

IX. SCHWINGUNGEN

Vibrationen des molekularen Gerüsts lassen oft Rückschlüsse auf Struktur und Funktion der Moleküle zu. Direkt zugänglich sind diese u.A. durch die Infrarot (IR) und Ramanspektroskopie. Um zu erläutern, wie diese berechnet werden können sollen zunächst einige Grundlagen erörtert werden.

A. Harmonische Näherung

Die Energie eines Moleküls hängt von den Kernkoordinaten ab (z.B. H2 Energie vs. Abstand), wir können also schreiben:

$$E = E(R_1 \dots R_K).$$

In der Quantenchemie berechnen wir diese Energie für jede Kernkonformation z.B. mit HF oder DFT. Um eine Schwingungsanalyse durchführen zu können, müssen wir zunächst die sogenannte **harmonische Näherung** durchführen, d.h. wir machen eine Taylor Entwicklung bis zur zweiten Ordnung (im Eindimensionalen):

$$V(x) = V(x_0) + \frac{dV}{dx} \Delta x + 0.5 \frac{d^2V}{dx^2} \Delta x^2$$

Im Minimum gilt nun $\frac{dV}{dx} = 0$:

$$V(x) = V(x_0) + 0.5 \frac{d^2V}{dx^2} \Delta x^2$$

Für eine Funktion mit mehreren Veränderlichen wie E:

$$E(x_1 \dots x_{3K}) = E(x_1^0 \dots x_{3K}^0) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3K} \sum_{j=1}^{3K} \frac{\partial^2 E}{\partial x_i \partial x_j} \Delta x_i \Delta x_j \quad (104)$$

Da nun jedes der K Atom 3 Freiheitsgrade hat, haben wir 3K Koordinaten (**3K Freiheitsgrade**).

B. Eindimensionaler harmonischer Oszillator

Betrachten wir nun zunächst den eindimensionalen harmonischen Oszillator. Mit $\Delta x = x - x_0$ und der harmonischen Näherung

$$V = V_0 + 0.5 \frac{d^2V}{dx^2} \Delta x^2 \quad (105)$$

können wir die Newtonschen Bewegungsgleichungen

$$F = ma = m\ddot{x} \quad (106)$$

lösen, wenn wir die Kraft berechnen können (Gl. 105 einsetzen)

$$F = -\frac{dV}{dx} = -\frac{d^2V}{dx^2}\Big|_0\Delta x \quad (107)$$

I. A. wird die Kraftkonstante $k := \frac{d^2V}{dx^2}$ eingeführt, und damit erhalten wir ($\ddot{x} = \ddot{\Delta x}$):

$$\ddot{\Delta x} = -\frac{k}{m}\Delta x \quad (108)$$

Dies ist eine gewöhnliche DGL und wir wissen dass, diese ein Schwingung beschreibt. Daher können wir den Lösungsansatz (A: Amplitude):

$$\Delta x(t) = A\sin(\omega t)$$

einsetzen und erhalten damit als Lösung für die Schwingungsfrequenz:

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

Damit kennen wir das genaue zeitliche Verhalten des Systems. Hier ist die Schwingungsfrequenz durch k und m gegeben: wie sieht das nun für ein komplizierteres Molekül aus?

C. Mehrdimensionaler harmonischer Oszillator

Nehmen wir als Beispiel ein dreiatomiges Molekül, etwa H_2O . Wir haben also eine Energie, die von 9 Koordinaten abhängt.

$$V(x_1, y_1, z_1, \dots, x_3, y_3, z_3) \rightarrow V(x_1, \dots, x_9) \quad (109)$$

Das entwickeln wir nun wieder:

$$V(x_1 \dots x_9) = V_0(x_1 \dots x_9) + 0.5 \sum_{i,j=1}^9 \frac{\partial^2 V(x_1 \dots x_9)}{\partial x_i \partial x_j} \Delta x_i \Delta x_j \quad (110)$$

und die Kraftkonstante wird nun zu einer [Kraftkonstantenmatrix](#):

$$k_{ij} = \frac{\partial^2 V(x_1 \dots x_9)}{\partial x_i \partial x_j} \quad (111)$$

Nun interessieren uns die Bewegungsgleichungen der 9 Koordinaten, nehmen wir mal die ite heraus:

$$F_i = m_i a_i \quad (112)$$

$$\ddot{x}_i = \frac{F_i}{m_i} \quad (113)$$

Die Kraft können wir nun leicht mit Hilfe des Potentials Gl. 110 berechnen:

$$F_i = -\frac{\partial V(x_1 \dots x_9)}{\partial x_i} = -\sum_{j=1}^9 k_{ij} \Delta x_j \quad (114)$$

und dies führt uns zu den Bewegungsgleichungen:

$$\ddot{x}_i = -\frac{1}{m_i} \sum_{j=1}^9 k_{ij} \Delta x_j \quad (115)$$

Nun kommt ein Schritt, der zunächst eigenartig anmutet, aber die ganze Sache grossartig vereinfacht. Wir führen sogenannte [massengewichtete Koordinaten](#) ein:

$$u_i = \sqrt{m_i} x_i, \quad (116)$$

und berücksichtigen diese auch in den Kraftkonstanten,

$$\phi_{ij} = \frac{k_{ij}}{\sqrt{m_i m_j}} \quad (117)$$

([massengewichtete Kraftkonstantenmatrix](#)) um nun die einfachen Bewegungsgleichungen zu erhalten:

$$\ddot{u}_i = - \sum_{j=1}^9 \phi_{ij} \Delta u_j \quad (118)$$

Da $\Delta u_i = u_i - u_i^0$ und damit $\ddot{u}_i = \Delta \ddot{u}_i$ gilt, kann man auch schreiben:

$$\Delta \ddot{u}_i = - \sum_{j=1}^9 \phi_{ij} \Delta u_j \quad (119)$$

Dies ist nun wieder eine gewöhnliche DGL, wobei jedoch die Koordinate i an alle anderen Koordinaten gekoppelt ist. Dennoch setzen wir an, dass jeder Freiheitsgrad eine Sinusschwingung ausführt, ganz wie der einfache harmonische Oszillator. Wir machen also den Ansatz:

$$\Delta u_i(t) = A_i \sin(\omega t) \quad (120)$$

Jeder Freiheitsgrad i schwingt also harmonisch mit der Amplitude A_i . Wenn wir das in die DGL einsetzen, so bekommen wir:

$$A_i \omega^2 = \sum_{j=1}^9 \phi_{ij} A_j \quad (121)$$

oder

$$\left(\sum_{j=1}^9 \phi_{ij} - \omega^2 \delta_{ij} \right) A_j = 0 \quad (122)$$

Dies ist ein lineares Gleichungssystem: Als Lösung erhält man die Schwingungsfrequenzen und die Amplituden (Auslenkungen der einzelnen Atome!) Man kann dies auch als Matrixgleichung schreiben (**I**: Einheitsmatrix):

$$\begin{pmatrix} \phi_{11} - \omega & \phi_{12} & \dots & \phi_{19} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_{91} & \dots & \dots & \phi_{99} - \omega \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \\ \dots \\ A_9 \end{pmatrix} = 0,$$

Zur Lösung müssen wir die Determinante berechnen. Dazu gibt es numerische Lösungsroutinen, die auf den meisten Computern implementiert sind, das braucht uns daher nicht mehr weiter zu interessieren. Man muss also die 2ten Ableitungen der Energie nach den Kernkoordinaten berechnen um die Kraftkonstantenmatrix aufzustellen, das ist der zeitaufwendige Schritt. Daher sind Frequenzen auch aufwendiger als Geometrieoptimierungen oder Energieberechnungen. Als Ergebnis erhält man:

- Die **Schwingungsfrequenzen** ω_i . Es gibt prinzipiell soviele Frequenzen wie das Molekül Freiheitsgrade hat. Und das sind i.A. **3K-6**: Das Molekül hat insgesamt **3 Translationsfreiheitsgrade und 3 Rotationsfreiheitsgrade**, die abgezogen werden müssen. Daher erhält man **3K-6 Schwingungsfrequenzen** ω_i . Ist eine der Frequenzen **negativ**, so zeigt diese einen **Sattelpunkt** an, sind 2 negativ nennt man dies einen Sattelpunkt 2ter Ordnung.
- Man erhält auch die sogenannten **Eigenvektoren** $A^i = (A_1^i \dots A_9^i)$. Diese geben die Auslenkungen der Atome an, die an der Schwingung mit der Frequenz ω_i beteiligt sind.

Beispiel H₂O: Das Wassermolekül hat 3 Atome, also $3 \times 3 = 9$ Freiheitsgrade. Nach Abzug der 6 Translations- und Rotationsfreiheitsgrade ($\omega_1, \dots, \omega_6$) bleiben noch 3 Freiheitsgrade für interne Vibrationen übrig. Die Atome schwingen nicht einzeln, sondern die **Schwingungsmoden** sind kollektive Bewegungen der Atome, die **Normalmoden** genannt werden, mit den **Schwingungsfrequenzen** $\omega_7 = 1595 \text{ cm}^{-1}$ für die Winkeldeformationsschwingung und $\omega_8 = 3657 \text{ cm}^{-1}$ für die symmetrische Streck- und $\omega_9 = 3756 \text{ cm}^{-1}$ für die asymmetrische Streckschwingung.

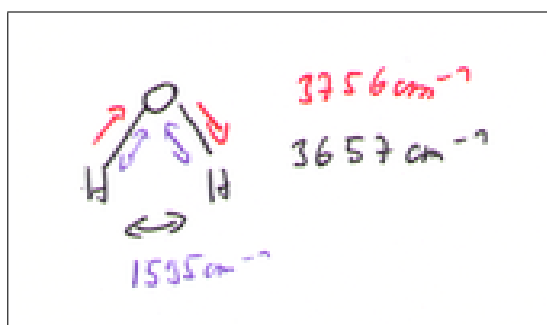


Abbildung 41: Schwingungsmoden des Wassermoleküls

D. Charakterisierung stationärer Punkte

Die Geometrieoptimierung terminiert, wenn die Kräfte auf die Atome verschwinden. Dies bedeutet aber nicht zwangsläufig, dass ein Minimum gefunden ist. Gerade bei komplexen Systemen findet man hier häufig Übergangszustände.

Betrachten wir dazu nochmals das H_2 Molekül, dessen Bindungsenergiekurve, in der Abb. 42 durch ein Morsepotential dargestellt wird:

$$E(x) = (1 - \exp(-(x - 2)))^2 - 1.$$

Man kann das Potential für kleine Auslenkungen um den Gleichgewichtsabstand auch durch ein harmonisches Potential $E(x) = kx^2$ annähern.

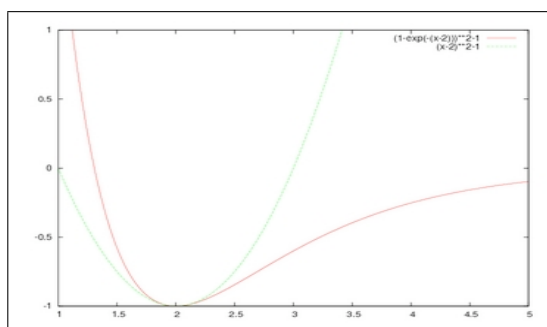


Abbildung 42: Morse und harmonisches Potential für H_2

Die Schwingungsfrequenz ist dann durch die Federkonstante k (und Masse m) gegeben. Dies machen wir, wenn wir die sogenannten **harmonischen** Frequenzen, wie oben ausgeführt, berechnen. Wir berechnen die zweiten Ableitungen am Minimum, die die **Krümmung** der Parabel beschreiben.

Die zweiten Ableitungen sagen uns zudem, ob ein Minimum oder ein Übergangszustand vorliegt: Nehmen wir als Beispiel die Funktion

$$E(x) = 2x^2.$$

Wir haben die Ableitungen

$$E'(x) = 4x \quad \text{und} \quad E''(x) = 4.$$

Wichtig dabei ist: **Für ein Minimum sind die zweiten Ableitungen positiv, bei einem Übergangszustand sind sie negativ!**

Betrachten wir dazu die Funktion

$$E(x) = x^4 - x^2,$$

wie in Abb.43 dargestellt. Dies ist ein Modellpotential für die Protonentransferreaktion z.B. in Malonaldehyd (Anfangs- und Endzustand habe gleiche Energie). Nun betrachten wir die

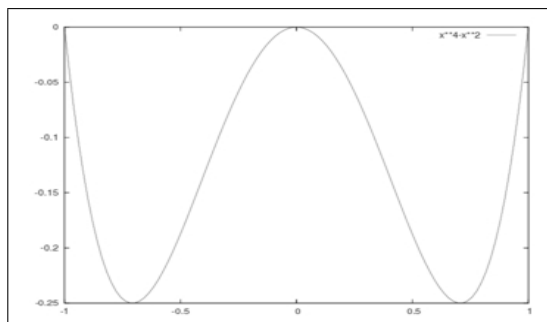


Abbildung 43: Modell einer Barriere

zweite Ableitung:

$$E'(x) = 4x^3 - 2x \quad \text{und} \quad E''(x) = 12x^2 - 2.$$

Die Krümmung ist nun nicht mehr, wie bei der Parabel, konstant für alle x . Sie ändert sich. Insbesondere ist sie für $x=0$ negativ: $E''(0) = -2$. In den Minima ist sie wieder positiv. **Negative zweite Ableitungen führen zu negativen Frequenzen.** Wenn wir also im Gaussian output negative Frequenzen sehen, wissen wir sofort, dass sie Struktur einen Übergangszustand darstellt.

Generell gilt: Es können mehrere negative Frequenzen auftauchen, man erhält dann einen Sattelpunkt höherer Ordnung. Die Fläche in Abb. 44 hat einen Sattelpunkt erster Ordnung und einen Sattelpunkt zweiter Ordnung. Jeder Frequenz 'entspricht eine Auslenkung' des Moleküls, d.h. Bewegungen der Atome um die Ruhelage. Negative Frequenzen geben Richtungen an, in denen das Molekül den Sattelpunkt verlässt. Im Sattelpunkt 2ter Ordnung gibt es zwei Richtungen, in denen die Energie kleiner wird, im Sattelpunkt erster Ordnung nur eine (usw.). Dies kann ausgenutzt werden, um einen Sattelpunkt zu optimieren. Man kann dabei den Richtungen folgen, die durch die negativen Frequenzen gekennzeichnet sind.

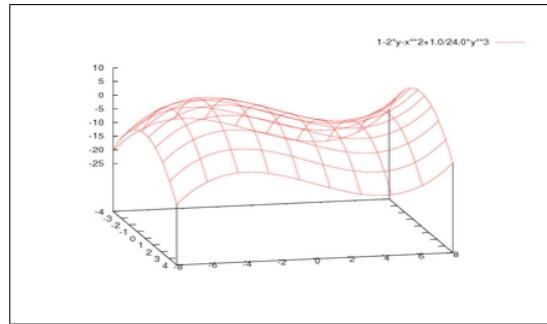


Abbildung 44: Sattelpunkt erster und zweiter Ordnung

X. SPEKTROSKOPIE: IR UND RAMAN

IR und Raman Spektren werden durch die Einstrahlung von Laserlicht, d.h. einer elektromagnetischen Welle erzeugt. Das Laserlicht erzeugt lokal (am Molekül) ein mit der Frequenz des Lichts zeitlich veränderliches elektrisches Feld (Abb. 45). Dieses äussere E-Feld kann nun

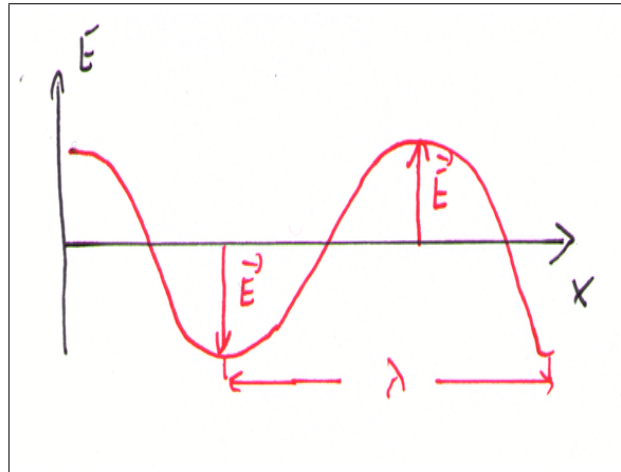


Abbildung 45: Elektromagnetische Welle

an ein im Molekül vorhandenes Dipolmoment anknüpfen, wenn dieses sich mit der Geometrie des Moleküls ändern kann. So z.B. das HF Molekül (Abb. 46). Durch die unterschiedlichen Partialladungen an H und F hat dieses Molekül ein Dipolmoment. Dieses Dipolmoment verändert sich mit der Geometrie, also in diesem Beispiel mit dem H-F Abstand. Damit verändert sich aber auch die Geometrie des Moleküls bei angelegtem äusseren Feld. Um die

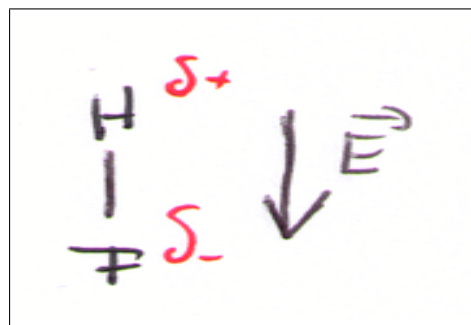


Abbildung 46: Das Dipolmoment im HF Molekül

Wechselwirkung von Licht mit Molekülen besser verstehen zu lernen, betrachten wir zunächst das elektrische Feld in einem Kondensator. Dies ist ein **homogenes** elektrisches Feld \vec{E} d.h. es ist an allen relevanten Orten im Kondensator gleich stark. Eine Punktladung q

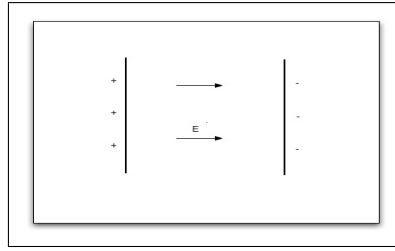


Abbildung 47: Elektrisches Feld im Kondensator

bewegt sich entlang der elektrischen Feldlinie, da sie in einem solchen Feld eine konstante Kraft \vec{K} erfährt:

$$\vec{K} = q\vec{F}$$

$$(\vec{F} = (F_x, F_y, F_z))$$

Auf ein elektrisch neutrales Molekül wirkt in einem homogenen Feld zwar keine Kraft, wenn es ein Dipolmoment $\vec{\mu}$ hat, kann man jedoch die Energie wie folgt schreiben:

$$E = \vec{\mu}\vec{F} = \sum_{i=1}^3 \mu_i F_i \quad (123)$$

Im Folgenden wollen wir von elektrisch neutralen Molekülen ausgehen. Die Energie des Moleküls ist nun von der Kernkonfiguration und von dem äusseren elektrischen Feld abhängig, sie hängt also auch von dem Feld \vec{F} ab, wir haben also

$$E = E(\vec{F}) = E(F_x, F_y, F_z).$$

Wie immer, wenn wir nicht weiter wissen, entwickeln wir die Energie in eine Taylorreihe um die Feldstärke, also nach den Feldkomponenten F_i (um $F_i = 0$):

$$E(\vec{F}) = E_0 + \sum_i \frac{\partial E}{\partial F_i} F_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{\partial^2 E}{\partial F_i \partial F_j} F_i F_j \dots \quad (124)$$

Vergleich von Gl. 124 mit 123 ergibt:

$$\mu_i = \frac{\partial E}{\partial F_i} \quad (125)$$

Damit gibt der Term erster Ordnung in der Taylorreihe die Energie des **permanenten Dipolmoments** des Moleküls in dem elektrischen Feld wieder. Nun wird durch ein elektrisches Feld

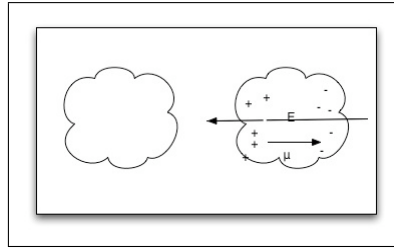


Abbildung 48: Polarisation durch ein elektrisches Feld

das Molekül auch **polarisiert**, die Ladungsdichte wird verschoben, so dass sich das Dipolmoment ändert. Diese **Änderung des Dipolmoments** im elektrischen Feld können wir wieder durch eine Taylorreihe nach dem Feld darstellen:

$$\mu_i(\vec{F}) = \mu_i^0 + \sum_j \frac{\partial \mu_i}{\partial F_j} F_j + \dots \quad (126)$$

d.h. ein Feld beispielsweise in x-Richtung kann eine Dipoländerung in y-Richtung verursachen. Die **Polarisierbarkeit** α beschreibt, wie 'leicht' ein Dipolmoment durch ein E-Feld induziert werden kann. Wenn wir diese Gleichung mit Gl. 124 vergleichen, so sehen wir sofort:

$$\alpha_{ij} = \frac{\partial \mu_i}{\partial F_j} = \frac{\partial E^2}{\partial F_i \partial F_j} \quad (127)$$

Man kann also Dipolmomente und Polarisierbarkeiten durch Differentiation der Energie nach einem elektrischen Feld berechnen. Damit schreiben wir Gl. 124:

$$E(\vec{F}) = E_0 + \sum_i \mu_i F_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} \alpha_{ij} F_i F_j \dots \quad (128)$$

Nun betrachten wir ein Molekül in seiner Gleichgewichtskonformation. Die Kräfte im Molekül verschwinden, solange :

$$\frac{\partial E(\vec{F} = 0)}{\partial R} = 0$$

Wenn wir ein elektrisches Feld einschalten wirken plötzlich Kräfte auf die Atome. Diese erhalten wir durch Ableitung der Energie nach den Kernkoordinaten R:

$$\frac{\partial E(\vec{F})}{\partial R} = \frac{\partial E_0}{\partial R} + \sum_i \frac{\partial \mu_i}{\partial R} F_i + \sum_{ij} \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial R} F_i F_j \dots \quad (129)$$

Nun ist die Kraft in der Gleichgewichtskonformation gleich null, daher $\frac{\partial E_0}{\partial R}$, also ist die Kraft, die das Molekül bei Anlegen des Feldes auslenkt in der ersten Ordnung bestimmt durch:

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial R} = \frac{\partial E^2}{\partial F_i \partial R}$$

Dies ist ein wichtiges Ergebnis: Wie stark ein Molekül durch ein äusseres Feld ausgelenkt wird hängt also davon ab, wie stark sich das Dipolmoment entlang der Auslenkung ändert. Das äussere Feld 'koppelt' also an die Änderung des Dipolmoments. Nun betrachten wir wieder das elektrische Wechselfeld (oben), i.e. die Einstrahlung von Laserlicht. Da sich die Feldrichtung periodisch ändert, ändert sich auch die Kraft periodisch. Um eine Schwingungsmode anregen zu können, muss das Laserlicht die gleiche Frequenz haben wie die Schwingung, man nennt dies eine **Resonanzbedingung**.

Wichtig sind die zwei Bedingungen:

- **IR-aktive Mode**: Dipolmoment ändert sich entlang Schwingungsmode.
- **Resonanz**: Lichtfrequenz entspricht der Schwingungsfrequenz.

Die Grösse der Kraft - also die Änderung des Dipolmoments mit der Geometrie- bestimmt also, wie stark das Molekül bei angelegtem Feld schwingt, bestimmt also die **Intensität** der Schwingung, da ja ein Wechselfeld angelegt wird, z.B.:

$$F_i = F_i^0 \sin(\omega t),$$

was zu einer sinusförmigen Kraft

$$\frac{\partial E(\vec{F})}{\partial R}(t) = \sum_i \frac{\partial \mu_i}{\partial R} F_i^0 \sin(\omega t)$$

führt. Wichtig dabei ist, daß die **Intensität** der IR Absorption proportional zu $\frac{\partial \mu_i}{\partial R}$ ist, also:

$$IR - Intens. \sim \frac{\partial \mu_i}{\partial R} = \frac{\partial E^2}{\partial F_i \partial R} \quad (130)$$

Auf ähnliche Weise erhält man für die **Raman Intensität**

$$\text{Raman} - \text{Intens.} \sim \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial R} = \frac{\partial E^3}{\partial F_i \partial F_j \partial R} \quad (131)$$

Man kann also IR und Raman Intensitäten durch gemischte Ableitungen der Energie nach elektrischen Feldern und Kernkoordinaten erhalten.

Bei der **IR Spektroskopie** werden die **Normalmoden** im Molekül angeregt, die die gleiche Schwingungsfrequenz wie das eingestrahlte Licht haben. Dies geht aber nur, wenn das Molekül durch das eingestrahlte Licht aus seiner Gleichgewichtslage ausgelenkt werden kann, wenn also durch das Licht eine Kraft auf die Atome wirkt.

Auf ähnliche Weise kann man NMR chemische Verschiebungen oder ESR Spektren berechnen. Dies sind keine Schwingungsspektren, man braucht also nicht die Hessematrix. Da es sich hier um magnetische Effekte (Kern-bzw. Elektronen) handelt, muß zur Berechnung der Intensitäten anstatt nach dem E-Feld nach einem magnetischen Feld abgeleitet werden.