

2.2 Die Schwingungen mehratomiger Moleküle



Die potentielle Energie wird als Funktion der Auslenkungen aller Atome des Moleküls aus ihren Gleichgewichtslagen angesetzt.

Taylor-Reihe:

$$V = V(q_i = 0) + \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 q_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j + \dots$$

mit $q_i = x_i - x_{1e} \dots$ als Auslenkung der Atome aus ihrer Gleichgewichtslage in Richtung der kartesischen Koordinaten. Es gilt willkürlich $V(q_i = 0) = 0$ sowie $(\partial V / \partial q_i)_0 = 0$, weil V in der Gleichgewichtslage ein Minimum hat.

Bei Vernachlässigung von Potenzen größer zwei bleibt

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j} k_{ij} q_i q_j$$

mit $k_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j}$ als generalisierte Kraftkonstante übrig.

Insgesamt haben wir $3N$ „Bewegungsfreiheitsgrade“ (unabhängige Auslenkungen) bei N Atomen im Molekül. Davon sind $3N - 6$ Schwingungsfreiheitsgrade, wenn wir

3 x Translation

3 x Rotation (2 x Rotation für lineares Molekül)

abziehen.

Zur Vereinfachung des Ausdruckes für die Gesamtenergie werden **massengewichtete** Koordinaten eingeführt:

$$q_i' = \sqrt{m_i} \cdot q_i$$

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j} k'_{ij} q_i' q_j'$$

mit k'_{ij} als $\frac{1}{\sqrt{m_i} \cdot \sqrt{m_j}} k_{ij}$.

$$E_{\text{Kin}} = \frac{1}{2} \sum_i m_i \dot{q}_i^2 = \frac{1}{2} \sum_i \dot{q}_i'^2$$

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \dot{q}_i'^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} k'_{ij} q_i' q_j'$$

Die in E schwierig zu behandelnden Terme sind die Nichtdiagonalterme $i \neq j$. Man sucht nun **Linearkombinationen** der massengewichteten Auslenkungs koordinaten q_i'

Normalkoordinaten $Q_i = \sum_j c_{ij} q_j'$,

so dass E nur noch Diagonalterme hat.

$$\rightarrow E = \frac{1}{2} \sum_i \dot{Q}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i K_{ii}' Q_i^2$$

Die Gesamtenergie E der Schwingungsbewegungen des Moleküls ist nun in eine Summe von Energien $E = \sum E_i$ einzelner Bewegungen aufgeteilt, die **Normalkoordinaten-Schwingungen** genannt werden.

Ableitung:

Die Diagonalisierung der Schwingungsenergie E

$$E = T + V = \frac{1}{2} \sum_i \dot{q}_i'^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} k'_{ij} q_i' q_j'$$

erfolgt wie nun beschrieben.

Nach den Newtonschen Gleichungen gilt mit $V = \frac{1}{2} \sum_{i,j} k_{ij} q_i q_j$ (harmonische

Näherung):

$$m_i \ddot{q}_i = - \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right) = - \sum_j k_{ij} q_j$$

denn die Kraft (= Masse · Beschleunigung) entlang der i-ten Koordinate ist die negative Ableitung des Potentials nach dieser Koordinate (Einführung der Zeit zur Berechnung der Schwingungsfrequenzen).

Für die massengewichteten Auslenkungs koordinaten

$$q'_i = \sqrt{m_i} \cdot q_i$$

gilt dann

$$\ddot{q}'_i = - \left(\frac{\partial V}{\partial q'_i} \right) = - \sum_j k'_{ij} q'_j$$

wobei k'_{ij} ein Element der Massengewichtigen Hesse-Matrix k' ist:

$$\underline{\ddot{q}}' = -\underline{k}' \underline{q}'$$

Bei Annahme einer sinus- oder cosinusförmigen Auslenkung der Koordinate q'_i bei der Schwingung gilt

$$q'_i(t) = q'_i(0) \cos(\omega t)$$

mit ω als Kreisfrequenz der Schwingung.

Nach Substitution in die Newton Gleichungen folgt eine Matrix-Eigenwert-Gleichung

$$\omega^2 q'_i = \sum_j k'_{ij} q'_j$$

$$i = 1 \dots 3N$$

$$j = 1 \dots 3N$$

oder

$$\boxed{(\underline{k}' - \omega^2 \underline{1}) \underline{q}' = 0}$$

wobei $k'_{ij} = \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} k_{ij}$ ein Element der massengewichteten Hesse-Matrix \underline{k}'

ist. Die Eigenwerte der Matrix-Gleichung sind die Quadrate der Normalmoden-Schwingungsfrequenzen ω . Die Eigenvektoren Q geben die

Bewegungsamplituden entlang der massengewichteten kartesischen Auslenkungskoordinaten q_i' , die zu jeder Schwingung gehören.

Eigenwerte und Eigenvektoren erhält man durch **Diagonalisierung** der Hesse-Matrix $(\underline{k}')_{ij}$.

Die Diagonalisierung erfolgt durch Computeralgorithmen, die durch Multiplizieren der Hesse-Matrix mit geeigneten Matrizen die Nichtdiagonalelemente der Hesse-Matrix verkleinern und schließlich auf Null bringen. Die Multiplikation dieser Matrizen führt zu einer Matrix, in deren Spalten die Eigenvektoren stehen (Normalkoordinaten). Die resultierende Diagonalmatrix enthält die Eigenwerte (Quadrat der Schwingungskreisfrequenzen).

$$\begin{array}{rcccccc}
 (k'_{11} - \omega^2) q'_1 & + & k'_{12} q'_2 & + & \dots & + & k'_{1\ 3N} q'_{3\omega} & = & 0 \\
 k'_{21} q'_1 & + & (k'_{22} - \omega^2) q'_2 & + & \dots & + & k'_{2\ 3N} q'_{3\omega} & = & 0 \\
 \vdots & & \vdots & & & & \vdots & & \vdots \\
 \cdot & & \dots & & & & \dots & & \cdot \\
 \vdots & & \vdots & & & & \vdots & & \vdots \\
 k'_{3N\ 1} q'_1 & + & k'_{3N\ 2} q'_2 & + & \dots & + & (k'_{3N\ 3\omega} \omega^2) q'_{3N} & = & 0
 \end{array}$$

Damit diese $3N$ linearen Gleichungen für alle q_i' erfüllt sind, muss die Determinante der Koeffizienten von q_i' verschwinden:

$$|\underline{k}' - \omega^2 \underline{1}| = 0$$

Eine Determinante der Ordnung $3N$ ergibt $3N$ -Lösungen für ω^2 , die die Determinantengleichung erfüllen.

Beispiel: Determinante 2. Ordnung

$$\begin{vmatrix} A - \lambda & B \\ B & A - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

$$A = k'_{11} = k'_{22}$$

$$B = k'_{12} = k'_{21}$$

$$\lambda = \omega^2$$

$$(A - \lambda)^2 - B^2 = 0$$

$$(A - \lambda)^2 = B^2$$

$$A - \lambda = \pm B$$

$$\lambda_1 = A - B$$

$$\lambda_2 = A + B$$

$$(A - \lambda)q_1 + Bq_2 = 0$$

$$Bq_1 + (A - \lambda)q_2 = 0$$

Nach Einsetzen der Lösung λ_1 für erfolgt

$$[A - (A - B)]q_1 + Bq_2 = 0$$

$$Bq_1 + [A - (A - B)]q_2 = 0$$

$$\rightarrow Bq_1 + Bq_2 = 0 \quad \text{also} \quad q_1 = -q_2$$

Nach Einsetzen der Lösung für λ_2 folgt

$$[A - (A + B)]q_1 + Bq_2 = 0$$

$$-Bq_1 + Bq_2 = 0 \quad \text{also} \quad q_1 = +q_2$$

Die Eigenvektoren $Q^{\lambda_1} = (-q_1)$ und $Q^{\lambda_2} = (q_1)$ erfüllen also die Gleichungen für die Eigenwerte λ_1 und λ_2 , z.B. $A - (A - B)q_1 + (Bq_1) = 0$ für λ_1 . Diese Eigenvektoren können in einer Matrix zusammengefasst werden.

$$\underline{Q} = \begin{pmatrix} q_1^{\lambda_1} & q_1^{\lambda_2} & \dots & q_1^{\lambda_{3N}} \\ q_2^{\lambda_1} & q_2^{\lambda_2} & \dots & q_2^{\lambda_{3N}} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ q_{3N}^{\lambda_1} & \dots & \dots & q_{3N}^{\lambda_{3N}} \end{pmatrix}$$

mit

$$\underline{Q} = \begin{pmatrix} q_1 & q_1 \\ -q_1 & q_1 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \underline{kQ}^{\lambda_1} = \lambda_1 \underline{Q}^{\lambda_1}$$

$$\begin{pmatrix} A & B \\ B & A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} q_1 \\ -q_1 \end{pmatrix} = (A - B) \cdot \begin{pmatrix} q_1 \\ -q_1 \end{pmatrix} \quad \text{für } \lambda_1$$

$$\begin{pmatrix} A q_1 - B q_1 \\ B q_1 - A q_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A q_1 \\ -A q_1 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} B q_1 \\ -B q_1 \end{pmatrix} \\ = \begin{pmatrix} A q_1 - B q_1 \\ B q_1 - A q_1 \end{pmatrix}$$

$$\underline{kQ} = \begin{pmatrix} A & B \\ B & A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} q_1 & q_1 \\ -q_1 & q_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A - B & 0 \\ 0 & A \downarrow B \end{pmatrix} \begin{pmatrix} q_1 & q_1 \\ -q_1 & q_1 \end{pmatrix} = \underline{\lambda Q}$$

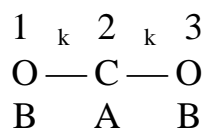
Dann folgt durch Multiplizieren mit \underline{Q}^{-1}

$$\underline{Q}^{-1} \underline{kQ} = \underline{\lambda 1} = \underline{\lambda}$$

Wenn man also die Matrix \underline{Q} gefunden hat, die die Matrix $\underline{Q}^{-1} \underline{kQ}$ diagonal macht, ist die Eigenwertgleichung $\underline{kQ} = \underline{\lambda Q}$ gelöst.

Beispiel:

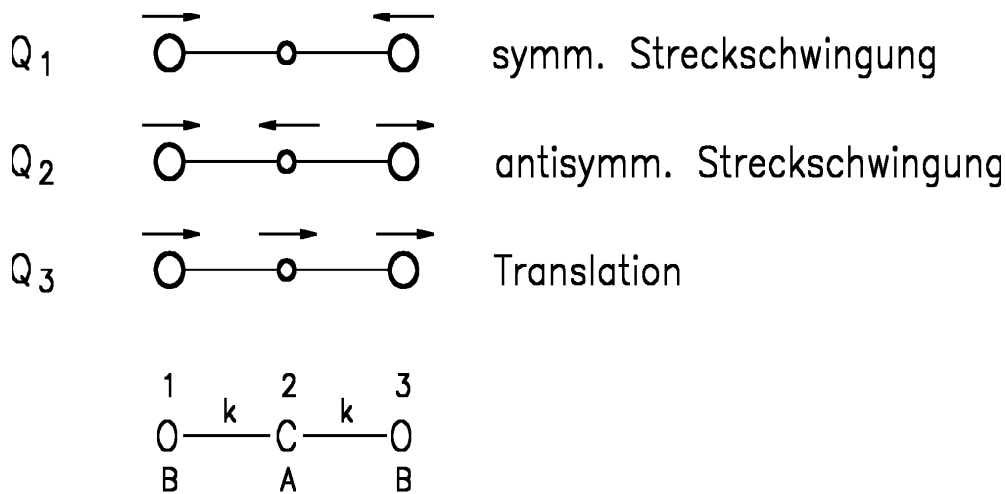
CO₂ Lösung für die 3 Normalschwingungen parallel zur molekularen Achse:



$$Q_1 = \sqrt{\frac{1}{2}} \cdot (q_1' - q_3')$$

$$Q_2 = \sqrt{\frac{1}{2M}} \cdot (\sqrt{m_A} \cdot q_1' - 2\sqrt{m_B} \cdot q_2' + \sqrt{m_A} \cdot q_3')$$

$$Q_3 = \frac{1}{\sqrt{M}} \cdot (\sqrt{m_B} \cdot q_1' + \sqrt{m_A} \cdot q_2' + \sqrt{m_B} \cdot q_3')$$



Normalkoordinatenanalysen können mit kommerziellen Programmpaketen wie **Gaussian** oder **Turbomol** durchgeführt werden.

Das experimentelle Spektrum der Molekülschwingungen wird durch Messung der molekularen Infrarotabsorption oder Ramanstreuung bestimmt. Moderne **IR-Spektrometer** beruhen auf der **Fourier-Transformation**, das heißt ein breitbandiger IR-Strahler wird durch Fouriertransformation des IR-Interferometersignals auf seine Wellenlängenzusammensetzung untersucht (mit und ohne Probe).

Quantenmechanische Lösung

Die quantenmechanische Lösung der molekularen Schwingungen des mehratomigen Moleküls sind die harmonischen Oszillatorwellenfunktionen mit den **Normalkoordinate** Q_i als Koordinate $\rightarrow \Psi_v(Q_i)$.

Die Gesamtwellenfunktion ist wieder das Produkt der 1-dimensionalen Schwingungswellenfunktionen

$$\Psi = \Psi_{v_1}(Q_1) \Psi_{v_2}(Q_2) \dots \Psi_{v_i}(Q_i) \dots$$

und die Gesamtenergie E

$$E = \sum_i \left(\nu_i + \frac{1}{2} \right) h \nu_i$$

ist die Summe der Energien der harmonischen Normalschwingungen.

Wenn zum Beispiel in H₂O die symmetrischen (ss) und antisymmetrischen (as) Streckschwingungen angeregt sind

$$\begin{array}{c} < 1 & 1 & 0 & | \\ & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ & \text{ss} & \text{as} & \text{knick} \end{array}$$

ist die Gesamtenergie der Molekülschwingungen

$$E = \frac{3}{2} h \nu_1 + \frac{3}{2} h \nu_2 + \frac{1}{2} h \nu_3$$

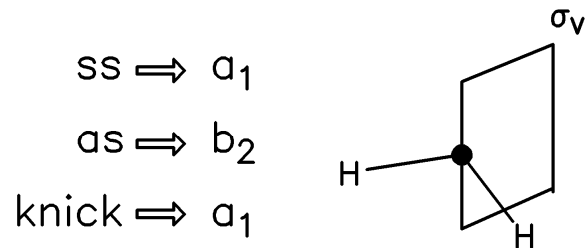
→ Intensität von IR-Schwingungsübergängen

Generell muss das **Übergangsdipolmoment** ungleich 0 sein, damit Absorption elektromagnetischer Strahlung stattfindet.

$$M_{n \leftarrow m} = \int_{\text{alle } \tau} \Psi_n^* \vec{\mu} \Psi_m d\tau \neq 0$$

Dazu muss das Produkt der **Symmetrien** der Wellenfunktionen (hier Normalschwingungswellenfunktion) und des Dipols im Übergangsdipolmoment totalsymmetrisch sein.

C _{2v}	E	C ₂	σ _v	σ _{v'}	
A ₁	1	1	1	1	z
A ₂	1	1	-1	-1	
B ₁	1	-1	1	-1	x
B ₂	1	-1	-1	1	y



Der Dipol (Ladung · Abstand) kann durch seine Vektorkomponenten dargestellt werden:

$$\xrightarrow{\text{z. B.}} \int \Psi_{as} \begin{matrix} x \\ y \\ z \end{matrix} \Psi_0 dQ \neq 0$$

$$\rightarrow \begin{matrix} b_1 & A_2 \\ b_2 \otimes b_2 \otimes a_1 & = A_1 \text{ (} \rightarrow \text{ erlaubt und y-polarisiert)} \\ a_1 & B_2 \end{matrix}$$

Die antisymmetrische (as) Streckschwingung ist erlaubt und y-polarisiert, d.h. das Übergangsdipolmoment liegt entlang der y-Achse.

Die symmetrische (ss) Streckschwingung und die Knickschwingung sind erlaubt und z-polarisiert.

Werden mehrere Schwingungen optisch angeregt (Kombinationsbanden), zum Beispiel

$$\langle 2 \ 1 \ 2 \mid \leftarrow \langle 0 \ 0 \ 0 \mid,$$

dann muss das „direkte Produkt“ der Symmetrien der einzelnen Schwingungen gebildet werden.

Beispiel:

H₂O Anregung der $2\nu_{ss} + 2\nu_{as} + 1\nu_{\text{knick}}$ - Kombinationsbande vom Schwingungsgrundzustand aus.

$$a_1 \otimes a_1 \otimes b_2 \otimes b_2 \otimes a_1 \otimes \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ a_1 \end{bmatrix} \otimes a_1 = \begin{matrix} b_1 \\ b_2 \\ a_1 \text{ (erlaubt, z-polarisiert)} \end{matrix}$$

Die Entwicklung des Dipolmoments in einer Taylorreihe der Normalkoordinaten zeigt, dass nur diejenigen Schwingungen, die zu einer **Änderung des elektrischen Dipolmomentes** führen, **infrarotaktiv** sind.

$$\mu = \mu_0 + \sum_{i=1}^{3N-6} \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_i} \right)_0 Q_i + \dots$$

$$M_{n \leftarrow m} = \mu_0 \int \Psi_n^* \Psi_m dQ + \sum_{i=1}^{3N-6} \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_i} \right)_0 \int \Psi_n^* Q_i \Psi_m dQ + \dots$$

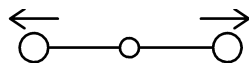
Der 1. Term ist immer Null, da die Schwingungswellenfunktionen orthogonal sind. Der 2. Term ist ungleich Null, wenn für mindestens eine Normal-schwingung $\partial \mu / \partial Q_i \neq 0$ ist (**Dipolmomentänderung** bei i-ter Schwingung) **und** wenn $\int \Psi_n^* Q_i \Psi_m dQ \neq 0$ ist (für Hermitesche Polynome nur im Fall $\Delta v_i = \pm 1$).

Bei einem Fundamentalschwingungsübergang ändert sich nur die Quantenzahl **einer** Schwingung, zum Beispiel $\langle \dots \Psi_1(Q_k) \dots | \leftarrow \langle \dots \Psi_0(Q_k) \dots |$, so dass die Intensität des IR-Übergangs

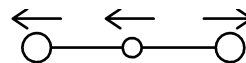
$$I_{1 \leftarrow 0}^k \propto \left| \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_k} \right)_0 \right|^2 \left| \int \Psi_1(Q_k) Q_k \Psi_0(Q_k) dQ_k \right|^2$$

ist.

CO₂

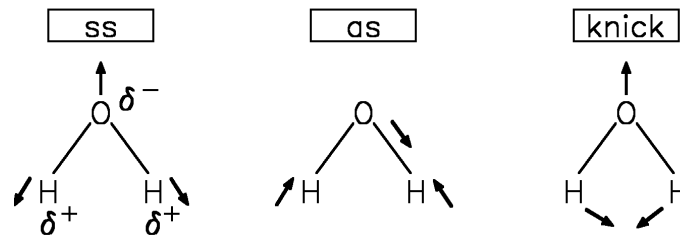


ss-Schwingung:
Dipolmoment
unverändert,
IR-inaktiv



as-Schwingung:
IR-aktiv

H₂O



Das Dipolmoment verändert sich bei allen 3 Schwingungen.

Der Raman-Effekt

Wenn ein Molekül einem elektrischen Feld (zum Beispiel dem oszillierenden elektrischen Feld des Lichtes) ausgesetzt ist, wird es polarisiert und bekommt dadurch einen Dipol.

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E}$$

mit α als Polarisierbarkeit $\alpha = \alpha_0 + \alpha' \cos \omega_{\text{int}} t$, wobei ω_{int} die Kreisfrequenz der molekularen Schwingung oder Rotation ist.

Zum Beispiel zeigt ein während der Schwingung kontrahiertes 2-atomiges Molekül eine geringere Polarisierbarkeit als das ausgelenkte Molekül.

Klassisch

$$\mu(t) = (\alpha_0 + \alpha' \cos \omega_{\text{int}} t) E_0 \cos \omega t$$

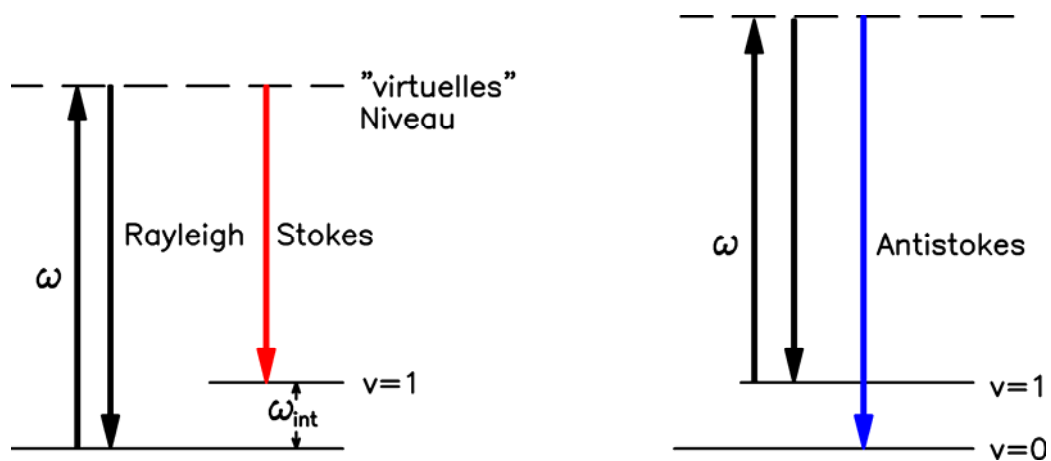
mit ω als Lichtfrequenz.

$$\mu(t) = \alpha_0 E_0 \cos \omega t \quad \text{Rayleigh - Strahlung}$$

$$+ \frac{1}{2} \alpha' E_0 \cos(\omega - \omega_{\text{int}}) t \quad \text{Stokes - Strahlung}$$

$$+ \frac{1}{2} \alpha' E_0 \cos(\omega + \omega_{\text{int}}) t \quad \text{Antistokes - Strahlung}$$

Formelsammlung: $2 \cos \alpha \cdot \cos \beta = \cos(\alpha + \beta) + \cos(\alpha - \beta)$



Bei allen 2-atomigen Molekülen ändert sich die Polarisierbarkeit während der Rotation bzw. Schwingung ($\alpha' \neq 0$), während es bei mehratomigen Molekülen auch Schwingungen ohne Änderung der Polarisierbarkeit gibt.

Auswahlregeln:

$$\Delta v = \pm 1$$

$$\Delta J = 0, \pm 2$$

Rotationsübergänge mit $\Delta J = \pm 2$ sind im Ramanspektrum also erlaubt!

Zusammenfassung:

- Der Abstand der Schwingungsenergieniveaus des anharmonischen Oszillators eines zweiatomigen Moleküls verringert sich mit zunehmender Anregung bis zum Dissoziationskontinuum. Dabei nimmt der Gleichgewichtsabstand und damit das Trägheitsmoment zu, so dass die Rotationszustände bei höherer Schwingungsanregung eine kleinere Energie haben. Mit wachsender Rotationsanregung nimmt beim nichtstarreren Rotator die Bindungslänge zu, so dass wiederum die Rotationszustände geringere Energie haben.
- Die Schwingungen mehratomiger Moleküle können als atomare Auslenkungen entlang von Normalkoordinaten beschrieben werden. In der Basis der Normalkoordinaten kann die Gesamtenergie der molekularen Schwingungsbewegung in eine Summe von Energien einzelner Bewegungen, der Normalschwingungen mit synchroner Bewegung der Atome, aufgeteilt werden.
- Bei der Rotation mehratomiger Moleküle unterscheidet man zwischen kugelförmigen, symmetrischen und asymmetrischen Kreiseln. Ihre

Rotationsspektren sind sehr verschieden und entsprechend der Anzahl ihrer unterscheidbaren Rotationsfreiheitsgrade (Hauptträgheitsachsen mit verschiedenem Trägheitsmoment) von 1, 2 und 3 Quantenzahlen abhängig. Die Lage des Übergangsmomentes bestimmt die Auswahlregeln der Anregung und damit die Struktur der Spektren.

- Ramanstrahlung entsteht durch Induktion oszillierender molekularer Dipole in dem oszillierenden elektrischen Feld des Anregungslichtes. Die molekulare Polarisierbarkeit ändert sich während der Rotation oder Schwingung im Takt dieser Bewegungen, so dass das emittierte Licht Schwebungsfrequenzen zwischen Lichtfrequenz und Molekülfrequenzen zeigt. Aus dieser Stokes- und Antistokes-Strahlung lassen sich die Energien der Schwingungs- und Rotationszustände bestimmen.

