

Der harmonische Oszillator

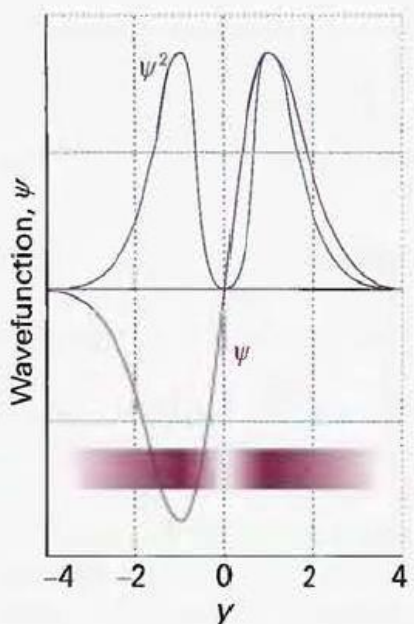
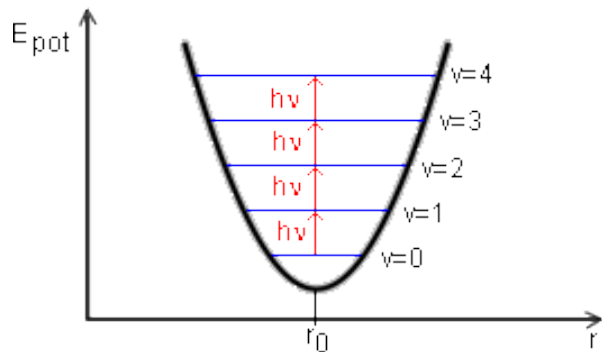


Fig. 9.24 The normalized wavefunction and probability distribution (shown also by shading) for the first excited state of a harmonic oscillator.

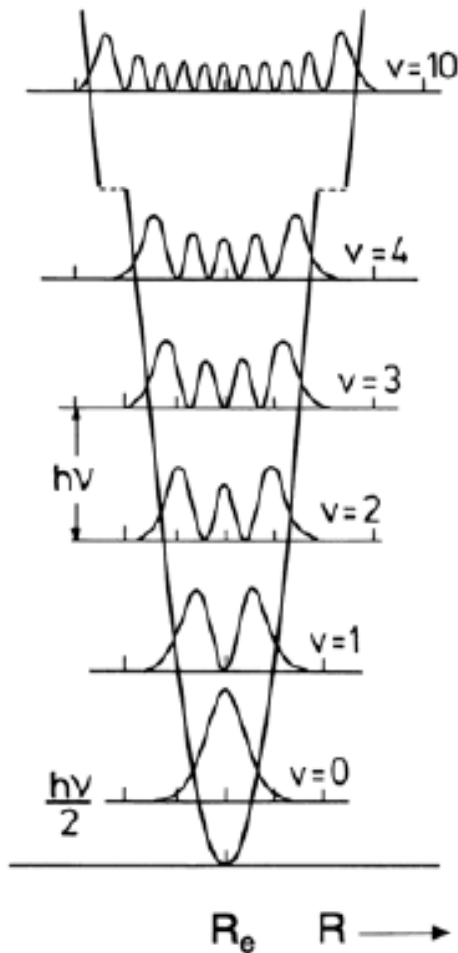


Abb. 10.3. Potentialkurve mit Energieniveaus und Aufenthaltswahrscheinlichkeiten $|\psi_v(R - R_e)|^2$ des harmonischen Oszillators. Nach Hellwege

$$\Psi_v(\gamma) = N_v H_v(\gamma) e^{-\gamma^2/2}$$

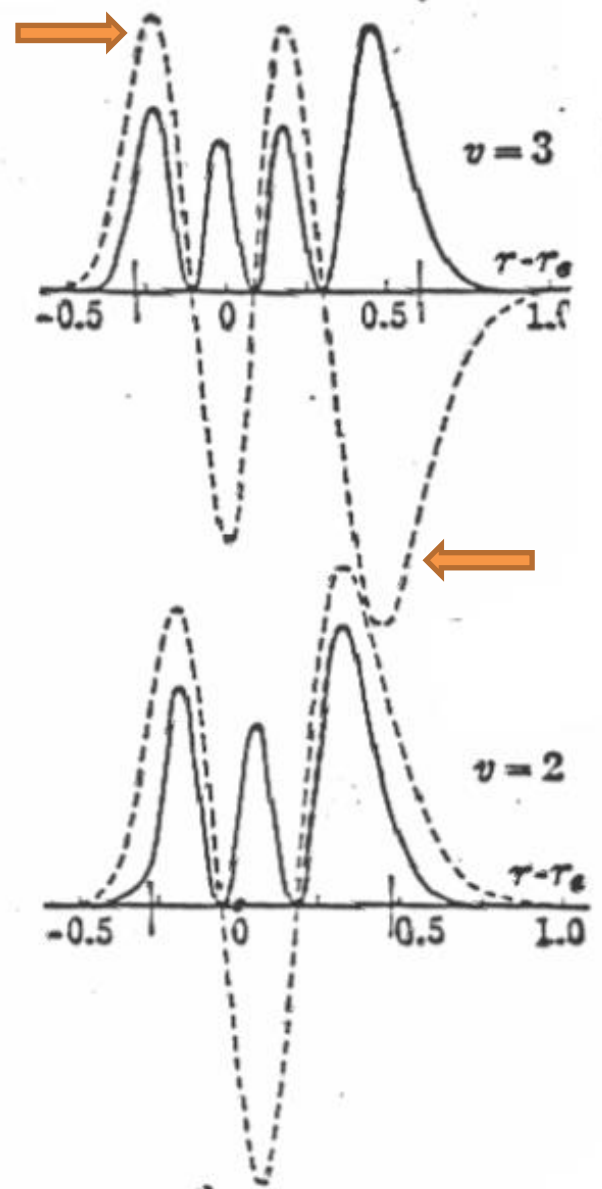
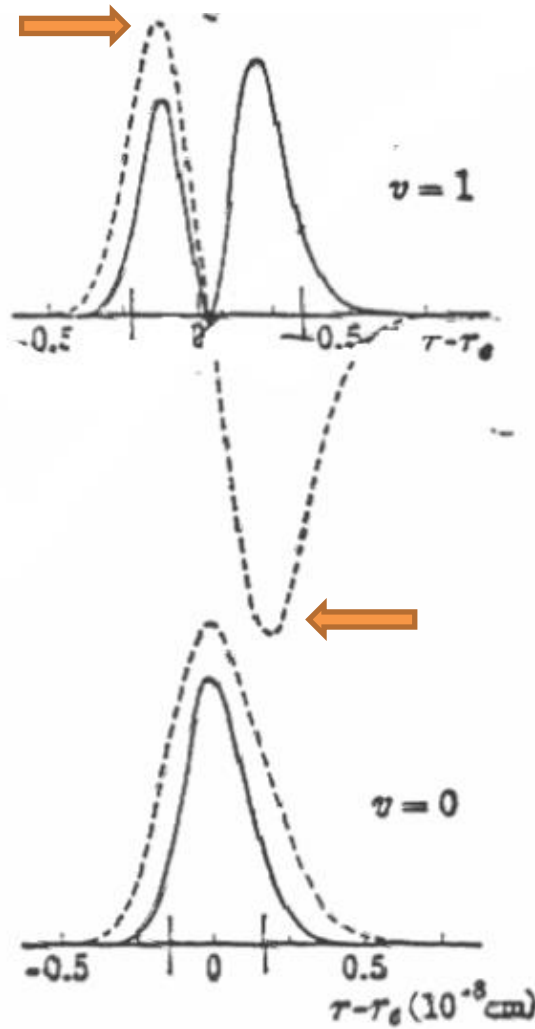
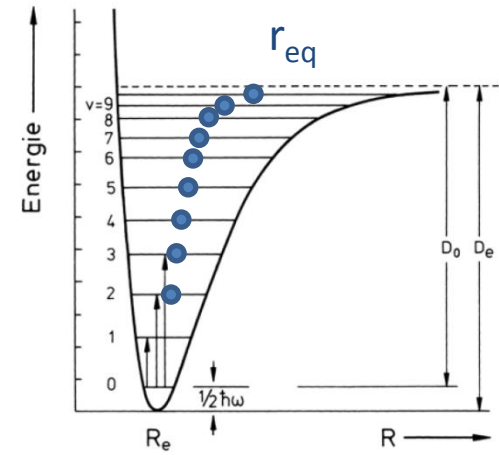
$$\gamma = \sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}} x$$

$$E(v) = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega$$

$$\Delta v = \pm 1$$

$$(|\dot{\mu}| \neq 0)$$

Wellenfunktionen des anharmonischen Oszillators



Schwingungsspektroskopie an zweiatomigen Molekülen

Tabelle 3.1: Moleküldaten für zweiatomige Moleküle aus Infrarotbeobachtungen

Molekül	Schwingung (cm^{-1})	Anharmonizitäts- konstante x_e	Kraftkonstante (Nm^{-1})	Kernabstand $r_{\text{eq.}}$ (nm)
HF	4138,5	0,0218	966	0,0927
HCl ^a	2990,6	0,0174	516	0,1274
HBr	2649,7	0,0171	412	0,1414
HI	2309,5	0,0172	314	0,1609
CO	2169,7	0,0061	1902	0,1131
NO	1904,0	0,0073	1595	0,1151
ICl ^a	384,2	0,0038	238	0,2321

^a Die Daten beziehen sich auf das Isotop ^{35}Cl .

Die Potentialkurve von H₂

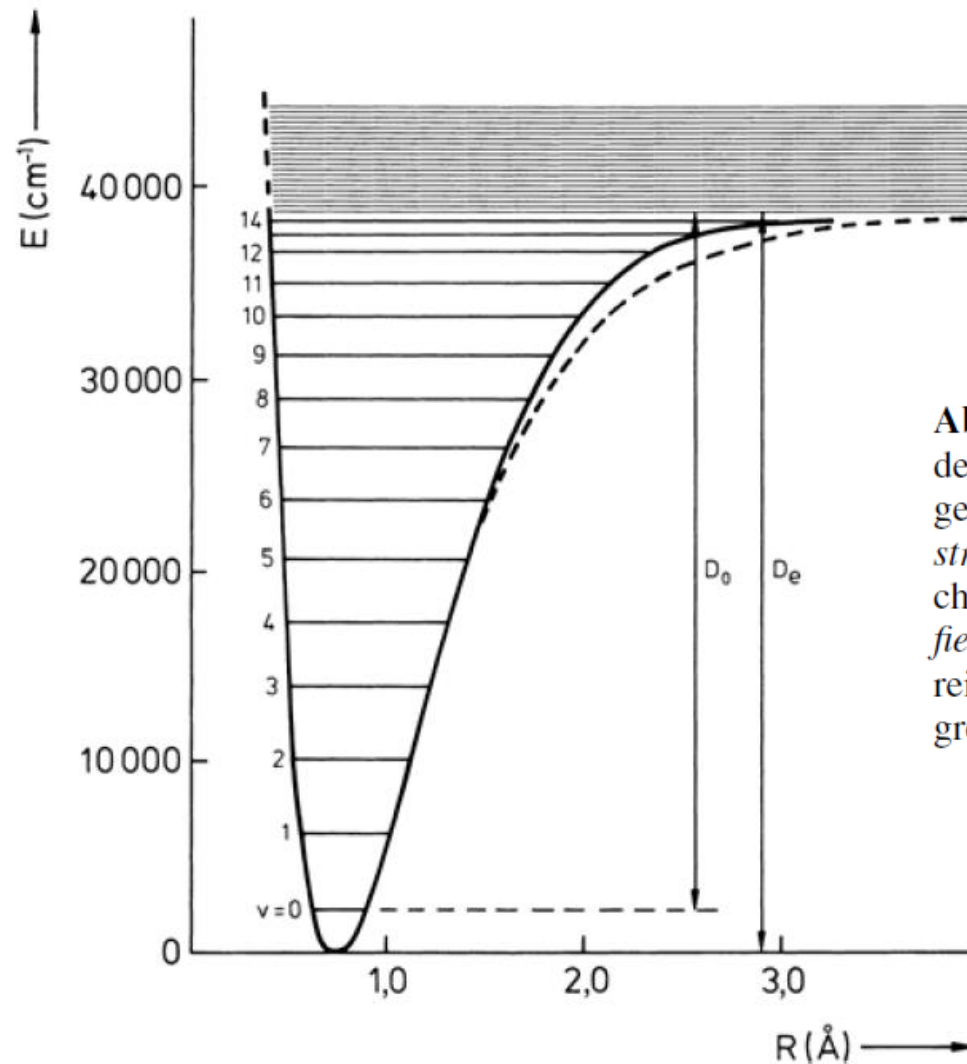


Abb. 10.6. Schwingungsniveaus des H₂-Moleküls und daraus abgeleitete Potentialkurve. Die *gestrichelte Kurve* ist die entsprechende Morse-Funktion. *Schraffiert* ist der kontinuierliche Bereich oberhalb der Dissoziationsgrenze. Nach Herzberg

Dissoziationsenergie vs. Kraftkonstante

$$D_e = \frac{\hbar}{4x_e} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

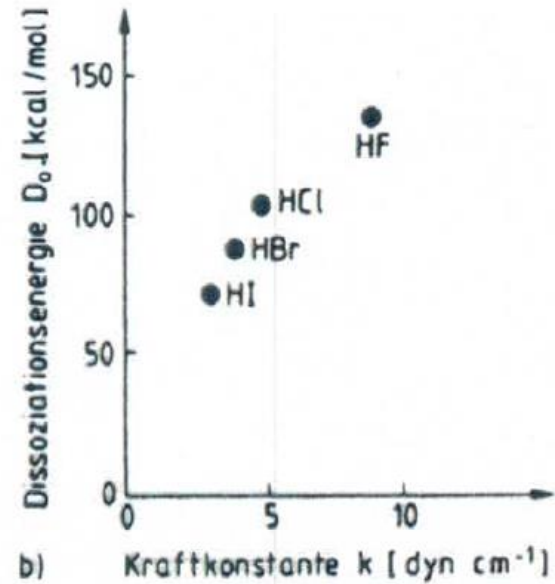
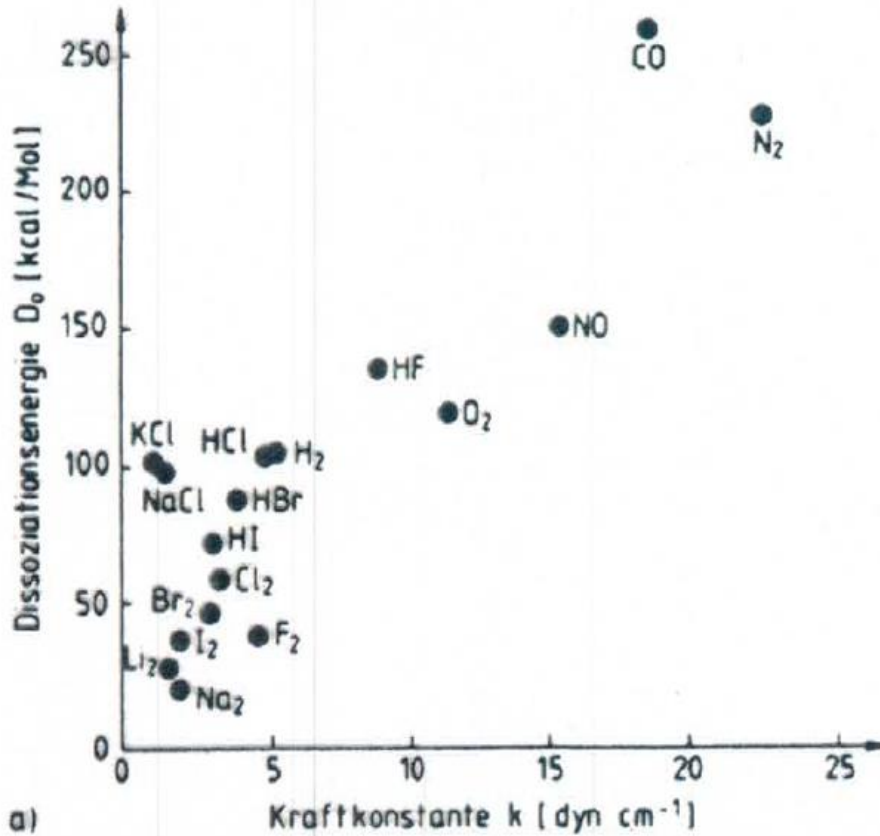


Fig. 3.12 Dissoziationsenergien $\overline{D_0}$ und Kraftkonstanten k der Moleküle aus Tab. 3.2 (a) und der Halogenwasserstoffe (b)

Kraftkonstanten in den Molekülen CH₃-X

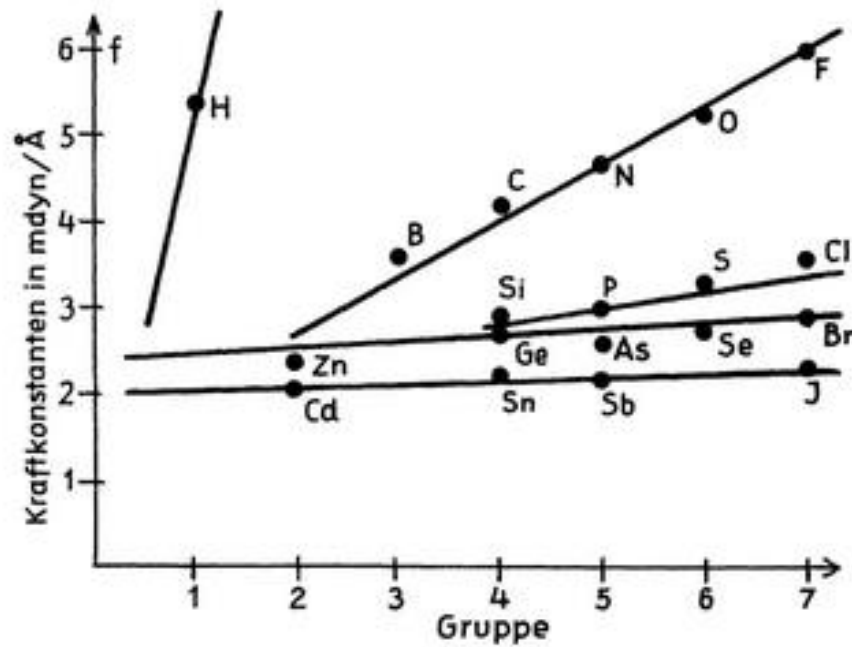
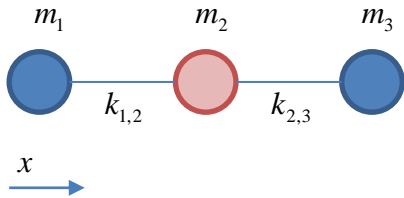


Abb. 20:1. Kraftkonstanten einiger Methylverbindungen nach Siebert ((2:2), S. 6).

Bewegungsgleichung für mehratomige Moleküle



$$m_i \frac{\partial^2 x_i}{\partial t^2} - \frac{\partial V_i}{\partial x_i} = 0$$

$$m_1 \frac{\partial^2 x_1}{\partial t^2} + k_{1,2}(x_1 - x_2) = 0$$

$$m_2 \frac{\partial^2 x_2}{\partial t^2} - k_{1,2}(x_1 - x_2) + k_{2,3}(x_2 - x_3) = 0$$

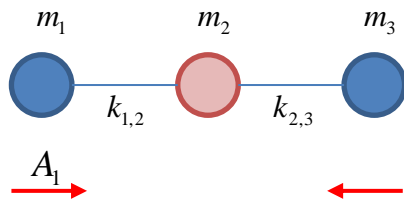
$$m_3 \frac{\partial^2 x_3}{\partial t^2} - k_{2,3}(x_2 - x_3) = 0$$

Lösungsansatz: $x_i = A_i \cos(\omega t)$



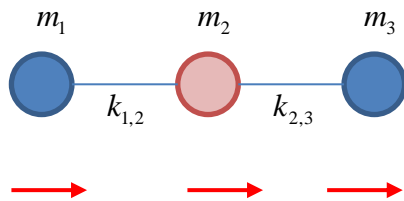
Lineares Gleichungssystem mit 3 Lösungen

Bewegungsgleichung für mehratomige Moleküle



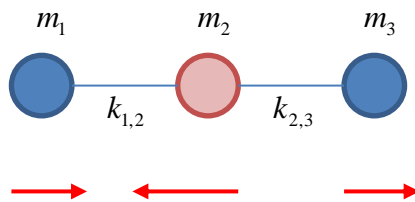
$$A_1 = -A_3, A_2 = 0$$

symmetrische Streckschwingung



$$A_1 = A_2 = A_3$$

Translation (entlang x-Achse)

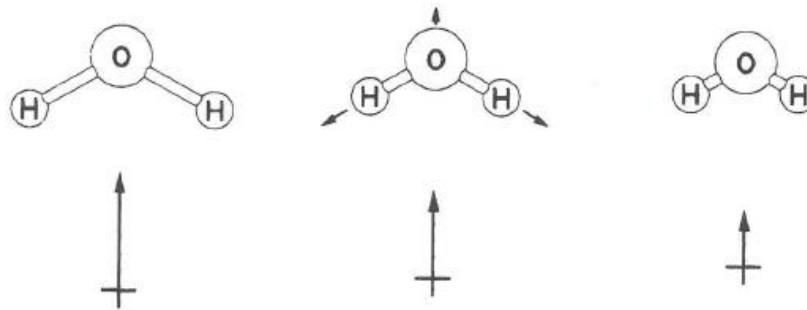


$$A_1 = A_3, A_2 = -2\sqrt{m_1 / m_2} A_1$$

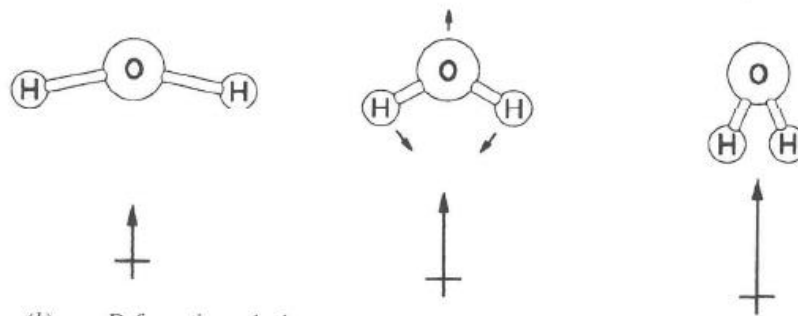
asymmetrische Streckschwingung

Eine analoge Betrachtung für y und z liefert 2 weitere Schwingungsfreiheitsgrade (Deformationsschwingung, entartet).

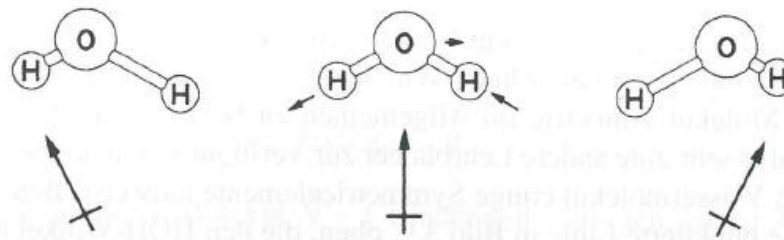
Normalschwingungen von H₂O



(c) ν_1 , symmetrische Valenzschwingung



(b) ν_2 , Deformationsschwingung



(a) ν_3 , antisymmetrische Valenzschwingung

Normalschwingungen von H₂O

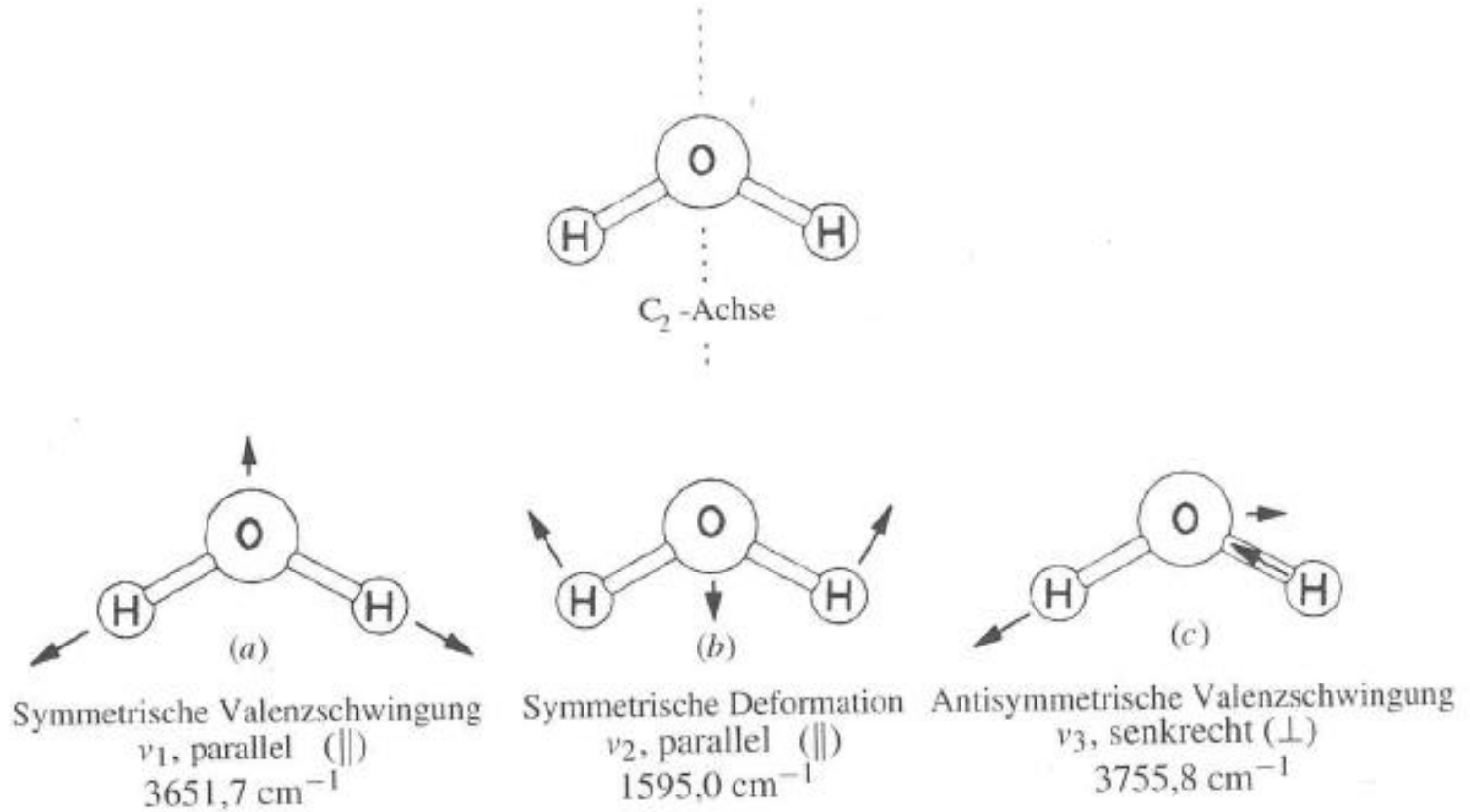
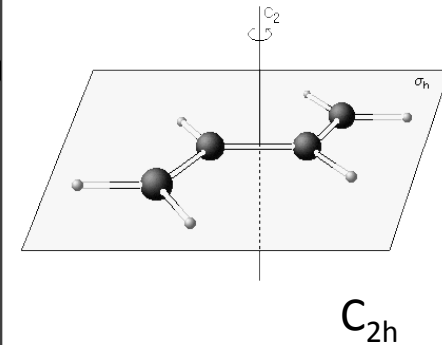
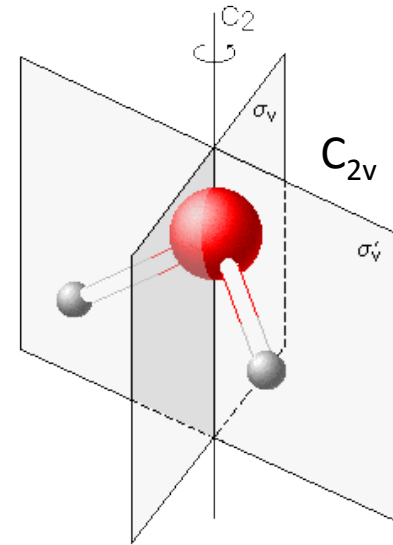
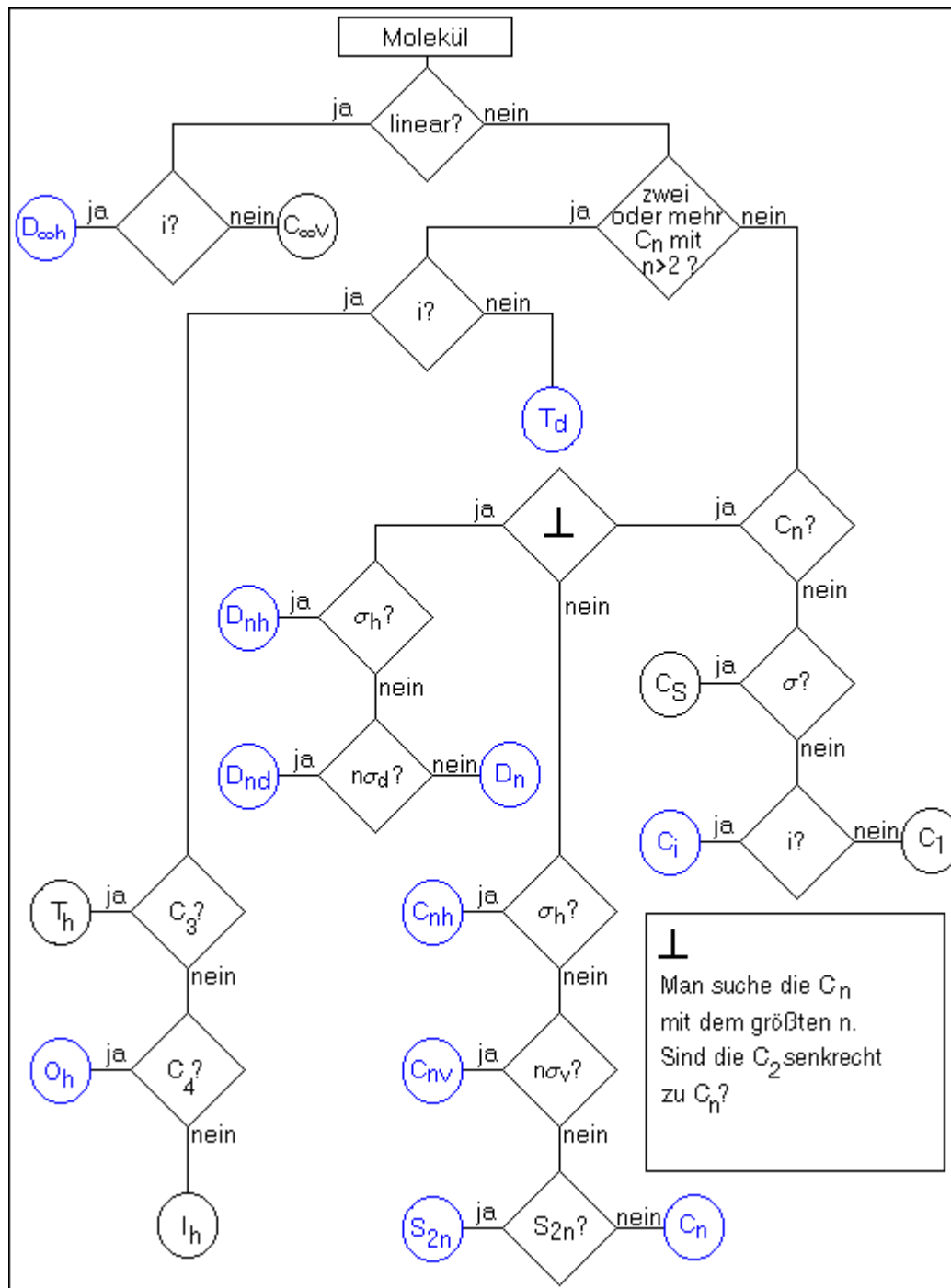
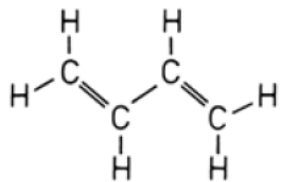
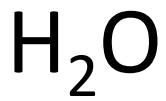
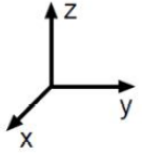


Bild 3.9: Die Symmetrie des Wassermoleküls und seiner drei Grundschnwingungen.





Symmetriegruppe von H₂O

Gruppenordnung

h = 4

(Summe der Multiplizitäten)

Symmetrieklassen

(Symmetrieeoperation, Multiplizität; bspw. „1*E“)

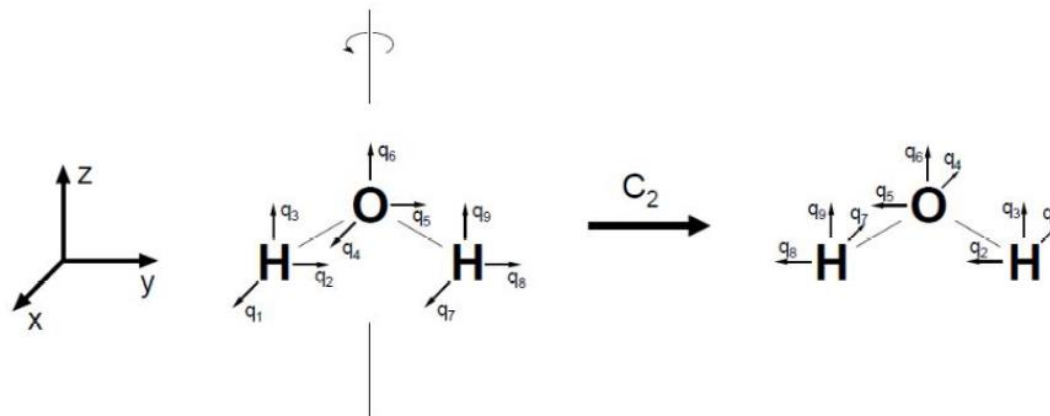
Charaktere der irreduziblen Darstellung (A₁)

C_{2v}	E	C ₂ (z)	σ _v (xz)	σ _v (yz)	linear, rotations	quadratic
A ₁	1	1	1	1	z	x ² , y ² , z ²
A ₂	1	1	-1	-1	R _z	xy
B ₁	1	-1	1	-1	x, R _y	xz
B ₂	1	-1	-1	1	y, R _x	yz

irreduzible Darstellungen (Mulliken-Symbole für Symmetrierassen)

- A symmetrisch bei Drehung um Hauptdrehachse
- B antisymmetrisch bei Drehung um Hauptdrehachse
- E zweidimensionale Darstellung
- T (F) dreidimensionale Darstellung

Schwingungsmoden von H₂O



$$\Gamma_{C_2} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\chi_{C_2} = 0 + 0 + 0 - 1 - 1 + 1 + 0 + 0 + 0 = -1$$

$$\chi_E = 1 + 1 + 1 + 1 + 1 + 1 + 1 + 1 + 1 = 9$$

$$\chi_{\sigma_{xz}} = 0 + 0 + 0 + 1 + 1 - 1 + 0 + 0 + 0 = 1$$

$$\chi_{\sigma_{yz}} = -1 + 1 + 1 - 1 + 1 + 1 - 1 + 1 + 1 = 3$$

Spur (Charakter) von C₂

Spur (Charakter) von E

Spur (Charakter) von σ_{xz}

Spur (Charakter) von σ_{yz}

Von den Charakteren zur reduziblen Darstellung: „Ausreduzieren“

$$\Gamma_{ges} = c_1 A_1 + c_2 A_2 + c_3 B_1 + c_4 B_2$$

$h=4$	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}
$\chi_{R_i}(H_2O)$	9	-1	1	3

Charaktere der reduziblen Darstellungen für die Freiheitsgrade von H_2O

$R_i = E, C_2, \sigma_{xz}, \sigma_{yz}$

$$c_1(A_1) = \frac{1}{h} \sum_{i=1}^4 [n(R_i) \chi(R_i, A_1) \chi(R_i, H_2O)]$$

$$c_1 = \frac{1}{4} (1 \cdot 1 \cdot 9 + 1 \cdot 1 \cdot (-1) + 1 \cdot 1 \cdot 1 + 1 \cdot 1 \cdot 3) = 3$$

$$c_2 = \frac{1}{4} (1 \cdot 1 \cdot 9 + 1 \cdot 1 \cdot (-1) + 1 \cdot (-1) \cdot 1 + 1 \cdot (-1) \cdot 3) = 1$$

$$c_3 = \frac{1}{4} (1 \cdot 1 \cdot 9 + 1 \cdot (-1) \cdot (-1) + 1 \cdot 1 \cdot 1 + 1 \cdot (-1) \cdot 3) = 2$$

$$c_4 = \frac{1}{4} (1 \cdot 1 \cdot 9 + 1 \cdot (-1) \cdot (-1) + 1 \cdot (-1) \cdot 1 + 1 \cdot 1 \cdot 3) = 3$$

C_{2v}	1 x E	1 x C_2	1 x $\sigma_v(xz)$	1 x $\sigma_v(yz)$
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

Schwingungsmoden von H₂O

C _{2v}	E	C ₂ (z)	σ _v (xz)	σ _v (yz)	Linear, rotations	quadratic
A ₁	1	1	1	1	z	x ² , y ² , z ²
A ₂	1	1	-1	-1	R _z	xy
B ₁	1	-1	1	-1	x, R _y	xz
B ₂	1	-1	-1	1	y, R _x	yz

Reduzible Darstellung (3N x 3N Matrix):

$$\Gamma_{ges} = 3A_1 + A_2 + 2B_1 + 3B_2$$

(3N Freiheitsgrade)

Translation: $\Gamma_{trans} = A_1 + B_1 + B_2$

(3 FGs Translation)

Rotation: $\Gamma_{rot} = A_2 + B_1 + B_2$

(3 FGs Rotation)

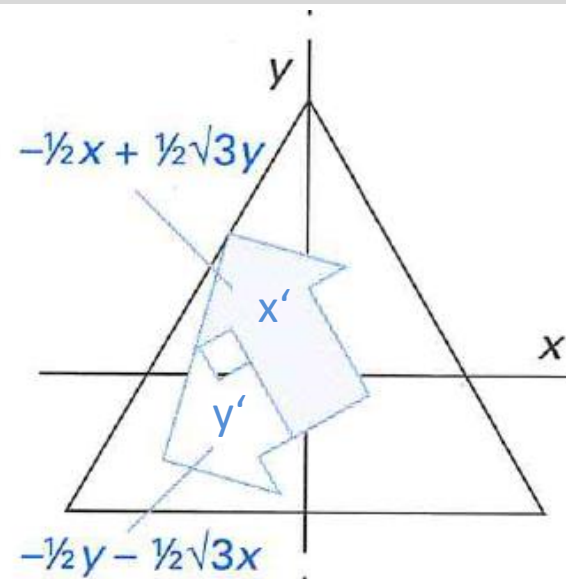
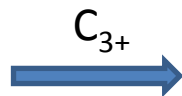
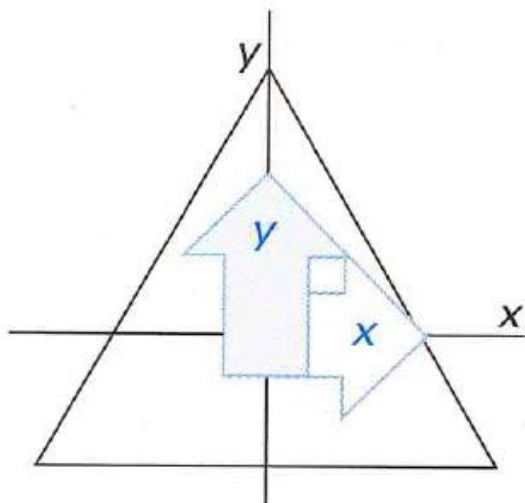
Schwingung: $\Gamma_{vib} = 2A_1 + B_2$

(3N-6 Schwingungen)

alle 3 Schwingungen transformieren linear (x, y, z) und sind somit **IR-aktiv**

alle 3 Schwingungen transformieren quadratisch (x², y², z², xy, xz, yz) und sind somit **Raman-aktiv**

Zur Symmetrieoperation C_3



$$\vec{q}_x = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \vec{q}_y = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \vec{q}_z = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$\vec{q}'_x = \begin{pmatrix} -\cos(60^\circ) \\ +\sin(60^\circ) \\ 0 \end{pmatrix}, \vec{q}'_y = \begin{pmatrix} -\sin(60^\circ) \\ -\cos(60^\circ) \\ 0 \end{pmatrix}, \vec{q}'_z = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$\Gamma_{C_{3+}} = \begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\chi_{C_{3+}} = 0$$