

Hamilton,  $x_1$  und  $x_2$  letztes mal:

$$H = H_0 + H_{\text{Stör}}$$

$$= \frac{p_0^2}{2m} + \frac{1}{2} \left( D - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} \right) x_s^2 + \frac{p_a^2}{2m} + \frac{1}{2} \left( D + \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} \right) x_a^2$$

Eigenfrequenzen:

$$\omega_{a,s} = \sqrt{\frac{D \pm \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3}}{m}}$$

$$= \sqrt{\frac{D}{m}} \sqrt{1 \pm \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3 D}}$$

*Klein:*  $\sqrt{1 \pm \epsilon} = 1 \pm \frac{1}{2}\epsilon - \frac{1}{8}\epsilon^2$

$$\approx \sqrt{\frac{D}{m}} \left( 1 \pm \frac{1}{2} \left( \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3 D} \right) - \frac{1}{8} \left( \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3 D} \right)^2 \right)$$

Quantenmechan. Grundzustandsenergie

$$E_0 = (\omega_a + \omega_s) \frac{\hbar}{2}$$

$$= 2 \sqrt{\frac{D}{m}} \frac{\hbar}{2} - \frac{2}{8} \left( \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3 D} \right)^2 \cdot \frac{\hbar}{2}$$

$$\frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{D}{m}} (1 - \mu) \quad ?$$

*Energieablenkung*

Energieverschiebung  $\sim \frac{1}{R^6}$

Klass. keine Energieablenkung (Klass  $\Leftrightarrow \hbar \rightarrow 0$ )

In einer rein Quantenmechan. Rechnung tritt der Effekt erst bei Störungsrechnung 2/3 Ordnung auf.

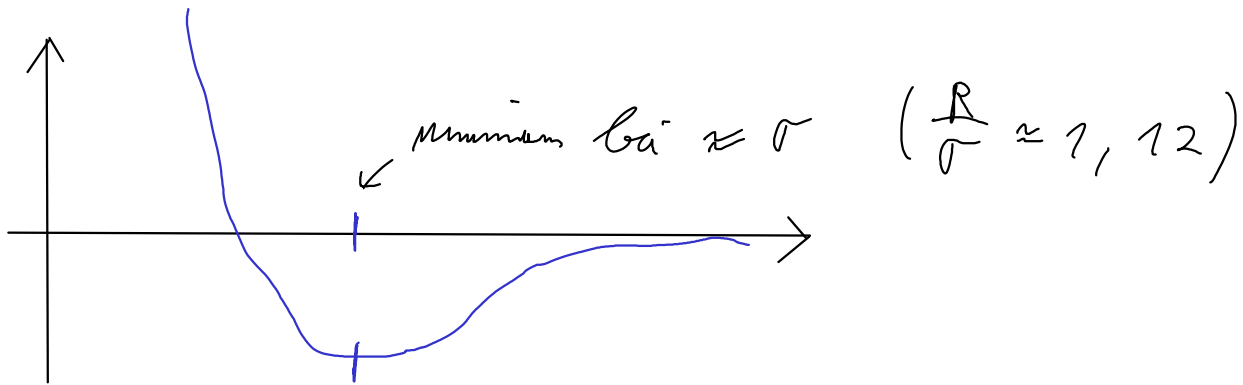
Bei kleinem Kernabstand  $R$  tritt eine effektive Abstoßung auf (Hauptwechsel wegen des Pauli-Verbots)

Phänomenologisch verwendet man oft das (abstoßende) Lennard-Jones-Potential

$$V_{\text{eff}}(R) \propto - \left(\frac{\sigma}{R}\right)^6 + \left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12}$$

Anziehung                      Abstoßung

Die 12 ist nur damit  $\sigma$  größer als 6 ist

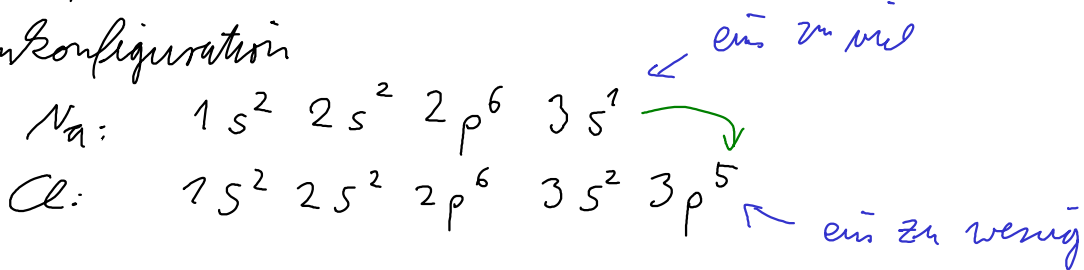


Typisch bei Edelgasen, sehr schwach

### 6.7.2.3 Heteropolare (oder Yonische) Bindung

Wir betrachten jetzt die Bindung zweier verschiedener Atome, z.B. Na Cl

Elektronenkonfiguration



Gibt das Na ein Elektron an das Chloratom ab, so haben beide eine abgeschlossene Schale,

Es entsteht  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$ -Ionen, die sich aufgrund der Coulomb WW anziehen

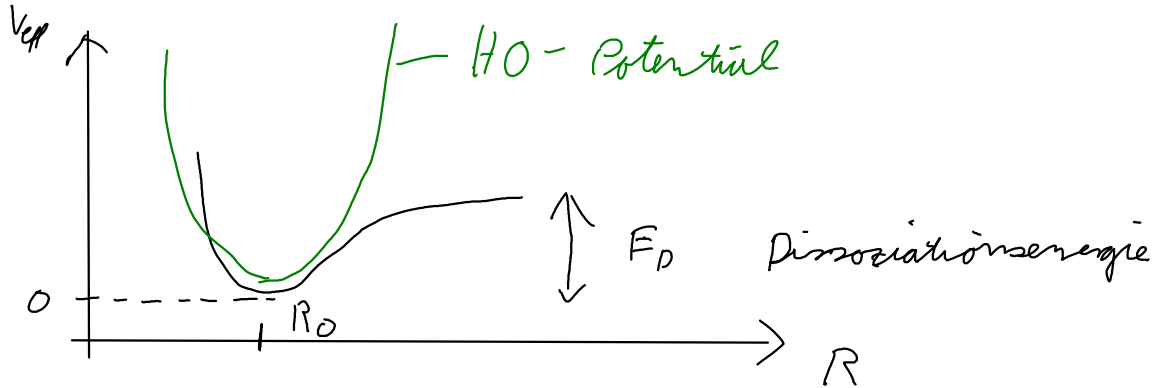
Typische Energien: 1-10 eV

Zwischen der Yoniken (heteropolaren) und der homiopolaren (kovalent) gibt es einen kontinuierlichen Übergang

## 6.2 Schwingungs- und Rotationsanregung

### 6.2.1 Molekülschwingung

Bisher haben wir festen Kernabstand  $R$  betrachtet.



$$V_{\text{eff}} = \frac{1}{2} D (R - R_0)^2$$

Dies führt zum HO (siehe Kap. 2.2.6)

Energieeigenwerte (Zusatzenergie!)

$$E_{\nu} = \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \hbar \Omega \quad \nu = 0, 1, 2, \dots$$

$$\Omega = \sqrt{\frac{D}{m}} \quad \begin{array}{l} \text{Schwingungsfrequenz,} \\ \text{reduzierte Masse} \end{array}$$

Für größere Schwingungsquantenzahlen  $\nu$  machen sich Anharmonizitäten (Abweichung von harmon. Pot.) bemerkbar.

Analytisches Modell: (Morse - Potential)

Phänomenologisch kann man verwenden:

$$V_{\text{eff}}(R) = E_D \left( 1 - e^{-a(R - R_0)} \right)^2$$

$$\begin{aligned}
 R \rightarrow \infty &\Rightarrow V_{\text{eff}} = E_0 \\
 R \rightarrow R_0 &\Rightarrow V_{\text{eff}} = 0 \\
 R \rightarrow 0 &\Rightarrow V_{\text{eff}} \text{ groß (aber endlich)}
 \end{aligned}$$

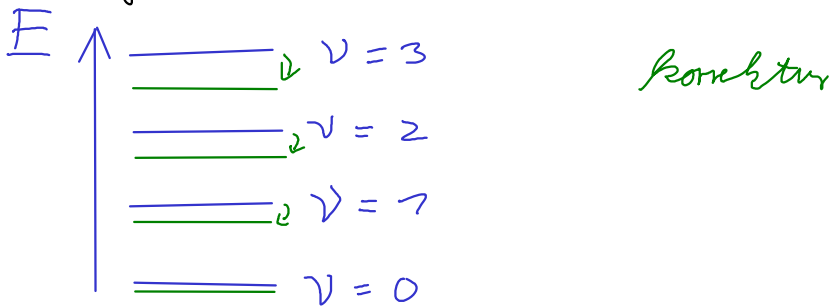
Taylorreihenentwicklung:

$$\begin{aligned}
 V_{\text{eff}}(R) &= E_0 \left( 1 - \left( 1 - a(R - R_0)^2 \right) \right)^2 \\
 &= E_0 a^2 (R - R_0)^2 \\
 &\quad \underbrace{\hspace{1.5cm}} \\
 &= \frac{1}{2} D
 \end{aligned}$$

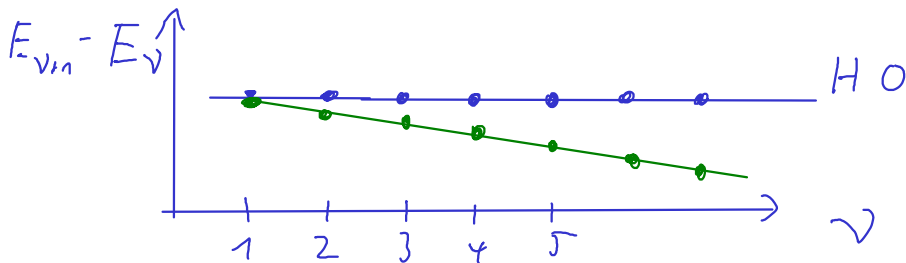
Energieeigenwerte dieses Potentials (exakt)

$$E_\nu = \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \hbar \Omega - \frac{\hbar^2 \Omega^2}{4 E_0} \left( \nu + \frac{1}{2} \right)^2$$

Messung von  $\Omega$  und  $E_0 \Rightarrow$  Konstante  $a$  wählen



oder Abstände zw. Niveaus



Typische Schwingungsenergien  $\hbar \omega \sim 0,1 \text{ eV}$   
 (oder  $10^{14} \text{ Hz}$ )



Ansatz  $\vec{q} = \vec{q}_0 \cos(\omega t)$

$(D - \omega^2) \vec{q}_0 = 0$  EW-Gleichung

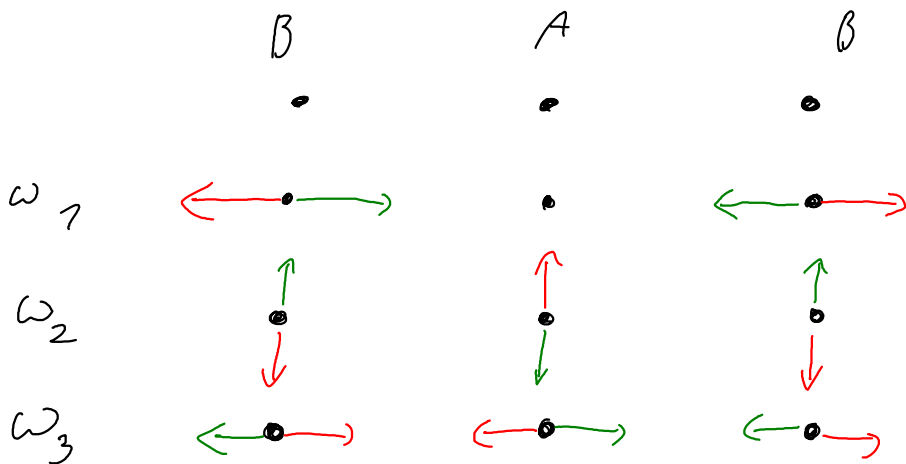
nur nicht-triviale Lösungen falls  $\det(\ ) = 0$

$\Rightarrow$  Eigenwerte  $\omega$

$\Rightarrow$  Eigenmoden  $\vec{q}_0$

Beispiel

lineares Dreiatomiges Molekül  $A B_2$



$t = t_0$   
 $t = t_0 + \frac{1}{2} T$