

$$\mu := \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (35)$$

die sogenannte **reduzierte Masse** der Molekel bezeichnet. Diese neuen Differentialgleichungen sind *entkoppelt*, d. h. jede Gleichung enthält nur noch eine einzige Variable. Die Bewegungsgleichung für x_G besagt, daß der Schwerpunkt der Molekel unbeschleunigt ist, was ja auch zu erwarten war, da keine äußeren Kräfte auf die Molekel wirken. Aus der Bewegungsgleichung für r folgt, daß sich der Abstand zwischen den Kernen so verhält wie der Abstand zwischen einem Massepunkt der Masse μ und einer festen „Wand“, mit der dieser durch eine Feder mit Federkonstante f und Gleichgewichtslänge r_e befestigt ist (vgl. Abb. 22).

Isotopeneffekt. Isotope Molekel haben unterschiedliche Massen, aber gleiche Federkräfte. Das kann man benutzen, um Schwingungsfrequenzen einer Serie isotoper Molekeln abzuschätzen, wenn man die Frequenzen bei einer Molekel der Serie kennt. Im Falle zweikerniger Molekel ist die Sache besonders einfach, da die Isotope sich unmittelbar in der reduzierten Masse bemerkbar machen: für die Vibrations(kreis)frequenzen zweier zweikerniger Molekeln A und B, die sich nur in den Isotopen unterscheiden, gilt $\nu_A/\nu_B = \omega_A/\omega_B = \sqrt{\mu_B/\mu_A}$.

Die Translationsbewegung des Schwerpunkts und die Vibration sind unabhängig voneinander. Daraus folgt für die quantenmechanische Diskussion, daß sich der Hamiltonoperator in zwei Summanden aufteilt:

$$\hat{H} = \hat{H}^{\text{trans}} + \hat{H}^{\text{vib}}, \quad (36)$$

wobei sich \hat{H}^{trans} auf die Bewegung des Schwerpunkts bezieht und \hat{H}^{vib} auf die Bewegung der Kerne relativ zueinander. Man kann nun zeigen, daß \hat{H}^{trans} und \hat{H}^{vib} miteinander kommutieren: $[\hat{H}^{\text{trans}}, \hat{H}^{\text{vib}}] = \hat{0}$. Somit kann man die Eigenfunktionen ψ von \hat{H} so wählen, daß sie gleichzeitig Eigenfunktionen von \hat{H}^{trans} und \hat{H}^{vib} sind:

$$\begin{aligned} \hat{H}^{\text{trans}} \psi(x_G, r) &= E^{\text{trans}} \psi(x_G, r) \\ \hat{H}^{\text{vib}} \psi(x_G, r) &= E^{\text{vib}} \psi(x_G, r). \end{aligned}$$

Zählt man diese beiden Gleichungen zusammen, so erhält man $\hat{H}\psi(x_G, r) = (E^{\text{trans}} + E^{\text{vib}})\psi(x_G, r)$, so daß der zur Eigenfunktion ψ von \hat{H} gehörige Eigenwert E , also die Gesamtenergie, gegeben ist durch

$$E = E^{\text{trans}} + E^{\text{vib}}. \quad (37)$$

Hierbei kann E^{trans} , die kinetische Energie des Schwerpunkts, jeden beliebigen Wert annehmen, während die Vibrationsenergie E^{vib} analog zu Gleichung (34) gegeben ist durch $\hbar\omega(v + \frac{1}{2})$, mit $v = 0, 1, 2, \dots$ und $\omega = \sqrt{f/\mu}$.

VIBRATIONSSPEKTREN ZWEIKERNIGER MOLEKELN

Naiverweise würde man nun erwarten, daß jede Kombination zweier Vibrationsquantenzahlen v', v'' ein Peak im Vibrationspektrum (typischerweise im nahen Infrarot) ergibt, und zwar bei der Wellenzahl $\tilde{\nu}_{v',v''} = (E_{v'}^{\text{vib}} - E_{v''}^{\text{vib}})/hc$. Dies ist jedoch nicht der Fall. Die Struktur der beobachtbaren Molekülspektren hängt nämlich nicht nur von den Energiedifferenzen, sondern auch ganz entschieden von sogenannten **Auswahlregeln** ab. Je nach Art der elektromagnetischen Ankoppelung der Molekel an das Strahlungsfeld sind gewisse Übergänge häufig, andere selten und wieder andere „verboten“. Die stärksten Spektrallinien kommen in der Regel von der Kopplung des elektromagnetischen Strahlungsfelds an das elektrische Dipolmoment der Molekel. Die auf diese Weise stattfindenden Übergänge heißen **elektrische Dipol-Übergänge**. Im Jargon der Spektroskopiker bezeichnet man mögliche elektrische Dipolübergänge oft einfach als „erlaubt“ und alle anderen Übergänge (etwa solche, die von der Kopplung an das *magnetische* Dipolmoment herrühren) als „verboten“.



Die Wechselwirkung der Molekel mit einfallender elektromagnetischer Strahlung kann man dadurch berücksichtigen, indem man dem Hamiltonoperator \hat{H}_0 der isolierten Molekel einen zusätzlichen, oszillierenden „Störoperator“ hinzufügt:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 \cos \omega t.$$

Hierbei ist ω die Kreisfrequenz der einfallenden elektromagnetischen Strahlung. Ist \hat{H}_1 „klein“ gegen \hat{H}_0 , so erlaubt es die sogenannte **Störungsrechnung**, die Zeitevolution von solchen Systemen näherungsweise zu diskutieren. Sind $\psi_{n'}$ und $\psi_{n''}$ zwei Eigenzustände von \hat{H}_0 (also des ungestörten Systems) mit den Eigenwerten $E_{n'}$ und $E_{n''}$, absorbiert das System die elektromagnetische Strahlung gemäß Gleichung (29) hauptsächlich bei der Kreisfrequenz $\omega = |E_{n'} - E_{n''}|/\hbar$. Aus der Störungsrechnung ergibt sich die sogenannte **Fermi Golden Rule**, welche besagt, daß die *Intensität* des entsprechenden Absorptionspeaks proportional ist zu $|\langle \psi_{n''} | \hat{H}_1 \psi_{n'} \rangle|^2$, wobei man die Größe

$$\langle \psi_{n''} | \hat{H}_1 \psi_{n'} \rangle := \int \psi_{n''}(\mathbf{r})^* \hat{H}_1 \psi_{n'}(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r}. \quad (38)$$

als **Übergangswahrscheinlichkeit** zwischen den Zuständen $\psi_{n''}$ und $\psi_{n'}$ bezeichnet.

Für elektrische Dipolübergänge ist der Störoperator gegeben durch $\hat{H}_1 = -\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{E}$, wobei \mathbf{E} das elektrische Feld und $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ den Operator für den Vektor des elektrischen Dipolmoments bezeichnet. Für einen eindimensionalen harmonischen Oszillator gilt $\hat{\boldsymbol{\mu}} = Q\hat{r} = Qr$, wobei Q eine Konstante ist. Q ist nur dann verschieden von Null, wenn die Molekel ein permanentes Dipolmoment besitzt. Ist dies der Fall, so lautet die Bedingung, daß ein Übergang zwischen zwei Vibrationszuständen v' und v'' erlaubt ist, $\int_{-\infty}^{\infty} \psi_{v''}(r)^* r \psi_{v'}(r) dr \neq 0$.

Für Dipolübergänge zwischen den vibratorischen Energieniveaux einer zweikernigen Molekel gibt es folgende Auswahlregeln:

Die Molekel muß ein permanentes Dipolmoment haben.

Somit kann man nur bei heteronuklearen Molekeln wie CO, NO oder HCl Vibrationsübergänge beobachten; bei homonuklearen Molekeln wie H₂, N₂ oder O₂ sind Vibrationsübergänge verboten.

Für harmonische Oszillatoren gilt zudem die Auswahlregel

$$\Delta v := v' - v'' = 1. \quad (39)$$

Es hat sich eingebürgert, daß das energetisch höhere Energieniveau immer mit einem Strich ' und das energetisch tiefere Energieniveau mit zwei Strichen '' bezeichnet wird, unabhängig davon, ob es sich um Absorption oder um Emission handelt.

Somit haben alle Übergänge dieselbe Energiedifferenz $E_{v'} - E_{v''} = \hbar\omega$. Das Schwingungsspektrum einer zweikernigen Molekel, als harmonischen Oszillator betrachtet, bestünde also gemäß unserem Modell aus einer einzigen Linie der Wellenzahl $\tilde{\nu}^{\text{vib}} = \omega/2\pi c$ (vgl. Abb. 26).

Das Spektrum einer realen zweikernigen Molekel ist natürlich schon allein deshalb komplizierter, weil sich die Kerne nicht nur entlang einer einzigen Achse bewegen können. Der Einfluß der Rotationsbewegungen auf das Vibrationsspektrum einer Molekel wird gleichwohl später diskutiert. Eine weitere Komplikation ergibt sich aus der Tatsache, daß der lineare Zusammenhang zwischen Auslenkung und Federkraft (bzw. die quadratische Abhängigkeit der potentiellen Energie von der Auslenkung) streng nur für kleine Auslenkungen gilt, im Sinne einer Taylorentwicklung. Bei größerer Auslenkung müssen die höheren Terme mitberücksichtigt werden; die potentielle Energie hat dann eine ähnliche Abhängigkeit vom Kernabstand r wie in Abb. 27 skizziert. In diesem Fall sind die Energie-Eigenwerte nicht mehr äquidistant, sondern rücken bei zunehmender Energie immer näher zusammen. Oberhalb einer bestimmten Energie, der sogenannten **Dissoziationsenergie**, ist das Energiespektrum nicht mehr diskret, sondern kontinuierlich; physikalisch heißt das, daß die Bindung gebrochen ist.

Für „anharmonische Oszillatoren“ dieses Typs gilt die Auswahlregel (39) nicht mehr streng: auch Übergänge mit $\Delta v = 2, 3, \dots$ sind erlaubt. Da die Energiedifferenzen bei solchen Übergängen (fast) ein ganzzahliges Vielfaches der Energiedifferenzen von Übergängen mit $\Delta v = 1$ sind, spricht man von sogenannten **Obertönen**.

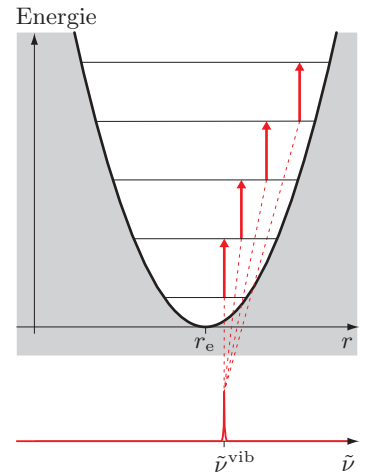


Abbildung 26: Bei einem harmonischen Oszillator sind die Energiedifferenzen aller erlaubten Übergänge (oben) gleich groß, so daß im Spektrum (unten) nur ein einziges Peak vorhanden ist

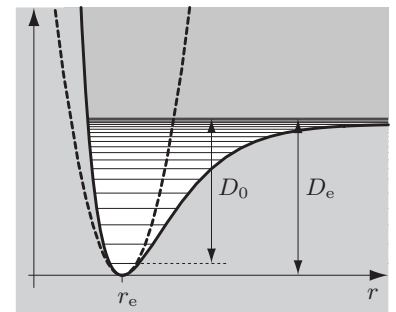


Abbildung 27: Potentielle Energie und Energieniveaux einer „realen“ zweikernigen Molekel. Die gestrichelte Kurve entspricht der Approximation durch das parabelförmige Potential eines harmonischen Oszillators. Bei der Dissoziationsenergie D_0 bzw. D_e spielt es eine Rolle, ob man die Nullpunktsenergie mitberücksichtigt oder nicht.

EXKURS: DAS BOLTZMANN-PRINZIP

Das Boltzmann-Prinzip liefert eine Antwort auf die Frage, wie stark die einzelnen Energie-Eigenzustände eines Systems populiert sind, wenn dieses in Wechselwirkung mit einer thermischen Umgebung der Temperatur T ist: Die Wahrscheinlichkeit p_i , daß das System im Zustand i mit Energie E_i vorliegt, ist gegeben durch folgende Proportionalitätsbeziehung

$$p_i \sim e^{-E_i/kT} . \tag{40}$$

Die sogenannte **Boltzmann-Konstante** k ist die durch die Avogadro-Konstante dividierte Gaskonstante, also

$$k := R/\mathcal{N} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} . \tag{41}$$

Beispiel. Für die Populationswahrscheinlichkeiten des vibratorischen Grundzustands und des ersten angeregten Zustands einer zweikernigen Molekel gilt

$$\frac{p_{v=1}}{p_{v=0}} = \frac{e^{-E_1/kT}}{e^{-E_0/kT}} = e^{-\hbar\omega/kT} = e^{-hc\tilde{\nu}^{\text{vib}}/kT} .$$

Man beachte, daß dieses Wahrscheinlichkeitsverhältnis besonders einfach zu berechnen ist, wenn die Energiedifferenz in Form einer Wellenzahl vorliegt, denn es gilt $hc/k = 1,4388 \text{ K/cm}^{-1}$ (vgl. Anhang A, Seite A3).

Für Kohlenmonoxid gilt $\tilde{\nu}^{\text{vib}} = 2140 \text{ cm}^{-1}$. Bei Raumtemperatur ($T = 298 \text{ K}$) erhält man $p_1/p_0 = 3,2 \cdot 10^{-5}$, d.h. praktisch alle CO-Molekeln liegen im Grundzustand vor. Dies ändert sich erst bei Temperaturen in der Größenordnung von Tausenden von Kelvin.

5 Vibration drei- und mehrkerniger Molekeln

EIN EINFÜHRUNGSBEISPIEL

Als Beispiel nehmen wir die dreikernige Molekel CO_2 . Die drei Kerne seien durch zwei Federn mit Federkonstante f und Gleichgewichtslänge r_e verbunden und sollen sich einfachheitshalber nur entlang einer Achse bewegen können (Abb. 28). Im Rahmen der *klassischen Mechanik* lauten dann die Bewegungsgleichungen für die Koordinaten der Kerne

$$\begin{aligned} m\ddot{x}_1 &= f \cdot (x_0 - x_1 - r_e) \\ m_0\ddot{x}_0 &= -f \cdot (x_0 - x_1 - r_e) + f \cdot (x_2 - x_0 - r_e) \\ m\ddot{x}_2 &= -f \cdot (x_2 - x_0 - r_e) . \end{aligned} \tag{42}$$

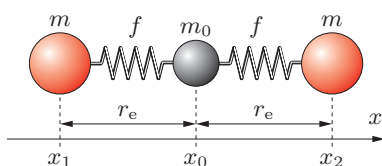


Abbildung 28: Mechanisches Modell für eine Kohlendioxid-Molekel