

Universität zu Köln

Lehrstuhl für Physikalische Chemie

Physikalisch Chemisches Praktikum

für Fortgeschrittene

IR-Spektroskopie

Das folgende Script ist eine Zusammenfassung aus den zwei untenstehenden Teilsripten.

Köln, 2007

Universität zu Köln

Lehrstuhl für Physikalische Chemie

**Physikalisch Chemisches Praktikum
für Fortgeschrittene**

Einführung in die Infrarotspektroskopie

G. Hohlneicher, I. Kautz, J. Wolf

Köln, Februar 1993

Der Nachdruck (auch auszugsweise) ist nur mit Genehmigung der
Autoren gestattet

Universität zu Köln

Lehrstuhl für Physikalische Chemie

Physikalisch Chemisches Praktikum für Fortgeschrittene

Grundlagen der Infrarot- und Ramanspektroskopie

Mollyküle sind ein sehr verzwicktes Theorem, und man kann ihnen mit Hilfe der Algebra beikommen; es empfiehlt sich aber, dabei Schrittweise vorzugehen, Lineale und Kosinen und ähnliche vertraute Instrumente zu benutzen, und wenn man dann alles fertig hat, glaubt man nicht, was man überhaupt bewiesen hat.

Aus: Flann O'Brien, Aus Dalkeys Archiven, Suhrkamp, 1982, Seite 111

Inhalt

1	Einleitung.....	6
2	Theoretische Grundlagen	7
2.1	Wellenlänge, Frequenz und Energie von Strahlung.....	7
2.2	Energiezustände eines Moleküls	8
2.3	Eindimensionaler harmonischer Oszillator	9
2.3.1	Klassische Beschreibung von Molekülschwingungen	9
2.3.2	Quantenmechanische Beschreibung von Molekülschwingungen	11
2.4	Anharmonischer Oszillator	14
2.5	N-dimensionaler harmonischer Oszillator	15
2.5.1	Entkopplung von Schwingungsfreiheitsgraden in inneren Koordinaten	17
2.5.2	Potentialhyperflächen	17
2.5.3	Kraftfelder	18
3	Schwingungs-Spektroskopie	20
3.1	Auswahlregel und Übergangsmomente	20
3.1.1	IR-Spektroskopie	20
3.1.2	Raman-Spektroskopie	22
3.2	Grundschnvingungen, Normalschnvingungen (Schnvingungen im Normalmodus, normal modes), Gruppenfrequenzen, Symmetriebetrachtungen	24
3.3	Rotationsschnvingungsspektren	27
3.4	Spektreninterpretation	29
3.4.1	Qualitativ	29
3.4.2	Quantitativ	30
4	Experimenteller Teil.....	33
4.1	Apparativer Aufbau eines IR-Spektrometers /9/	33

4.2	Probenpräparation	35
5	Anhang	37
5.1	Vorbemerkungen zu verwendeten Schreibweisen	37
5.2	N-dimensionaler harmonischer Oszillator /3/	38
5.3	Entkopplung von Schwingungsfreiheitsgraden in inneren Koordinaten	43
5.4	Rotationsspektren.....	44
6	Literatur	48

1 Einleitung

Als Spektrum bezeichnet man allgemein die Energieabhängigkeit einer physikalischen Größe. Die IR-Spektroskopie beschäftigt sich mit der Wechselwirkung von Materie mit elektromagnetischer Strahlung aus dem Frequenzbereich $3 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ bis $3 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ (infraroter Spektralbereich). Licht dieses Spektralbereichs hat eine Wellenlänge zwischen $1 \text{ }\mu\text{m}$ und $1000 \text{ }\mu\text{m}$. Die Energie dieser elektromagnetischen Strahlung entspricht dem Energiebetrag, der zur Anregung von Molekülschwingungen und Molekülrotationen notwendig ist. Die IR-Spektroskopie untersucht also Änderungen von Schwingungs- und Rotationszuständen von Molekülen durch Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung aus dem infraroten Spektralbereich.

Man kann mit Hilfe der IR-Spektroskopie wertvolle Aussagen über die physikalischen Eigenschaften eines molekularen Systems gewinnen. Neben der Ermittlung von Kraftkonstanten, die Rückschlüsse auf die chemischen Bindungen und damit auf die Elektronenstruktur erlauben, spielt die Bestimmung von Trägheitsmomenten, mit denen man Aussagen zur molekularen Geometrie machen kann, eine wichtige Rolle.

Ihre Bedeutung verdankt die IR-Spektroskopie jedoch vor allem ihrem Einsatz in der chemischen Analytik. So ist es möglich, Zusammenhänge zwischen Lage und Form von Absorptionsbanden und bestimmten Strukturelementen eines Moleküls herzustellen. Dies ist die Grundlage für den Einsatz der IR-Spektroskopie bei der Konstitutionsaufklärung organischer und anorganischer Moleküle. Die hohe Spezifität des Schwingungsspektrums einer Substanz in Verbindung mit seiner guten Reproduzierbarkeit eröffnet die Möglichkeit, das Spektrum als "Fingerabdruck" einer chemischen Verbindung zu benutzen. Dies ermöglicht wiederum die Identifizierung von Substanzen durch Spektrenvergleich. Das dazu notwendige Vergleichsmaterial existiert in Form von Spektrensammlungen in großem Umfang. Weiterhin erlaubt die IR-Spektroskopie auch quantitative Bestimmungen, da nach dem Lambert-Beerschen Gesetz ein direkter Zusammenhang zwischen dem Verhältnis der Strahlungsintensitäten vor und nach dem Probendurchgang und der Konzentration der absorbierenden Substanz besteht.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Wellenlänge, Frequenz und Energie von Strahlung

Nach klassischer Definition besteht elektromagnetische Strahlung aus Wellenzügen periodischer elektrischer und magnetischer Felder, die senkrecht aufeinander stehen. Fortpflanzungsgeschwindigkeit c (im Vakuum 2,998108 m/s), Wellenlänge λ und Frequenz ν sind durch folgende Gesetzmäßigkeit miteinander verknüpft:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (1)$$

Die Quantentheorie stellt elektromagnetische Strahlung als einen Strom von Energiepaketen oder Quanten dar, die sich mit Lichtgeschwindigkeit fortbewegen. Die PLANCKSche Beziehung zwischen der Energie eines Quants und der Frequenz der entsprechenden Strahlung fasst die Teilchen- und Wellennatur des Lichtes zusammen:

$$E = h\nu \quad (2)$$

h - Plancksches Wirkungsquantum, $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$

Bei spektroskopischen Arbeiten wird zur Charakterisierung von absorbiert oder emittierter Strahlung wahlweise E , ν oder λ verwendet. Eine weitere frequenz- und damit energieproportionale Einheit, die Wellenzahl $\tilde{\nu}$, ist definiert durch:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} [\text{cm}^{-1}] \quad (3)$$

Die Wellenzahl bezeichnet die Zahl der Perioden (2π) eines Wellenzuges von 1 cm Länge. Moderne Spektrometer stellen ein Infrarotspektrum in Wellenzahlen dar.

Tab. 1 gibt eine Übersicht über die gebräuchlichsten Umrechnungsfaktoren von spektroskopischen Energiegrößen.

	eV	cm^{-1}	Joule/mol
eV	1	8,067	96500
cm^{-1}	$1,2396 \cdot 10^{-4}$	1	11,96
Joule/mol	$1,037 \cdot 10^{-5}$	$8,362 \cdot 10^{-2}$	1

Tab. 1: Umrechnungsfaktoren von spektroskopischen Energiegrößen.

2.2 Energiezustände eines Moleküls

Bei Zimmertemperatur befinden sich die Moleküle in einem isolierten System fast ausschließlich im elektronischen Grundzustand und überwiegend auch auf dem niedrigsten Schwingungsniveau. Hingegen können höhere Rotationsniveaus schon thermisch angeregt sein.

Durch geeignete Energiezufuhr (Erwärmung, Einstrahlung von langwelligem Licht) können alle erlaubten Rotations- und Schwingungszustände angeregt werden. Jeder Elektronenzustand eines Moleküls ist durch Schwingungsniveaus unterteilt; die Energiedifferenz zwischen zwei benachbarten Schwingungsniveaus beträgt 1/10 bis 1/100 der Energiedifferenz zwischen zwei benachbarten Elektronenzuständen des Moleküls. Jedes Schwingungsniveau ist seinerseits durch Rotationsniveaus unterteilt; die Energiedifferenz zwischen zwei benachbarten Rotationsniveaus beträgt ungefähr 1/100 der Differenz zwischen zwei benachbarten Schwingungsniveaus (**Abb. 1**).

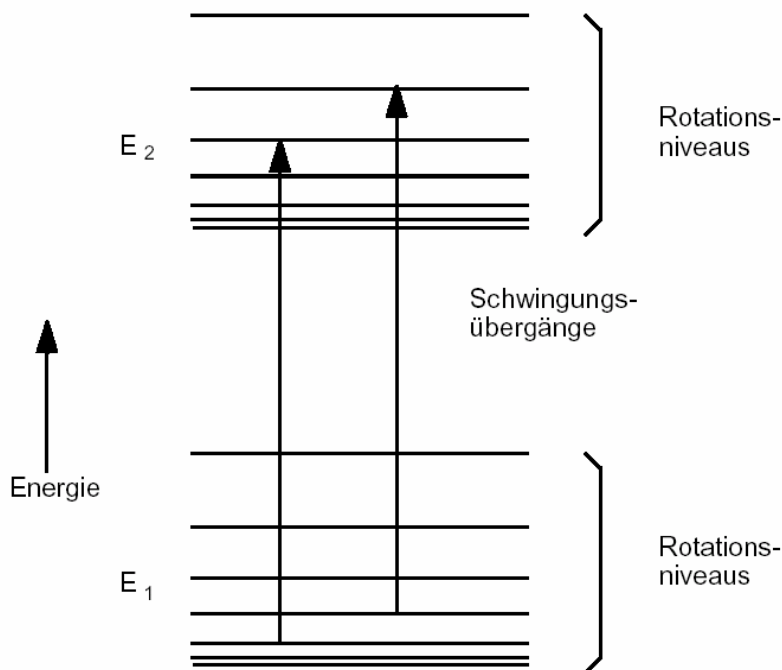


Abb. 1: Schematische Darstellung der Schwingungs- und Rotationsniveaus eines Moleküls.

Die Feinstruktur von Rotationsschwingungsspektren lässt sich meistens nur bei Schwingungen freier Moleküle, also im Spektrum von Gasen beobachten. Wegen der kleinen Energiedifferenzen zwischen den Rotationsniveaus (rund 0,005 eV je Molekül) ist der Abstand der Rotationslinien im Spektrum klein. Der zu einem bestimmten Schwingungsübergang gehörende Satz von Rotationslinien wird "Bande" genannt; jeder einzelne Schwingungsübergang liefert dementsprechend eine eigene Bande.

Schwingungsübergänge sind im Bereich von 4000 bis 100 cm^{-1} ($2,5 \dots 100 \text{ }\mu\text{m}$) zu beobachten. Die höheren Übergänge (vom Grundzustand in das übernächste oder noch höhere Schwingungsniveau) führen zu Absorptionen im nahen Infrarot ($10000 \dots 4000 \text{ cm}^{-1}$). Absorptionsbanden im fernen Infrarot jenseits

von 100 cm^{-1} in den Spektren freier Moleküle gehören zu reinen Rotationsübergängen. Bei Festkörpern gehören solche Absorptionen zu Kristallgitterschwingungen.

2.3 Eindimensionaler harmonischer Oszillator

2.3.1 Klassische Beschreibung von Molekülschwingungen

Das einfachste Modell zur Beschreibung einer Schwingung ist der eindimensionale harmonische Oszillator. Eine Masse M bewegt sich nur in einer Dimension x gegen eine feste Wand.

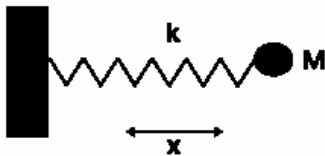


Abb. 2: Modell des eindimensionalen harmonischen Oszillators.

Unter der Annahme der Gültigkeit des HOOKEschen Gesetzes gilt für ein schwingungsfähiges System (**Abb. 2**) die Beziehung:

$$F = -kx \quad (4)$$

Hierin ist F die rücktreibende Kraft (in N) der Feder und k eine Proportionalitätskonstante (in N/m), die so genannte Kraftkonstante. Für die Änderung der potentiellen Energie des Systems in Abhängigkeit von der Auslenkung gilt:

$$dU = -Fdx = kxdx \quad (5)$$

Hieraus folgt unter Berücksichtigung des HOOKEschen Gesetzes nach Integration:

$$U = \frac{1}{2}kx^2 \quad (6)$$

Dies ist die Funktion einer Parabel (**Abb. 3**).

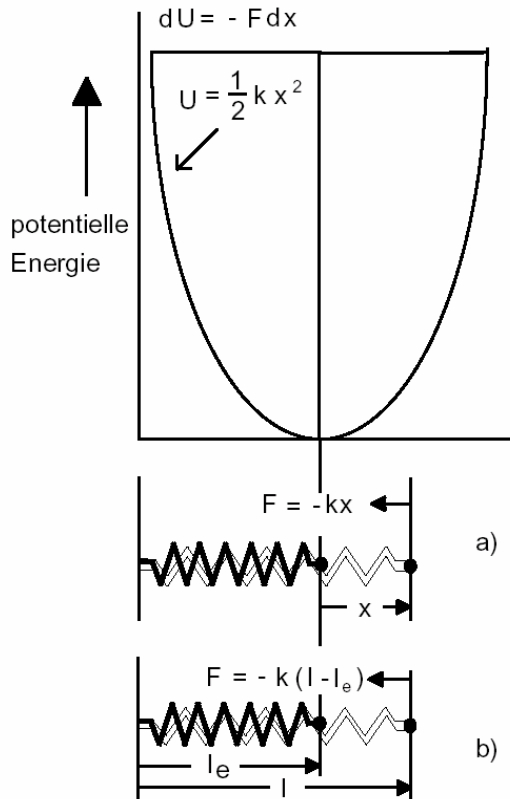


Abb. 3: Rücktreibende Kraft und potentielle Energie für ein mechanisches schwingungsfähiges System, das dem HOOKEschen Gesetz gehorcht. Die Auslenkung aus der Gleichgewichtslage wird in a) von dieser Gleichgewichtslage aus gemessen und in b) vom Befestigungspunkt der Feder.

Durch Substitution der rücktreibenden Kraft in der NEWTONschen Gleichung $F = ma$, erhalten wir:

$$-kx = ma = \frac{d^2x}{dt^2} \quad (7)$$

Diese Differentialgleichung besitzt die folgenden linear unabhängigen Lösungen:

$$X_1 = A \sin \sqrt{\frac{k}{m}} t \quad X_2 = B \cos \sqrt{\frac{k}{m}} t \quad (8)$$

Zur Zeit $t = 0$ ist $X_2 = 0$; daraus folgt:

$$X = X_1 = A^* \sin \sqrt{\frac{k}{m}} t = A^* \sin \omega t \quad (9)$$

mit $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}} = 2\pi n$

ω - Kreisfrequenz

A^* ist gleichbedeutend mit der maximalen Auslenkung (Schwingungsamplitude). Nach dieser Gleichung ändert der Massenpunkt seinen Ort x periodisch mit der Zeit t (Sinusschwingung). Nach der Zeit $t = \frac{2p}{w}$ befindet er sich jeweils wieder am selben Ort. Der Massenpunkt schwingt also mit der Frequenz

$$n = \frac{w}{2p} = \frac{1}{2p} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (10)$$

Auf analoge Weise erhalten wir für ein System aus zwei Massepunkten, die durch eine Spiralfeder verbunden sind (harmonischer Oszillator):

$$n = \frac{1}{2p} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad \text{mit} \quad m = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad (11)$$

Hierin ist m die reduzierte Masse. Wenn die beiden schwingenden Massen ungleich sind, dann führt die leichtere Masse die größere Relativbewegung zum Massenschwerpunkt aus; im Grenzfalle $m_1 = \infty$ schwingt m_2 gegen die ruhende Masse m_1 (Wand). Dann gilt Gleichung (10).

Die Gesamtenergie eines harmonischen Oszillators setzt sich aus seiner potentiellen ($E_{pot} \equiv U$) und seiner kinetischen (E_{kin}) Energie zusammen. An der Stelle maximaler Auslenkung besitzt er nur potentielle, bei Durchlaufen der Gleichgewichtslage nur kinetische Energie.

$$E_{vib} = E_{kin} + E_{pot} = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}kx^2 \quad (12)$$

Bei der Betrachtung der Schwingungen eines zweiatomigen Moleküls können wir dieses Modell eines harmonischen Oszillators zugrunde legen, müssen dabei jedoch berücksichtigen, dass die Schwingungsenergie nur gequantelt aufgenommen werden kann. Die Energieeigenwerte eines schwingenden Moleküls erhält man durch Lösen der SCHRÖDINGER – Gleichung.

2.3.2 Quantenmechanische Beschreibung von Molekülschwingungen

Um mit Hilfe der Quantentheorie molekulare Parameter zu berechnen, leitet man aus den physikalischen Eigenschaften eines Modellsystems, makroskopisch messbare Größen ab. Die Qualität der berechneten Ergebnisse ist immer von den Vereinfachungen des Modells abhängig. Im Rahmen der Quantenmechanik wird die Teilchendynamik mit Hilfe von Operatoren und Wellenfunktionen beschrieben. Messgrößen wie Energie, Ort oder Impuls werden dabei durch Operatoren repräsentiert, die auf diese Wellenfunktionen wirken. Der Zusammenhang zwischen Operatoren, Wellenfunktionen und Energieeigenwerten wird durch die zeitunabhängige Schrödingergleichung hergestellt. Sie ist eine Eigenwertgleichung, deren Lösung die möglichen Systemzustände und ihre zugehörigen Energieeigenwerte liefert:

$$\hat{H}\mathbf{y} = E\mathbf{y} \quad (13)$$

Hierin ist \hat{H} der Hamiltonoperator, \mathbf{y} sind Wellenfunktionen, die Zustände mit den Energieeigenwerten E beschreiben.

Die Schrödingergleichung entsteht nach dem Korrespondenzprinzip aus der **Hamiltonfunktion**, die die Gesamtenergie eines Systems, also die Summe aus kinetischer Energie ($T \equiv E_{kin}$) und potentieller Energie ($V \equiv E_{pot}$), beschreibt (vgl. Gl. 12). Für eindimensionalen Fall gilt:

$$H = T + V = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}kx^2 \quad (14)$$

mit $p = mv$ folgt:

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2 \quad (15)$$

Zum Übergang in die Quantenmechanik muss der Hamiltonoperator aufgestellt werden. Dieser ergibt sich aus der Hamiltonfunktion mittels Ersetzungsregeln, wobei alle Orts- und Impulskoordinaten durch die entsprechenden Operatoren repräsentiert werden.

	klassische Variable	?	quantenmechanische Variable
Ort	x	?	x
Impuls	p	?	$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$

Setzt man die einzelnen Operatoren in Hamiltonfunktion ein, bekommt man den Hamiltonoperator:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2}kx^2 \quad (16)$$

Der Hamiltonoperator wird in die Schrödingergleichung eingesetzt, so dass sich Wellenfunktionen und Energieeigenwerte berechnen lassen. Es ergibt sich Schrödingergleichung für den eindimensionalen harmonischen Oszillator:

$$\hat{H}\mathbf{y} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \mathbf{y}}{\partial x^2} + \frac{1}{2}kx^2 \mathbf{y} = E\mathbf{y} \quad (17)$$

Als Lösung erhält man:

$$E_u = h\mathbf{n} \left(\mathbf{u} + \frac{1}{2} \right) \quad \mathbf{u} = 0, 1, 2, \dots \quad (18)$$

oder mit $\mathbf{n} = \frac{\mathbf{w}}{2\mathbf{p}}$, $\hbar = \frac{h}{2\mathbf{p}}$ und $\mathbf{w} = \sqrt{\frac{k}{m}}$:

$$E_u = \hbar\mathbf{w} \left(\mathbf{u} + \frac{1}{2} \right) = \hbar \sqrt{\frac{k}{m}} \left(\mathbf{u} + \frac{1}{2} \right) \quad (19)$$

\mathbf{u} ist **Schwingungsquantenzahl**. Damit sind die Energieeigenwerte **quantisiert**. Im Falle eines harmonischen Oszillators sind die Energiewerte äquidistant (**Abb. 4**). Für Übergänge zwischen zwei Energieniveaus gilt die **Auswahlregel** $\mathbf{u} = \pm 1$.

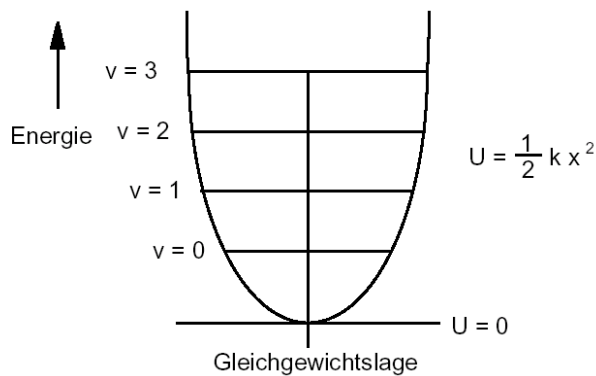


Abb. 4: Quantenmechanische Energieeigenwerte ($v \equiv \mathbf{u}$) des harmonischen Oszillators.

Hiernach dürfte das Spektrum eines zweiatomigen Moleküls, das sich wie ein harmonischer Oszillator verhält, nur aus einer Linie bestehen, die dem Übergang zwischen zwei beliebigen, benachbarten Schwingungsniveaus entspricht (**Abb. 4**). Wenn wir, wie in diesem Abschnitt geschehen, die gleichzeitige Anregung von Rotationen vernachlässigen, dann entspricht dieses Modell noch recht gut der Wirklichkeit im Bereich der Grundschiwingung ($\mathbf{u} = 0 \rightarrow \mathbf{u} = 1$). Mithilfe des BOLTZMANNschen Verteilungsgesetzes lässt sich zeigen, dass bei Zimmertemperatur weniger als 1 % der Molekülen im Energieniveau mit $\mathbf{u} = 1$ vorliegen; in einem bei Zimmertemperatur gemessenen Absorptionsspektrum findet man also nahezu ausschließlich Übergänge zwischen den Schwingungsniveaus $\mathbf{u} = 0$ (Nullpunktschiwingung) und $\mathbf{u} = 1$.

In Wirklichkeit verhält sich ein zweiatomiges Molekül nicht wie ein harmonischer, sondern wie ein anharmonischer Oszillator.

2.4 Anharmonischer Oszillator

Die Abweichungen von der Parabelfunktion werden umso größer, je stärker die Auslenkung der schwingenden Atome aus der Ruhelage ist. Für diese Auslenkung existiert eine obere Grenze, deren Überschreitung die Dissoziation des Moleküls zur Folge hat; die Energie, die zur Erreichung dieser maximalen Auslenkung erforderlich ist, nennt man **Dissoziationsenergie** (Abb. 5). Die Energiedifferenz zwischen Kontinuumsgrenze und $u = 0$ heißt chemische, die zwischen Kontinuumsgrenze und Minimum der Potentialkurve spektroskopische Dissoziationsenergie. Andererseits können die Kerne der gebundenen Atome nicht beliebig einander genähert werden, da starke abstoßende Kräfte wirksam werden.

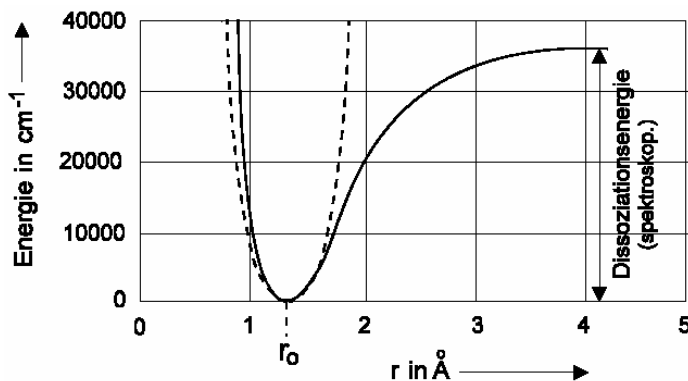


Abb. 5: Abhängigkeit der Schwingungsenergie eines HCl-Moleküls vom Kernabstand; gestrichelt eingezeichnet ist die Parabelfunktion, die sich ergeben würde, wenn das HCl-Molekül ein harmonischer Oszillator wäre.

Eine gute Näherungsfunktion für den anharmonischen Oszillator hat P.E. MORSE aufgestellt:

$$U_{anh} = D \left[1 - e^{-a(r-r_0)} \right]^2 \quad (20)$$

Hierin ist a eine charakteristische Molekülkonstante mit dem Wert $a = \sqrt{\frac{k}{2D}}$; D ist die Dissoziationsenergie des Moleküls. Für die Eigenwerte der Schwingungsniveaus des anharmonischen Oszillators gilt:

$$E_u = \hbar \omega \left(u + \frac{1}{2} \right) - \frac{(\hbar \omega)^2}{4D} \left(u + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (21)$$

Für den anharmonischen Oszillator gilt die **Auswahlregel** $\Delta u = \pm 1$ nicht mehr streng; es können auch höhere Übergänge $\Delta u = \pm 2, \pm 3, \dots$ (so genannte **Obertöne**) auftreten.

Eine schwache Anharmonizität lässt sich häufig schon beim Vergleich einer Grundschwingung mit ihrem ersten Oberton nachweisen: Die erste Oberschwingung einer bestimmten Grundschwingung hat selten genau den doppelten, sondern einen etwas geringeren Frequenzwert.

2.5 *N*-dimensionaler harmonischer Oszillator [3]

Zur Beschreibung von Molekülschwingungen ist das Modell des eindimensionalen harmonischen Oszillators nicht geeignet. Das Modell lässt sich jedoch auf Mehrteilchensysteme übertragen.

Um den Zustand eines Moleküls zu charakterisieren, benötigt man Impuls- und Ortskoordinaten aller Elektronen und Kerne. Eine exakte Behandlung dieses Problems ist nicht möglich, so dass Vereinfachungen eingeführt werden müssen. Im Rahmen der **Born-Oppenheimer-Näherung** nimmt man an, dass die wesentlich leichteren Elektronen jeder Kernbewegung instantan folgen. Somit lässt sich das Gesamtproblem in einen elektronischen Teil für parametrisch feste Kernkoordinaten (siehe Versuch UV-Spektroskopie) und einen Anteil der Kernbewegung auftrennen. Man wählt folgenden *Separationsansatz*:

$$\hat{H}\mathbf{j} = E\mathbf{j} \quad (22)$$

$$\hat{H}_{el}\mathbf{j}_{el} = E_{el}\mathbf{j}_{el} \quad \hat{H}_{Kern}\mathbf{j}_{Kern} = E_{Kern}\mathbf{j}_{Kern}$$

mit $\hat{H} = \hat{H}_{el} + \hat{H}_{Kern}$ und $\mathbf{j} = \mathbf{j}_{el} \cdot \mathbf{j}_{Kern} \Rightarrow E = E_{el} + E_{Kern}$

Für das abgetrennte Problem der Kernbewegung muss der Hamiltonoperator bestimmt werden. Die Hamiltonfunktion für Mehrteilchensysteme ist die Summe von kinetischer und potentieller Energie. Jedes Teilchen des Systems ist durch **drei Ortskoordinaten** (x_i, x_j, x_k) und **drei Impulskoordinaten** (p_i, p_j, p_k) charakterisiert. Die gesamte kinetische Energie ergibt sich als Summe der Einzelterme für jedes Atom zu:

$$T = \frac{1}{2} \sum_K^{3N} \frac{p_K^2}{M_K} \quad (23)$$

Aus den Betrachtungen der Potentialhyperfläche (s.u.) wird die potentielle Energie aus der Summe über alle Kerne K und L zu (vgl. mit Gl. 6):

$$V = \frac{1}{2} \sum_{K,L}^{3N} f_{KL} x_K x_L \quad (24)$$

bestimmt. Beide Energiegleichungen laufen bei N Atomen über alle $3N$ Kernkoordinaten, was zur Folge hat, dass im Term der kinetischen Energie jede Atommasse M drei Mal auftaucht. Die Kraftkonstanten f_{KL} beschreiben die Wechselwirkung zwischen zwei Kernkoordinaten K und L für eine Auslenkung des einen Kerns nach x_K und Auslenkung des anderen Kerns nach x_L . Für unterschiedliche K und L erzeugen sie so ein System aus **gekoppelten Gleichungen**.

Setzt man die Energien in die Hamiltonfunktion ein, so erhält der Hamiltonoperator die Form:

$$H = T + V \quad (25)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_K \frac{p_K^2}{M_K} + \frac{1}{2} \sum_{K,L} f_{K,L} x_K x_L$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_K \frac{1}{M_K} \frac{\partial^2}{\partial x_K^2} + \frac{1}{2} \sum_{K,L} f_{K,L} x_K x_L \quad (26)$$

Operatoren lassen sich als **Matrizen** darstellen, so dass im Hamiltonoperator die Mehrfachsummen zugunsten von Matrizen wegfallen. Die genaue Form der Matrixgleichung wird so gewählt, dass sie verglichen mit der Gleichung in der Operatordarstellung identische Aussagen liefert. Ein Vorteil der Matrixschreibweise liegt neben der übersichtlicheren Darstellung, in den aus der Mathematik bereits bekannten Rechenverfahren für Matrizen. Für die **Hamiltonmatrix** erhält man folgende Form (zu Schreibweise s. Anhang):

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \bar{\nabla}_x \underline{\underline{M}}^{-1} \underline{\underline{\nabla}}_x + \frac{1}{2} \underline{\underline{X}} \underline{\underline{F}} \underline{\underline{X}} \quad (27)$$

Da die Matrix der Kraftkonstanten $\underline{\underline{F}}$ nicht diagonal ist, erhält man $3N$ gekoppelte Differentialgleichungen. Diese Gleichungen koppeln alle Koordinaten x_i miteinander, so dass eine direkte Lösung des Problems nicht möglich ist. Mit Hilfe einer **Koordinatentransformation** lassen sich die Gleichungen jedoch **entkoppeln**. Dabei werden neue Koordinaten Q eingeführt, die als Linearkombination der alten Koordinaten x multipliziert mit der Wurzel der Masse dargestellt werden:

$$Q_j = \sum_K^{3N} c_{JK} \sqrt{M_K} x_K \quad (28)$$

Der Hamiltonoperator hat in den neuen Koordinaten Q **Diagonalform** und ist somit entkoppelt (Ableitung s. Anhang). Es ergeben sich $3N$ Gleichungen vom Typ:

$$h_i = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\mathbb{1}^2}{\mathbb{1} Q_i^2} + \frac{1}{2} I_i Q_i^2 \dots, \quad (29)$$

in denen jeweils nur eine Koordinate Q_i enthalten ist. Die Gleichung ist analog zum Hamiltonoperator des eindimensionalen Problems. Für dieses wurde die Schrödingergleichung bereits gelöst, so dass man als Ergebnis des mehrdimensionalen Problems

$$E = \sum_i^{3N} \hbar \mathbf{n}_i \left(\mathbf{u}_i + \frac{1}{2} \right) \quad (30)$$

erhält. Dies entspricht einer Kombination aus $3N$ Lösungen des eindimensionalen Problems. Für ein Molekül aus N Atomen lassen sich $3N$ fundamentale Übergangsfrequenzen \mathbf{n}_i von Schwingungsübergängen berechnen, wobei erst aus Betrachtungen des Übergangsmomentes hervorgeht, ob ein

solcher Übergang IR-aktiv, Raman-aktiv (s.u.) oder beides ist. Jeder Fundamentalfrequenz kann eine neue Koordinate Q zugeordnet werden. Diese neuen Koordinaten werden als **Normalkoordinaten** bezeichnet. Ihre Form ergibt sich aus den Koeffizienten c_{ij} als eine Linearkombination der kartesischen Koordinaten x . Die Normalkoordinaten sind mit der Wurzel der Atommasse gewichtet und dies hat zu Folge, dass leichtere Atome bei Schwingungen stärker ausgelenkt werden als schwerere.

2.5.1 Entkopplung von Schwingungsfreiheitsgraden in inneren Koordinaten

Für chemische Modellvorstellungen ist eine Beschreibung der Lage eines Moleküls durch die kartesischen Koordinaten der einzelnen Atome nicht sehr anschaulich. Günstiger ist es deshalb Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel als Koordinaten zu verwenden. In erster Näherung lassen sich in diesen **inneren Koordinaten** die **Schwingungsfreiheitsgrade** von den Freiheitsgraden der Translation und Rotation abseparieren. Die Matrix der Kraftkonstanten kann in inneren Koordinaten anschaulich interpretiert werden, da als Matrixelemente **Kraftkonstanten** für Valenz-, Deformations- und Torsionsschwingungen auftreten. Mit Wilson-FG-Matrix-Methode gelangt man von kartesischen zu den inneren Koordinaten (s. Anhang).

2.5.2 Potentialhyperflächen

Die Freiheitsgrade eines Moleküls setzen sich aus Orts- und Spinfreiheitsgraden der Elektronen und Kerne zusammen. Da die Masse der Elektronen viel kleiner ist als die der Kerne, lässt sich in der Born-Oppenheimer-Näherung die Dynamik der Kerne von der der Elektronen abseparieren (s.o.). Jeder Kerngeometrie, beschrieben durch $3N$ Kernkoordinaten (den Kernspin wollen wir hier nicht berücksichtigen), kann man in der Born-Oppenheimer-Näherung eine Energie zuordnen, die sich als Summe der adiabatischen elektronischen Energie und der Kernabstoßungsenergie ergibt. Man spricht dabei von einer **Potentialhyperfläche**.

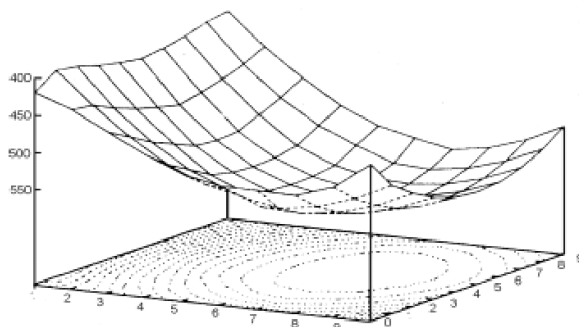


Abb 6: Ausschnitt aus einer Potentialhyperfläche.

Da die potentielle Energie eines freien Moleküls unabhängig von seiner relativen Lage im Raum ist, lassen sich noch 3 Freiheitsgrade der Translation und 3 (bzw. 2 im linearen Fall) der Rotation eliminieren, wenn man zu inneren Koordinaten übergeht. Letztere sind zum Beispiel Bindungslänge, Bindungswinkel und Torsionswinkel. Es bleiben schließlich $3N - 6$ ($3N - 5$) Freiheitsgrade der Vibration übrig. Inwieweit sich die Dynamik der Rotation tatsächlich von der der Vibration abseparieren lässt, soll hier nicht diskutiert werden. Die Gebiete, in denen die Potentialhyperfläche **Extrema** besitzt, sind für den chemischen Molekülbegriff von besonderer Bedeutung. So charakterisieren **Minima** stabile chemische Spezies, während Sattelpunkte adiabatische Reaktionswege beschreiben. Um die Schwingungen eines polyatomaren Moleküls im Bereich eines Minimums der Potentialhyperfläche zu beschreiben, führt man eine Taylorentwicklung am Minimum durch:

$$V(x_K, \dots, x_{3N}) = V_0 + \sum_K \left(\frac{\partial V}{\partial x_K} \right)_0 x_K + \frac{1}{2} \sum_{KL} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_K \partial x_L} \right)_0 x_K x_L + \dots \quad (31)$$

Die Extremaleigenschaft führt dazu, dass der Vektor der ersten Ableitung, verschwindet. Beschränkt man sich bei der Entwicklung auf den quadratischen Term in der Auslenkung, so spricht man von der harmonischen Näherung, da man in diesem Fall die Hyperfläche durch eine mehrdimensionale Parabel beschreibt. Die Krümmung dieser Hyperparabel wird durch die so genannte **Hessematrix** beschrieben, die in der Taylorentwicklung als Matrix der zweiten Ableitungen des Potentials nach den Auslenkungen auftritt.

Die potentielle Energie eines n-dimensionalen harmonischen Oszillators ergibt sich in harmonischer Näherung, wenn das konstante Potential V_0 gleich Null gesetzt wird zu:

$$V(x_1, \dots, x_{3N}) = \frac{1}{2} \sum_{KL} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_K \partial x_L} \right)_0 x_K x_L = \frac{1}{2} \sum_{KL} f_{KL} x_K x_L \quad (32)$$

Man bezeichnet die f_{KL} als Kraftkonstanten. Dies geht sowohl aus einem Vergleich dieser Potentialgleichung mit der des eindimensionalen harmonischen Oszillators (vgl. Gl 6), wie aus Betrachtungen der Einheit der hervor $\left(\left| \frac{J}{m^2} \right| \cong \left| \frac{N}{m} \right| \right)$. Die Gesamtheit aller Kraftkonstanten des Moleküls wird als **Kraftfeld** bezeichnet.

2.5.3 Kraftfelder [7, 8]

Es gibt zwei Strategien, wie man die quadratischen Kraftfelder zur Berechnung der Normalmoden erhalten kann.

1) Man kann von den experimentell gemessenen Schwingungsfrequenzen ausgehen und durch ein iteratives Verfahren einen optimalen Satz von Kraftkonstanten berechnen (inverses spektroskopisches Problem). Man versucht dabei die mittlere quadratische Abweichung der theoretischen Frequenzen von

den experimentellen Frequenzen zu minimieren. Problematisch dabei ist, dass die Zahl der unbekanntes Kraftkonstanten i.A. viel größer ist als die Zahl der experimentell beobachteten Frequenzen (Verhältnis $n(n+1)/2$ zu n , mit $n=3N-6$). Durch Isotopensubstitution kann man zwar zusätzlich Information erhalten, aber im Allgemeinen ist man auf Näherungen in der Kraftkonstantenmatrix (Hessematrix) angewiesen. Hierbei werden bestimmte Typen von Außerdiagonalelementen systematisch Null gesetzt oder aber zusammengefasst. Beim häufig verwendeten Urey-Bradley-Kraftfeld sind die Außerdiagonalelemente vom Abstand nichtgebundener Atome abhängig (van der Waals Wechselwirkung), was zu weniger Parametern führt.

2) Man kann von einer theoretisch berechneten Potentialhyperfläche ausgehen (direktes spektroskopisches Problem). Hierbei hat man zwischen drei Klassen von Verfahren zu unterscheiden:

a) **empirisch** Die Potentialhyperfläche wird mit Hilfe empirischer Potentiale für die verschiedenen inneren Koordinaten beschrieben. Die Potentialparameter werden durch Eichung an experimentellen Daten bestimmt.

b) **semiempirisch** Es erfolgt eine Aufteilung in elektronische Energie und Kernabstoßungsenergie. Für die elektronische Energie wird ein quantenmechanischer Formalismus zugrunde gelegt. Dieser enthält jedoch i.A. drastische Näherungen. Darüber hinaus enthalten diese Verfahren Parameter, die durch Kalibrierung der Ergebnisse an experimentelle Daten justiert sind.

c) **ab-initio** Diese Verfahren enthalten keine am Experiment justierten Parameter, sondern sie berechnen die molekularen Eigenschaften (insbesondere die elektronischen) aus den ersten Prinzipien der Quantenmechanik. Auch hier wird eine Aufteilung in elektronische Energie und Kernabstoßungsenergie vorgenommen.

Die Klassen a) und b) sind nicht eindeutig den direkten spektroskopischen Verfahren zuzuordnen, da ihre Parameter an experimentelle Daten kalibriert sind.

3 Schwingungs-Spektroskopie

3.1 Auswahlregel und Übergangsmomente

3.1.1 IR-Spektroskopie

Aus der Quantenmechanik folgt, dass nur diskrete Energiebeträge aufgenommen werden können. Ein Übergang von einem Schwingungsniveau in das andere ist deshalb nur dann möglich, wenn die Frequenz der eingestrahlten Strahlung mit der Übergangsfrequenz der Schwingung korreliert. Die Schwingungsanregungen absorbieren im infraroten Spektralbereich.

In der Quantenmechanik sind Molekülzustände durch Wellenfunktionen charakterisiert, die Funktionen der **Quantenzahlen** sind. Die Wellenfunktionen \mathbf{j} von zwei unterschiedlichen Zuständen unterscheiden sich zumindest im Wert einer Quantenzahl. Für reine Schwingungsübergänge ist dies die Schwingungsquantenzahl \mathbf{u} . Wird ein Molekül durch die Absorption von Licht angeregt, so lässt sich dies immer durch eine Wellenfunktion des **Ausgangszustandes** und eine Wellenfunktion des **Endzustandes** charakterisieren. Die Intensität eines Übergangs vom Zustand 1 in den Zustand 2 ist proportional zum Matrixelement des Operators des Übergangsmomentes.

$$U_{1 \rightarrow 2} = \int \mathbf{j}_2^* \hat{U} \mathbf{j}_1 dt \quad (33)$$

Aus einer recht komplexen Betrachtung der Wechselwirkung eines Moleküls mit einem Strahlungsfeld ergibt sich der Operator des Übergangsmoments als Summe eines elektrischen Dipolterms, eines magnetischen Dipolterms, eines elektrischen Quadropoltermsusw. Der **elektrische Dipolterm** ist im Allgemeinen der weitaus größte Summand, so dass alle höheren Terme vernachlässigt werden (elektrische Dipolnäherung).

$$U_{1 \rightarrow 2} = \int \mathbf{j}_2^* \hat{\mathbf{m}} \mathbf{j}_1 dt \quad (34)$$

Nach der klassischen elektrodynamischen Theorie emittiert ein System Strahlung durch periodische Oszillation seines Dipolmomentes mit der Frequenz der Strahlung. Mittels der IR-spektroskopie wird die Absorption von Licht gemessen, was dem Umkehrvorgang der Emission entspricht, die Physik jedoch nicht grundlegend verändert. Eine Absorption wird also nur dann beobachtet, wenn das **Dipolmoment** \mathbf{m} des Moleküls mit dem Strahlungsfeld oszilliert. Dies geschieht nur, wenn die eingestrahlte Energie dem Abstand zweier Schwingungsniveaus entspricht ($\Delta E = h\nu$). Das Molekül schwingt dann in der Form der Normalschwingung für diesen Übergang.

Das Dipolmoment ist eine Funktion der Ortskoordinaten des Moleküls:

$$\vec{m} = \sum q_i \vec{R}_i \quad (35)$$

Dadurch lässt es sich in eine Taylorreihe in Abhängigkeit der **Normalkoordinaten** Q_n entwickeln. Es ist zu beachten, dass es sich beim Dipolmoment um eine vektorielle Größe handelt!

$$\vec{m}(Q_i) = \vec{m}_0 + \sum_K \left(\frac{\partial \vec{m}}{\partial Q_K} \right)_0 Q_K + \dots$$

Der erste Summand entspricht dem permanenten Dipolmoment \vec{m}_0 . Im zweiten Term ist die **Änderung des Dipolmomentes** mit den Normalkoordinaten beschrieben. Alle höheren Terme werden vernachlässigt. Den so bestimmten Operator des elektrischen Dipolmomentes kann man in die Gleichung zur Berechnung des Übergangsmomentes einsetzen. Weil der Operator des permanenten Dipolmomentes eine Konstante ist, lässt er sich aus dem Integral herausziehen. Damit fällt der erste Summand weg, da die Wellenfunktionen des harmonischen Oszillators zu verschiedenen Schwingungsquantenzahlen orthogonal sind.

$$\begin{aligned} U_{1 \rightarrow 2} &= \int \mathbf{j}_2^* \hat{\mathbf{m}} \mathbf{j}_1 dt = \int \mathbf{j}_2^* \left(\vec{m}_0 + \sum_K \left(\frac{\partial \vec{m}}{\partial Q_K} \right)_0 Q_K \right) \mathbf{j}_1 dt \\ &= \sum_K \left(\frac{\partial \vec{m}}{\partial Q_K} \right)_0 \int \mathbf{j}_2^* Q_K \mathbf{j}_1 dt \end{aligned} \quad (36)$$

Diese Gleichung lässt folgende Aussagen zur Intensität von IR-Übergängen zu:

- Ein Übergang lässt sich nur dann beobachten, wenn sich mindestens eine Komponente des **Dipolmomentes** bei der Schwingung **ändert**, da sonst der Term $\left(\frac{\partial \vec{m}}{\partial Q_K} \right)_0$ immer gleich Null wird.
- Da sowohl Wellenfunktionen wie Normalkoordinaten die Symmetrie des betrachteten Systems enthalten, können aus dem zweiten Term Symmetrieregeln abgeleitet werden (siehe Versuch UV-Spektroskopie).
- Die Stärke der Absorption und somit die Größe einer Bande im Spektrum ist proportional zur Änderung des Dipolmomentes bei der Normalschwingung. Die **Intensität** der IR-Banden ist proportional dem Quadrat der Änderung des Dipolmomentes \vec{m} :

$$I \propto \left(\frac{\partial \vec{m}}{\partial Q_K} \right)^2 \quad (37)$$

Die abschließenden Betrachtungen sollen zeigen, wie das Übergangsmoment von den effektiven Ladungen und der Form der Normalschwingung abhängt. Der Dipoloperator eines Moleküls lässt sich folgendermaßen schreiben:

$$\hat{\mathbf{m}} = e \sum_i^M \underline{r}_i + e \sum_i^N Z_i \underline{R}_i \quad (38a)$$

$M \hat{=} \text{Anzahl der Elektronen,}$ $\underline{r}_i \hat{=} \text{Ortsoperator für das } i\text{-te Elektron}$

$N \hat{=} \text{Anzahl der Kerne,}$ $\underline{R}_i \hat{=} \text{Ortsoperator für den } i\text{-ten Kern}$

$e \hat{=} \text{Elementarladung.}$ $Z_i \hat{=} \text{Ordnungszahl des } i\text{-ten Kerns}$

In der Born-Oppenheimer-Näherung kann ein Molekül so dargestellt werden, als würde es aus Atomen mit **effektiven Ladungen** \mathbf{x} bestehen. Diese sind grob mit den in der organischen Chemie verwendeten **partiellen Ladungen** vergleichbar. In diesem Bild ergibt sich der Dipoloperator zu:

$$\underline{\hat{\mathbf{m}}} = e \sum_i^N \mathbf{x}_i \underline{R}_i \quad (38b)$$

Nimmt man die effektiven Ladungen \mathbf{x} der Atome als justierbare Parameter an, so lassen sich dadurch das Dipolmoment und somit auch die Intensität von Schwingungsübergängen beeinflussen.

3.1.2 Raman-Spektroskopie

Fällt monochromatische elektromagnetische Strahlung auf Materie, so beobachtet man im Streulicht neben der Frequenz \mathbf{n}_0 des eingestrahnten Lichts (**Rayleigh - Streuung**) so genannte **Raman-Linien** der Frequenzen $\mathbf{n}_0 \pm \mathbf{n}_M \cdot \mathbf{n}_M$ bedeuten die Schwingungs- oder Rotationsfrequenzen des **streuenden Moleküls**.

Befindet sich das Molekül vor dem Streuprozess in einem höheren Energieniveau als nach dem Streuprozess $E_m > E_n$, (das gestreute Photon besitzt größere Energie als das einfallende Photon), beobachten wir die "**anti-Stokes**"-Linie der Frequenz $\mathbf{n}_0 + \mathbf{n}_M$.

Induziert die einfallende Strahlung einen Übergang von einem niedrigeren Energieniveau E_m zu einem höheren Niveau E_n , dann ist damit ein Energieverlust der Streustrahlung verbunden, und die besitzt eine niedrigere Frequenz als die einfallende Strahlung. Wir beobachten die „**Stokes**“-Linie der Frequenz $\mathbf{n}_0 - \mathbf{n}_M$. **Abb. 7** illustriert diese drei Möglichkeiten.

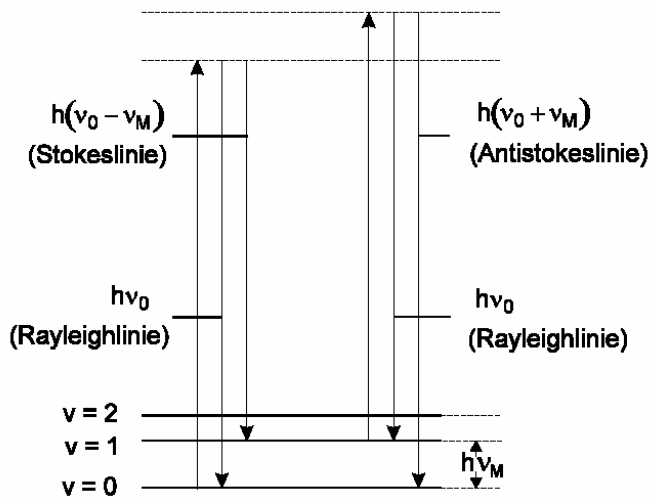


Abb. 7: Raman – Übergänge.

Im Raman-Spektrum wird die Differenz Δn (in relativen Wellenzahlen) zwischen Anregungsstrahlen und Streustrahlen aufgetragen. In der klassischen Behandlungsweise können wir die auf die Probe auftreffenden Photonen durch eine elektromagnetische Welle mit dem elektrischen Feldvektor \vec{E} beschreiben, dessen Amplitude sich mit der Frequenz $\omega_0 = 2\pi\nu_0$ ändert. Diese elektromagnetische Welle induziert in einem Molekül ein Dipolmoment \vec{m} :

$$\vec{m} = a\vec{E} = a\vec{E}_0 \cos \omega_0 t \quad (39)$$

Nur bei isotropen Molekülen bleibt die Proportionalitätskonstante a , die **Polarisierbarkeit**, während einer Schwingung des Moleküls konstant. Bei nichtisotropen Molekülen ändert sich die Polarisierbarkeit z.B. während einer Schwingung. Wenn dies der Fall ist, treten zur Frequenz der einfallenden Strahlung die Frequenzen $\nu_0 - \nu_M$ und $\nu_0 + \nu_M$ auf.

Die **Intensität** der Ramanbanden ist proportional dem Quadrat der Änderung des induzierten Dipolmoments und somit proportional zu:

$$I \propto \left(\frac{\partial a}{\partial Q_K} \right)^2 \quad (40)$$

In vielen Fällen ist eine Schwingung entweder Raman- oder infrarotaktiv. Dann ergänzen sich Raman- und Infrarotspektren, und eine vollständige Charakterisierung des Schwingungsverhaltens kann durch Anwenden beider Methoden erreicht werden (**Abb. 8**).

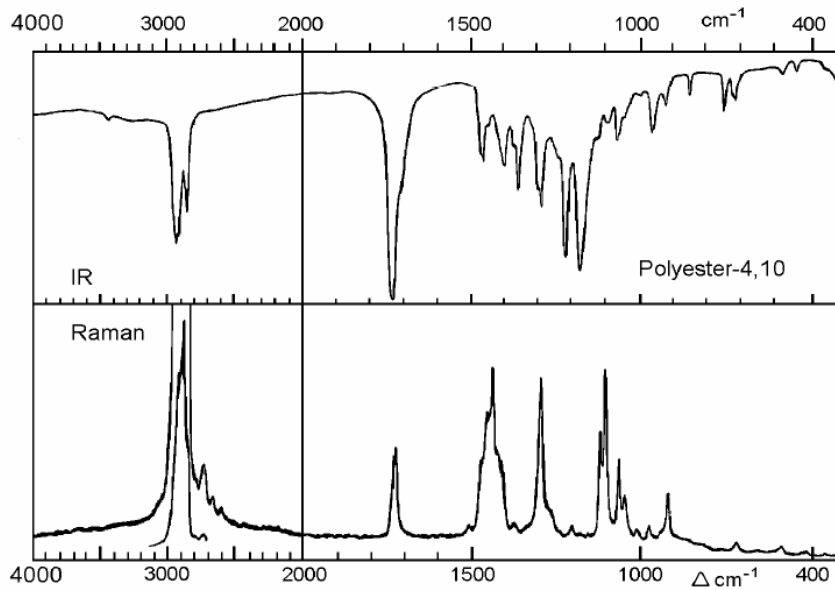


Abb. 8: Raman- und Infrarotspektren des Polyesters-4,10 als Beispiel für die Gültigkeit der Auswahlregeln.

Aus gruppentheoretischen Betrachtungen lässt sich ableiten, dass die Zahl der ramanaktiven Schwingungen größer oder gleich der Zahl der IR-aktiven Schwingungen ist. Obwohl sich theoretisch genaue Aussagen über die Aktivität ableiten lassen, können, bedingt durch die Gerätespezifikationen, manche Banden im Raman- oder Infrarotspektrum nicht beobachtet werden.

3.2 *Grundschwingungen, Normalschwingungen (Schwingungen im Normalmodus, normal modes), Gruppenfrequenzen, Symmetriebetrachtungen*

Moleküle können Translationen, Rotationen und Schwingungen ausführen. Diese drei **Bewegungsformen** werden als zeitliche Änderung der Lagekoordinaten der Atome in dem betrachteten Molekül beschrieben. Hierzu legen wir zweckmäßigerweise in jeden Atomkern eines Moleküls den Ursprung eines kartesischen Koordinatensystems; dabei sollen die x-, y- und z-Koordinaten jeweils senkrecht zueinander liegen. Eine Bewegung liegt vor, wenn sich mindestens eine Lagekoordinate mit der Zeit verändert.

Bei einer Translation ändert nur der Massenschwerpunkt des Moleküls seine Lage; die Kernabstände und Winkel in dem Molekül bleiben erhalten. Bei einer Rotation ändert sich nur die Orientierung des Moleküls im Raum; Winkel, Abstände und Lage des Schwerpunkts des Moleküls bleiben erhalten. Bei einer Schwingung ändern sich die Kernabstände; die Lage des Schwerpunkts bleibt wiederum erhalten. Entsprechend den drei Raumkoordinaten hat jedes Atom **drei Freiheitsgrade der Bewegung**; zur Beschreibung aller Bewegungsmöglichkeiten eines N-atomigen Moleküls müssen wir also **3 N** Koordinaten angeben. Wenn wir uns nur für die Schwingungsmöglichkeiten eines Moleküls interessieren, dann müssen wir von der Gesamtzahl der Bewegungsmöglichkeiten die Zahl der Translationen 3 und die Zahl der **Rotationen** (bei einem nichtlinearen Molekül 3, bei einem linearen 2) abziehen. Für die

Beschreibung der Schwingungsmöglichkeiten eines nichtlinearen Moleküls brauchen wir demnach $3N - 6$, für lineare Moleküle $3N - 5$ Koordinatenangaben.

Es muss zunächst festgestellt werden, dass sich bei einem schwingenden Molekül genauso wie bei einem mechanischen Modell aus Massen und Spiralfedern alle Schwingungsmöglichkeiten überlagern. Dies lässt sich leicht zeigen, wenn man ein mechanisches Modell mit mehreren Schwingungsmöglichkeiten mit periodischem Blitzlicht veränderlicher Frequenz (Stroboskop) bestrahlt. Jedes Mal, wenn die Frequenz des stroboskopischen Lichtes mit einer Eigenfrequenz des Modells übereinstimmt, scheint das Modell stillzustehen.

Eine analoge Betrachtung lässt sich auf ein schwingendes Molekül anwenden. Es lässt sich zeigen, dass alle Schwingungen eines Moleküls aus einer begrenzten Zahl so genannter Normalschwingungen zusammengesetzt werden können; jede tatsächliche Schwingung stellt also eine Superposition von Normalschwingungen dar. **Abb. 9** zeigt als Beispiel die Normalschwingungen und geometrischen Parameter eines X_2Y_4 -Moleküls.

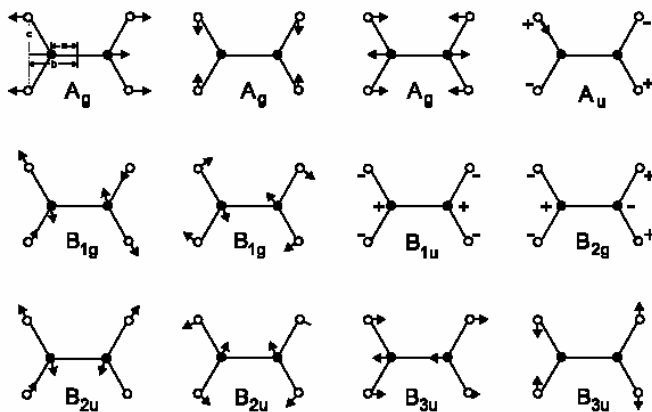


Abb. 9: Einteilung der Normalschwingungen eines X_2Y_4 -Moleküls nach ihrer Symmetrie.

Bei einer Normalschwingung schwingen alle Atome des betrachteten Moleküls mit gleicher Frequenz und Phase, aber mit unterschiedlicher Amplitude; hierbei fassen wir ein Molekül als ein System gekoppelter Oszillatoren auf. Es ist leicht zu sehen, dass das Ausmaß der Schwingungskopplung einen großen Einfluss auf Frequenz und Amplitude der Normalschwingungen hat. Dies zeigt qualitativ **Abb. 10:**



Abb. 10: Modelle zweier linearer Moleküle mit extrem unterschiedlichen Massen.

Wenn zwei sehr leichte Atome an ein schweres Zentralatom gebunden sind, dann ist die Schwingungskopplung zwischen diesen beiden leichten Atomen nahezu vollständig unterbrochen; die beiden leichten Atome schwingen praktisch gegen eine Wand, die beiden Schwingungsfrequenzen sind nahezu gleich. Im umgekehrten Falle sind zwei sehr schwere Atome an ein leichtes Atom gebunden. Bei der antisymmetrischen Streckschwingung dieses Systems bewegt sich praktisch nur das leichte Atom zwischen den schweren Atomen hin und her. Bei der symmetrischen Streckschwingung können wir das Modell mit guter Näherung als harmonischen Oszillator aus zwei gleich schweren Massen betrachten. In diesem Falle unterscheiden sich antisymmetrische und symmetrische Streckschwingung in ihrer Frequenz.

Die Kopplung zwischen verschiedenen schwingenden Molekülteilen wird nicht nur durch stark unterschiedliche reduzierte Massen, sondern auch durch unterschiedliche Kraftkonstanten und Schwingungsrichtungen verringert. Je weniger ein bestimmter schwingender Molekülteil mit anderen Teilen des Moleküls koppelt, umso stärker ist der Charakter der Schwingung als **Gruppenfrequenz**. Beispiele für Gruppenfrequenz liefern die folgenden Atomgruppierungen: XH, C=N, C=C, C=O, -N=C=O, C=N, -NO₂ usw.

Es gibt jedoch auch größere Struktureinheiten, deren Schwingungen wenig mit irgendwelchen benachbarten Gruppierungen koppeln. Beispiele hierfür sind steife Ringe (Cyclopropyl, Phenyl, Triazinyl usw.). Wenn bei größeren schwingenden Einheiten die zu einer solchen Einheit gehörenden Absorptionsbanden stets im selben Bereich auftreten, spricht man auch von charakteristischen Bandenkombinationen.

Die verschiedenen Schwingungsmöglichkeiten eines Moleküls lassen sich folgendermaßen **klassifizieren**: Schwingungen, bei denen die Atomabstände, nicht aber die Bindungswinkel geändert werden, nennt man **Valenz-** oder **Streckschwingungen**. Schwingungen, bei denen hauptsächlich die Valenzwinkel geändert werden, wogegen die Atomabstände nahezu unverändert bleiben, nennen wir **Deformationsschwingungen**. Zwischen diesen Grenzfällen gibt es zahlreiche Übergänge.

Abb. 11 zeigt schematisch die Schwingungsmöglichkeiten des linearen CO₂-Moleküls.

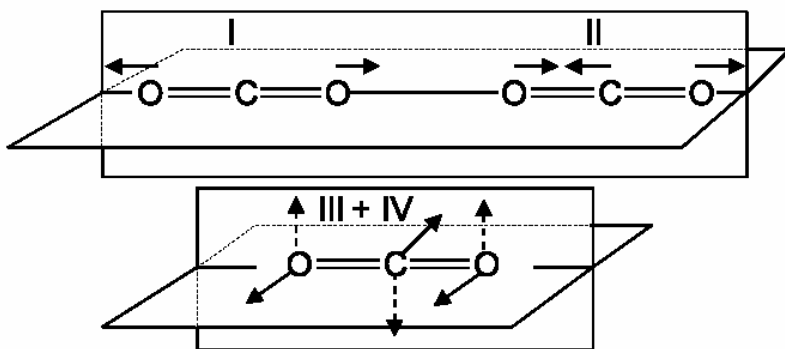


Abb. 11: Schwingungsmöglichkeiten des linearen CO₂-Moleküls.

Das CO_2 -Molekül kann $3N - 5 = 3 \cdot 3 - 5 = 4$ Normalschwingungen ausführen. Bei der symmetrischen Streckschwingung (I) tritt keine Änderung des Dipolmoments auf: Die Schwingung ist **IR-inaktiv**. Die antisymmetrische Streckschwingung (II) ist **IR-aktiv**, da sich im Ablauf dieser Schwingung das Dipolmoment stark ändert. Die Biegeschwingung (Deformationsschwingung) des CO_2 -Moleküls kann formal in zwei senkrecht zueinander liegenden Ebenen verlaufen. Die beiden Schwingungsbilder lassen sich geometrisch leicht ineinander überführen; die beiden Schwingungen müssen also frequenzgleich sein (**Entartung**). Zum nichtlinearen, dreiatomigen Molekül des Wassers gehören drei Normalschwingungen $3N - 6 = 3 \cdot 3 - 6 = 3$ (**Abb. 12**).

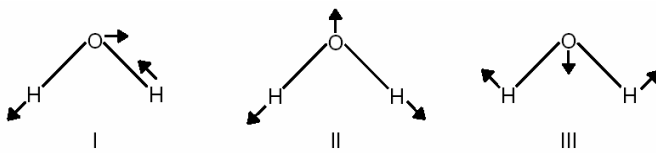


Abb. 12: Normalschwingungen des H_2O -Moleküls.

I ist die **antisymmetrische**, II die **symmetrische Streckschwingung** des Moleküls. Bei III handelt es sich um eine **Deformationsschwingung** ohne nennenswerte Veränderung der Kernabstände. Da sich bei jeder dieser Schwingungen das Dipolmoment ändert, sind sie sämtlich **IR-aktiv**.

Ein besonders interessantes Spektralverhalten zeigen Moleküle mit einem Symmetriezentrum: Alle IR-aktiven Schwingungen (in diesem Fall ausschließlich antisymmetrische Schwingungen) sind **ramaninaktiv**; umgekehrt sind alle im Ramaneffekt erlaubten Schwingungen **infrarotinaktiv** (Auswahlregel der gegenseitigen Ausschließung). Diese Regel besagt allerdings nicht, dass eine bestimmte, ramaninaktive Schwingung als IR-Bande auftreten müsse; sie kann durchaus für beide Fälle verboten sein. Die Gruppentheorie zeigt, dass die Auswahlregeln um so strenger werden, je höher die Symmetrie eines Moleküls ist; umgekehrt ist bei Molekülen ohne Symmetrie jegliche Eigenschwingung mit einer Änderung des Dipolmoments verknüpft (alle Eigenschwingungen sind IR-aktiv).

3.3 Rotationsschwingungsspektren

Zu Rotation s. Anhang.

Das Modell eines harmonischen Oszillators stellt für reale Moleküle auch insofern eine unzulässige Vereinfachung dar, da niemals Schwingungen alleine angeregt werden können. Es werden also (bei einem freien Molekül) stets Schwingungs- und Rotationsübergänge gleichzeitig stattfinden. Um dies zu berücksichtigen, wenden wir im einfachsten Fall das Modell "starrer Rotator - harmonischer Oszillator"

an. Hierbei bleiben die Auswahlregeln für die verschiedenen Übergänge erhalten; für die Absorptionsspektren gilt also:

$$\Delta u = \pm 1 \text{ und } \Delta J = \pm 1$$

u - Schwingungsquantenzahl

J - Rotationsquantenzahl

Unter der Annahme, dass zwischen Rotation und Schwingung keine Wechselwirkung stattfindet, kann die Gesamtenergie dieses Systems als Summe aus Schwingungs- und Rotationsenergie folgendermaßen beschrieben werden:

$$E_{ges} = E_{vib} + E_{rot} \quad (41)$$

$$E_{ges} = \hbar \omega \left(u + \frac{1}{2} \right) + hcBJ(J+1) \quad \text{mit} \quad B = \frac{h}{8\pi^2 cI} \quad (42)$$

B - Rotationskonstante

I - Trägheitsmoment

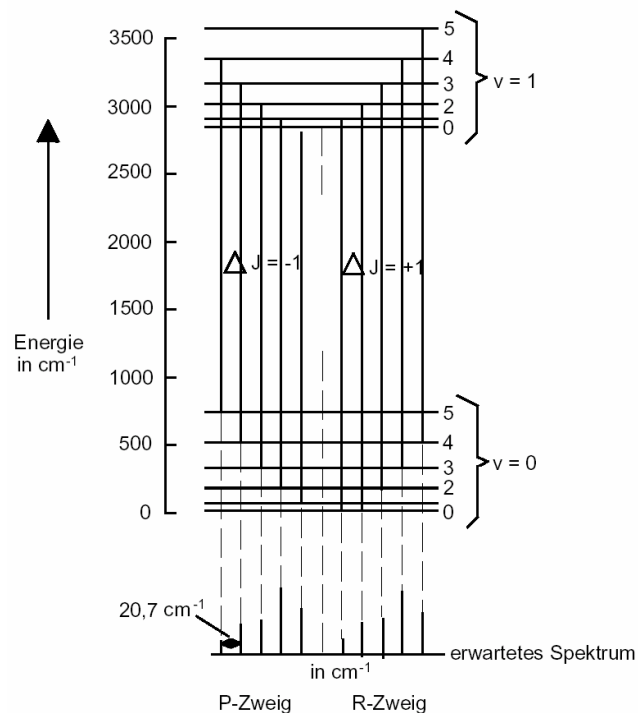


Abb. 13: Überlagerung eines Schwingungsüberganges $v = 0 \rightarrow v = 1$ durch Rotationsübergänge mit der Auswahlregel $\Delta J = \pm 1$ für ein zweiatomiges Molekül (HCl).

Für den Schwingungsübergang $u = 0 \rightarrow u = 1$ ändern sich gleichzeitig die Rotationsübergänge um $\Delta J = \pm 1$ (Abb. 13). Das bedeutet, es resultieren Übergänge von einem Rotationsniveau des Schwingungsgrundzustandes $u = 0$ zum **nächsthöheren** oder **nächstniederen** Rotationsniveau des ersten angeregten Schwingungszustandes $u = 1$. Man beobachtet in einem Rotations-schwingungsspektrum mehrere Linien, deren Abstand jeweils $2B$ beträgt. Die Lücke im Bandenzentrum entspricht dem fehlenden Rotationsübergang $J = 0$ (verbotener **Q-Zweig**). Der niederfrequente Bandensatz wird als **P-Zweig**, der höherfrequente als **R-Zweig** bezeichnet. (In bestimmten Fällen kann auch ein Übergang $u = +1$ und $J = 0$ auftreten; dies bedeutet einen Schwingungsübergang ohne gleichzeitigen Rotationsübergang. Ein Beispiel hierfür sind die Deformationsschwingungen linearer Moleküle wie CO_2 und HCN .) Aus dem Abstand der einzelnen Linien des R- und P-Zweiges kann die Größe B und damit das Trägheitsmoment I eines Moleküls berechnet werden. Sind die Massen bekannt, können auch die Bindungslängen ermittelt werden ($I = m r^2 \rightarrow r = \sqrt{\frac{I}{m}}$).

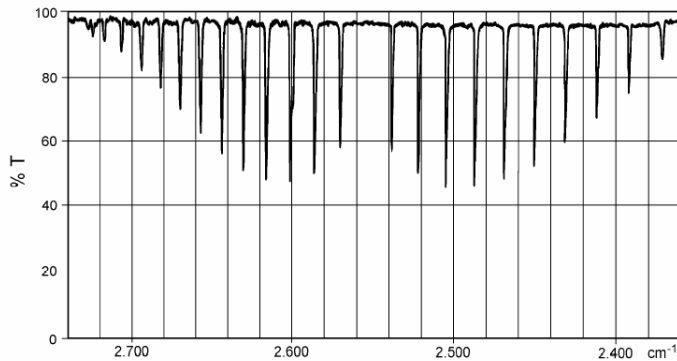


Abb. 14: Rotationsstruktur des Schwingungsübergangs $u = 0 \rightarrow u = 1$ von HBr-Gas.

3.4 Spektreninterpretation

3.4.1 Qualitativ [11]

Der Abschnitt über die Entkopplung der Schwingungsfreiheitsgrade hat gezeigt, dass in harmonischer Näherung bei einem mehratomigen Molekül eine Schwingung als eine gleichzeitige Bewegung aller Atome aufgefasst werden muss. Trotzdem gibt es viele Schwingungen, bei denen sich die Bewegung nur auf einen Teilbereich des Moleküls konzentriert und praktisch die gesamte Schwingungsenergie auf diesen Bereich entfällt. In diesen Fällen spricht man von Gruppenschwingungen. Die Ausbildung solcher lokalen Gruppenschwingungen ist umso ausgeprägter, je stärker sich die zugehörige Frequenz von den übrigen unterscheidet. Die Kopplung der Freiheitsgrade wird dabei durch die Außerdiagonalelemente der

Kraftkonstantenmatrix beschrieben. Sind diese im Verhältnis zu den Diagonalelementen klein (z.B. räumliche Entfernung), so sind die Freiheitsgrade nahezu unabhängig. Die Frequenz, bei der die Bande einer Gruppenschwingung im Spektrum erscheint, nennt man charakteristische Gruppenfrequenz. Kennt man die Gruppenfrequenzen bestimmter Atomgruppen in Molekülen, so ist es möglich, Strukturelemente einer Verbindung aus den Bandenlagen im IR-Spektrum zu ermitteln. Eine Übersicht über die Gruppenschwingungen bestimmter Verbindungsklassen und die dabei verwendete Terminologie findet sich in /11/.

3.4.2 Quantitativ [12]

Nach dem Gesetz von LAMBERT - BOUGUER wird monochromatisches Licht in einem homogenen Stoff (einheitlicher Stoff oder Lösung bestimmter Konzentration) in der Weise absorbiert, dass durch gleiche differentielle Schichtdicken gleiche Bruchteile des jeweils eindringenden Lichtstromes absorbiert werden:

$$-\frac{dI}{I} = kdx \quad (43)$$

Hierin ist I die Intensität des einfallenden Lichtes in einem Abstand x vom Eintritt in das absorbierende Medium und k die Absorptionskonstante. Integration mit der Grenzbedingung $I = I_0$ bei $x = 0$ ergibt:

$$\ln \frac{I}{I_0} = -kx \quad I = I_0 e^{-kx} \quad (44)$$

BEER zeigte, dass k proportional der Konzentration des absorbierenden Mediums ist:

$$k = e' \cdot c \quad (45)$$

Hierin ist e' der molare Extinktionskoeffizient, wenn c in $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ angegeben wird.

Das Lambert - Bouguersche und das Beersche Gesetz werden meist zum Lambert-Beersche Gesetz zusammengefasst und in dekadischen Logarithmen ausgedrückt:

$$\log \frac{I_0}{I} = A = e \cdot c \cdot x \quad (46)$$

Die Größe A nennt man die **Absorbanz** oder auch die optische Dichte des Mediums. Wenn man die Dicke der absorbierenden Schicht in cm und die Konzentration der absorbierenden Substanz in $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ angibt, dann hat e die Einheit $\text{cm}^2 / \text{mmol}$. Der molare dekadische Extinktionskoeffizient e liegt im IR-Bereich zwischen 0 und 300 $\text{cm}^2 / \text{mmol}$.

Die meisten Spektrometer registrieren linear in Prozent Durchlässigkeit (oder **Transmission**) $T (T = I / I_0)$. Daraus ergibt sich für die Absorbanz:

$$A = \log 100 / \%T = e \cdot c \cdot x$$

Wenn man T zwischen 100 % und 0 % variiert, dann ändert sich A zwischen 0 und ∞ .

Das **Lambert-Beersche Gesetz** stellt die Grundlagen für alle quantitativen Analysen mittels IR-Spektroskopie dar. In einem Spektrum trägt man als Messgröße auf der Ordinate entweder die Extinktion A (auch Absorbanz genannt) oder die Transmission T auf. Für quantitative Untersuchungen verwendet man die Extinktion, da diese proportional zur Konzentration der Probe ist. Es ist allerdings notwendig, vor einer quantitativen Bestimmung eine Kalibrierkurve aufzunehmen, da der Extinktionskoeffizient e aufgrund seiner Abhängigkeit von Emissionsstrahlung, Streulicht und intermolekularen Wechselwirkungen keine Konstante darstellt. Die Nichtlinearität dieser Kalibrierkurve (A vs. c) spiegelt den Verlauf des Extinktionskoeffizienten mit wachsender Konzentration wieder. Emissionsstrahlung, Streulicht und Reflexionen an Grenzflächen führen des Weiteren zu einer nicht konstanten Basislinie, so dass zur Umrechnung der Transmission in die Extinktion zunächst eine Basislinienkorrektur durchgeführt werden muss.

Dies kann graphisch nach dem so genannten "Basislinienverfahren" durchgeführt werden.

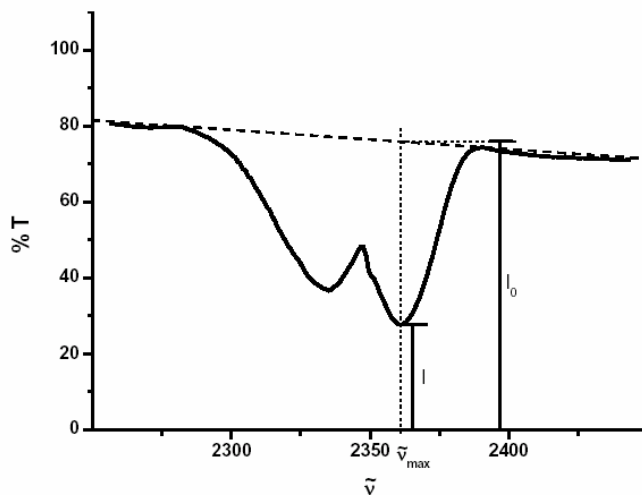


Abb.15: Das Basislinienverfahren.

Als Basislinie verwendet man dabei eine Gerade, die zwischen zwei gut reproduzierbaren Punkten beiderseits der Messbande gezogen wird. Bezüglich dieser Linie wird die Intensität der Messbande bestimmt. Es muss also keine zusätzliche Grundlinie gemessen werden.

Bei der Umrechnung der Transmission in die Extinktion ist zu beachten, dass im Bereich kleiner Transmission Sättigungseffekte auftreten. Lässt die Probe im Bereich bestimmter Banden nur noch 1 % oder weniger des eingestrahnten IR-Lichtes durch, so lässt sich die Extinktion in diesen Bereichen nicht mehr zuverlässig bestimmen (Streulicht, IR-Emission, Empfindlichkeit des Detektors). Auch zu hohe Transmissionen sind ungünstig, so dass man für quantitative Aussagen in einem Extinktionsbereich von etwa 0.1 bis 0.4 (das entspricht einer Transmission von 4% bzw. 80%) arbeitet. Mit Hilfe der Datenverarbeitung lässt sich bei modernen IR-Spektrometern sowohl die Basislinienkorrektur automatisieren als auch die Transmission direkt in die Extinktion umrechnen. Ferner sind bei solchen Spektrometern integrale Intensitäten von Banden durch numerische Integration erhältlich. Die Extinktion ist nach dem Lambert-Beerschen Gesetz von der Schichtdicke der Probe abhängig. Im allgemeinen ist die Schichtdicke durch die Verwendung spezieller Küvetten mit kalibriertem Fensterabstand bekannt.

4 Experimenteller Teil

4.1 Apparativer Aufbau eines IR-Spektrometers [9]

Man unterscheidet prinzipiell zwei Verfahren nach denen IR-Spektrometer arbeiten:

- 1) dispersives Verfahren
- 2) Fourier-Transform-Verfahren

Gemeinsam haben diese Verfahren, dass sie eine Quelle und einen Detektor für IR-Strahlung benötigen. Als Quelle verwendet man einen heißen Körper (Plancksches Strahlungsgesetz). Der Nernst-Stift ist die in der IR-Spektroskopie am häufigsten verwendete Lichtquelle. Er besteht im Wesentlichen aus ZrO_2 und hat eine Betriebstemperatur von 1900 K. Das Emissionsmaximum liegt bei dieser Temperatur im Wellenzahlbereich oberhalb 5000 cm^{-1} . Der Intensitätsabfall im langwelligen Bereich ist relativ flach, so dass bei dispersiven Geräten bis 200 cm^{-1} und bei Fourier-Transform-Geräten noch weit darüber hinaus gemessen werden kann. Daneben spielt noch der Globar als Strahlenquelle eine Rolle. Er hat gegenüber dem Nernst-Stift den Vorteil, dass er nicht vorgeheizt werden muss um leitfähig zu werden. Der Globar besteht aus SiC und hat eine Betriebstemperatur von 1500 K.

Bei den Detektoren für IR-Strahlung unterscheidet man zwischen photoelektrisch arbeitenden und solchen, die eine Temperaturänderung messen. Das Prinzip der erstgenannten beruht auf der Erzeugung einer Photospannung in einem dotierten Halbleiter, wobei die Photospannung eine Funktion der auffallenden Lichtenergie ist. Zu den thermischen Detektoren zählen das Thermoelement sowie das Bolometer. Letzteres misst auf mechanischem Wege die Druckänderung eines Gases, die durch die Temperaturerhöhung infolge der IR-Strahlung bedingt ist.

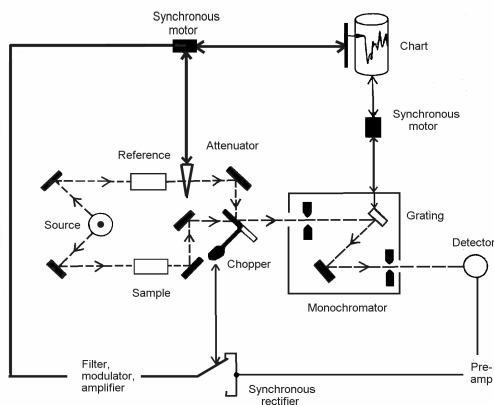


Abb. 16: Apparativer Aufbau eines dispersiven Zweistrahl-IR-Spektrometers aus [9].

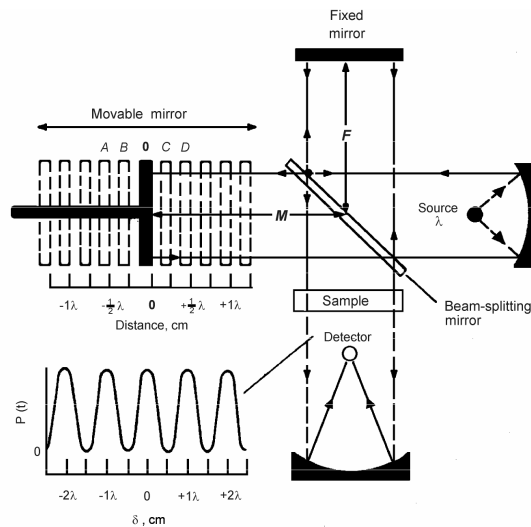


Abb. 17: Michelson-Interferometer aus /9/.

Wesentliches Element eines dispersiven IR-Spektrometers ist der Monochromator. Ein Monochromator besteht aus Eintrittsspalt, dispersivem Element und Austrittsspalt. Als dispersives Element verwendet man ein Beugungsgitter oder ein Prisma. Dispersive IR-Spektrometer arbeiten praktisch ausnahmslos nach dem Zweistrahlprinzip. Das Licht der Quelle wird in zwei Strahlen geteilt, dem Probenstrahl und dem Referenzstrahl. Mit Hilfe eines Choppers (rotierender halbkreisförmiger Spiegel) wird abwechselnd der durch die Probe geschwächte Probenstrahl und der Referenzstrahl detektiert (vorher durchläuft das Licht noch den Monochromator). Haben die beiden Strahlen unterschiedliche Intensität wird der Referenzstrahl solange mittels einer Blende abgeschwächt, bis die Intensitäten gleich sind (Nullabgleich). Die Stellung der Blende ist ein Maß für die Transmission. Im Gegensatz zu den Zweistrahlgeräten der UV-Spektroskopie befindet sich der Monochromator hinter der Probe, weil in der IR-Spektrometrie mehr Streulicht auftritt, das durch den Monochromator eliminiert werden soll.

Heute verwendet man fast nur noch Fourier-Transform-IR-Spektrometer. Sie haben keinen Monochromator und sind praktisch immer Einstrahlgeräte. Sie haben eine höhere Auflösung und ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis als dispersive Geräte. Ferner nutzen sie die Intensität der Strahlungsquelle besser aus. Statt des Monochromators besitzen sie ein Michelson-Interferometer. Zunächst wird die polychromatische IR-Strahlung durch einen halbdurchlässigen Spiegel (HS) in zwei Teilstrahlen zerlegt. Der eine Strahl wird an einem ortsfesten Spiegel (FS) reflektiert und hat somit eine feste Weglänge. Die Weglänge des zweiten Strahls, der an einem beweglichen Spiegel (BS) reflektiert wird, kann kontinuierlich variiert werden. Bei der Wiedervereinigung der Teilstrahlen interferieren diese miteinander und liefern als Summe über alle Wellenlängen eine bestimmte Interferenzintensität. Diese wird in Abhängigkeit von der Zeit, in der die Weglänge des einen Teilstrahls kontinuierlich variiert wird, registriert und von einem Rechner gespeichert. Man erhält dadurch das sogenannte Interferogramm, das sämtliche Informationen des gewünschten Spektrums in verschlüsselter Form enthält.

Mit Hilfe des Rechners kann man per Fourier-Transformation die gespeicherten Daten von der Zeitdomäne in die Frequenzdomäne transformieren, wobei man das Einstrahlenspektrum des eingestrahnten IR-Lichts erhält.

Fouriertransformation:

$$F(\mathbf{n}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{-i\mathbf{n}t} dt \quad F(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(\mathbf{n}) e^{-i\mathbf{n}t} d\mathbf{n} \quad (47)$$

Durch Quotientenbildung des Einstrahlspektrums ohne Probe mit dem Einstrahlspektrum der Probe erhält man das IR-Spektrum der untersuchten Substanz in der Transmissionsdarstellung. Fourier-Transform-IR-Spektrometer haben in der Regel neben der IR-Quelle noch eine Weißlichtquelle sowie eine monochromatische Quelle (He-Ne-Laser). Jeder dieser Strahlen durchläuft das Michelson-Interferometer und liefert ein Interferogramm. Das Interferogramm der Weißlichtquelle dient zur Kontrolle des Nulldurchgangs für den bewegten Spiegel, wohingegen das Interferogramm des Lasers zur reproduzierbaren Digitalisierung des Signals dient. Dabei ist insbesondere zu beachten, dass die Menge der Datenpunkte nicht zu gering ist, da sonst die Fouriertransformation versagt.

4.2 Probenpräparation

In der IR-Spektroskopie können gasförmige, flüssige und feste Proben gemessen werden. Die Vorbereitung der Proben für die Messung unterscheidet sich jedoch für die verschiedenen Aggregatzustände.

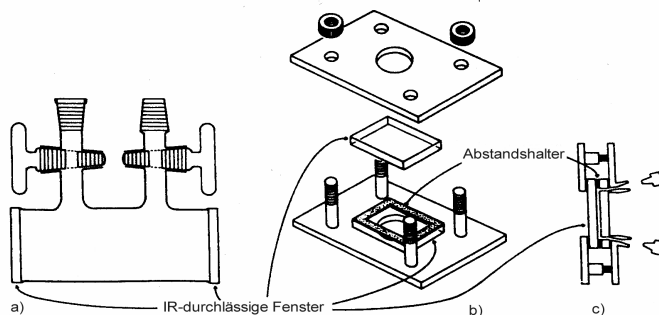


Abb.18:a) Küvette zur Messung der IR-Spektren von Gasen

b) Probenhalterung zur Messung der IR-Spektren von Flüssigkeiten

c) Fest montierte Küvette für Flüssigkeiten

Um eine befriedigende Absorption zu erreichen, benötigen Gase, aufgrund ihrer geringen Dichte, Küvetten mit großer Schichtdicke (ca. 10 cm). Die Fenster der Küvette bestehen aus IR-durchlässigem Material (z.B. NaCl, KBr). et.

Flüssigkeiten werden für qualitative Messungen in zerlegbaren Küvetten gemessen. Diese bestehen aus zwei KBr-Scheiben, zwischen denen die Flüssigkeit als kapillare Schicht gemessen wird. Für die Spektroskopie von niedrigviskosen Flüssigkeiten, bei denen die kapillare Schicht zu dünn ist, kann man einen Abstandshalter, einen Ring aus Blei oder Teflon, zwischen die KBr-Scheiben legen. Für

leichtflüchtige Flüssigkeiten verwendet man festmontierte Küvetten, in die Flüssigkeit mit Hilfe einer Injektionsnadel eingebracht wird. Diese Art der Küvetten ist auch gut für quantitative Bestimmungen geeignet.

Genauso wie Flüssigkeiten können auch Lösungen gemessen werden. Das Ansetzen einer Lösung ist für die IR-Spektroskopie wichtig, weil man dadurch Feststoffe in den leichter zu messenden flüssigen Aggregatzustand bringen kann und weil man so die Konzentration herabsetzen kann. Dies hat zum Ziel, dass einerseits stark absorbierende Substanzen oder hochviskose Flüssigkeiten gemessen werden können und dass andererseits bei quantitativen Messungen mit größeren und besser reproduzierbaren Schichtdicken gearbeitet werden kann. Als Lösungsmittel kommen solche Flüssigkeiten in Frage, deren Spektrum nur sehr wenige Banden mit geringer Intensität aufweisen - vor allem in dem für die Messung interessanten Bereich.

Die gängigste Methode zur Präparation von Feststoffen ist das Anfertigen von KBr-Preßlingen. Dabei wird die feste Probensubstanz sehr fein in das Einbettungsmittel KBr, das unter Druck fließend wird, verteilt.

5 Anhang

5.1 Vorbemerkungen zu verwendeten Schreibweisen

$$\sum_{ij}$$

Operator

$$\sum_i \sum_j$$

\hat{O}

Darstellung von Vektoren und Matrizen:

Spaltenvektor

$$\underline{x}$$

Zeilenvektor

$$\overline{x}$$

Matrix

$$\underline{\underline{M}}$$

inverse Matrix

$$\underline{\underline{M}}^{-1}$$

transponierte Matrix

$$\underline{\underline{M}}^+$$

Zeilen und Spalten vertauscht

Das komplex-konjugierte einer Wellenfunktion \mathbf{j} wird mit \mathbf{j}^* gekennzeichnet.

Es wird teilweise die Diracsche bra-ket-Schreibweise benutzt, die folgende Konventionen enthält:

$$\mathbf{j}$$

$$\mathbf{j}^*$$

$$\iiint_{\text{alle Raumkoordinaten}} \mathbf{j}_i^* \mathbf{j}_j dt$$

$$|\mathbf{j}\rangle$$

$$\langle \mathbf{j} |$$

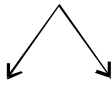
$$\langle \mathbf{j}_i | \mathbf{j}_j \rangle$$

5.2 N-dimensionaler harmonischer Oszillator /3/

Zur Beschreibung von Molekülschwingungen ist das Modell des eindimensionalen harmonischen Oszillators nicht geeignet. Das Modell läßt sich jedoch auf Mehrteilchensysteme übertragen.

Um den Zustand eines Moleküls zu charakterisieren, benötigt man Impuls- und Ortskoordinaten aller Elektronen und Kerne. Eine exakte Behandlung dieses Problems ist nicht möglich, so daß Vereinfachungen eingeführt werden müssen. Im Rahmen der **Born-Oppenheimer-Näherung** nimmt man an, daß die wesentlich leichteren Elektronen jeder Kernbewegung instantan folgen. Somit läßt sich das Gesamtproblem in einen elektronischen Teil für parametrisch feste Kernkoordinaten (siehe Versuch UV-Spektroskopie) und einen Anteil der Kernbewegung auftrennen. Man wählt folgenden *Separationsansatz*:

$$\hat{H}\mathbf{j} = E\mathbf{j}$$



$$\hat{H}_{el}\mathbf{j}_{el} = E_{el}\mathbf{j}_{el} \qquad \hat{H}_K\mathbf{j}_K = E_K\mathbf{j}_K$$

mit $\hat{H} = \hat{H}_{el} + \hat{H}_K$ und $\mathbf{j} = \mathbf{j}_{el} \bullet \mathbf{j}_K \Rightarrow E = E_{el} + E_K$.

Für das abgetrennte Problem der Kernbewegung muß der Hamiltonoperator bestimmt werden. Die Hamiltonfunktion für Mehrteilchensysteme ist die Summe von kinetischer und potentieller Energie. Jedes Teilchen des Systems ist durch drei Ortskoordinaten (x_i, x_j, x_k) und drei Impulskoordinaten (p_i, p_j, p_k) charakterisiert. Die gesamte kinetische Energie ergibt sich als Summe der Einzelterme für jedes Atom zu

$$T = \frac{1}{2} \sum_K^{3N} \frac{1}{M_K} p_K^2 \quad .$$

Aus den Betrachtungen der Potentialhyperfläche (s.u.) wird die potentielle Energie aus der Summe über alle Kerne K und L zu

$$V = \frac{1}{2} \sum_{K,L}^{3N} f_{KL} x_K x_L \quad .$$

bestimmt. Beide Energiegleichungen laufen bei N Atomen über alle 3N Kernkoordinaten, was zur Folge hat, daß im Term der kinetischen Energie jede Atommasse M drei Mal auftaucht. Die Kraftkonstanten f_{KL} beschreiben die Wechselwirkung zwischen zwei Kernkoordinaten K und L für eine Auslenkung des einen Kerns nach x_K und Auslenkung des anderen Kerns nach x_L . Für unterschiedliche K und L erzeugen sie so ein System aus gekoppelten Gleichungen.

Setzt man die Energien in die Hamiltonfunktion ein, so erhält der Hamiltonoperator die Form

$$H = T + V$$

$$= \frac{1}{2} \sum_K \frac{1}{M_K} p_K^2 + \frac{1}{2} \sum_{K,L} f_{KL} x_K x_L$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_K \frac{1}{M_K} \frac{\mathbb{1}^2}{\mathbb{1} x_K^2} + \frac{1}{2} \sum_{K,L} f_{KL} x_K x_L \quad .$$

Operatoren lassen sich als Matrizen darstellen, so daß im Hamiltonoperator die Mehrfachsummen zugunsten von Matrizen wegfallen. Die genaue Form der Matrixgleichung wird so gewählt, daß sie verglichen mit der Gleichung in der Operatorform darstellung identische Aussagen liefert. Ein Vorteil der Matrixschreibweise liegt neben der übersichtlicheren Darstellung, in den aus der Mathematik bereits bekannten Rechenverfahren für Matrizen. Für die **Hamiltonmatrix** erhält man folgende Form:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \bar{\nabla}_x \underline{\underline{M}}^{-1} \underline{\nabla}_x + \frac{1}{2} \bar{X} \underline{\underline{F}} \underline{X}$$

mit: $\underline{X} = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ x_{3N} \end{pmatrix}$ $\bar{X} = (x_1 x_2 \dots x_{3N})$ $\underline{\nabla} = \begin{pmatrix} \mathbb{1} \\ \mathbb{1} x_1 \\ \mathbb{1} \\ \mathbb{1} x_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \mathbb{1} \\ \mathbb{1} x_{3N} \end{pmatrix}$ $\underline{\nabla} = \begin{pmatrix} \mathbb{1} & \mathbb{1} & \dots & \mathbb{1} \\ \mathbb{1} x_1 & \mathbb{1} x_2 & \dots & \mathbb{1} x_{3N} \end{pmatrix}$

$$\underline{\underline{M}}^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{1}{M_1} & 0 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & \frac{1}{M_1} & 0 & & & \\ 0 & 0 & \frac{1}{M_1} & & & \\ \cdot & & & \frac{1}{M_2} & \cdot & \cdot \\ \cdot & & & \cdot & 0 & \\ \cdot & & & \cdot & 0 & \frac{1}{M_{3N}} \end{pmatrix}$$

Da die Matrix der Kraftkonstanten \underline{F} nicht diagonal ist, erhält man $3N$ gekoppelte Differentialgleichungen. Diese Gleichungen koppeln alle Koordinaten x_i miteinander, so daß eine direkte Lösung des Problems nicht möglich ist. Mit Hilfe einer Koordinatentransformation lassen sich die Gleichungen jedoch entkoppeln. Dabei werden neue Koordinaten Q eingeführt, die als Linearkombination der alten Koordinaten x multipliziert mit der Wurzel der Masse dargestellt werden.

$$Q_J = \sum_K^{3N} c_{JK} \sqrt{M_K} x_K$$

in Matrixschreibweise $\underline{Q} = \underline{C} \underline{M}^{1/2} \underline{X}$

weiter gilt: $\underline{X} = \underline{M}^{-1/2} \underline{C}^+ \underline{Q}$ und $\overline{X} = \overline{Q} \underline{C} \underline{M}^{-1/2}$.

Da auch die Nablaoperatoren von der Wahl des Koordinatensystems abhängen, müssen sich diese bei der Variablentransformation ebenfalls ändern. Differenziert man die Transformationsgleichung und betrachtet nur ein Element x_k , so ergibt sich:

$$\frac{\partial Q_J}{\partial x_K} = \sum_K c_{JK} \sqrt{M_K}$$

$$\frac{\partial Q_J}{\partial x_K} = \sum_K c_{JK} \sqrt{M_K}$$

Die obere Gleichung kann für jedes Q_j bestimmt werden, so daß sich die differentielle Änderung von x_k als Summe über alle Änderungen der neuen Koordinaten schreiben läßt.

$$\frac{\partial}{\partial x_K} = \frac{\partial}{\partial Q_J} \frac{\partial Q_J}{\partial x_K} \quad \text{oder} \quad \frac{\partial}{\partial x_K} = \sum_J c_{JK} \sqrt{M_K} \frac{\partial}{\partial Q_J}$$

$$\nabla_x = \sum_j c_{JK} \sqrt{M_K} \nabla_Q$$

$$\underline{\nabla}_x = \underline{M}^{1/2} \underline{C}^+ \underline{\nabla}_Q \quad \text{oder} \quad \overline{\nabla}_x = \overline{\nabla}_Q \underline{C} \underline{M}^{1/2}$$

Mit den neuen Variablen Q erhält man folgende Hamiltonmatrix für ein entkoppeltes Problem.

$$\begin{aligned} \hat{H} &= - \overbrace{\frac{\hbar^2}{2} \nabla_Q \underline{C} \underline{M}^{1/2} \underline{M}^{-1} \underline{M}^{1/2} \underline{C}^+ \nabla_Q}^I + \overbrace{\frac{1}{2} \overline{Q} \underline{C} \underline{M}^{-1/2} \underline{F} \underline{M}^{-1/2} \underline{C}^+ \underline{Q}}^I \\ &= - \frac{\hbar^2}{2} \nabla_Q \nabla_Q + \frac{1}{2} \overline{Q} \underline{I} \underline{Q} \end{aligned}$$

Im ersten Summanden entsteht durch die Multiplikation der Matrizen eine Einheitsmatrix, die als Multiplikand wegfällt. Eine Gleichung vom Typ

$$\underline{\underline{C}} \underline{\underline{M}}^{-1/2} \underline{\underline{F}} \underline{\underline{M}}^{-1/2} \underline{\underline{C}}^+ = \underline{\underline{C}} \underline{\underline{F}}' \underline{\underline{C}}^+ = \underline{\underline{I}} ,$$

wobei $\underline{\underline{I}}$ eine Diagonalmatrix ist, wird als Eigenwertproblem bezeichnet [14]. Es lassen sich immer Koeffizientenmatrizen $\underline{\underline{C}}$ finden, die eine gegebene Matrix $\underline{\underline{F}}'$ diagonalisieren. Mit Standardverfahren der numerischen Mathematik kann die symmetrische Matrix $\underline{\underline{M}}^{-1/2} \underline{\underline{F}} \underline{\underline{M}}^{-1/2}$ auf Diagonalform gebracht werden (Jacobi-Householder-Givens- oder von Mises- Verfahren). Die Matrix $\underline{\underline{C}}$ enthält die Eigenvektoren, wohingegen auf der Diagonalen der Matrix $\underline{\underline{I}}$ die Eigenwerte des Eigenwertproblems stehen. Ist die Matrix $\underline{\underline{C}}$ durch Diagonalisieren von $\underline{\underline{F}}' = \underline{\underline{M}}^{-1/2} \underline{\underline{F}} \underline{\underline{M}}^{-1/2}$ bestimmt, so sind die Koordinaten Q_j festgelegt. Der Hamiltonoperator hat in den neuen Koordinaten Q Diagonalform und ist somit entkoppelt. Es ergeben sich $3N$ Gleichungen vom Typ

$$h_i = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{1}{Q_i^2} + \frac{1}{2} I_i Q_i^2 \dots,$$

in denen jeweils nur eine Koordinate Q_i enthalten ist. Die Gleichung ist analog zum Hamiltonoperator des eindimensionalen Problems. Für dieses wurde die Schrödingergleichung bereits gelöst, so daß man als Ergebnis des mehrdimensionalen Problems

$$E = \sum_i^{3N} \hbar n_i \left(\nu_i + \frac{1}{2} \right) \quad \text{und} \quad \underline{\underline{J}} = \prod_i^{3N} \underline{\underline{j}}_i \quad \text{mit} \quad \underline{\underline{j}}_i = N_i H_i e^{-x_i^2/2}$$

erhält. Dies entspricht einer Kombination aus $3N$ Lösungen des eindimensionalen Problems. Für ein Molekül aus N Atomen lassen sich $3N$ fundamentale Übergangsfrequenzen ν_i von Schwingungsübergängen berechnen, wobei erst aus Betrachtungen des Übergangsmomentes hervorgeht, ob ein solcher Übergang IR-aktiv, Raman-aktiv¹ oder beides ist. Jeder Fundamentalfrequenz kann eine neue Koordinate Q zugeordnet werden. Diese neuen Koordinaten werden als **Normalkoordinaten** bezeichnet. Ihre Form ergibt sich aus den Koeffizienten c_{ij} als eine Linearkombination der kartesischen Koordinaten x (s.o.). Da $\underline{\underline{Q}} = \underline{\underline{C}}^{-1} \underline{\underline{M}}^{-1/2} \underline{\underline{X}}$ gilt, erkennt man, daß die Normalkoordinaten mit der Wurzel der Atommasse gewichtet sind. Dies hat zur Folge, daß leichtere Atome bei Schwingungen stärker ausgelenkt werden als schwerere.

Bei der Diagonalisierung des kartesischen Problems erhält man 6 Eigenwerte, die Null sind. Diese entsprechen den Translations- und Rotationsfreiheitsgraden.

Die Elemente der Matrix $\underline{\underline{C}}$ sind die partiellen ersten Ableitungen der kartesischen Koordinaten x_i nach den Normalkoordinaten (s.o.). Sie beschreiben somit die Änderung der molekularen Geometrie bei der jeweiligen Normalschwingung (Richtungsableitung). Bei einer Normalschwingung schwingen alle Atome des Moleküls mit gleicher Frequenz und Phase, so daß alle ihre Gleichgewichtslage zur selben Zeit durchlaufen.

¹Die Ramananregung ist ein Mehrphotonenprozeß, der anderen Auswahlregeln gehorcht als die Infrarotabsorption.

5.3 Entkopplung von Schwingungsfreiheitsgraden in inneren Koordinaten

Für chemische Modellvorstellungen ist eine Beschreibung der Lage eines Moleküls durch die kartesischen Koordinaten der einzelnen Atome nicht sehr anschaulich. Günstiger ist es deshalb Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel als Koordinaten zu verwenden. In erster Näherung lassen sich in diesen inneren Koordinaten die Freiheitsgrade der Translation und Rotation abseparieren. Die Matrix der Kraftkonstanten kann in inneren Koordinaten anschaulich interpretiert werden, da als Matrixelemente Kraftkonstanten für Valenz-, Deformations- und Torsionschwingungen auftreten. Um von den bisherigen kartesischen zu den inneren Koordinaten zu gelangen, wird folgende Transformation durchgeführt:

$$\underline{X} = \underline{A} \underline{D} \quad \underline{D} = \underline{B} \underline{X} .$$

Hierbei ist \underline{D} der Vektor der inneren Koordinaten, \underline{A} eine $3N \times 3N - 6$ -Matrix und \underline{B} eine $3N - 6 \times 3N$ -Matrix. Die inversen der Matrizen \underline{A} und \underline{B} existieren nicht, aber es gilt:

$$\underline{B} \underline{A} = \underline{1} = 3N - 6 \times 3N - 6 \text{ -Einheitsmatrix.}$$

Es soll hier nur erwähnt werden, daß die Transformation von kartesischen in innere Koordinaten und umgekehrt nur in erster Näherung linear ist.

Einsetzen liefert ein Problem in $3N - 6$ Koordinaten:

$$\underline{M} \underline{A} \ddot{\underline{D}} + \underline{F} \underline{A} \underline{D} = \underline{0}$$

$$\ddot{\underline{D}} + \left(\underline{A}^+ \underline{M} \underline{A} \right)^{-1} \underbrace{\underline{A}^+ \underline{F} \underline{A}}_{\underline{G}} \underline{D} = \underbrace{\underline{0}}_{\underline{F}'} \quad \ddot{\underline{D}} + \underline{G} \underline{F}' \underline{D} = \underline{0}.$$

Man kann zeigen (siehe /3/), daß gilt $\underline{G} = (\underline{A}^+ \underline{M} \underline{A})^{-1} = \underline{B} \underline{M}^{-1} \underline{B}^+$. Mit dem Ansatz $\underline{D} = \underline{G}^{-1/2} \underline{L} \underline{Q}$ (\underline{Q} sind die Normalkoordinaten) erhält man ein Eigenwertproblem mit $3N - 6 \times 3N - 6$ Matrizen.

$$\underline{G}^{-1/2} \underline{F}' \underline{G}^{-1/2} \underline{L} = \underline{L} \underline{I}$$

Bei allen Variablentransformationen wird die Matrix $\underline{G}^{-1/2}$ bzw. im kartesischen Fall die Matrix $\underline{M}^{-1/2}$ mitberücksichtigt um späteren rechentechnischen Schwierigkeiten aus dem Weg zu gehen. Die Entkopplung der Schwingungsfreiheitsgrade liefert $3N-6$ eindimensionale Bewegungsgleichungen vom Typ des harmonischen Oszillators.

Man spricht bei der vorgestellten Methode von der **Wilson-FG-Matrix-Methode**. Insbesondere hat Wilson eine Methode zum Aufstellen der \underline{G} -Matrix entwickelt, die im Gegensatz zur \underline{M} -Matrix nicht diagonal ist. Hierauf wird im folgenden jedoch nicht näher eingegangen

(siehe z.B. /4/).

5.4 Rotationsspektren

Die Rotation irgendeines starren Systems wird am bequemsten durch die Winkelgeschwindigkeit ω und das Trägheitsmoment I dargestellt. Für die Winkelgeschwindigkeit ω eines Teilchens, das sich mit konstanter Bahngeschwindigkeit v im Abstand r um den Schwerpunkt des Systems bewegt, gilt:

$$\omega = v/r .$$

Das Trägheitsmoment eines Systems von n Teilchen (Massenpunkten) ist definiert durch

$$I = \sum_i^n m_i r_i^2 ,$$

wobei r_i der Abstand des i -ten Teilchens der Masse m_i vom Schwerpunkt des Systems bedeutet.

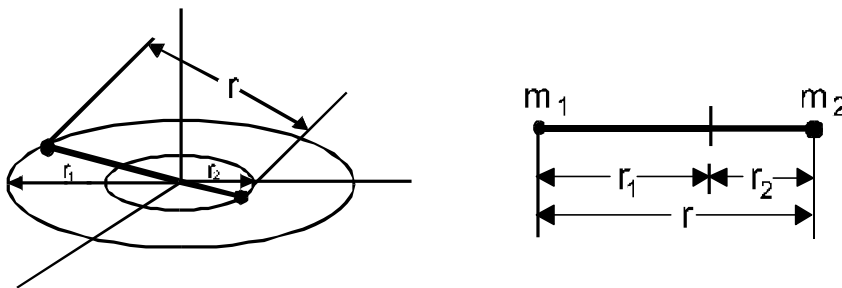


Abb. 2 Festlegung des Massenschwerpunkts eines zweiatomigen Moleküls

Für das Trägheitsmoment eines zweiatomigen Moleküls (Abb. 2) gilt:

$$I = \mu r^2 , \quad \text{hierin ist} \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (4)$$

Die Größe μ nennt man die reduzierte Masse.

Für die kinetische Energie eines Systems sich bewegender makroskopischer Teilchen gilt:

$$E_{\text{kin}} = \sum_i \frac{1}{2} m_i v_i^2$$

Die Rotationsenergie dieses Systems läßt sich durch I und ω ausdrücken:

$$E_{\text{rot}} = \frac{1}{2} I \omega^2 \quad (5)$$

Weiterhin bleibt die Wirkung der Zentrifugalkräfte und die damit verbundene Zunahme der innermolekularen Abstände bei wachsenden Rotationsquantenzahlen zu berücksichtigen. Ohne

Berücksichtigung des letzteren Effektes ergibt die Lösung der SCHRÖDINGER -Gleichung für den starren Rotator mit raumfester Achse die Rotationsenergie zu

$$E_{\text{rot}} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J^2 \quad J = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (6)$$

Moleküle können nicht als starre Rotatoren mit im Raume fester Achse, sondern nur als Rotatoren mit raumfreier Achse betrachtet werden. Beim Übergang zu einem starren Rotator mit raumfreier Achse ergibt sich aus der Lösung der SCHRÖDINGER - Gleichung für die Rotationsenergie

$$E_{\text{rot}} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J (J + 1) \quad (7)$$

Wenn wir die Rotationsenergie in Wellenzahlen ausdrücken, gilt:

$$\tilde{E}_{\text{rot}} = \frac{h^2}{8\pi^2 I c} J (J + 1) \quad [\text{cm}^{-1}] \quad (8)$$

Unter Berücksichtigung der Auswahlregel $\Delta J = \pm 1$ für Rotationsübergänge bei linearen Molekülen ergibt sich die Wellenzahl der beim Übergang von einem niedrigen (J) zu einem höheren Rotationsniveau ($J + 1$) absorbierten Strahlung:

$$\Delta \tilde{\nu} = \Delta \tilde{E}_{\text{rot}} = 2\tilde{B} (J + 1) \quad (9)$$

Hierin ist $\tilde{B}_{\text{rot}} = \frac{h}{8\pi^2 I c}$. Nach dieser Beziehung tritt Absorption von Strahlung bei Wellenzahlwerten

von $2\tilde{B}, 4\tilde{B}, 6\tilde{B}$ usw. auf (Abb. 3). Man kann also aus dem Linienabstand die Größe von \tilde{B} und damit das Trägheitsmoment des Moleküls berechnen; wenn die Massen der Atome bekannt sind, lassen sich auch ihre Abstände in dem untersuchten Molekül ermitteln.

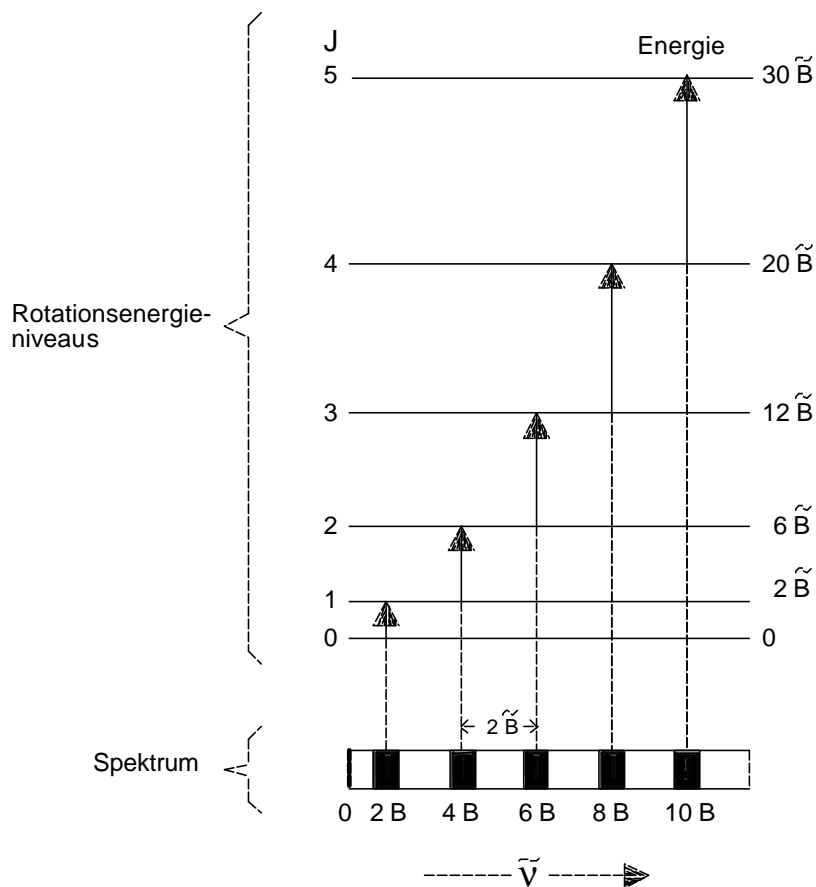


Abb. 3 Energieniveaus und Übergänge für die Rotation eines raumfreien starren Rotators

$$(\tilde{B}_{\text{rot}} = \frac{h}{8\pi^2 I c})$$

Wie schon erwähnt, ist die Bindung zwischen den rotierenden Atomen nicht starr, vielmehr kommt es unter der Wirkung der Zentrifugalkraft zur "Zentrifugalaufweitung". Dieser Effekt lässt sich näherungsweise ableiten und bewirkt das Auftreten einer Konvergenzgrenze im Rotationsspektrum des nicht-starren Rotators.

Den Effekt der Zentrifugalaufweitung zeigt Abb. 4 durch Vergleich mit dem Modell eines starren Rotators mit raumfreier Achse.

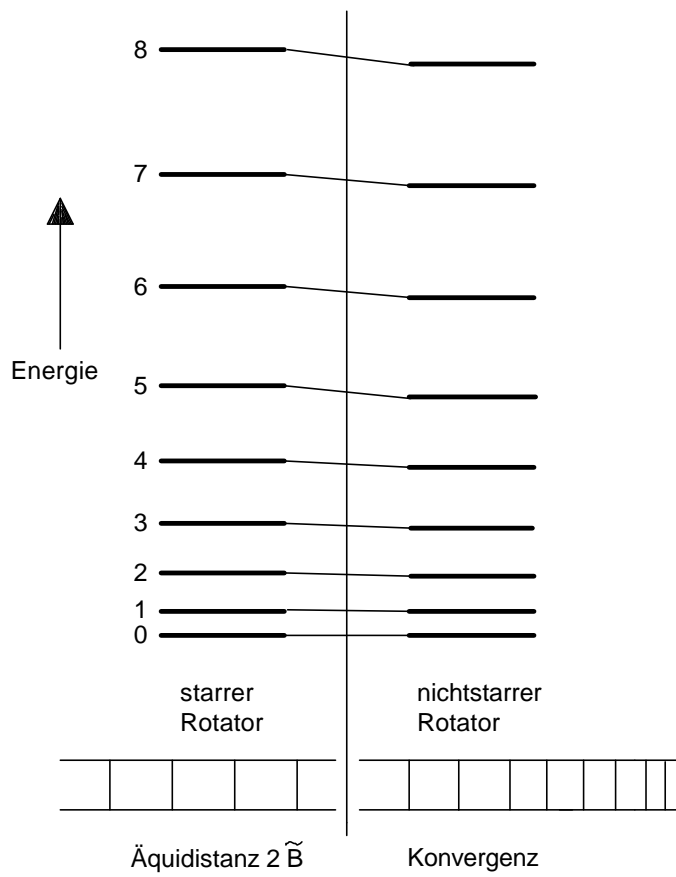


Abb. 4 Einfluß der Zentrifugalaufweitung auf die Lage der Rotationslinien

6 *Literatur*

Normalkoordinaten, harmonischer Oszillator, Intensität:

[1] J. Chem. Ed. 64 (1987) 753,756

[2] P.W. Atkins
Molecular Quantum Mechanics, Oxford 1983

[3] L.A. Woodward
Introduction to the Theory of Molecular Vibrations and Vibrational Spectroscopy, Oxford 1972

[4] E.B. Wilson, J.C. Decius, P.C. Cross
Molecular Vibrations, McGraw 1955

[5] G. Herzberg
Infrared and Raman spectra, Van Nostrand 1945

[6] G.-M. Barrow
An Introduction to Molecular Spectroscopy, New York 1962

Kraftfelder:

[7] O. Ermer
Structure and Bonding 27, Springer 1976

[8] J.C.A. Boeyens
Structure and Bonding 63, Springer 1985

Apparativer Aufbau, Fouriertransformation:

[9] D.A. Skoog
Principles of Instrumental Analysis, Saunders 1984

Fouriertransformation:

[10] D. Ziessow
On-line Rechner in der Chemie, de Gruyter 1973

Qualitative Analyse:

[11] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh
Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie, Thieme 1984

Quantitative Analyse:

[12] H. Weitkamp, R. Barth
Einführung in die Quantitative Infrarot-Spektrophotometrie, Thieme Verlag 1976

Quantenmechanische Grundlagen:

[13] Melvin W. Hanna
Quantenmechanik in der Chemie, 1. Aufl., Steinkopff, Darmstadt 1976

Matrixeigenwertproblem:

[14] L. Papula
Mathematik für Chemiker, 2. Aufl., Enke, Stuttgart 1982

[15] N.B. Colthup, L. Daly, S.E. Wiberley
Introduction to infrared and Raman spectroscopy, Academic Press, New York - London 1975 (2nd ed.)

[16] H. Günzler, H. Böck
IR-Spektroskopie, Verlag Chemie, Weinheim 1983

[17] J. Dechant, R. Danz, W. Kimmer, R. Schmolke
Ultrarot-spektroskopische Untersuchungen an Polymeren, Akademie-Verlag, Berlin 1972

[18] W. Brügel
Einführung in die Ultrarotspektroskopie, 4. Aufl., Steinkopff-Verlag, Darmstadt 1969

[19] L.J. Bellamy
The Infrared Spectra of Complex Molecules, 3rd ed., Champan and Hall, London 1975

[20] L.J. Bellamy
Advances in Infrared Group Frequencies, Methiew & Co., London 1968

[21] H. Volkmann
Handbuch der Infrarot-Spektroskopie, Verlag Chemie, Weinheim 1972

[22] D.O. Hummel, F. Scholl
Atlas der Polymer- und Kunststoffanalyse, 3. Auflage, Verlag Chemie/Carl Hanser Verlag, Weinheim/München 1992

[23] D.A. Long
Raman Spectroscopy, McGraw-Hill, New York 1977

