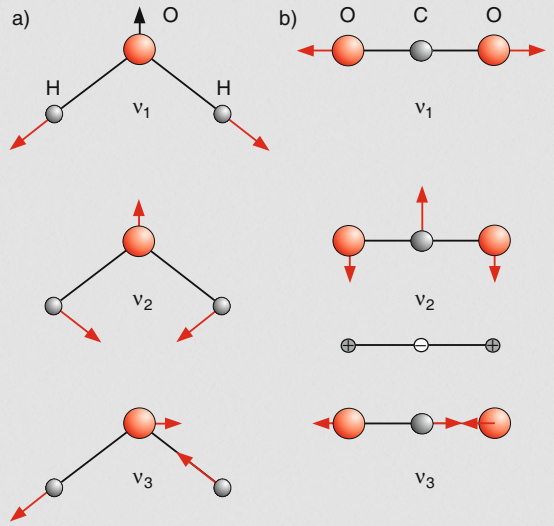
2.4 Schwingungen mehratomiger Moleküle

In einem Molekül mit N Atomen hat jedes Atom 3 Freiheitsgrade. Das Molekül muss deshalb 3N Freiheitsgrade haben. Davon gehören 3 Freiheitsgrade zur Rotation des gesamten Moleküls und 3 zur Translation. D.h. e bleiben 3N-6 Freiheitsgrade für Schwingungen. Bei linearen Molekülen sind nur 3N-5 Freiheitsgrade für die Schwingungen da, da die Rotation hier im Prinzip nur 2 Freiheitsgrade hat.

Normalschwingungen Normalschwingungen sind solche Schwingungen bei denen alle Kerne gleichzeitig durch ihre Ruhelage treten und es keinen Gesamtimpuls und Gesamtdrehimpuls des Kerngerüstes gibt.

Abbildung 2.20 Normalschwingungen von Wasser und CO_2

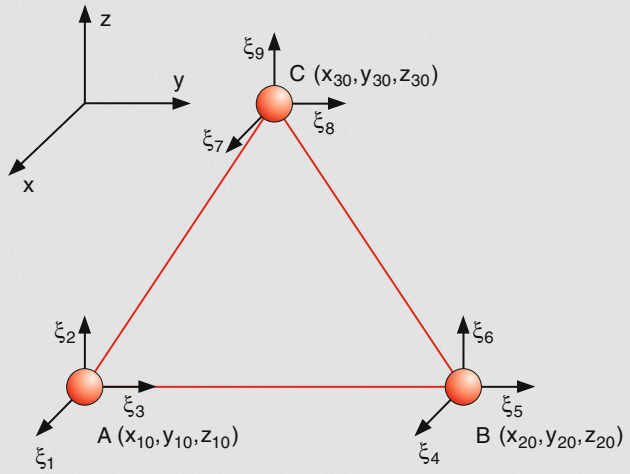


Zur Behandlung der Normalschwingungen definiert man die Lage der Kerne $x_1, y_1, z_1, \ldots x_N, y_N, z_N$ und ihre entsprechenden Ruhelagen $x_{10}, y_{10}, z_{10}, \ldots x_{N0}, y_{N0}, z_{N0}$.

Damit lassen sich neue Koordinaten definieren, die die Auslenkungen aus den Ruhelagen kennzeichnen

$$\xi_1 = x_1 - x_{10}, \xi_2 = y_1 - y_{10}, \xi_3 = z_1 - z_{10}$$

Abbildung 2.21 Zur Definition der Koordinaten für Schwingungen



Das Potential der Kerne hängt nur von diesen Auslenkungen ab und kann als Taylorreihe dargestellt werden

$$V = V_0 + \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial \xi_i}\right) \xi_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \xi_i \partial \xi_j}\right) \xi_i \cdot \xi_j$$

Wir können $V_0 = 0$ setzen wodurch auch

$$\frac{\partial V}{\partial \xi_i}|_0 = 0$$

wir und damit sich das Potential als

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j} b_{ij} \xi_i \cdot \xi_j$$

mit

$$b_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \right)_0$$

wird. Um die Bewegungsgleichung der Atome zu erhalten, müssen die Rückstellkräfte

$$F_i = -\frac{\partial V}{\partial \xi_i} = m_i \frac{d^2 \xi_i}{dt^2}$$

berechnet werden. Man erhält dann für den Kern i die Bewegungsgleichung

$$\sum_j b_{ij} \xi_j + m_i \ddot{\xi}_i = 0$$

oder durch gewichtete Koordinaten

$$q_i = \sqrt{m_i} \xi_i$$

erhält man ein gekoppeltes System von Differentialgleichungen

$$\ddot{q}_i + \sum_{j=1}^{3N} b_{ij} q_j = 0$$

wobei die Schwingungen durch

$q_i = a_i \cos(\omega_i t + \phi_i)$ beschrieben werden können. Im Falle der Normalschwingungen schwingen alle Kerne mit der gleichen Frequenz ω_n und der gleichen Phase ϕ_n.

Stellt man das ganze Problem in Matrixform dar

$$\ddot{\mathbf{q}} + \tilde{B} \cdot \mathbf{q} = 0$$

stellt sich die Lösung einfacher dar. Es muss ein System gefunden werden, in dem die Matrix $\tilde{B}$ diagonal wird, d.h.

$$\tilde{B} \cdot \mathbf{q} = \lambda \tilde{\mathbf{E}} \cdot \mathbf{q}$$

woraus $(\tilde{B} - \lambda \tilde{E})\mathbf{q} = \mathbf{0}$ folgt.

Die Lösung dafür erhält man durch

$$\det |\tilde{B} - \lambda \tilde{E}| = 0$$

Die Lösungen sind N Wurzeln λ_i mit 3N Schwingungskomponenten q_{ki} ($k = 1,\ldots,3N$). Die einzelnen Kernkoordinaten lassen sich dann wieder zu einem Vektor

$$\mathbf{Q}_i = \mathbf{A}_i \sin(\omega_i t + \phi_i)$$

zusammenfassen, der die Normalschwingung der Frequenz $\omega_i = \sqrt{\lambda_i}$ enthält.

$$\ddot{\mathbf{Q}}_i + \omega_i^2 \mathbf{Q}_i = 0; \quad (i = 1,\ldots,3N)$$

Damit lässt sich dann auch die kinetische und die potentielle Energie mit

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \dot{Q}_i^2, \qquad V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \lambda_k Q_i^2$$

HINWEIS 2.5

Im System der Normalkoordinaten vollführt das Molekül harmonische Schwingungen, bei denen alle Kerne die gleiche Frequenz $\omega_i = \sqrt{\lambda_i}$ und die gleiche Phase ϕ_i haben. Die gesamte Schwingungsenergie des Moleküls bei einer beliebigen Schwingung ist gleich der Summe der Schwingungsenergien der einzelnen Normalschwingungen, deren Linearkombination die Molekülschwingung ergibt.

Die potentielle Energie der internen Schwingungen hängt nur von internen Koordinaten ab. D.h. es muss ein Teil der b_{ik} gleich Null sein. Für lineare Moleküle sind das 5 Werte, für nichtlineare 6.

In der quantenmechanischen Darstellung sind die Normalschwingungen durch die quantisierten Energiewerte gegeben

$$E(\nu) = \hbar\omega(\nu + 1/2)$$

Für kleine Auslenkungen lassen sich dann alle Schwingungen als Summe von Normalschwingungen darstellen die die Gesamtenergie

$$E_{vib} = \sum_i \hbar\omega_i \left(\nu_i + \frac{d_i}{2}\right)$$

und dem Entartungsgrad d_i darstellen. Für die entarteten Schwingungen wird die Nullpunktsenergie auch mehrfach gezählt.

Abbildung 2.22 Schwingungsterme des Moleküls OCS.

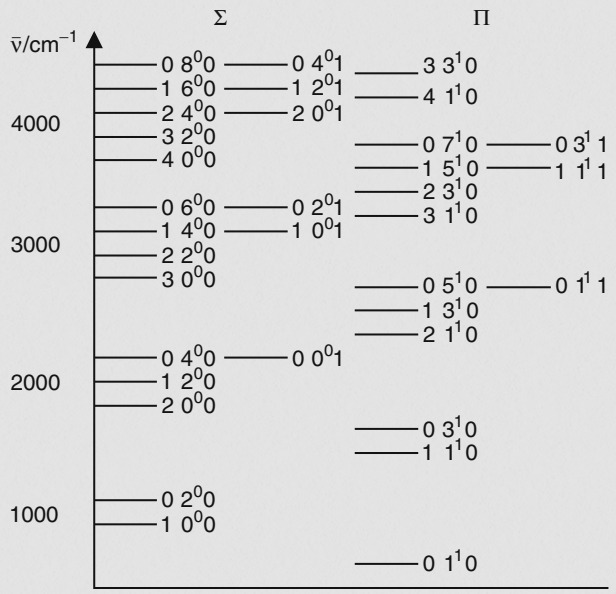
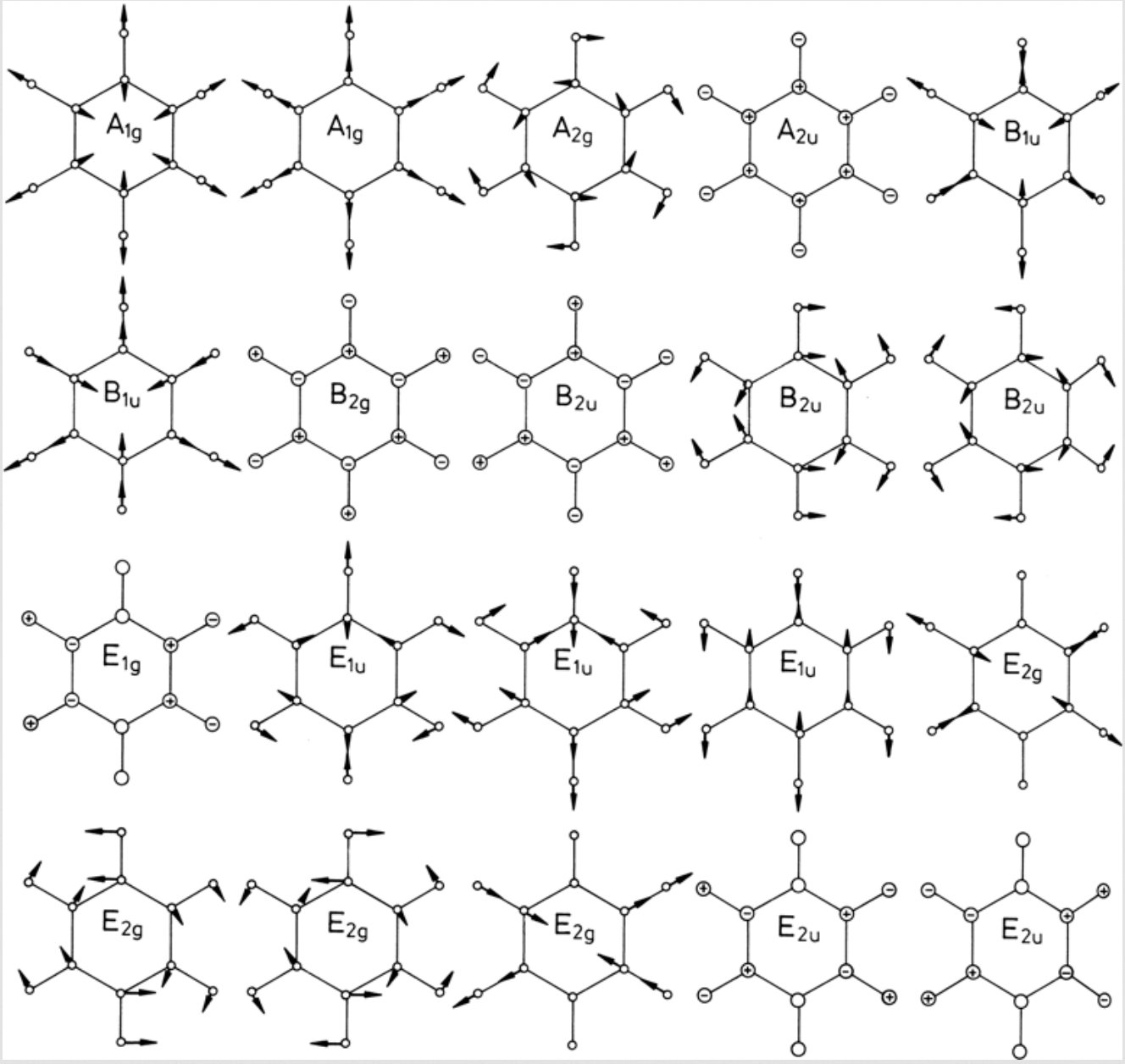



Abbildung 2.23 Normalschwingungen des Benzenmoleküls