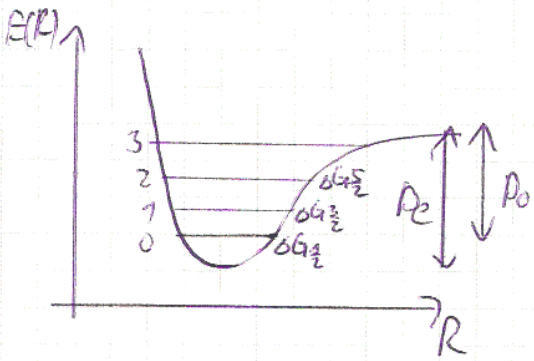


- Bestimmung der Dissoziationsenergie

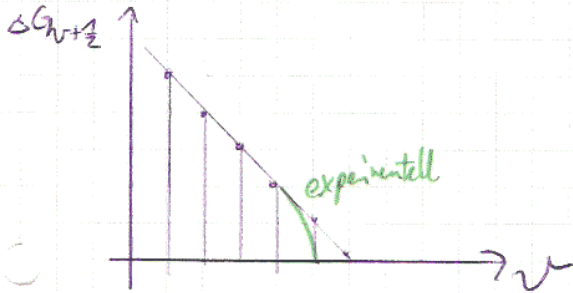


$$D_e = D_0 + \frac{1}{2}(1 - \frac{1}{2}x_e) \hat{v}_e \approx D_0 + \frac{1}{2} \hat{v}_e$$

↳ Birge-Sponer-Verfahren

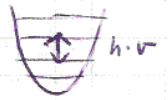
$$D_0 = \sum_{v=0}^{\infty} \Delta G_{v+1/2}$$

$$\Delta G_{v+1/2} = \hat{v}_e - 2\hat{v}_e x_e - 2v\hat{v}_e x_e$$



→ Schwingungsterme

$$G(v) = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar \nu_e \quad \text{mit} \quad \hbar \nu_e = \frac{v}{c} = \frac{1}{\lambda}$$



Schwingungswellenzahl

Eigenfunktionen

$$\Psi_v(R-R_e) = N_v \underbrace{H_v \left(x \frac{1}{2}\right)}_{\text{Hermite-Polynome}} e^{-\frac{\alpha(R-R_e)^2}{2}}$$

\uparrow
 Vorfaktor

→ Auswahlregeln:

- Übergangsmoment:

$$\mu = \int \Psi_m^* \hat{\mu} \Psi_n d\tau$$

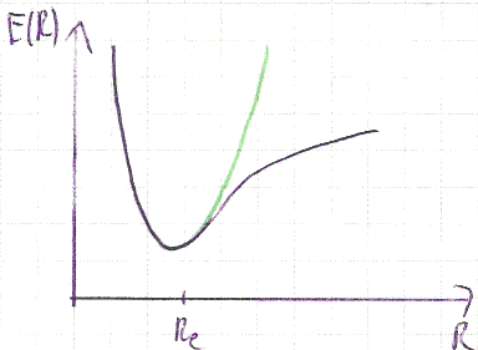
$$\vec{\mu}_0^{(e)} = \vec{\mu}_e + \left(\frac{d\mu}{dR}\right)_{R_e} (R-R_e) + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2\mu}{dR^2}\right)_{R_e} (R-R_e)^2 + \dots$$

μ_e : Dipolmoment im Gleichgewicht

$$\int \Psi_{v+1}^* \hat{\mu}_0 \Psi_v d\tau = \mu_e \int \Psi_{v+1}^* \Psi_v d\tau + \left(\frac{d\mu}{dR}\right)_{R_e} \int \Psi_{v+1}^* (R-R_e) \Psi_v d\tau + \dots$$

$\int \Psi_{v+1}^* \Psi_v d\tau = 0$ (orthonormierung)

muss $\neq 0$ sein, d.h. Dipolmoment muss sich mit Auslenkung verändern!



$$E(R) = \frac{k}{2} (R-R_e)^2$$

13.2.09

→ Entwicklung des elektr. Dipolmoments

→ Übergangsmoment

→ allg. Auswahlregel: Dipolmoment muss sich mit Abstand R ändern!

→ keine Schwingungsübergänge bei homonuklearen ^{2-Atomigen} Molekülen

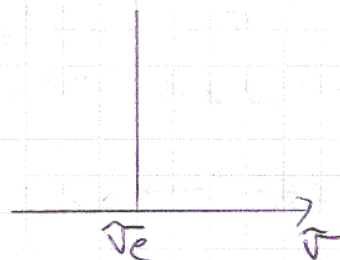
spezielle Auswahlregel

$$\left(\frac{d\mu}{dR}\right)_{R_e} \int \Psi_{v+1}^* (R-R_e) \Psi_v d\tau$$

$\Delta v = \pm 1$ harmonischer Oszillator

→ nur 1 Linie

$$\Delta G_{v+1} = G(v+1) - G(v) = \hbar \nu_e$$



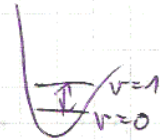
$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

→ Populationen der Schwingungszustände

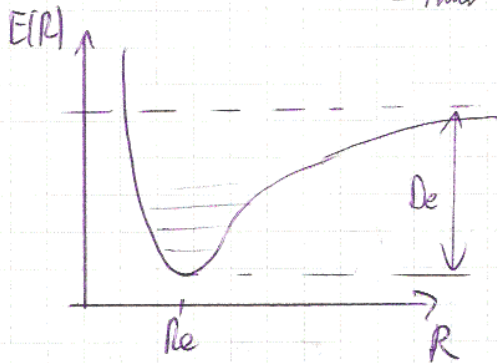
$$f_i = \frac{e^{-\frac{G_i + \frac{1}{2} h \nu}{kT}}}{\sum_j e^{-\frac{G_j + \frac{1}{2} h \nu}{kT}}}$$

→ Beispiel: HCl (bei RT)

$$\frac{f_1}{f_0} = 9 \cdot 10^{-7}$$



→ nur Schwingungsgrundzustand besetzt



Morse-Potential:

$$E(R) = hc \cdot D_e \left\{ 1 - \exp(-\alpha(R - R_e)) \right\}^2$$

D_e : in Wellenzahlen

$$\alpha = \left(\frac{\pi c \mu}{h D_e} \right) \cdot \tilde{\nu}_e$$

→ Lösung der Schrödingergleichung

$$\left\| G(v) = \left(v + \frac{1}{2} \right) \tilde{\nu}_e - \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 x_e \tilde{\nu}_e \right\| \quad x_e: \text{Anharmonizitätskonstante}$$

$$\tilde{\nu}_e x_e = \frac{\alpha^2 h}{4 \pi c \mu} \quad ; \quad x_e = \frac{\tilde{\nu}_e}{4 D_e} \quad v = 0, 1, 2, \dots$$

→ aus den Aufenthaltswahrscheinlichkeitsberechnungen:

⇒ höhere Aufenthaltswahrscheinlichkeit liegt außen

→ nimmt mit zunehmender Energie zu

↳ Modell erweiterbar mit weiteren Termen

→ Potenzen von $\left(v + \frac{1}{2} \right)^k$

Übergänge für anharmonischen Oszillator

$$\Delta v = +1$$

$$\Delta G_{v+1/2} = \tilde{\nu}_e - 2(v+1) x_e \tilde{\nu}_e$$

↳ mit steigendem v nimmt Energie differenz ab

Anharmonizität → $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$

Overtöne

z.B. $\Delta v = +2$

$$G(v+2) - G(v) = 2\tilde{\nu}_e - 2(2v+3)x_e\tilde{\nu}_e$$

