

Da die Positionen der Kerne auch eindeutig festgelegt sind, wenn man statt der Koordinaten x_1 , x_0 und x_2 der Kerne die Koordinate x_G des Schwerpunkts und die Kernabstände angibt, können wir folgende Koordinatentransformation durchführen:

$$\begin{aligned}x_G &:= \frac{mx_1 + m_0x_0 + mx_2}{2m + m_0} \\y_1 &:= x_0 - x_1 - r_e \\y_2 &:= x_2 - x_0 - r_e.\end{aligned}$$

Eine kurze Rechnung zeigt, daß die Bewegungsgleichungen für diese neuen Koordinaten gegeben sind durch

$$\begin{aligned}\ddot{x}_G &= 0 \\ \ddot{y}_1 &= -\left(\frac{f}{m_0} + \frac{f}{m}\right) y_1 + \frac{f}{m_0} y_2 \\ \ddot{y}_2 &= \frac{f}{m_0} y_1 - \left(\frac{f}{m_0} + \frac{f}{m}\right) y_2.\end{aligned}$$

Aus der Bewegungsgleichung für x_G folgt, daß der Schwerpunkt wie erwartet unbeschleunigt ist. Die Bewegungsgleichungen für y_1 und y_2 sind gekoppelt; man braucht deshalb eine Umformung, die sie entkoppelt, d. h. eine weitere Koordinatentransformation $(y_1, y_2) \mapsto (q', q'')$, bei der die Bewegungsgleichungen für die neuen Koordinaten q' und q'' , die sogenannten **Normalkoordinaten**, jeweils nur *eine* Variable enthalten.



Um diese gewünschte Koordinatentransformation zu finden, schreiben wir die Bewegungsgleichungen zunächst einmal in Vektor- und Matrixform. Definieren wir

$$\mathbf{y} := \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad K := \begin{pmatrix} k + k_0 & -k_0 \\ -k_0 & k + k_0 \end{pmatrix},$$

wobei wir die Abkürzungen $k := f/m$ und $k_0 := f/m_0$ verwenden, so lassen sich die Bewegungsgleichungen für y_1 und y_2 zusammenfassen zu

$$-\ddot{\mathbf{y}} = K \mathbf{y}. \quad (43)$$

K ist eine symmetrische Matrix (d. h. K ist gleich ihrer Transponierten K^T). Gemäß einem Theorem der Linearen Algebra muß es deshalb eine orthogonale Transformation T geben (orthogonale Matrizen T sind charakterisiert durch die Eigenschaft $T^T = T^{-1}$), so daß die Matrix $\tilde{K} := TKT^{-1}$ diagonal ist, wobei die Diagonalelemente reell sind:

$$\tilde{K} = \begin{pmatrix} \lambda' & 0 \\ 0 & \lambda'' \end{pmatrix} \quad \text{mit } \lambda', \lambda'' \in \mathbb{R}.$$

Die Größen λ', λ'' sind die *Eigenwerte* von K , d. h. für jedes $\lambda^{(i)}$ gibt es (mindestens) einen zugehörigen *Eigenvektor* $\mathbf{v}^{(i)} \in \mathbb{R}^2$ mit $|\mathbf{v}^{(i)}| = 1$ und $K\mathbf{v}^{(i)} = \lambda^{(i)}\mathbf{v}^{(i)}$. Man findet die Eigenwerte von K durch Lösen der *Säkulargleichung*

$$\det(K - \lambda I) = 0; \quad (44)$$

hierbei bezeichnet I die Einheitsmatrix. Die i -te Zeile der Transformationsmatrix T (und damit die i -te Spalte von $T^T = T^{-1}$) ist gegeben durch die Koordinaten des Eigenvektors $v^{(i)}$.

In unserem Fall hat die Säkulargleichung $\det(K - \lambda I) = 0$ die beiden Lösungen $\lambda' = k$ und $\lambda'' = k + 2k_0$. Die zum Eigenwert λ' gehörigen Eigenvektoren $\mathbf{v}' = \begin{pmatrix} v'_1 \\ v'_2 \end{pmatrix}$ sind gegeben durch

$$\begin{pmatrix} k + k_0 & -k_0 \\ -k_0 & k + k_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v'_1 \\ v'_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda' v'_1 \\ \lambda' v'_2 \end{pmatrix},$$

was äquivalent ist zu $v'_1 = v'_2$. Auf analoge Weise müssen die zum Eigenwert λ'' gehörigen Eigenvektoren $\mathbf{v}'' = \begin{pmatrix} v''_1 \\ v''_2 \end{pmatrix}$ die Bedingung $v''_1 = -v''_2$ erfüllen. Eine mögliche Wahl von \mathbf{v}' und \mathbf{v}'' , so daß $|\mathbf{v}'| = |\mathbf{v}''| = 1$ gilt, lautet

$$\mathbf{v}' = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \mathbf{v}'' = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}.$$

Es gilt also

$$T = T^{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix},$$

und die – entkoppelten – Bewegungsgleichungen für die neuen Normalkoordinaten

$$\mathbf{q} = \begin{pmatrix} q_1 \\ q_2 \end{pmatrix} := T \mathbf{y}$$

lauten somit

$$-\ddot{\mathbf{q}} = \tilde{K} \mathbf{q} \quad \text{mit} \quad \tilde{K} = \begin{pmatrix} k & 0 \\ 0 & k + 2k_0 \end{pmatrix}.$$

Die gesuchte Koordinatentransformation lautet

$$\begin{cases} q' = \frac{1}{\sqrt{2}} y_1 + \frac{1}{\sqrt{2}} y_2 \\ q'' = \frac{1}{\sqrt{2}} y_1 - \frac{1}{\sqrt{2}} y_2 \end{cases} \quad \text{bzw.} \quad \begin{cases} y_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} q' + \frac{1}{\sqrt{2}} q'' \\ y_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} q' - \frac{1}{\sqrt{2}} q'' \end{cases}.$$

Die so definierten Normalkoordinaten erfüllen die Bewegungsgleichungen

$$-\ddot{q}' = \frac{f}{m} q' \quad \text{und} \quad -\ddot{q}'' = \left(\frac{f}{m} + \frac{2f}{m_0} \right) q'',$$

für die man sofort die Lösung hinschreiben kann:

$$\begin{aligned} q' &= a' \cos(\omega' t + \varphi') & \text{mit} \quad \omega' &= \sqrt{\frac{f}{m}} \\ q'' &= a'' \cos(\omega'' t + \varphi'') & \text{mit} \quad \omega'' &= \sqrt{\frac{f}{m} + \frac{2f}{m_0}}; \end{aligned}$$

die Größen a' , a'' , φ' und φ'' sind durch die Anfangsbedingungen festgelegt. Für die ursprünglichen Koordinaten ergibt sich

$$\begin{aligned} y_1 &= \frac{a'}{\sqrt{2}} \cos(\omega' t + \varphi') + \frac{a''}{\sqrt{2}} \cos(\omega'' t + \varphi'') \\ y_2 &= \frac{a'}{\sqrt{2}} \cos(\omega' t + \varphi') - \frac{a''}{\sqrt{2}} \cos(\omega'' t + \varphi''); \end{aligned} \tag{45}$$

Dies ist unser Endergebnis und muß nur noch interpretiert werden.

- Wählen wir die Anfangsbedingungen so, daß $a'' = 0$ ist, bekommen wir

$$y_1 = y_2 = \frac{a'}{\sqrt{2}} \cos(\omega' t + \varphi');$$

die beiden Kernabstände „schwingen“ in Phase mit der Kreisfrequenz ω' (Abb. 29 oben). Diese Schwingungsart heißt **symmetrische Streckschwingung**.

- Wählen wir die Anfangsbedingungen hingegen so so, daß $a' = 0$ ist, bekommen wir

$$y_1 = -y_2 = \frac{a''}{\sqrt{2}} \cos(\omega'' t + \varphi'');$$

die beiden Kernabstände „schwingen“ in Gegenphase mit der Kreisfrequenz ω'' (Abb. 29 unten). Diese Schwingungsart heißt **antisymmetrische Streckschwingung**.

Diese beiden Schwingungsarten einer CO_2 -Molekel nennt man **Normalschwingungen**.

Normalschwingungen einer Molekel zeichnen sich durch folgende Eigenschaften aus:

- Alle Kerne schwingen mit derselben Frequenz.
- Normalschwingungen sind untereinander entkoppelt, d. h. sie beeinflussen sich gegenseitig nicht.

Selbstverständlich beschreiben die Gleichungen (45) neben den Normalschwingungen – die ja nur bei ganz bestimmten Anfangsbedingungen auftreten – noch unendlich viele andere Schwingungsarten einer CO_2 -Molekel; diese können jedoch alle als Superposition von Normalschwingungen ausgedrückt werden.

Die Tatsache, daß die Normalschwingungen voneinander unabhängig sind, hat zur Folge, daß auch bei einer *quantenmechanischen* Beschreibung der Molekel die Energie-Eigenwerte des Gesamtsystems sich additiv zusammensetzen aus der Translationsenergie und den Energien der beiden Normaloszillatoren:

$$E = E^{\text{trans}} + \hbar\omega'(v' + \frac{1}{2}) + \hbar\omega''(v'' + \frac{1}{2}) \quad \text{mit} \quad v', v'' = 0, 1, 2, \dots$$

Für die Diskussion des Vibrationsspektrums von CO_2 muß man dann noch berücksichtigen, daß die Auswahlregeln $\Delta v' = 0, 1$ und $\Delta v'' = 0, 1$ notwendige (aber nicht hinreichende) Bedingungen für Dipolübergänge sind.

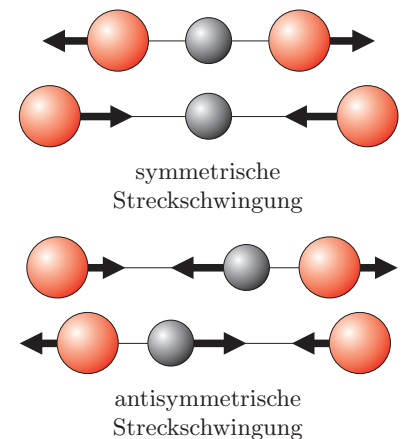


Abbildung 29: Die Normalschwingungen einer CO_2 -Molekel unter der Annahme, daß sich die Kerne nur entlang der Molekülachse bewegen können

ALLGEMEINER FALL

Eine Molekel mit K Kernen hat $3K$ Kernkoordinaten. In der sogenannten **harmonischen Näherung** (es handelt sich um eine Taylor-Entwicklung erster Ordnung der Rückstellkraft um die Gleichgewichtslage) erhält man $3K$ Bewegungsgleichungen für diese Koordinaten, welche eine zu (42) analoge Form haben. Diese kann man mit Hilfe orthogonaler Transformationen entkoppeln und man erhält $3K$ verschiedene Normalkoordinaten q_i mit den Bewegungsgleichungen

$$-\ddot{q}_i = (\omega_i)^2 q_i .$$

Es stellt sich dabei heraus, daß bei einigen Normalkoordinaten keine rücktreibende Kraft vorhanden ist, also $\omega_i = 0$. Drei solcher Normalkoordinaten beschreiben die Translationsbewegung des Schwerpunkts; bei *nichtlinearen Molekeln* beschreiben drei weitere solche Normalkoordinaten die Rotation der Molekel als Ganzes (in drei Raumrichtungen); bei *linearen Molekeln* hingegen gibt es nur zwei solche Rotationsnormalkoordinaten, da lineare Molekeln nicht um die Molekülachse rotieren können. Die Anzahl der restlichen Normalkoordinaten ist gegeben durch

$$N := \begin{cases} 3K - 5 & \text{(lineare Molekeln)} \\ 3K - 6 & \text{(nichtlineare Molekeln)}. \end{cases} \quad (46)$$

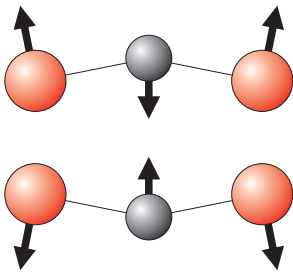


Abbildung 30: Eine der zwei Knickschwingungen einer CO_2 -Molekel (die andere Knickschwingung wäre senkrecht zur Papierebene)

Diese Normalkoordinaten beschreiben innere Kernbewegungen. Ist die Molekel **quasistarr**, d.h. gibt es keine internen Rotationen (Beispiel: Methan oder Benzol; Gegenbeispiel: Äthan), so handelt es sich bei diesen N Normalkoordinaten ausschließlich um Normalschwingungen.

Beispiele.

- CO_2 : $K = 3$, also $N = 3 \cdot 3 - 5 = 4$. Durch unsere Annahme, daß sich die Kerne nur entlang einer Achse bewegen können, haben wir zwei sogenannte **Knickschwingungen** (Abb. 30) unberücksichtigt gelassen.
- H_2O : $K = 3$, also $N = 3 \cdot 3 - 6 = 3$. Die drei Normalschwingungen sind in Abb. 31 skizziert.

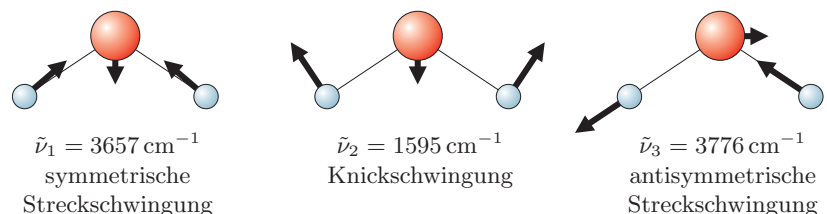


Abbildung 31: Normalschwingungen einer H_2O -Molekel

6 Teilchen auf einem Ring

ENERGIE-EIGENWERTE UND -EIGENFUNKTIONEN

Statt eines Kastens der Länge L betrachten wir jetzt einen Kreisring mit Radius r (Abb. 32). Die Energie eines Teilchens bei der Kreisbewegung ist

$$E = \frac{1}{2mr^2} L_z^2,$$

Dabei bezeichnet m die Masse des Teilchens und L_z die z -Komponente des Drehimpulsvektors \mathbf{L} . Man kann nun zeigen, daß der Operator \hat{L}_z für die z -Komponente des Drehimpulsvektors gegeben ist durch

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}. \quad (47)$$

⚠ Aus $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ folgt $L_z = x p_y - y p_x$, wobei p_x und p_y die Impulse in x - und y -Richtung sind. In der Quantenmechanik setzt man dafür die entsprechenden Operatoren:

$$\hat{L}_z = \hat{x} \hat{p}_y - \hat{y} \hat{p}_x = x \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \quad (48)$$

In Polarkoordinaten

$$\begin{aligned} x &= r \sin \varphi \\ y &= r \cos \varphi \end{aligned}$$

wird dieser Ausdruck wesentlich einfacher: Es gilt

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} &= \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \varphi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \varphi} \\ \frac{\partial}{\partial y} &= \frac{\partial r}{\partial y} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \varphi}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \varphi}, \end{aligned}$$

wobei sich die Ableitungen $\frac{\partial r}{\partial x}$, $\frac{\partial \varphi}{\partial x}$, $\frac{\partial r}{\partial y}$ und $\frac{\partial \varphi}{\partial y}$ aus

$$r = \sqrt{x^2 + y^2} \quad \text{und} \quad \varphi = \arctan \frac{y}{x}$$

ergeben. Die so erhaltenen Ausdrücke für $\frac{\partial}{\partial x}$ und $\frac{\partial}{\partial y}$ ergeben, in (48) eingesetzt, Gleichung (47).

Der Hamiltonoperator für ein Teilchen auf einem Ring lautet somit

$$\hat{H} = \frac{1}{2mr^2} \hat{L}_z^2 = -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}. \quad (49)$$

Die Energie-Eigenfunktionen sind in diesem Falle „Planwellen“ auf einem Ring:

$$\psi(\varphi) = a e^{iM\varphi},$$

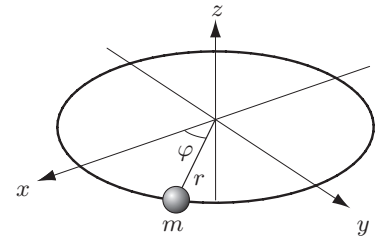


Abbildung 32: Teilchen auf einem Ring

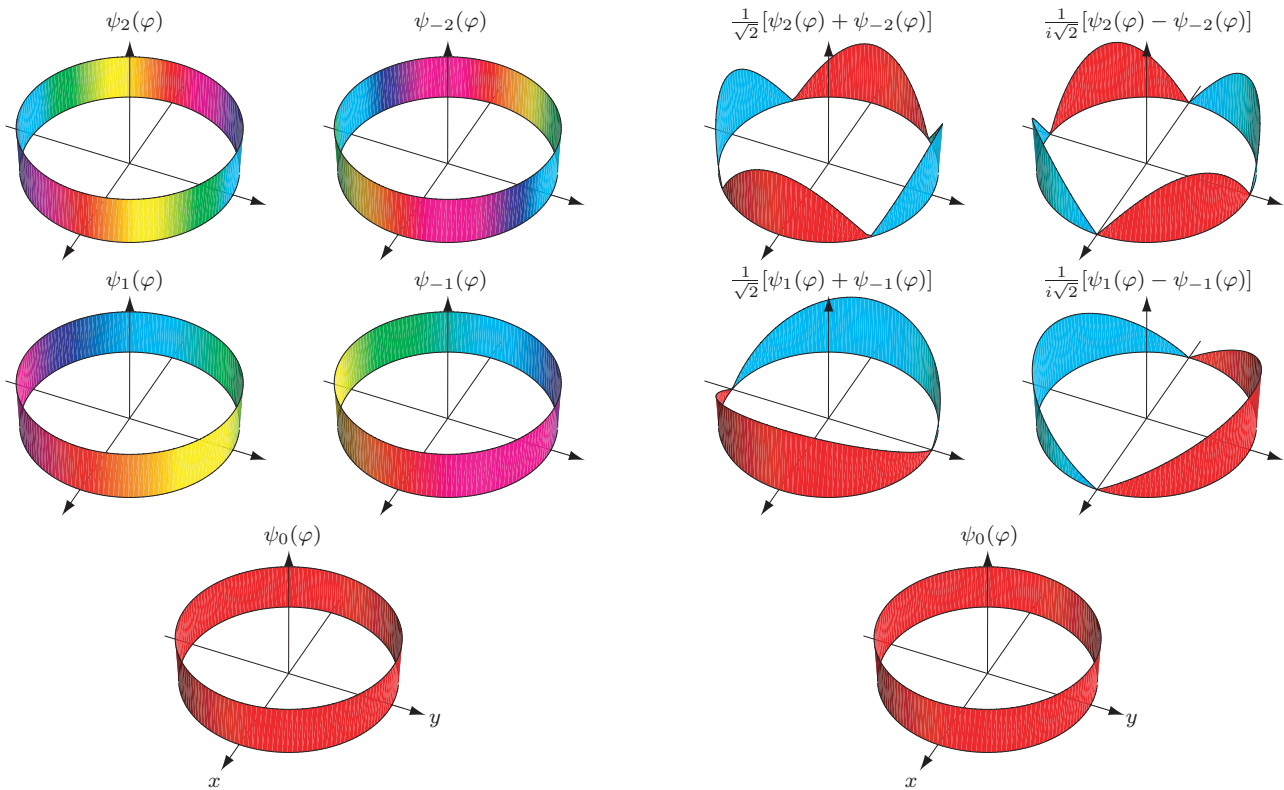


Abbildung 33: Energie-Eigenfunktionen für ein Teilchen auf einem Ring. Links sind die Energie-Eigenfunktionen dargestellt, die gleichzeitig Eigenfunktionen von \hat{L}_z sind. Durch Superposition dieser Eigenfunktionen gemäß (52) kann man reelle Energie-Eigenfunktionen herstellen (rechts), die allerdings nicht mehr Eigenfunktionen von \hat{L}_z sind. (Daß hier $\sqrt{2}$ im Nenner steht und nicht 2 wie in Gleichung (52), liegt an der Normierung.)

wobei M bis auf weiteres nicht festgelegt ist. (Die Konstante $a = 1/\sqrt{2\pi}$ garantiert, daß ψ normiert ist.) Wie im Falle des Teilchens im Kasten gibt es eine Zusatzbedingung: Nach einem Umlauf muß die Wellenfunktion wieder denselben Wert haben:

$$\psi(\varphi + 2\pi) = \psi(\varphi).$$

Ist $\psi(\varphi)$ eine Planwelle auf einem Ring, so folgt daraus

$$e^{iM\varphi} = e^{iM(\varphi+2\pi)} = e^{iM\varphi} e^{iM2\pi}.$$

Dies ist erfüllt, wenn $e^{iM2\pi} = 1$ gilt, d. h. wenn M eine ganze Zahl ist, also $M = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$. Die sich so ergebenden Wellenfunktionen $\psi_M(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{iM\varphi}$ sind auf Abb. 33 links graphisch dargestellt.

Aus

$$\hat{H} e^{iM\varphi} = \frac{\hbar^2 M^2}{2mr^2} e^{iM\varphi}$$

ergeben sich dann die möglichen Eigenwerte für die Energie (vgl. Abb. 34):

$$E_M = \frac{\hbar^2 M^2}{2mr^2} \quad \text{mit } M = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (50)$$

Vergleich mit dem Teilchen im Kasten. Vergleicht man die Energien auf einem Ring der Länge $L = 2\pi r$ mit jenen in einem Kasten der Länge L , so sieht man, daß auf dem Ring die Energieniveaux viermal weiter voneinander entfernt sind:

$$E_M^{\text{Ring}} = 4 \frac{\hbar^2 M^2 \pi^2}{2mL^2}, \quad E_n^{\text{Kasten}} = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2mL^2}.$$

Die Wellenfunktionen $e^{iM\varphi}$ und $e^{-iM\varphi}$ haben dieselbe Energie. Für jeden Energie-Eigenwert (außer demjenigen für $M = 0$) gibt es also zwei verschiedene Orbitale. Dieses Phänomen bezeichnet man als **Entartung**. Im vorliegenden Fall sind alle Energieniveaux bis auf das tiefste zweifach entartet. Die allgemeine Sprechweise ist folgende: Gibt es zu einem Eigenwert eines Operators oder einer Matrix n unabhängige Eigenfunktionen oder Eigenvektoren, so sagt man, der Eigenwert sei n -fach entartet.

Das Boltzmann-Prinzip bei entarteten Energieniveaux. Wenn Energieniveaux entartet sind, spielt es bei der Anwendung des Boltzmann-Prinzips eine Rolle, ob man die Wahrscheinlichkeit meint, daß sich das System in einem *Zustand* i befindet (diese Wahrscheinlichkeit ist gemäß (40) proportional zu $e^{-E_i/kT}$), oder die Wahrscheinlichkeit, daß das System die *Energie* E hat. Letztere Wahrscheinlichkeit ist gegeben durch die Proportionalitätsbeziehung

$$p_E \sim g_E e^{-E/kT}, \quad (51)$$

wobei g_E die Entartung des Energie-Eigenwerts E bezeichnet.

Aus den beiden komplexen Wellenfunktionen $e^{iM\varphi}$ und $e^{-iM\varphi}$ gleicher Energie kann man durch Linearkombinationen reelle Wellenfunktionen eben dieser Energie herstellen:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}[\psi_M(\varphi) + \psi_{-M}(\varphi)] &= \frac{a}{2}(e^{iM\varphi} + e^{-iM\varphi}) = a \cos M\varphi \\ \frac{1}{2i}[\psi_M(\varphi) - \psi_{-M}(\varphi)] &= \frac{a}{2i}(e^{iM\varphi} - e^{-iM\varphi}) = a \sin M\varphi. \end{aligned} \quad (52)$$

Ausnahme ist $M = 0$, denn $e^{i0\varphi} = 1$ ist ohnehin reell, und $\sin 0\varphi$ ist identisch Null. Auf Abb. 33 rechts sind diese reellen Wellenfunktionen skizziert. Man beachte, daß diese reellen Energie-Eigenfunktionen (wiederum mit Ausnahme von $M = 0$) nicht mehr Eigenfunktionen von \hat{L}_z sind.

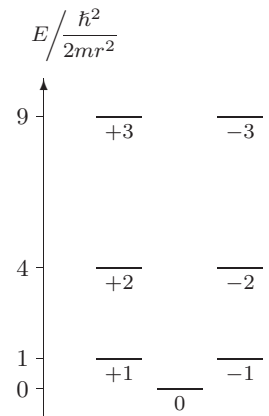


Abbildung 34: Energie-Eigenwerte eines Teilchens auf einem Ring mit den zugehörigen Werten von M

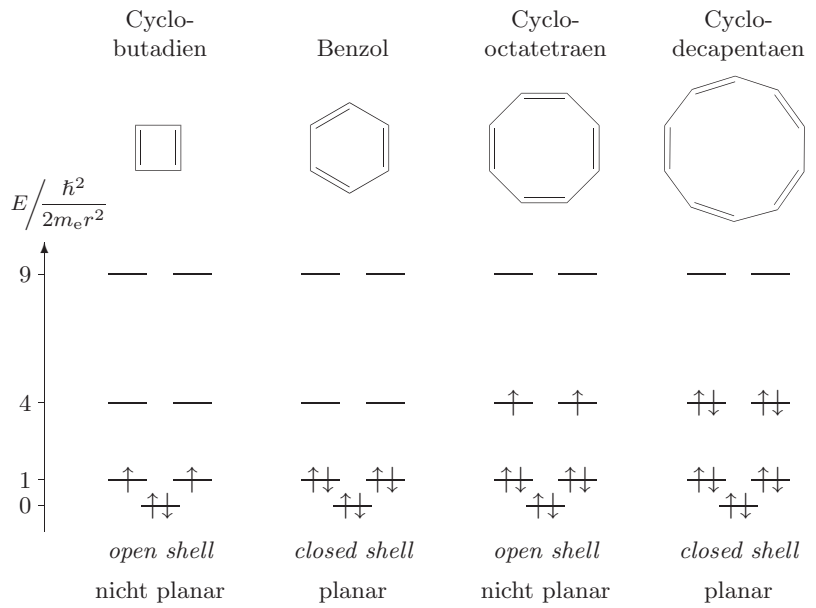


Abbildung 35: Besetzung der π -Orbitale zyklischer Polyene

Anwendung: π -Elektronen zyklischer Polyene

In Analogie zu den linearen Polyenen nimmt man an, daß das Grundgerüst als Ring aufgefaßt werden kann, auf dem die π -Elektronen freie „Planwellen“ ausbilden. (In Übereinstimmung mit dem Bild freier beweglicher π -Elektronen mißt man bei zyklischen Polyenen einen Ringstrom, wenn man ein äußeres Magnetfeld anlegt.)

Die einzelnen Orbitale werden wiederum nach dem Pauli-Prinzip und dem Aufbauprinzip besetzt (Abb. 35). Die Orbitale mit derselben – eventuell entarteten – Energie faßt man zu einer **Schale** (englisch: *shell*) zusammen. Ist eine Schale voll besetzt, so heißt sie **geschlossen** (*closed shell*). Wie man auf Abbildung 35 sieht, haben π -Elektronensysteme mit $4n$ Elektronen (Cyclobutadien, Cyclooctatetraen) offene Schalen, während solche mit $4n + 2$ Elektronen (Benzol, Cyclodecapentaen) ausschließlich geschlossene Schalen aufweisen.

Die **Hückel-Regel** besagt nun, daß zyklische π -Elektronensysteme mit $4n + 2$ Elektronen wegen der geschlossenen Schalen besonders stabil sind. $4n$ -Elektronensysteme sind hingegen weniger stabil und stellen durch Verdrehung des Gerüsts eine *closed-shell*-Situation her (Abb. 36). Diese Aufhebung der Entartung nennt man **Jahn-Teller-Verzerrung**.

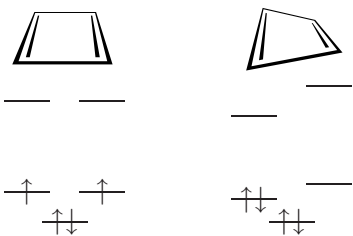


Abbildung 36: Jahn-Teller-Verzerrung bei Cyclobutadien