
3. Plenum zur Quantenmechanik I

Wintersemester 2018/2019

PLENUM: Mittwoch, 16.01.2019.

1. Molekülschwingungen

In jedem Molekül treten Schwingungen auf, d.h. der Abstand benachbarter Atome ändert sich periodisch. Das einfachste Modell, mit dem man derartige Schwingungen quantenmechanisch angehen kann, ist natürlich der harmonische Oszillator. Allerdings gibt es experimentell verifizierbare Abweichungen von einer solchen Beschreibung: Die energetischen Abstände der quantisierten Schwingungsmoden sind in der Realität nicht äquidistant, d.h. es gilt $E_{n+1} - E_n \neq \text{const.}$ Insbesondere kommt es oberhalb einer gewissen Energie zur Dissoziation des Moleküls, d.h. eine starke Schwingung kann die molekulare Bindung überwinden.

Ein einfaches, empirisches Potential, welches diese Effekte inkludiert, ist das sogenannte Morse Potential:

$$V(r) = D [1 - \exp(-a(r - r_0))]^2. \quad (1)$$

Hier beschreibt r den Abstand zwischen zwei Atomen, D ist die "Dissoziationsenergie" und a ist eine Konstante. In Abbildung 1 können Sie sehen, dass dieses Potential eine gute Beschreibung für die symmetrische Schwingungsmoden eines Methan-Moleküls liefert.

Wir berechnen nun die Eigenenergien eines Teilchens in einem eindimensionalen Morse Potential vermöge der Störungstheorie. Das Ziel ist eine präzisere Beschreibung niederenergetischer Anregungen.

- a) Identifizieren Sie (i) ein gutes Referenzsystem (welches wir exakt lösen können) und bestimmen Sie (ii) einen Entwicklungsparameter mit dem sich Abweichungen vom Referenzsystem als Potenzreihe darstellen lassen. Was muss für diesen Parameter prinzipiell gelten, damit eine störungstheoretische Beschreibung Sinn macht? Ist das hier der Fall?
- b) Berechnen Sie die Korrekturen der Energieeigenwerte bezüglich des Referenzsystems in zweiter Ordnung in a .

Das Problem des Morse Potentials gehört zu den wenigen Beispielen in der Quantenmechanik, die analytisch exakt lösbar sind. Zufälligerweise entspricht das störungstheoretische Ergebnis aus **b)** gerade der exakten Lösung (Terme höherer Ordnung sind zwar nicht Null, verschwinden aber in der Summe). Damit können wir mit dem obigen Ergebnis auch Eigenzustände bei hohen Energien diskutieren.

- c) Bestimmen Sie $E_{n+1} - E_n$, um zu zeigen, dass das Energiespektrum nicht äquidistant ist.
- d) Zeigen Sie, dass (im Unterschied zum harmonischen Oszillator) die Anzahl gebundener Zustände im Morse Potential endlich ist. Bestimmen Sie zudem die Energie, welche einem Molekül im Grundzustand zugeführt werden muss, um es zu dissoziieren.

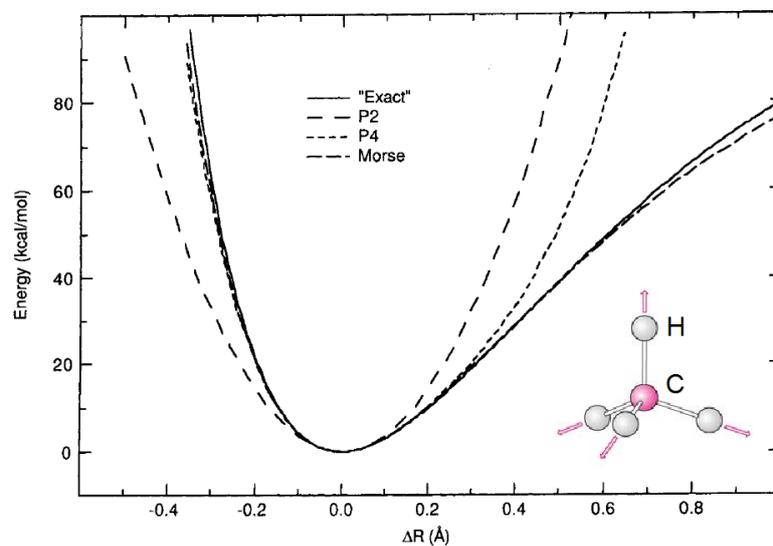


Abbildung 1: Energie der symmetrischen Dehnungs-Mode eines Methan-Moleküls CH_4 als Funktion der Auslenkung $\Delta R = r - r_0$ aus der Gleichgewichtsposition. "P2" und "P4" sind die Näherungen des Potentials in zweiter und vierter Ordnung in der Auslenkung. Adaptiert aus Jensen, Introduction to Computational Chemistry.