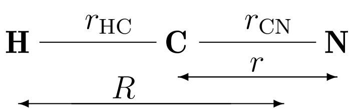
Theoretische Chemie
Prof. Dr. Wolfgang Eisfeld

Blatt 1

Übungen zur Vorlesung Theoretische Chemie II

1. In dieser Übung wenden wir die adiabatische Näherung auf die Schwingungszustände des HCN-Moleküls an.



Das Potential ist näherungsweise gegeben durch

$$V \;=\; \frac{1}{2}k_{\mathrm{CN}}\,(r_{\mathrm{CN}} - r^0_{\mathrm{CN}})^2 \;+\; \frac{1}{2}k_{\mathrm{HC}}\,(r_{\mathrm{HC}} - r^0_{\mathrm{HC}})^2,$$

wobei r_{HC} und r_{CN} der Abstand zwischen dem H- und C- Kern bzw. C- und N- Kern und r^0_{HC} sowie r^0_{CN} der jeweilige Gleichgewichtabstand ist.

Für die Berechnungen werden Jacobi-Koordinaten r und R verwendet (siehe Abbildung), r ist der C-N-Abstand, $r = r_{\mathrm{CN}}$, und R ist der Abstand zwischen Proton und dem Schwerpunkt der C-N-Gruppe, $R = r_{\mathrm{HC}} + \frac{m_{\mathrm{N}}}{m_{\mathrm{N}}+m_{\mathrm{C}}} r_{\mathrm{CN}}$ (m_{N} und m_{C} sind die Massen der N- und C-Atome).

Der kinetische Energieoperator ist in Jacobi-Koordinaten gegeben durch

$$\widehat{T} \;=\; -\frac{\hbar^2}{2\mu_r}\frac{\partial^2}{\partial r^2} \;-\; \frac{\hbar^2}{2\mu_R}\frac{\partial^2}{\partial R^2} \;\;,\;\; \mu_r = \frac{m_{\mathrm{C}} m_{\mathrm{N}}}{m_{\mathrm{C}} + m_{\mathrm{N}}} \;\;,\;\; \mu_R = \frac{m_{\mathrm{H}}(m_{\mathrm{N}} + m_{\mathrm{C}})}{m_{\mathrm{H}} + m_{\mathrm{N}} + m_{\mathrm{C}}}.$$

Der gesamte Hamiltonoperator lautet deshalb:

$$\widehat{H} \;=\; -\frac{\hbar^2}{2\mu_r}\frac{\partial^2}{\partial r^2} \;-\; \frac{\hbar^2}{2\mu_R}\frac{\partial^2}{\partial R^2} \;+\; \frac{1}{2}k_{\mathrm{CN}}\,(r - r^0_{\mathrm{CN}})^2 \;+\; \frac{1}{2}k_{\mathrm{HC}}\,(R - \alpha r - r^0_{\mathrm{HC}})^2, \quad (1)$$

wobei $\alpha = \frac{m_{\mathrm{N}}}{m_{\mathrm{N}}+m_{\mathrm{C}}}$.

Da der Wasserstoffkern leichter ist als die anderen Kerne, soll das System hier in adiabatischer Näherung behandelt werden. R ist dabei der schnelle Freiheitsgrad, r der langsame.

   (a) Zeigen Sie, dass sich die Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu_R}\frac{\partial^2\psi(R;r)}{\partial R^2} \;+\; \frac{1}{2}k_{\mathrm{HC}}\,(R - \alpha r - r^0_{\mathrm{HC}})^2\,\psi(R;r) \;=\; \epsilon(r)\psi(R;r), \qquad (2)$$

   in der r ein Parameter ist, und die Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu_r}\frac{\partial^2\phi(r)}{\partial r^2} + \frac{1}{2}k_{\mathrm{CN}}\,(r - r^0_{\mathrm{CN}})^2\phi(r) + \epsilon(r)\,\phi(r) = E\phi(r) \tag{3}$$

in adiabatischer Näherung aus der Schrödingergleichung $\widehat{H}\Psi = E\Psi$ mit dem Ansatz $\Psi(R,r) = \psi(R;r)\phi(r)$ ergeben.
(Hinweis: Die Rechnung kann analog zur Herleitung in der Vorlesung durchgeführt werden.)

(b) Zeigen Sie, dass die Eigenwerte der Gleichung (2) als $\epsilon_i(r) = \hbar\sqrt{\frac{k_{\mathrm{HC}}}{\mu_R}}(i+\frac{1}{2})$ mit $i = 0,1,2,\ldots$ sind. Zeigen Sie auch, dass die zugehörige Eigenfunktionen $\psi_i(R;r) = \chi_i(R - \alpha r - r^0_{\mathrm{HC}})$ sind, wobei $\chi_i(x)$ die Eigenfunktionen des in der Vorlesung TC I besprochenen harmonischen Oszillators mit $m = \mu_R$ und $\omega = \sqrt{\frac{k_{\mathrm{HC}}}{\mu_R}}$ sind.
(Hinweis: Führen Sie die Variable $R' = R - \alpha r - r^0_{\mathrm{HC}}$ ein.)

(c) Zeigen Sie, dass in adiabatischer Näherung die Eigenwerte des Hamiltonoperators gegeben sind durch

$$E = \hbar\sqrt{\frac{k_{\mathrm{HC}}}{\mu_R}}\left(i+\frac{1}{2}\right) + \hbar\sqrt{\frac{k_{\mathrm{CN}}}{\mu_r}}\left(j+\frac{1}{2}\right),$$

wobei $i = 0,1,\ldots$ und $j = 0,1,\ldots$, und geben Sie die zugehörigen Eigenfunktionen an.

(d) Berechnen Sie $\hbar\sqrt{\frac{k_{\mathrm{HC}}}{\mu_R}}$ und $\hbar\sqrt{\frac{k_{\mathrm{CN}}}{\mu_r}}$ in Wellenzahlen. Benutzen Sie:

$$\begin{aligned}
\hbar &= 1.055\cdot 10^{-34}\,\mathrm{Js} = 5.309\cdot 10^{-12}\,\mathrm{cm^{-1}s}\\
k_{\mathrm{HC}} &= 582.5\,\mathrm{J/m^2}\\
k_{\mathrm{CN}} &= 1803.4\,\mathrm{J/m^2}\\
m_{\mathrm{H}} &= 1.008\,\mathrm{amu}\\
m_{\mathrm{C}} &= 12.000\,\mathrm{amu}\\
m_{\mathrm{N}} &= 14.003\,\mathrm{amu}\\
1\,\mathrm{amu} &= 1.661\cdot 10^{-27}\,\mathrm{kg}.
\end{aligned}$$

(e) Die Schrödingergleichung mit dem Hamiltonoperator (1) kann auch analytisch gelöst werden. Dann ergibt sich

$$E = \hbar\omega_1\left(i+\frac{1}{2}\right) + \hbar\omega_2\left(j+\frac{1}{2}\right),$$

wobei $\hbar\omega_1 = 3311\,\mathrm{cm^{-1}}$ und $\hbar\omega_2 = 2096\,\mathrm{cm^{-1}}$. Vergleichen Sie diese exakte Lösung mit dem Resultat in adiabatischer Näherung.

(f) Wiederholen Sie Teilaufgabe (d) für das μCN-Molekül. Da das Myonium (μ), eine Verbindung zwischen ein μ^+-Teilchen und einem Elektron, gleiche chemische Eigenschaften wie das Wasserstoffatom hat, sind die Potentiale für μCN und HCN identisch. Das Myonium ist aber viel leichter (m_μ=0.11 amu).

(g) Vergleichen Sie die Antwort bei Teilaufgabe (f) mit dem exakten Resultat: $\hbar\omega_1 = 9524\,\mathrm{cm^{-1}}$ und $\hbar\omega_2 = 2170\,\mathrm{cm^{-1}}$.