke
 → Überlappung der Elektronenhüllen

Für $\rho \rightarrow +\infty$ (sehr große Auslenkungen): Anziehungskräfte nehmen stärker ab als nach Hooke
 → Überlappung der Elektronenwolken wird immer schwächer → Bindungsbruch / Dissoziation

Beschreibung durch Modell des anharmonischen Oszillators:



Morse-Potential: $V(x) = D_e [1 - \exp(-\alpha\rho)]$

$$D_e \approx D + (1/2)\hbar\omega$$

$$\alpha = \left(\frac{m_{\text{eff}} \omega^2}{2hcD_e} \right)^{1/2}$$

Dissoziationsenergie D

Energieeigenwerte:

$$E / hc = \tilde{\nu} \left(v + \frac{1}{2} \right) - x_e \tilde{\nu} \left(v + \frac{1}{2} \right)^2$$

$\Delta E_{\text{if}} = f(v) \Rightarrow$ **Vielzahl von Absorptionslinien**

Simultane elektronische und vibronische Übergänge:

Absorbiert das Molekül elektromagnetische Strahlung hoher Energie (sichtbares Licht, UV-Licht), so kann ein Elektron in einen energetisch höheren Zustand angehoben werden. Das Elektron ist dann in einem Orbital, das weiter von den Kernen entfernt ist und das eine höhere Energie besitzt „elektronisch angeregter Zustand“. Dadurch lockert sich die chemische Bindung, d.h. die Kraftkonstante wird kleiner, und der Abstand der Atomkerne wird größer. Die Abbildung 6 zeigt das Energietermschema mit den Potentialkurven im elektronischen Grundzustand (S_0) und im elektronisch angeregten Zustand (S_1).

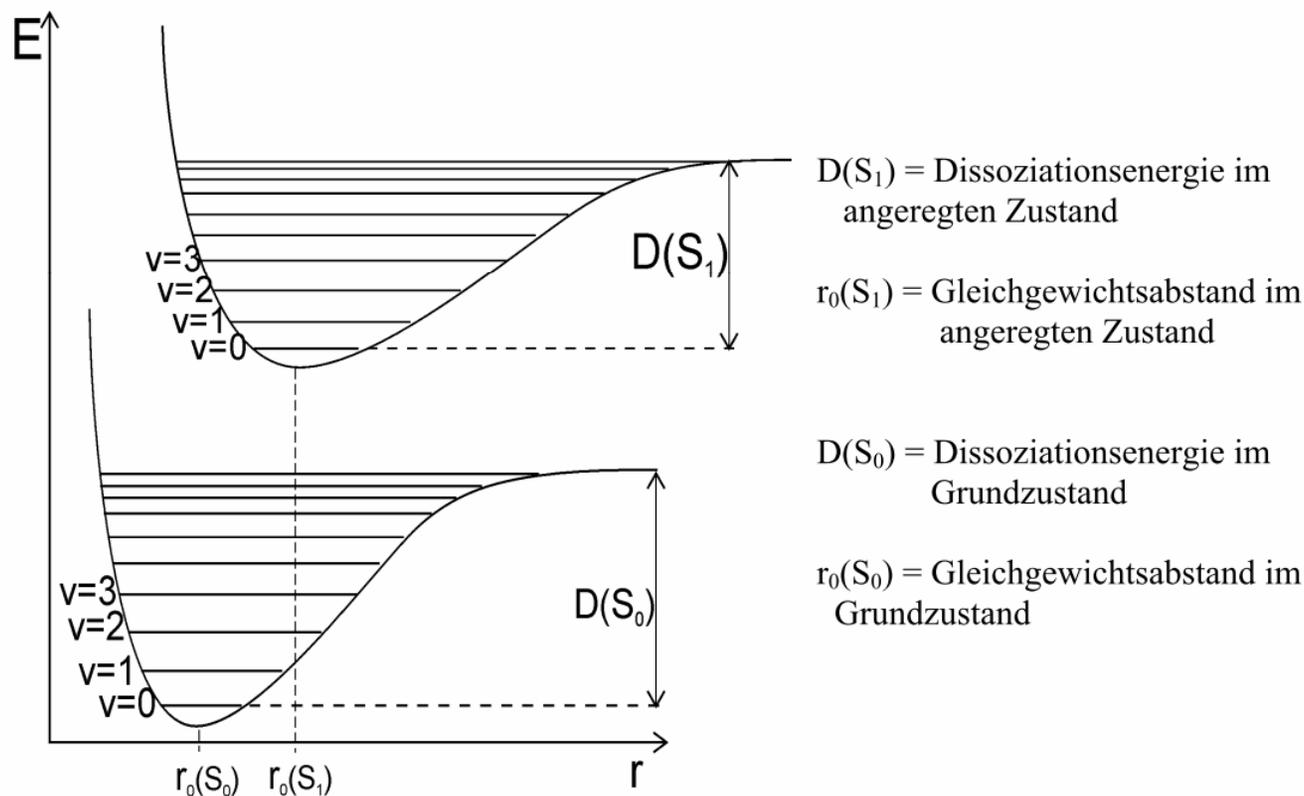


Abbildung 6: Energietermschema mit Potentialkurven im Grundzustand S_0 und im angeregten Zustand S_1 . Bei der Anregung wird der Gleichgewichtsabstand größer.