

Struktur und Spektren von Molekülclustern

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fachbereiche
der Georg-August-Universität Göttingen

vorgelegt von
Burkhard Schmidt
aus Osnabrück

Göttingen 1991

D 7

Referent: Prof. Dr. Buck

Korreferent: Prof. Dr. Pottel

Tag der mündlichen Prüfung: 14. 2. 1992

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
2	Normalmodenanalyse	11
2.1	Einleitung	11
2.2	Interne Koordinaten	13
2.2.1	Valenzkoordinaten	13
2.2.2	B-Tensoren	14
2.3	s-Vektor-Methode	15
2.3.1	Konstruktion der Vektoren	15
2.3.2	Bindungsstreckung	16
2.3.3	Winkelbiegung	17
2.3.4	Torsion	17
2.4	FG-Matrix-Methode	18
2.4.1	Kinetische Matrix	18
2.4.2	Normalkoordinaten	19
2.5	Normalmoden der Schwingung	20
2.5.1	Lösung der klassischen Bewegungsgleichung	20
2.5.2	Charakterisierung der Normalmoden	21

2.6	Gruppentheorie	22
2.6.1	Einleitung	22
2.6.2	Punktgruppen	23
2.6.3	Darstellungen der Punktgruppe	24
2.6.4	Symmetrie- und Normalkoordinaten	26
2.7	Übergang zur Quantenmechanik	28
2.7.1	Hamiltonoperator	28
2.7.2	Schrödingergleichung	28
2.7.3	Optische Auswahlregeln	29
2.8	L-Tensoren höherer Ordnung	31
2.8.1	Bindungsstreckung	34
2.8.2	Winkelbiegung	35
2.8.3	Torsion	35
3	Störungsrechnung	37
3.1	Einführung	37
3.2	Rayleigh-Schrödinger-Störungsrechnung	39
3.2.1	Nichtentartete Störungsrechnung	40
3.2.2	Entartete Störungsrechnung	41
3.3	Schwingungsspektroskopie	42
3.3.1	Ansatz	42
3.3.2	Matrixelemente	43
3.4	Anharmonizität	44
3.4.1	Einführung	44
3.4.2	Transformation der Kraftkonstanten	45

3.4.3	Anharmonizitätskonstanten	47
3.5	Intermolekulare Wechselwirkungen	49
3.5.1	Einleitung	49
3.5.2	Störungstheoretischer Ansatz	51
3.5.3	Verschiebungen und Aufspaltung der Spektrallinien	53
3.5.4	Kopplung der intramolekularen Moden	57
3.5.5	Diskussion	63
3.5.6	Vergleich mit Literaturarbeiten	65
4	Monte-Carlo-Simulationen	69
4.1	Intermolekulare Potentialhyperflächen	69
4.1.1	Minimalenergiekonfigurationen	70
4.1.2	Einzugsgebiete	71
4.1.3	Folgerungen	74
4.2	Statistische Mechanik	75
4.2.1	Ensemble-Theorie	75
4.2.2	Anwendung auf Molekülcluster	77
4.2.3	Das kanonische Ensemble	78
4.3	Monte-Carlo-Methode	80
4.3.1	Metropolis-Algorithmus	82
4.3.2	Ensemble-Mittel	86
4.3.3	Durchführung der Simulationen	88
5	Methanolcluster	99
5.1	Einleitung	99

5.2	Experimentelle Ergebnisse	102
5.3	Potentialflächen	104
5.3.1	Potentialzentrenmodelle	104
5.3.2	OPLS-Potential	106
5.3.3	PHH-Potential	107
5.3.4	EPEN- und QPEN-Potential	108
5.3.5	Berechnung von Virialkoeffizienten	109
5.4	Minimalenergiekonfigurationen	113
5.4.1	Dimere	113
5.4.2	Trimere und Tetramere	114
5.4.3	Pentamere	115
5.4.4	Hexamere	115
5.4.5	Diskussion	120
5.5	Intramolekulares Kraftfeld	123
5.6	Verschiebung der Linien in Schwingungsspektren	127
5.6.1	Fundamentale Anregung der CO-Streckschwingung	127
5.6.2	Fundamentale Anregung der OH-Streckschwingung	142
5.7	Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulationen	144
6	Zusammenfassung	157
A	Generalisiertes Eigenwertproblem	161
B	Matrixelemente des harmonischen Oszillators	165
C	Charaktertafeln einiger Symmetriegruppen	167

Kapitel 1

Einleitung

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften atomarer und molekularer Clustern sind in den letzten Jahren Gegenstand vieler experimenteller und theoretischer Untersuchungen [1, 2]. Als Komplexe mit endlicher Teilchenzahl stellen sie zwischen dem gasförmigen Aggregatzustand einerseits und der flüssigen und festen Phase andererseits eine eigene Erscheinungsform der Materie dar. Neben einer stetig steigenden Zahl von Anwendungen kommt ein wesentliches Interesse an diesen Systemen auch aus dem Bereich der Grundlagenforschung. So dient die Untersuchung von Clustern dem Prozeß der physikalischen Modellbildung, insbesondere im Bereich der interatomaren bzw. intermolekularen Wechselwirkungen, die weit über das Feld der Cluster hinaus überall in der Physik der gasförmigen, flüssigen und festen Phase eine fundamentale Rolle spielen.

Prinzipiell kommen für die Bindungen der Atome bzw. Moleküle in einem Cluster alle Mechanismen in Frage, die aus der allgemeinen Chemie bekannt sind. Sie reichen von den relativ schwachen van-der-Waals-Kräften über Wasserstoffbrückenbindungen bis hin zu kovalenten, metallischen und ionischen Kräften. Im Rahmen dieser Arbeit werden anhand des Beispiels kleiner Methanolcluster Komplexe mit Wasserstoffbrückenbindungen untersucht. Diese Bindungsart ist in vielen Bereichen der Physik, der Chemie und der Biologie von wesentlicher Bedeutung [3]. Zu ihren typischen Phänomenen gehören neben den vielen ungewöhnlichen Eigenschaften flüssigen Wassers [4], wie z. B. der Dichteanomalie, auch die Eigenschaften von Wasser und Alkoholen als chemische Lösungsmittel. Letzten Endes hat sie auch entscheidenden Einfluß auf die Biophysik der Zellen. So wird z. B. der Aufbau der Doppelhelixstruktur der DNA durch Wasserstoffbrückenbindungen festgelegt, wobei die charakteristische Paarung der Basen Adenin/Thymin und Cytosin/Guanin durch zwei bzw. drei dieser Bindungen zustande kommt.

Eine Standardmethode zum Nachweis und zur Charakterisierung von Wasserstoffbrückenbindungen ist die Infrarotspektroskopie. Während diese Methode im Bereich der Flüssigkeiten seit langem etabliert ist, findet sie in den letzten Jahren auch zur Untersuchung isolierter Komplexe in Molekülstrahlen oder auf Matrizen zunehmend Anwendung. Die hauptsächliche Motivation für die vorliegende Arbeit sind deshalb auch die im Max-Planck-Institut in Göttingen durchgeführten Experimente zur Schwingungsspektroskopie molekularer Cluster. Die Kombination einer Streumethode zur Massenselektion neutraler Cluster [5, 6] mit der Infrarotanregung intramolekularer Schwingungen, die zu einer schnellen Dissoziation des Clusters führt, ermöglicht spektroskopische Untersuchungen größenselektierter Cluster. Mit dieser Technik konnten Spektren im Bereich der fundamentalen Anregung der CO-Streckschwingung (ν_8 , 1033.5 cm^{-1}) [7, 8, 9, 10] und der OH-Streckschwingung (ν_1 , 3681 cm^{-1}) [11] aufgenommen werden. Die Größenabhängigkeit dieser Spektren enthält eine Fülle interessanter Informationen über den Aufbau dieser Systeme. Insbesondere die Anzahl der Spektrallinien und die Richtungen und Beträge der Verschiebung der Linienposition gegenüber der Absorption des freien Moleküls, aber auch die Breite bzw. das Profil der Absorptionsbanden hängen in charakteristischer Weise von der Größe und der Präparation des Clusters ab. Diese vielfältigen Meßdaten konnten bisher nicht befriedigend theoretisch erklärt werden. Wesentliche Aufgabe dieser Arbeit ist daher die Entwicklung geeigneter Methoden zur Simulation dieser Spektren, wobei besonders das Verhältnis zwischen der Struktur eines Molekülclusters und dessen Infrarotspektrum im Bereich der Anregung intramolekularer Schwingungsmoden im Vordergrund stehen wird. Durch diesen Zusammenhang kann eine Brücke zu allgemeineren Fragen der intermolekularen Wechselwirkung geschlagen werden.

Zur Untersuchung der Methanolcluster werden *ab initio*-Methoden nicht in Betracht gezogen, da insbesondere für die größeren Systeme die hohe Zahl der elektronischen Freiheitsgrade eine genaue Rechnung, die auch Korrelationen berücksichtigt, mit den gegenwärtigen Mitteln noch nicht zuläßt. Daher sollen in dieser Arbeit störungstheoretische Verfahren erprobt werden, die in der Theorie der Rotations-Schwingungs-Spektren von Molekülen seit langem verwendet werden [12]. Bei Durchsicht der Literatur stellt sich heraus, daß bereits eine Reihe störungstheoretischer Verfahren zur Beschreibung des Einflusses der intermolekularen Wechselwirkung auf die Spektren der intramolekularen Schwingungsanregung molekularer Cluster entwickelt wurden.

Die von R. O. WATTS und Mitarbeitern entwickelten Verfahren zur Simulation der Spektren von Wasserclustern, die auf Variationsrechnung basieren, sind für größere Moleküle mit entsprechend mehr internen Freiheitsgraden zu aufwendig [13, 14]. Dagegen berücksichtigen die in anderen Veröffentlichungen vorgestellten Verfahren zur Berechnung der Spektren der Schwingungsanregung von Komplexen aus SF_6 ,

SiF_4 und SiH_4 [15, 16, 17, 18] sowie CO_2 [19, 20] nur den Effekt der resonanten Dipol-Dipol-Wechselwirkung und sind daher nicht allgemein genug. Ähnlich verhält es sich mit den Arbeiten der Gruppe um R. J. LEROY, in denen zur Simulation von $\text{SF}_6 - (\text{Ar})_n$ nur der Mechanismus der induzierten Dipol-Dipol-Wechselwirkung zur Erklärung der Spektren herangezogen wird [21, 22, 23]. In einer Studie über CH_3CN wird zwar ein vollständigeres Modell der molekularen Wechselwirkung benutzt, jedoch wird im nichtentarteten Formalismus die intermolekulare Modenkopplung vernachlässigt [24]. In einem ähnlichen Ansatz für SF_6 , SiF_4 und SiH_4 wird in erster Ordnung die kubische Kopplung der Schwingungsmoden nicht berücksichtigt [25]. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß alle bisher vorgeschlagenen Ansätze sich nicht direkt auf die hier zu untersuchenden Methanolcluster übertragen lassen.

Daher erweist sich die Entwicklung einer vollständigeren störungstheoretischen Methode zur Berechnung der Schwingungsspektren molekularer Cluster als notwendig. Hierbei kann, ähnlich wie in den meisten der oben genannten Arbeiten, auf Verfahren zurückgegriffen werden, die in der Theorie der Flüssigkeiten und Festkörper verwendet werden. Die in diesem Bereich benutzten Standardverfahren zur Berechnung von Schwingungsspektren [4, 26, 27] gehen auf zwei Arbeiten von A. D. BUCKINGHAM zurück [28, 29]. In diesen Publikationen wird zur theoretischen Behandlung der Spektren von Chromophoren in einem Lösungsmittel ein störungstheoretisches Verfahren zweiter Ordnung vorgeschlagen. Die potentielle Energie der intermolekularen Wechselwirkung wird als quantenmechanischer Störoperator aufgefaßt, der eine Verschiebung der Energieniveaus des freien Moleküls, das im Normalmodenansatz beschrieben wird, bewirkt. Die dort hergeleiteten Formeln, die auf nicht entarteter Störungsrechnung beruhen, müssen in dieser Arbeit auf den Formalismus entarteter Theorie verallgemeinert werden, um so auch die theoretische Berechnung der Spektren homogener Molekülcluster zu ermöglichen.

Ausgangspunkt der Rechnungen ist die quantenmechanische Beschreibung der Normalmoden der Schwingung mehratomiger Moleküle durch harmonische Oszillatoren [30]. Diese Schwingungsanalyse erfordert bei größeren als dreiatomigen Molekülen einige spezielle Techniken, die in Kapitel 2 dargestellt werden. Die Anwendung der Rayleigh-Schrödinger-Störungsrechnung in der Theorie der Schwingungsspektren wird dann in Kapitel 3 vorgestellt. Bei der praktischen Durchführung dieser Rechnungen in der durch den Normalmodenansatz gegebenen Basis kann bei der Auswertung der erforderlichen Matrixelemente von Störoperatoren die einfache Algebra des harmonischen Oszillators ausgenutzt werden. Dies ist für die störungstheoretische Behandlung der Anharmonizität des intramolekularen Kraftfelds ein bewährtes Standardverfahren [12]. Es wird in Abschnitt 3.4 besprochen. Ein Teil des in diesem Bereich bereits bekannten Formalismus kann dann bei der störungstheoretischen Behandlung der Wechselwirkung der Moleküle im Cluster verwendet wer-

den. Die vollständigen Resultate in erster und zweiter Ordnung für die Verschiebung der Anregungsfrequenzen und die entsprechenden Übergangsdipolmomente werden dann in Abschnitt 3.5 hergeleitet. In den sich ergebenden Formeln zeigt sich, daß für die Clusterspektren ein kompliziertes Zusammenspiel intra- und intermolekularer Kräfte verantwortlich ist. In der sich anschließenden Diskussion wird versucht, eine veranschaulichende Interpretation der einzelnen Beiträge zu geben, wobei sich herausstellt, daß die oben erwähnten Unvollständigkeiten vorangegangener Untersuchungen mit dem hier entwickelten Verfahren behoben sind.

Ein weiterer methodischer Schwerpunkt dieser Arbeit neben der Berechnung der Spektren liegt in der Behandlung der intermolekularen Freiheitsgrade bei endlichen Temperaturen: Während bei $T = 0$ die Cluster stets in der energetisch günstigsten Konfiguration vorliegen, können sie bei steigender Temperatur immer größere Bereiche ihres Konfigurationsraums erkunden. Hierbei können Übergänge zwischen verschiedenen geometrischen Strukturen auftreten, was die theoretische Beschreibung erheblich erschwert. Schon bei den hier zu untersuchenden Clustergrößen bis zum Hexamer können eine Anzahl verschiedener Isomere vorliegen, die sich in der Bindungsenergie nur unwesentlich unterscheiden, aber aufgrund unterschiedlicher Symmetrie völlig verschiedene Spektren aufweisen. Eine theoretische Behandlung dieser Situation ist nur mit statistischen Methoden möglich: Hier wird die Beschreibung der Systeme mit der kanonischen Ensembletheorie gewählt, die in Kapitel 4 erläutert wird. Die erforderlichen vieldimensionalen Integrationen werden mit einem stochastischen Verfahren, der Monte-Carlo-Simulation nach dem Standard-Algorithmus von METROPOLIS ET AL., ausgewertet [31].

Eine Verbindung dieser Methode mit den Spektrallinienberechnungen erlaubt die Simulation thermisch gemittelter Spektren. Damit wird es beim Vergleich mit experimentellen Spektren möglich, neben der Lage und Intensität von Spektrallinien auch deren Profil auszuwerten. Auf diese Weise kann auch der Einfluß der thermischen Mittelungen sowie möglicherweise auftretender Strukturübergänge [32, 33] auf die Infrarotspektren untersucht werden.

Beispiele für die Anwendung dieser kombinierten Methode finden sich in Kapitel 5. Dort werden Ergebnisse der Strukturrechnungen und der Simulationen von Spektren kleiner Methanolcluster (Dimer bis Hexamer) vorgestellt. Der Vergleich mit experimentell gewonnenen Spektren erlaubt neben der Überprüfung der in dieser Arbeit entwickelten Methode auch Aussagen über die Qualität der Beschreibung der intermolekularen Wechselwirkung durch verschiedene Modellfunktionen.

Kapitel 2

Normalmodenanalyse

2.1 Einleitung

Stimuliert durch den Fortschritt der experimentellen Ergebnisse der Infrarot- und Mikrowellenspektroskopie einerseits und die Entwicklung der Quantenmechanik andererseits sind schon in den 30er Jahren spezielle Methoden zur numerischen Behandlung von Kernschwingungen mehratomiger Moleküle entwickelt worden. Sie beruhen auf der aus der klassischen Physik bekannten Technik der Normalmodenanalyse. Am elegantesten und zugleich effizientesten präsentieren sie sich in Form der Matrizenrechnung. Eine Reihe von Lehrbüchern behandelt dieses Thema, von denen hier nur einzelne herausgegriffen werden können. Der Klassiker auf diesem Gebiet ist das Werk von WILSON, DECIUS und CROSS [30], die insbesondere die Benutzung interner Koordinaten und Anwendungen der Gruppentheorie ausführlich erläutern. Einen moderneren und sehr ausführlichen Überblick über die Spektroskopie insgesamt geben die Bücher von HOLLAS [34] und GRAYBEAL [35], von denen das letztere mehr theoretisch ausgerichtet ist. Außerdem sei noch das Buch von PAPOUŠEK und ALIEV [36] erwähnt, das die theoretischen Aspekte in sehr formaler Weise behandelt.

Die Theorie der Schwingungsspektroskopie ist auf zwei wesentliche Annahmen aufgebaut. Die erste Vereinfachung ist die Separation der Kern- und Elektronenbewegung im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung. Dieser Ansatz kann durch die um mehrere Größenordnungen differierenden Massen und die somit sehr unterschiedlichen Zeitskalen der Bewegung gerechtfertigt werden. Dabei bewegen sich die Atomkerne unter dem Einfluß von Kräften, die durch die elektronischen Orbitale bestimmt werden. Die potentielle Energie der Kerne wird durch das Kraftfeld V beschrieben, das sich aus der Lösung der elektronischen Schrödingergleichung ergibt. Die zweite

Vereinfachung besteht darin, nur Vibrationen kleiner Amplitude um die Gleichgewichtskonfiguration zu betrachten. Zunächst wird hier die klassische Beschreibung gewählt, in Abschnitt 2.7 wird dann die quantenmechanische Lösung besprochen. In der harmonischen Näherung läßt sich dann die potentielle Energie als Funktion der $3N$ kartesischen Koordinaten d_k , die die Auslenkung aus der Gleichgewichtslage angeben, schreiben

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial d_i \partial d_j} \right)_0 d_i d_j \quad . \quad (2.1)$$

In diesen Koordinaten ergibt sich die kinetische Energie zu

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} m_i \dot{d}_i^2 \quad . \quad (2.2)$$

In Matrixschreibweise wird dann die Hamiltonfunktion des Systems als

$$H = T + V = \frac{1}{2} \dot{\vec{d}} \mathbf{M} \dot{\vec{d}} + \frac{1}{2} \vec{d} \mathbf{f} \vec{d} \quad (2.3)$$

dargestellt ¹, wobei die symmetrische Matrix \mathbf{f} aus den Kraftkonstanten

$$f_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial d_i \partial d_j} \right)_0 \quad (2.4)$$

gebildet wird und die Diagonalmatrix \mathbf{M} mit

$$M_{ij} = m_i \delta_{ij} \quad (2.5)$$

auf ihrer Diagonalen in jeweils drei aufeinanderfolgenden Elementen die Massen m der entsprechenden Atome enthält.

Im Prinzip ist mit der so angegebenen Hamiltonfunktion eine Lösung der Bewegungsgleichungen durch Diagonalisierung von \mathbf{f} möglich, jedoch ist, wie im folgenden Abschnitt gezeigt wird, die Benutzung eines anderen Koordinatensystems, das der sog. internen Koordinaten, von großem Vorteil bei der praktischen Durchführung der Berechnungen. Nach Einführung der Normalkoordinaten in Abschnitt 2.5 läßt sich das Problem auch quantenmechanisch lösen. Danach werden in Abschnitt 2.6 dann Anwendungen der Gruppentheorie für symmetrische Moleküle gezeigt, die weitere Vereinfachungen mit sich bringen und die auch für die Behandlung der Molekülcluster von großer Bedeutung sind. Abgeschlossen wird dieses Kapitel mit einem Exkurs über L -Tensoren höherer Ordnung, die bei der im folgenden Kapitel beschriebenen Behandlung anharmonischer Kraftfelder eine wichtige Rolle spielen.

¹Bei allen Termen dieser Art ist stets die Matrix von rechts mit einem Spaltenvektor und von links mit dem dazu transponierten Zeilenvektor multipliziert zu denken.

2.2 Interne Koordinaten

Die Benutzung kartesischer Koordinaten zur Parametrisierung des Kraftfelds in Gleichung (2.1) bringt mehrere Nachteile mit sich, die durch geeignete Wahl eines anderen Bezugssystems vermieden werden können. Zunächst einmal enthalten die $3N$ Koordinaten eines Moleküls aus N Atomen auch die sechs externen Freiheitsgrade der Gesamttranslation und der -rotation. Da die potentielle Energie jedoch translations- und rotationsinvariant ist und daher nur von den *internen Koordinaten* abhängen darf, kann deren Anzahl für ein nicht-lineares Molekül nur $3N - 6$ betragen². Diese müssen so gewählt werden, daß sie orthogonal zueinander und zu den externen Koordinaten der Gesamttranslation und -rotation sind. Somit ergibt sich im allgemeinsten Fall für die symmetrische Kraftkonstantenmatrix \mathbf{f} als Anzahl der unabhängigen Elemente

$$\frac{(3N - 6)(3N - 5)}{2}, \quad (2.6)$$

was bei einem sechsatomigen Molekül immerhin noch 78 ausmacht. Außerdem kann über die Größe der Nichtdiagonalelemente keine Aussage gemacht werden, sie kann die der Diagonalelemente sogar übersteigen, was eine numerische Diagonalisierung der Matrix erschweren oder sogar unmöglich machen kann³.

2.2.1 Valenzkoordinaten

Eine günstigere Wahl, die die Darstellung der \mathbf{f} -Matrix erheblich vereinfacht, sind die sogenannten Valenzkoordinaten. Hierbei werden, der chemischen Intuition folgend, die Längen von Valenzbindungen und die Winkel zwischen diesen zur Darstellung des Kraftfelds benutzt. Die in der Basis dieser Koordinaten definierten Kräfte spiegeln dann den Widerstand einer Bindung gegen Strecken oder Stauchen bzw. die Starrheit des Moleküls gegenüber Biegungen oder Torsionen wieder. Kräfte zwischen nichtgebundenen Atomen werden nicht berücksichtigt⁴. Im Gegensatz zur Situation bei kartesischen Koordinaten können hier viele der Nichtdiagonalelemente der in diesen Koordinaten definierten Kraftkonstantenmatrix als klein im Vergleich

²Die Zahl der inneren Koordinaten linearer Moleküle beträgt $3N - 5$. In diesem Fall muß im folgenden überall $3N - 6$ durch $3N - 5$ ersetzt werden.

³Ein weiterer Nachteil der Verwendung kartesischer Koordinaten ist die Abhängigkeit der Kraftkonstanten von der Ausrichtung des Moleküls relativ zum Koordinatensystem.

⁴Bei größeren Molekülen ist die Aufgabe, linear unabhängige Valenzkoordinaten zu finden, nicht mehr trivial. Eine Methode, einen kinematisch kompletten Satz von Vibrationskoordinaten ohne Redundanzen zu finden, wird von DECIUS vorgeschlagen [37].

zu den Diagonalelementen abgeschätzt werden. Insbesondere die Kopplungen zwischen Koordinaten sehr unterschiedlicher Kraftkonstanten werden oft sehr klein. Der Hauptvorteil dieses Ansatzes erschließt sich aber erst im Zusammenhang mit der Gruppentheorie, wie im Abschnitt 2.6 noch gezeigt wird. Ein weiterer Vorteil ist die Übertragbarkeit der Kraftkonstanten: Die Konstanten einer bestimmten chemischen Bindung werden in verschiedenen Molekülen zumindest ähnliche Werte annehmen⁵. Jedoch hängen die genauen Werte einer betrachteten Bindung stets von der Umgebung, d. h. dem ganzen Molekül ab, so daß das Konzept übertragbarer Kraftkonstanten nur von eingeschränkter Bedeutung ist.

2.2.2 B-Tensoren

Im allgemeinen Fall läßt sich die Beziehung zwischen den internen Koordinaten R und den kartesischen Auslenkungskoordinaten d durch die nichtlineare Transformation

$$R_i = \sum_{m=1}^{3N} B_{i,m} d_m + \frac{1}{2} \sum_{m,n=1}^{3N} B_{i,mn} d_m d_n + \frac{1}{6} \sum_{m,n,o=1}^{3N} B_{i,mno} d_m d_n d_o + \dots \quad (2.7)$$

beschreiben. Die B -Tensoren höherer Stufe ermöglichen auch die Definition solcher Koordinaten, bei denen sich die Atome auf nicht geradlinigen Bahnen bewegen, wie dies bei Biegungen und Torsionen der Fall ist. Bei harmonischen Kraftfeldrechnungen, bei denen die Auslenkungen als infinitesimal klein angenommen werden, werden geradlinige interne Koordinaten r durch den linearen Teil der Transformation

$$\vec{r} = \mathbf{B} \vec{d} \quad (2.8)$$

definiert, wobei die $(3N - 6) \times 3N$ -dimensionale B -Matrix aus den Koeffizienten $B_{i,m}$ im ersten Term auf der rechten Seite der Gl. (2.7) besteht und deren Aufbau im folgenden näher besprochen wird; zieht man auch die anharmonischen Anteile des Kraftfelds in Betracht, ist diese Näherung dagegen nicht mehr ausreichend, und auch die Tensoren höherer Stufe können nicht mehr vernachlässigt werden.

⁵Tabellen mit Standardwerten für Streckungen und Biegungen häufig vorkommender Bindungen finden sich in [30].

2.3 s-Vektor-Methode

Die Elemente der B-Matrix, die als erste Ableitung der internen nach den kartesischen Koordinaten definiert sind

$$B_{i,m} = \frac{\partial r_i}{\partial d_m} \quad , \quad (2.9)$$

lassen sich für Valenzkoordinaten besonders einfach nach der von WILSON vorgeschlagenen sogenannten *s*-Vektor-Methode zusammenstellen [38]. In jeder Zeile der Matrix, die einer der Valenzkoordinaten entspricht, faßt man die drei Komponenten $B_{i,m}$, die dem Atom α zugeordnet werden, zu einem Vektor $\vec{s}_{i\alpha}$ zusammen. Entsprechend wird auch mit den kartesischen Auslenkungs koordinaten d_m verfahren, die zu Vektoren \vec{d}_a verbunden werden. Damit läßt sich dann die lineare Transformation in Gl. (2.8) zu

$$r_i = \sum_a \vec{s}_{ia} \cdot \vec{d}_a \quad (2.10)$$

vereinfachen. Dabei verschwinden die *s*-Vektoren für diejenigen Atome, die nicht an den jeweiligen Streckungen, Biegungen oder Torsionen beteiligt sind, und die Summation erstreckt sich je nach Art der internen Koordinate nur über zwei, drei oder vier Atome. Jede von ihnen läßt sich somit durch einen kleinen Satz von *s*-Vektoren charakterisieren, die die Richtung angeben, entlang derer eine Auslenkung \vec{d}_a des Atoms a maximalen Beitrag zur Valenzkoordinate r_i ergibt. Der Wert dieser internen Koordinate ergibt sich aus der Summe der Projektionen der Auslenkungen auf diese Vektoren.

2.3.1 Konstruktion der Vektoren

Ein konstruktives Verfahren zur Ermittlung der *s*-Vektoren basiert auf dem Variationsprinzip [30]. Die Maximierung der internen Koordinate erfolgt dabei unter der Bedingung, daß das Molekül als Ganzes weder verschoben noch verdreht wird. Diese Invarianz gegen Translation und Rotation läßt sich durch

$$\sum_a \vec{s}_a = 0 \quad (2.11)$$

und

$$\sum_a \vec{a}_a \times \vec{s}_a = 0 \quad (2.12)$$

ausdrücken, wobei die \vec{a}_a die Ortsvektoren der Gleichgewichtspositionen der Atome angeben. Im folgenden sollen verschiedene in der Schwingungsspektroskopie gebräuchliche Typen von Valenzkoordinaten vorgestellt werden und die zugehörigen

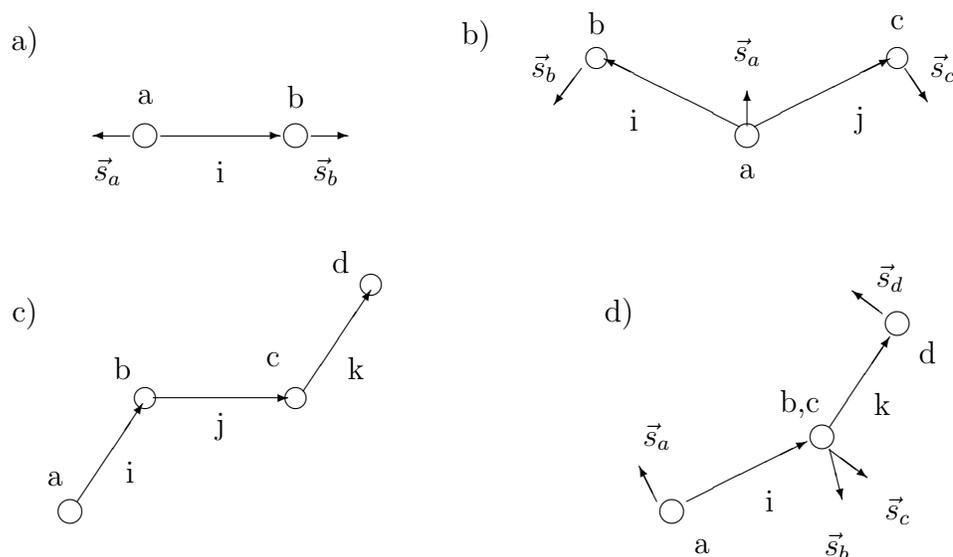


Abbildung 2.1: Konstruktion der s -Vektoren für verschieden Typen interner Koordinaten. Gezeigt sind a) die Streckung einer Valenzbindung i , b) die Biegung eines Winkels zwischen zwei chemischen Bindungen i und j und in c) und d) zwei verschiedene Ansichten der Torsion eines Molekülfragments aus den Bindungen i , j und k .

s -Vektoren aufgelistet werden [39]. Die Darstellung hier beschränkt sich auf diejenigen Formen interner Koordinaten, die bei den in Abschnitt 5 behandelten Molekülen eine Rolle spielen.

2.3.2 Bindungsstreckung

Diese elementarste Valenzkoordinate definiert die Änderung der Länge einer chemischen Bindung i zwischen den Atomen a und b ⁶. Ihr Wert R_i ⁷ wird als Abweichung δd_i der Bindungslänge d_i vom Gleichgewichtswert $d_i^{(e)}$ angegeben

$$R_i = \delta d_i = |\vec{d}_i| - |\vec{d}_i^{(e)}| \quad , \quad (2.13)$$

⁶Hier, wie im folgenden wird stets die Konvention verwandt, die Atome mit den Indices a, b, \dots und die Bindungen mit i, j, \dots zu bezeichnen.

⁷In diesem Abschnitt wird auf die allgemeine Definition krummliniger Koordinaten nach Gl. (2.7) zurückgegriffen, die durch Großbuchstaben R bezeichnet werden.

wobei

$$\vec{d}_i = \vec{d}_b - \vec{d}_a \quad (2.14)$$

die Differenz der Auslenkungsvektoren der entsprechenden Atome bezeichnet. In diesem Fall ist die Konstruktion der beiden s -Vektoren trivial, sie zeigen, wie in Abbildung 2.1-a illustriert, nach außen

$$\vec{s}_{ra} = -\vec{e}_i \quad (2.15)$$

$$\vec{s}_{rb} = \vec{e}_i \quad , \quad (2.16)$$

wobei \vec{e}_i den zu \vec{d}_i gehörenden Einheitsvektor bezeichnet.

2.3.3 Winkelbiegung

Einen anderen nützlichen Typ von internen Koordinaten stellt die Variation $\delta\phi_{ij}$ eines Winkels zwischen zwei Valenzbindungen i und j dar, die an einem gemeinsamen Atom a angreifen (siehe Abbildung 2.1-b). Der Wert R_{ij} dieser Koordinate errechnet sich zu

$$R_{ij} = \delta\phi_{ij} = \phi_{ij} - \phi_{ij}^{(e)} = \arccos(\vec{e}_i \cdot \vec{e}_j) - \phi_{ij}^{(e)} \quad . \quad (2.17)$$

Die zugehörigen s -Vektoren für die Atome b und c an den Enden sind

$$\vec{s}_{\phi b} = \frac{\cos \phi_{ij} \vec{e}_i - \vec{e}_j}{d_i \sin \phi_{ij}} \quad (2.18)$$

$$\vec{s}_{\phi c} = \frac{\cos \phi_{ij} \vec{e}_j - \vec{e}_i}{d_j \sin \phi_{ij}} \quad , \quad (2.19)$$

der s -Vektor für das Atom a im Angelpunkt ergibt sich aus Gl. (2.11) zu

$$\vec{s}_{\phi a} = -(\vec{s}_{\phi b} + \vec{s}_{\phi c}) \quad . \quad (2.20)$$

2.3.4 Torsion

Wenn in einem Molekül eine Sequenz von vier Atomen vorkommt, die durch eine Kette von Bindungen i , j und k gebunden sind, kann die Änderung des dihedralen Winkels $\delta\tau_{ijk}$ zwischen den Ebenen, die von den Bindungen i und j bzw. j und k aufgespannt werden (siehe Abbildung 2.1-c,d), als interne Koordinate eingeführt werden. Deren Absolutwert und Vorzeichen erhält man aus den Gleichungen

$$\cos \tau = \frac{(\vec{e}_i \times \vec{e}_j) \cdot (\vec{e}_j \times \vec{e}_k)}{\sin \phi_{ij} \sin \phi_{jk}} \quad (2.21)$$

$$\sin \tau = \frac{\vec{e}_i \cdot (\vec{e}_j \times \vec{e}_k)}{\sin \phi_{ij} \sin \phi_{jk}} \quad . \quad (2.22)$$

Daraus ergeben sich für die s -Vektoren

$$\vec{s}_{\tau a} = - \frac{\vec{e}_i \times \vec{e}_j}{d_i \sin^2 \phi_{ij}} \quad (2.23)$$

und

$$\vec{s}_{\tau b} = \frac{d_j - \cos \phi_{ij} d_i}{d_i d_j \sin \phi_{ij}} \frac{\vec{e}_i \times \vec{e}_j}{\sin \phi_{ij}} - \frac{\cos \phi_{jk}}{d_j \sin \phi_{jk}} \frac{\vec{e}_j \times \vec{e}_k}{\sin \phi_{jk}} \quad (2.24)$$

Die entsprechenden Ausdrücke für die Atome c und d findet man durch Auswechselln der Indices a gegen d und b gegen c sowie i gegen k ⁸.

2.4 FG-Matrix-Methode

2.4.1 Kinetische Matrix

Die Wahl geeigneter interner Koordinaten bringt, wie im letzten Abschnitt dargelegt, entscheidende Vereinfachungen der Kraftkonstantenmatrix \mathbf{f} mit sich, jedoch wird der Ausdruck für die kinetische Energie i. a. eine kompliziertere Form als die Diagonalmatrix \mathbf{M} in Gleichung (2.3) annehmen. Um die kinetische Energie ebenfalls in der Basis der internen Koordinaten R darzustellen, wird Gleichung (2.2), die diese in der kartesischen Basis d beschreibt, mithilfe des linearen Anteils der Gleichung (2.8) transformiert. Man erhält dann

$$T = \frac{1}{2} \dot{\vec{r}}^T \mathbf{G}^{-1} \dot{\vec{r}} \quad , \quad (2.25)$$

wobei

$$\mathbf{G} = \mathbf{B} \mathbf{M}^{-1} \tilde{\mathbf{B}} \quad (2.26)$$

als kinetische Matrix bezeichnet wird ⁹. Die Inverse dieser Matrix \mathbf{G}^{-1} kann auch als metrischer Tensor im Raum der internen Koordinaten interpretiert werden. Unter Berücksichtigung des Aufbaus der B -Matrix aus s -Vektoren läßt sich \mathbf{G} auch einfacher als

$$G_{ij} = \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{m_{\alpha}} \vec{s}_{i\alpha} \cdot \vec{s}_{j\alpha} \quad (2.27)$$

⁸Die angegebene Formel für $\vec{s}_{\tau b}$ ist nach [30] zitiert, sie ist wesentlich einfacher als die in [39] angegebene.

⁹Da \mathbf{M}^{-1} als Diagonalmatrix einen Spezialfall einer symmetrischen Matrix darstellt, ist die Transformation \mathbf{B} orthogonal und die inverse Matrix ist daher gleich der transponierten Matrix $\tilde{\mathbf{B}}$.

schreiben. Hierin zeigt sich schon die einfache Struktur der Matrix: Nur diejenigen internen Koordinaten, an deren Bewegung gemeinsame Atome beteiligt sind und die somit gemeinsame s-Vektoren haben, werden durch die \mathbf{G} -Matrix gekoppelt. Das bedeutet, daß bei nicht zu kleinen Molekülen die weitaus meisten der Nicht-diagonalelemente dieser Matrix verschwinden¹⁰. Darüber hinaus können sich für symmetrische Moleküle noch weitere Vereinfachungen im Aufbau der Matrix durch Anwendungen der Gruppentheorie ergeben, wie in Abschnitt 2.6 gezeigt wird.

Unter Verwendung der so berechneten kinetischen Matrix \mathbf{G} und der transformierten Kraftkonstantenmatrix \mathbf{F} mit den Elementen

$$F_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial r_i \partial r_j} \right)_0, \quad (2.28)$$

die zur \mathbf{f} -Matrix aus Gl. (2.4) in der Beziehung

$$\mathbf{f} = \tilde{\mathbf{B}}\mathbf{F}\mathbf{B} \quad (2.29)$$

steht, kann die Hamiltonfunktion analog zu Gl. (2.3) in der Basis der internen Koordinaten als Summe von

$$T = \frac{1}{2} \dot{\vec{r}} \mathbf{G}^{-1} \dot{\vec{r}} \quad (2.30)$$

und

$$V = \frac{1}{2} \vec{r} \mathbf{F} \vec{r} \quad (2.31)$$

aufgestellt werden.

2.4.2 Normalkoordinaten

Der Kern der sogenannten \mathbf{FG} -Methode besteht jetzt darin, eine weitere lineare Transformation

$$\vec{r} = \mathbf{L}\vec{Q} \quad (2.32)$$

auf einen Satz linear unabhängiger Koordinaten Q , die als Normalkoordinaten bezeichnet werden, zu finden¹¹. In dieser neuen Basis ergibt sich für die kinetische Energie

$$T = \frac{1}{2} \dot{\vec{Q}} \tilde{\mathbf{L}} \mathbf{G}^{-1} \tilde{\mathbf{L}} \dot{\vec{Q}} \quad (2.33)$$

¹⁰Es ist möglich, für Paare von internen Koordinaten analytische Formeln anzugeben, die nur von Bindungslängen und -winkeln abhängen. Eine Aufstellung häufig vorkommender Matrixelemente G_{ij} findet sich in [39].

¹¹Die Normalkoordinaten haben stets die Dimension Masse^{1/2}·Länge. Dadurch ergeben sich für die Elemente der Matrix \mathbf{L} je nach Art der internen Koordinate r verschiedenen Einheiten.

und für die potentielle Energie

$$V = \frac{1}{2} \vec{Q} \tilde{\mathbf{L}} \mathbf{F} \mathbf{L} \vec{Q} \quad . \quad (2.34)$$

Dabei soll die Transformation so beschaffen sein, daß sie gleichzeitig \mathbf{G}^{-1} und \mathbf{F} auf Diagonalform bringt

$$\tilde{\mathbf{L}} \mathbf{G}^{-1} \mathbf{L} = \mathbf{1} \quad (2.35)$$

$$\tilde{\mathbf{L}} \mathbf{F} \mathbf{L} = \mathbf{\Lambda} \quad . \quad (2.36)$$

Hier steht $\mathbf{\Lambda}$ für eine Diagonalmatrix mit den Elementen λ_i und $\mathbf{1}$ für die Einheitsmatrix. Diese gleichzeitige Diagonalisierung der Matrizen \mathbf{G}^{-1} und \mathbf{F} kann formal auch durch Diagonalisierung des Produkts $\mathbf{G}\mathbf{F}$

$$\mathbf{L}^{-1} \mathbf{G} \mathbf{F} \mathbf{L} = \mathbf{\Lambda} \quad (2.37)$$

erreicht werden. Da das Produkt der symmetrischen Matrizen \mathbf{G} und \mathbf{F} jedoch nicht symmetrisch ist, erweist sich diese Methode für numerische Berechnungen als wenig vorteilhaft; unter Umständen kann es sogar unmöglich sein, einen vollständigen Satz von Eigenvektoren zu ermitteln [40]. Eine einfache Methode zur Lösung des sog. verallgemeinerten Eigenwertproblems, bei dem zwei Matrizen durch eine Transformation diagonalisiert werden sollen, ist im Anhang A beschrieben. Durch Einsetzen der Diagonalmatrizen $\mathbf{1}$ und $\mathbf{\Lambda}$ in die Terme der kinetischen und potentiellen Energie in den Gleichungen (2.33) und (2.34) transformiert sich die Hamiltonfunktion zu

$$H = T + V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} (\dot{Q}_i^2 + \lambda_i Q_i^2) \quad . \quad (2.38)$$

Damit nimmt sie ihre einfachste Form an. Der folgende Abschnitt zeigt auf, wie die Lösungen der entsprechenden klassischen bzw. quantenmechanischen Gleichungen aussehen, und diskutiert besondere Eigenschaften der Normalmoden der Schwingung.

2.5 Normalmoden der Schwingung

2.5.1 Lösung der klassischen Bewegungsgleichung

Durch die Transformation \mathbf{L} der internen Koordinaten R auf die Normalkoordinaten Q wird in mathematisch eleganter Weise die Kopplung zwischen verschiedenen

Schwingungskordinaten aufgehoben, wie das Fehlen von Nichtdiagonalelementen in Gl. (2.38) zeigt. Löst man das Problem im Rahmen der klassischen Physik durch Aufstellen der Lagrange'schen Bewegungsgleichungen, ergibt sich ein Satz von $3N-6$ ungekoppelten Differentialgleichungen zweiter Ordnung in der Zeit. Der Raum der Lösungen wird von Basisfunktionen der Form

$$Q_i(t) = A_i \cos(\omega_i t + \epsilon_i) \quad (2.39)$$

aufgespannt, wobei die Kreisfrequenzen ω_i sich als Wurzel der Eigenwerte λ_i von \mathbf{F} ergeben und A_i sowie ϵ_i frei wählbare Amplituden bzw. Phasen bezeichnen.

Diese Lösungen werden als Normalmoden der molekularen Schwingung bezeichnet. Sie beschreiben oszillatorische Bewegungen aller Atome mit gleicher Frequenz und Phase und können als Überlagerung der Schwingungen interner Koordinaten R interpretiert werden. Das relative Verhältnis von deren Amplituden zueinander wird analog zu Gl. (2.32) durch die Spalten der \mathbf{L} -Matrix, d. h. durch die gemeinsamen Eigenvektoren \mathbf{G}^{-1} und \mathbf{F} , bestimmt

$$r_i(t) = \sum_{j=1}^{3N-6} L_{ij} Q_j(t) \quad . \quad (2.40)$$

Bei geschickter Wahl der internen Koordinaten ist der Aufbau der \mathbf{L} -Matrix einfach und kann sehr hilfreich für das Verständnis der Normalmoden sein.

2.5.2 Charakterisierung der Normalmoden

Ebenfalls instruktiv ist die Beschreibung der Normalmoden in der Basis der kartesischen Auslenkungsvektoren d . Dies kann durch eine Transformation

$$\vec{d} = \ell \vec{Q} \quad (2.41)$$

erreicht werden, wobei die Matrix ℓ sich formal aus Gl. (2.8) und (2.32) zu

$$\ell = \mathbf{B}^{-1} \mathbf{L} \quad (2.42)$$

ergibt¹². Wie aber aus Gl. (2.8) ersichtlich ist, ist die Matrix \mathbf{B} nicht quadratisch und daher nicht invertierbar¹³. Ein anderer Ansatz umgeht die Benutzung der inversen

¹²Diese Definition der ℓ -Matrix unterscheidet sich von der in der Literatur üblichen Konvention [36] durch einen Faktor $\mathbf{M}^{-1/2}$, da hier nicht von massengewichteten kartesischen Koordinaten ausgegangen wird.

¹³Die Matrix \mathbf{B} kann invertiert werden, wenn der Vektor \vec{r} der internen Koordinaten um die sechs externen Koordinaten verlängert und die \mathbf{B} -Matrix um sechs Zeilen erweitert wird, die den Eckart'schen Bedingungen entsprechen, die die Translations- und Rotationsinvarianz beschreiben [41].

B-Matrix durch Benutzen der folgenden Beziehung zwischen ℓ und **L** [42]

$$\ell = \mathbf{M}^{-1} \tilde{\mathbf{B}} \mathbf{G}^{-1} \mathbf{L} = \mathbf{M}^{-1} \tilde{\mathbf{B}} \mathbf{F} \mathbf{L} \mathbf{A}^{-1} \quad . \quad (2.43)$$

Eine Alternative zu den geschilderten Methoden zur Veranschaulichung der Struktur der Normalmoden ist die Berechnung der Verteilung der potentiellen Energie auf die internen Freiheitsgrade. Dazu wird durch Einsetzen von Gl. (2.32) in Gl. (2.31) die potentielle Energie auf die Basis der Normalkoordinaten transformiert [43]

$$V = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} Q_k^2 \sum_{i=1}^{3N-6} \sum_{j=1}^{3N-6} L_{jk} L_{ik} F_{ij} \quad . \quad (2.44)$$

Das läßt sich dann zu

$$V = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \omega_k^2 Q_k^2 \sum_{j=1}^{3N-6} P_{kj} \quad (2.45)$$

zusammenfassen, wobei die Matrix **P** aus den Elementen

$$P_{kj} = \sum_{i=1}^{3N-6} L_{jk} L_{ik} F_{ij} / \lambda_k \quad (2.46)$$

aufgebaut ist, die den relativen Anteil der potentiellen Energie der j -ten internen Koordinate an der k -ten Normalmode angeben ¹⁴. Wie in [44] gezeigt wird, kann diese Matrix auch zu

$$P_{kj} = \tilde{L}_{kj} (L^{-1})_{kj} \quad (2.47)$$

vereinfacht werden. Diese Methode erlaubt somit eine andere Charakterisierung der Normalvibrationen eines Moleküls als die Untersuchung der Auslenkungsvektoren der Atome; die Schwingungen schwerer Atome können u. U. bei wesentlich kleineren Amplituden mehr zur potentiellen Energie beitragen als Schwingungen leichter Atome mit größeren Auslenkungen.

2.6 Gruppentheorie

2.6.1 Einleitung

Die Gruppentheorie ist ein sehr effizienter mathematischer Formalismus zur Ausnutzung der Symmetrie physikalischer Systeme, der in verschiedensten Gebieten erfolgreich zur Anwendung kommt. In der Schwingungsspektroskopie von Molekülen wird

¹⁴Durch die Normierung mit dem Faktor $1/\lambda_k$ summieren sich sowohl die Spalten als auch die Zeilen der Matrix **P** zu Eins. Daher sind die Beiträge zu verschiedenen Normalkoordinaten von vergleichbarer Größe.

die Gruppentheorie eingesetzt, um Auswahlregeln für Übergänge zwischen Energieniveaus herzuleiten oder um die numerischen Berechnungen im Rahmen der Normalmodenanalyse und darüber hinaus auch bei anharmonischen Kraftfeldberechnungen erheblich zu vereinfachen. Die Anwendungen der Gruppentheorie in diesem Feld können hier nur in sehr knapper Form dargestellt werden, es werden nur die Aspekte erläutert, die im Zusammenhang mit den Spektren von Molekülclustern eine Rolle spielen; für ausführlichere Darstellungen sei hier auf die entsprechende Literatur verwiesen. Neben Abhandlungen in allen Lehrbüchern der Spektroskopie findet sich eine besonders anschauliche Einführung in die Verwendung der Gruppentheorie speziell im Bereich der Schwingungsspektroskopie im Lehrbuch von ENGELKE [45], eine universelle und umfassende Darstellung bietet das Werk von COTTON [46].

2.6.2 Punktgruppen

Die Gruppentheorie starrer, symmetrischer Moleküle wird meist in der Formulierung der Punktgruppen angewandt. Als eine Punktgruppe bezeichnet man die Menge aller Symmetrieoperationen, die die Gleichgewichtskonfiguration der Atomkerne eines bestimmten Moleküls auf sich selbst abbilden. Mögliche Elemente solcher Punktgruppen sind im folgenden aufgezählt:

- Die Einheitsabbildung E bildet alle Kerne auf sich selbst ab.
- Die Rotation C_n^k dreht die Konfiguration um den Winkel $2\pi k/n$ um eine n -fache Drehachse.
- Bei der Spiegelung σ werden alle Atome an einer Symmetrieebene gespiegelt.
- Die Drehspiegelung S_n^k stellt eine Kombination einer Drehung C_n^k und einer Spiegelung σ an einer Ebene dar, die senkrecht auf der n -fachen Drehachse steht.
- Die Inversion i ist eine Spiegelung an einem punktförmigen Symmetriezentrum.

Die verschiedenen Punktgruppen unterscheiden sich in der Art und Anzahl der Symmetrieoperationen. Für ihre Verkettungen, die in einer Multiplikationstabelle dargestellt werden können, gelten die mathematischen Axiome einer Gruppe, was der Theorie ihren Namen gab.

2.6.3 Darstellungen der Punktgruppe

Die in der Schwingungsspektroskopie übliche Darstellung von Punktgruppen geschieht mithilfe von Matrizen in der Basis der $3N$ kartesischen Koordinaten, die die Auslenkung der Atomkerne aus ihrer Gleichgewichtsposition beschreiben. Jede der Symmetrieeoperationen g kann durch eine $3N$ -dimensionale Matrix $\mathbf{T}(g)$ dargestellt werden ¹⁵, die einen Satz Koordinaten \vec{d} auf \vec{d}' abbildet

$$\vec{d}' = \mathbf{T}(g)\vec{d} \quad . \quad (2.48)$$

Diese Darstellung der Punktgruppe wird durch die sog. Charaktere der Symmetrieeoperationen beschrieben. Diese sind definiert als Spuren der jeweiligen Matrizen, d. h. durch die Summen der Diagonalelemente. Der Charakter $\chi(g)$ einer Abbildung g kann auch gefunden werden, ohne die Matrizen explizit aufstellen zu müssen: Dazu wird die Tatsache ausgenutzt, daß nur diejenigen Atome, die bei der Symmetrieeoperation auf sich selbst abgebildet werden, zur Spur der Matrix beitragen können. Wie man leicht sieht, sind dies nur diejenigen Atome, die direkt auf dem betreffenden Symmetrieelement wie z. B. der Drehachse oder Spiegelebene liegen. Der Wert, mit dem sie beitragen, hängt nur von der Art der Abbildung ab. Eine Auflistung dieser Zahlen ist in Tab. 2.1 angegeben.

g	$\chi(g)$
E	3
C_n^k	$1 + 2 \cos(2\pi k/n)$
σ	1
S_n^k	$-1 + 2 \cos(2\pi k/n)$
i	-3

Tabelle 2.1: Die Tabelle gibt für jede der im Text definierten Symmetrieeoperationen den Beitrag pro Atom, das bei der Abbildung g nicht bewegt wird, zum Charakter $\chi(g)$ an.

Die Darstellungen von Punktgruppen in der Basis der $3N$ kartesischen Koordinaten sind i. a. reduzible Darstellungen. Das bedeutet, daß die zugehörigen Matrizen durch geeignete Ähnlichkeitstransformationen in Blockdiagonalform überführt werden können. Dieses Verfahren nennt sich Reduzierung der Darstellung. Dabei läßt sich jede der $3N$ -dimensionalen Matrizen in eine gleiche Gestalt transformieren, die

¹⁵Formal gesehen ist die Gruppe der Symmetrieeoperationen g_j bezüglich der Verkettung isomorph zur Gruppe der Matrizen $\mathbf{T}(g_j)$ bezüglich der Multiplikation.

dadurch charakterisiert ist, daß sich entlang der Diagonalen eine Kette von quadratischen Blöcken zieht, deren Dimension nur für wenige Moleküle Zwei übersteigt ¹⁶. Jede Zusammenstellung je eines dieser Blöcke für jede Symmetrieabbildung ist wiederum eine Darstellung der Gruppe. Für diese Menge von Untermatrizen gelten die gleichen Multiplikationstabellen wie für die vollständigen Matrizen. Sie werden irreduzible Darstellungen genannt, wenn sie sich durch weitere Transformationen nicht mehr weiter in der Dimension erniedrigen lassen. Dem Aufbau der Matrizen aus einzelnen Blöcken entsprechend spricht man davon, daß sich die reduzible Darstellung Γ_{red} in der $3N$ -dimensionalen Basis aus verschiedenen irreduziblen Darstellungen Γ_i zusammensetzt, deren Charaktere χ_i sich zu denen der reduzierbaren Darstellung aufsummieren

$$\chi(g_j) = \sum_i n_i \chi_i(g_j) \quad . \quad (2.49)$$

Die Zerlegung läßt sich auch symbolisch als

$$\Gamma_{red} = \sum_i n_i \Gamma_i \quad (2.50)$$

notieren. Die Häufigkeit n_i , mit der eine bestimmte irreduzible Darstellung Γ_i auftritt, kann mit der Beziehung

$$n_i = \frac{1}{h} \sum_{j=1}^h \chi(g_j) \chi_i^*(g_j) \quad (2.51)$$

ermittelt werden, wobei sich die Summation über alle h Elemente g_j der Gruppe erstreckt. Hier bezeichnet $\chi_i^*(g_j)$ das konjugiert Komplexe des Charakters der j -ten Symmetrieoperation in der i -ten irreduziblen Darstellung ¹⁷. Diese Zahlen sind in sog. Charaktertabellen aufgelistet, die sich z. B. in [46] finden. Beispiele solcher Tabellen finden sich in Anhang C.

Die Zerlegung der reduzierbaren Darstellung einer Symmetriegruppe in der Basis der $3N$ kartesischen Koordinaten d_k ist auch für die Darstellung in der Basis gültig, die sich aus den $3N - 6$ internen Valenzkoordinaten r_k und den je drei Koordinaten der Gesamttranslation und -rotation zusammensetzt

$$\Gamma_{red} = \Gamma_{vib} + \Gamma_{trans} + \Gamma_{rot} \quad . \quad (2.52)$$

Nach Elimination derjenigen irreduziblen Darstellungen, die den letztgenannten sechs Koordinaten entsprechen, findet man die Darstellung Γ_{vib} in der Basis der

¹⁶Irreduzible Darstellungen von höherer Dimension als Zwei kommen nur bei den Gruppen vor, die zur Beschreibung von Molekülen hoher Symmetrie, wie z. B. von Tetraeder-, Oktaeder- oder Ikosaedersymmetrie, benutzt werden.

¹⁷Das direkte Produkt irreduzierbarer Darstellungen, das i. a. eine reduzierbare Darstellung sein kann, wird auf die gleiche Weise zerlegt.

internen Schwingungskordinaten alleine¹⁸. Dies kann auch erreicht werden, indem man direkt das Transformationsverhalten der internen Koordinaten betrachtet.

2.6.4 Symmetrie- und Normalkoordinaten

Bei der Normalmodenanalyse nach der *FG*-Methode kann die Zerlegung der Repräsentation Γ_{vib} auch direkt ausgenutzt werden durch Einführung von Koordinaten, die der Symmetrie angepaßt sind. Dazu werden die internen Koordinaten R_k durch eine unitäre Transformation

$$\vec{S} = \mathbf{U}\vec{R} \quad (2.53)$$

auf symmetrieadaptierte Koordinaten abgebildet, die eine Basis der vollständig reduzierten Darstellung von Γ_{vib} bilden¹⁹. Deren Transformationsverhalten bei Ausführung der Symmetrieabbildungen ist durch die Werte in den entsprechenden Zeilen der Charaktertafel der jeweiligen Symmetriegruppe gegeben. Für Symmetriekoordinaten, die sich gemäß einer eindimensionalen Darstellung (*A* oder *B*) transformieren, bedeutet ein Wert von +1 einen Erhalt, ein Wert von -1 eine Umkehr des Vorzeichens bei Ausführung der zugehörigen Operation. Im Fall mehrdimensionaler irreduzibler Darstellungen, wie z. B. der zweidimensionalen Darstellung *E*, die von einer Basis entsprechender Dimension aufgespannt werden, werden Vektoren in dieser Basis auf eine Linearkombination ihrer selbst abgebildet, die durch die entsprechenden Einträge der Tafel charakterisiert ist.

Stellt man die Terme für die kinetische und potentielle Energie analog zu den Gleichungen (2.30) und (2.31) auf

$$T = \frac{1}{2}\dot{\vec{S}}\mathbf{U}\mathbf{G}^{-1}\tilde{\mathbf{U}}\dot{\vec{S}} = \frac{1}{2}\dot{\vec{S}}(\mathbf{G}_S)^{-1}\dot{\vec{S}} \quad (2.54)$$

$$V = \frac{1}{2}\vec{S}\mathbf{U}\mathbf{F}\tilde{\mathbf{U}}\vec{S} = \frac{1}{2}\vec{S}\mathbf{F}_S\vec{S} \quad , \quad (2.55)$$

ergibt sich für die in dieser Basis definierten Matrizen $(\mathbf{G}_S)^{-1}$ und \mathbf{F}_S eine bemerkenswert einfache Gestalt [30]: Es treten keine Nichtdiagonalelemente auf, die zu Symmetriekoordinaten verschiedener irreduzibler Darstellungen gehören. Dadurch verringert sich die Anzahl unabhängiger Kraftkonstanten, und der Rechenaufwand

¹⁸Die irreduziblen Darstellungen, nach denen sich die Translationskoordinaten T_α und die Rotationskoordinaten R_α ($\alpha = x, y, z$) transformieren, sind üblicherweise in den Charaktertafeln durch einen entsprechenden Hinweis am rechten Rand gekennzeichnet.

¹⁹Ein allgemeines Verfahren zur Konstruktion symmetrieadaptierter Koordinaten findet sich z. B. in [30].

bei der Diagonalisierung der Matrizen wird erheblich reduziert. Da die beiden Matrizen Blockdiagonalform annehmen, reduziert sich das Eigenwertproblem nach Gl.(2.37) zu einer Anzahl von Eigenwertgleichungen niedrigerer Dimension

$$(\mathbf{L}_S^{(j)})^{-1} \mathbf{G}_S^{(j)} \mathbf{F}_S^{(j)} \mathbf{L}_S^{(j)} = \Lambda_S^{(j)} \quad , \quad (2.56)$$

wobei der obere Index (j) die jeweiligen Untermatrizen bezeichnet. Diese Vereinfachung im Aufbau der Matrizen resultiert aus der Invarianz der kinetischen bzw. potentiellen Energie unter allen Symmetrieoperationen, d. h. die Energie transformiert sich wie die totalsymmetrische irreduzible Darstellung²⁰. Die Terme vom Typ $\dot{S}_i \dot{S}_j$ und $S_i S_j$ tragen nur dann bei, wenn das direkte Produkt der zugehörigen irreduziblen Darstellungen die totalsymmetrische Repräsentation enthält

$$\Gamma_i \times \Gamma_j \supseteq \Gamma_{tot.symm.} \quad . \quad (2.57)$$

Wie man aus Tabellen für die direkten Produkte irreduzibler Darstellungen (siehe z. B. [30]) leicht ersieht, ist das nur für gleiche Repräsentationen $\Gamma_i = \Gamma_j$ der Fall.

Dem Aufbau der Matrizen $(\mathbf{G}_S)^{-1}$ und \mathbf{F}_S entsprechend, vereinfacht sich auch die Transformation von internen zu Normalkoordinaten zu

$$\vec{Q}^{(j)} = (\mathbf{L}_S^{(j)})^{-1} \vec{S}^{(j)} \quad , \quad (2.58)$$

wobei die $\mathbf{L}_S^{(j)}$ die Untermatrizen von \mathbf{L} in der j -ten irreduziblen Darstellung bezeichnen. Sie ergeben sich durch Diagonalisierung der entsprechenden Untermatrizen $(\mathbf{G}_S^{(j)})^{-1}$ und $\mathbf{F}_S^{(j)}$. Da die Koeffizienten der \mathbf{L} -Matrix Konstanten sind, transformieren sich also die Normalkoordinaten $Q^{(j)}$ ebenso wie die Symmetriekoordinaten $S^{(j)}$, d. h. sie weisen die gleichen Symmetrieeigenschaften auf. Somit stellen auch sie eine vollständig reduzierte Repräsentation der Gruppe dar.

Umgekehrt kann mithilfe der Charaktertafel einer Normalmode auch dann eine irreduzible Darstellung zugeordnet werden, wenn diese nicht mit der Methode der Symmetriekoordinaten ermittelt worden ist. Sind die atomaren Verschiebungen, die die Mode charakterisieren, bekannt (siehe Abschnitt 2.5), kann leicht das Transformationsverhalten unter den Symmetrieoperationen ermittelt werden. Durch Vergleich mit den Eintragungen der Tafel kann dann ihre Darstellung gefunden werden. Von dieser Methode wird in Kapitel 5 bei der Behandlung der Molekülcluster Gebrauch gemacht. Ohne größeren Aufwand ist es so möglich, schon einige qualitative Aussagen über die Gestalt des Schwingungsspektrums zu machen. Zum einen entspricht die Dimension der irreduziblen Darstellung dem Grad der Entartung der Spektrallinien, die zum 0→1-Übergang gehören, zum anderen kann aufgrund von Auswahlregeln, die im folgenden Abschnitt erläutert werden, gezeigt werden, daß ein Teil der Normalmoden nicht optisch angeregt werden kann.

²⁰Die totalsymmetrische irreduzible Darstellung findet sich in der ersten Zeile jeder Charaktertafel und wird mit A bezeichnet. Definitionsgemäß sind alle Charaktere Eins.

2.7 Übergang zur Quantenmechanik

2.7.1 Hamiltonoperator

Im folgenden soll aufgezeigt werden, wie zu der am Ende des vorigen Abschnitts in der Basis der Normalkoordinaten gegebenen klassischen Hamiltonfunktion ein entsprechender quantenmechanischer Hamiltonoperator gefunden wird und wie die zugehörige Schrödingergleichung gelöst werden kann. Dazu schreibt man zunächst als quantenmechanisches Analogon zu Gl. (2.38) den Hamiltonoperator als

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} (\hat{P}_i^2 + \lambda_i \hat{Q}_i^2) \quad . \quad (2.59)$$

Darin sind zu den Normalkoordinaten Q_k und den zugehörigen Impulsen \dot{Q}_k die entsprechenden quantenmechanischen Operatoren durch $\hat{Q}_k = Q_k$ und $\hat{P}_k = -i\hbar\partial/\partial Q_k$ definiert. Diese kann man durch die zugehörigen dimensionslosen Operatoren

$$\hat{q}_k = \sqrt{\gamma_k} \hat{Q}_k \quad (2.60)$$

und

$$\hat{p}_k = \frac{1}{\sqrt{\gamma_k} \hbar} \hat{P}_k = -i \frac{\partial}{\partial q_k} \quad (2.61)$$

ersetzen, wobei

$$\gamma_k = \frac{\sqrt{\lambda_k}}{\hbar} = \frac{2\pi c \omega_k}{\hbar} \quad (2.62)$$

gilt. In den in der Spektroskopie gebräuchlichen Einheiten cm^{-1} , u und Å für die Energie, die Masse bzw. die Länge ergibt sich für den Übergang zu dimensionslosen Operatoren

$$\hat{q}_k = 0.172219 \sqrt{\frac{\omega_k}{\text{cm}^{-1}}} \frac{\hat{Q}_k}{\sqrt{u \text{Å}}} \quad . \quad (2.63)$$

2.7.2 Schrödingergleichung

Mit dem in dieser Basis aufgestellten Hamiltonoperator erhält man die folgende Schrödingergleichung

$$\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} \omega_i (\hat{p}_i^2 + \hat{q}_i^2) \Psi = \frac{E}{\hbar c} \Psi \quad . \quad (2.64)$$

Hier, wie im folgenden, wird stets die Konvention befolgt, spektroskopische Konstanten, wie z. B. ω_k , als reziproke Wellenlänge in den Einheiten cm^{-1} anzugeben. Ebenfalls in Dimensionen von Wellenzahlen ergeben sich dann auch die Eigenwerte $E/(hc)$. Bei der Lösung dieser Eigenwertgleichung macht man sich, wie schon bei der Lösung des zugehörigen klassischen Problems im vorangegangenen Abschnitt, zunutze, daß man aufgrund des Fehlens von Kopplungstermen im Hamiltonoperator die Gesamtwellenfunktion Ψ als direktes Produkt eindimensionaler Wellenfunktionen ψ schreiben kann, die nur noch von je einer der Normalkoordinaten Q_k abhängen

$$\Psi = \psi_{n_1}(Q_1)\psi_{n_2}(Q_2) \cdots \psi_{n_{3N-6}}(Q_{3N-6}) \quad . \quad (2.65)$$

Die n_k geben hierbei die Schwingungsquantenzahlen der k -ten Normalmode an. Die entsprechenden Energieeigenwerte sind

$$E = E_{n_1} + E_{n_2} + \cdots + E_{n_{3N-6}} \quad . \quad (2.66)$$

Damit läßt sich die Schrödingergleichung in $3N - 6$ unabhängige Gleichungen der Form

$$\frac{1}{2}\omega_k(\hat{p}_k^2 + \hat{q}_k^2)\psi_{n_k} = E_{n_k}\psi_{n_k}/(hc) \quad (2.67)$$

separieren, die denen des harmonischen Oszillators mit seinen wohlbekanntem Eigenwerten und Eigenvektoren entsprechen. In der Basis der dimensionslosen Normalkoordinaten q_i lassen sich die Wellenfunktionen als

$$\psi_{n_k}(q_k) = N_{n_k} H_{n_k}(q_k) \exp(-q_k^2/2) \quad , \quad n_k = 1, 2, \dots \quad (2.68)$$

schreiben, wobei die H_{n_k} für die Hermite'schen Polynome und die N_{n_k} für Normierungsfaktoren stehen. Die zugehörigen Energien in Wellenzahlen sind durch

$$E_{n_k}/(hc) = (n_k + \frac{1}{2})\omega_k \quad (2.69)$$

gegeben.

2.7.3 Optische Auswahlregeln

Die Intensität von Übergängen zwischen verschiedenen Energieniveaus des Moleküls wird von den Matrixelementen des Operators des elektrischen Dipolmoments

$$\langle \Psi_n | \vec{\mu} | \Psi_m \rangle \quad (2.70)$$

bestimmt. Nur wenn diese Übergangsmomente nicht verschwinden, kann ein Übergang zwischen den Zuständen Ψ_n und Ψ_m durch Absorption bzw. Emission eines

Photons stattfinden. Der Übergang wird dann als infrarotaktiv bezeichnet ²¹. Im folgenden soll dargestellt werden, wie unter Ausnutzung der Gruppentheorie ohne Berechnung der entsprechenden Integrale gezeigt werden kann, daß für symmetrische Moleküle ein Teil der Übergangsmomente verschwindet. Dazu betrachtet man ohne Beschränkung der Allgemeinheit ein Dipolmoment $\vec{\mu}$, das parallel zur z -Achse liegt. Im Bild der in Kapitel 5.3.1 vorgestellten Potentialzentrenmodelle ergibt sich für die Komponente μ_z des Dipolmoments

$$\mu_z = \sum_{i=1}^N q_i z_i \quad , \quad (2.71)$$

wobei q_i und z_i für die Ladung bzw. die kartesische z -Koordinate der i -ten Partialladung steht. Unter Anwendung der Symmetrioperationen transformiert sich das Moment wie die Translationskoordinate T_z des Moleküls ²², die zugehörige irreduzible Darstellung wird mit $\Gamma(z)$ bezeichnet. Sind auch die Darstellungen der Wellenfunktionen Ψ_n und Ψ_m bekannt, kann eine allgemeine Auswahlregel für die Infrarotaktivität von Übergängen formuliert werden. Da das Übergangsmoment nach Gl. (2.70) invariant bzgl. aller Symmetrioperationen sein soll, muß für optisch anregbare Übergänge

$$\Gamma(\Psi_n) \times \Gamma(z) \times \Gamma(\Psi_m) \supseteq \Gamma_{tot.symm.} \quad (2.72)$$

gelten, das direkte Produkt der Darstellungen der beiden Wellenfunktionen und des Dipolmomentoperators muß also die totalsymmetrische Darstellung enthalten.

Innerhalb der Näherung des Normalmodenansatzes erhält man unter Ausnutzung des Produktansatzes nach Gl. (2.65) für die Schwingungswellenfunktion als Kriterium für die fundamentale Anregung ($n_i = 0 \rightarrow 1$) der i -ten Normalmode

$$\Gamma(\psi_0(Q_i)) \times \Gamma(z) \times \Gamma(\psi_1(Q_i)) \supseteq \Gamma_{tot.symm.} \quad . \quad (2.73)$$

Diese Regel kann weiter vereinfacht werden, wenn man das Transformationsverhalten der Wellenfunktionen des harmonischen Oszillators bzw. der zugrundeliegenden Hermite'schen Polynome $H_0(Q_i) = 1$ und $H_1(Q_i) = 2Q_i$ betrachtet. Die Grundzustandsfunktion ψ_0 ist invariant bzgl. aller Symmetrioperationen und transformiert sich daher wie die totalsymmetrische irreduzible Darstellung, die Wellenfunktion ψ_1 des ersten angeregten Zustands transformiert sich wie die entsprechende Normalmode Q_i selbst. Damit ergibt sich unter Berücksichtigung der Regeln für das

²¹Für Übergänge, die durch inelastische Streuung von Photonen (Raman-Prozeß) induziert werden, gelten andere Auswahlregeln, die man analog zu den obigen durch Einsetzen des Polarisierbarkeitstensors anstelle des Dipolmoments erhält.

²²Die irreduziblen Darstellungen, nach denen sich die Translationskoordinaten T_α ($\alpha = x, y, z$) transformieren, sind in den Charaktertafeln durch einen entsprechenden Hinweis am rechten Rand gekennzeichnet.

direkte Produkt von Darstellungen als einfachster Ausdruck der Auswahlregel

$$\Gamma(Q_i) = \Gamma(z) \quad . \quad (2.74)$$

Es können also mit elektromagnetischer Dipolstrahlung, die entlang der z -Achse polarisiert ist, nur diejenigen Normalmoden der Vibration eines Moleküls angeregt werden, die die gleichen Transformationseigenschaften wie die z -Koordinate aufweisen. Entsprechendes gilt auch für die x - und y -Achse. In Experimenten, in denen die Moleküle nicht ausgerichtet sind, können also alle die Normalmoden angeregt werden, die sich wie eine der irreduziblen Darstellungen einer der drei Translationskoordinaten transformieren.

Zur Illustration der Vereinfachungen, die sich in Schwingungsspektren ergeben können, sollen zwei bekannte Beispiele angeführt werden. Eine Pionierarbeit auf diesem Gebiet ist die Schwingungsanalyse des Benzolmoleküls C_6H_6 von WILSON [47]. Hier konnte gezeigt werden, daß von den dreißig Normalmoden nur vier infrarotaktiv sind. Dies sind in der Gruppe D_{6h} drei zweifach entartete Moden E_{1u} und eine nicht entartete A_{2u} . Ein ganz aktuelles Beispiel ist das fußballförmige Buckminsterfulleren-Molekül (C_{60}), das gegenwärtig Thema einer großen Zahl von Untersuchungen ist. Aufgrund der ungewöhnlich hohen Symmetrie der Ikosaederstruktur ist (Gruppe I_h) sind von den 174 Moden nur die vier dreifach entarteten T_{1u} -Moden mit Infrarotstrahlung anregbar [48].

2.8 L-Tensoren höherer Ordnung

Wie im Abschnitt 2.2.2 erwähnt, gehen die internen Koordinaten R_k durch die nicht-lineare Transformation nach Gl. (2.7) aus den kartesischen Auslenkungs koordinaten d_k hervor. Für harmonische Kraftfeldrechnungen ist es jedoch übliche Praxis, diese durch geradlinige Koordinaten r zu ersetzen, die durch die lineare Transformationsgleichung (2.8) definiert sind. Bei Rechnungen mit anharmonischen Kraftfeldern, wie sie in Abschnitt 3.4 vorgestellt werden, ist dagegen die krummlinige Natur der internen Koordinaten R zu berücksichtigen; bei Änderungen der molekularen Konfiguration gemäß einer dieser Koordinaten bewegen sich die Atome i. a. auf gekrümmten Trajektorien. Dadurch bedingt muß auch Gl. (2.32), in der die internen Koordinaten r durch die lineare Transformation \mathbf{L} der Normalkoordinaten Q erzeugt werden, durch eine Taylorreihe der Form

$$R_k = \sum_r L_{k,r} Q_r + \frac{1}{2} \sum_{r,s} L_{k,rs} Q_r Q_s + \frac{1}{6} \sum_{r,s,t} L_{k,rst} Q_r Q_s Q_t + \dots \quad (2.75)$$

ersetzt werden. Die Koeffizienten der Transformation werden auch L-Tensoren genannt. Sie werden aus den ersten, zweiten und dritten Ableitungen der internen Koordinaten R nach den Normalkoordinaten Q gebildet. Der erste Term auf der rechten Seite der Gleichung definiert die geradlinigen Koordinaten r , und die Koeffizienten $L_{k,r}$ bilden die schon vorgestellte **L**-Matrix.

Ein Grund für die Einführung der krummlinigen Koordinaten ist auch deren Unabhängigkeit von den atomaren Massen, die somit garantiert, daß eine Parametrisierung des Kraftfelds auch für isotopensubstituierte Spezies gültig bleibt. Dagegen ist die Definition der geradlinigen Koordinaten r aufgrund der Erweiterung der **B**-Matrix um sechs zusätzliche Zeilen, die den Eckart'schen Bedingungen [41] Rechnung tragen, massenabhängig [49]. Außerdem spiegelt ein Kraftfeld, das in der Basis R definiert ist, eher die wahre Natur der Schwingungen wieder, da bei Biegungen und Torsionen die Atome sich auf gekrümmten Bahnen bewegen. Das macht sich dadurch bemerkbar, daß in dieser Basis die Kopplungsterme im anharmonischen Anteil des Kraftfelds kleiner sind.

Einen systematischen Überblick über die Formeln zur Berechnung der L -Tensoren bis zur dritten Ordnung gibt der Artikel von HOY, MILLS und STREY [49]. Dort sind sogar Tensorelemente für die Moleküle H_2O und NH_3 tabelliert, die sich zum Test der sehr komplizierten Computerprogramme zur Berechnung dieser Koeffizienten als äußerst hilfreich erweisen.

Zur Herleitung der L -Tensoren werden deren Elemente, die durch die oben stehende Taylorreihe gegeben sind, mithilfe der Kettenregel für partielle Differentiation zu

$$L_{i,r} = \frac{\partial R_i}{\partial Q_r} = \sum_{m=1}^{3N} \frac{\partial R_i}{\partial d_m} \frac{\partial d_m}{\partial Q_r} \quad (2.76)$$

$$L_{i,rs} = \frac{\partial^2 R_i}{\partial Q_r \partial Q_s} = \sum_{m,n=1}^{3N} \frac{\partial^2 R_i}{\partial d_m \partial d_n} \frac{\partial d_m}{\partial Q_r} \frac{\partial d_n}{\partial Q_s} \quad (2.77)$$

$$L_{i,rst} = \frac{\partial^3 R_i}{\partial Q_r \partial Q_s \partial Q_t} = \sum_{m,n,o=1}^{3N} \frac{\partial^3 R_i}{\partial d_m \partial d_n \partial d_o} \frac{\partial d_m}{\partial Q_r} \frac{\partial d_n}{\partial Q_s} \frac{\partial d_o}{\partial Q_t} \quad (2.78)$$

umgeschrieben. Die partiellen Ableitungen vom Typ $\partial R/\partial d$ können unschwer als Elemente der in Gl. (2.7) definierten **B**-Tensoren identifiziert werden, die Ableitungen vom Typ $\partial d/\partial Q$ entsprechen den Elementen der in Gl. (2.42) eingeführten ℓ -Matrix, die die lineare Transformation zwischen den kartesischen Koordinaten d_k und den Normalkoordinaten Q_k beschreibt. Damit ergeben sich die Koeffizienten der L -Tensoren zu

$$L_{i,r} = \sum_{m=1}^{3N} B_{i,m} \ell_{mr} \quad (2.79)$$

$$L_{i,rs} = \sum_{m,n=1}^{3N} B_{i,mn} \ell_{mr} \ell_{ns} \quad (2.80)$$

$$L_{i,rst} = \sum_{m,n,o=1}^{3N} B_{i,mno} \ell_{mr} \ell_{ns} \ell_{ot} \quad . \quad (2.81)$$

Werden die in Abschnitt 2.6 eingeführten Symmetriekoordinaten benutzt, können diese analog zu Gl. (2.75) ebenfalls in der Basis der Normalkoordinaten Q entwickelt werden

$$S_k = \sum_r \mathcal{L}_{k,r} Q_r + \frac{1}{2} \sum_{r,s} \mathcal{L}_{k,rs} Q_r Q_s + \frac{1}{6} \sum_{r,s,t} \mathcal{L}_{k,rst} Q_r Q_s Q_t + \dots \quad . \quad (2.82)$$

Die vorkommenden symmetrisierten \mathcal{L} -Tensorelemente ergeben sich durch Multiplikation der U -Matrix mit den L -Tensoren zu

$$\mathcal{L}_{i,r} = \sum_i U_{ij} L_{j,r} \quad (2.83)$$

$$\mathcal{L}_{i,rs} = \sum_i U_{ij} L_{j,rs} \quad (2.84)$$

$$\mathcal{L}_{i,rst} = \sum_i U_{ij} L_{j,rst} \quad (2.85)$$

Da sowohl die symmetrieadaptierten Koordinaten S als auch die Normalkoordinaten vollständig reduzierte Basen der Punktgruppe darstellen, ergeben sich Einschränkungen für die Elemente $\mathcal{L}_{i,rst\dots}$ der \mathcal{L} -Tensoren. Diese sind nur dann von Null verschieden, wenn die entsprechenden irreduziblen Darstellungen in der folgenden Beziehung stehen

$$\Gamma(Q_r) \times \Gamma(Q_s) \times \Gamma(Q_t) \times \dots \supseteq \Gamma(S_i) \quad . \quad (2.86)$$

Im Prinzip kann so die nichtlineare Transformation von internen zu Normalkoordinaten ausgeführt werden, jedoch sind diese Berechnungen insbesondere für große Moleküle wegen der mehrfachen Summationen langwierig und benötigen wegen der B -Tensoren höherer Ordnung viel Hauptspeicherplatz. Darüber hinaus wird die Berechnung der Elemente der B -Tensoren durch numerische Differentiation für höhere Ordnungen zunehmend ungenauer ²³.

Eine Alternative zu diesem Vorgehen stellt die direkte Ableitung der Gleichungen (2.13), (2.17) und (2.21, 2.22), die die Änderungen von Bindungslängen, Bindungswinkeln bzw. dihedralen Winkeln als interne Koordinaten R definieren, nach den

²³Berechnet man die Elemente der B -Tensoren analytisch, ergeben sich Formeln, die nicht viel einfacher als die im folgenden vorgestellten Formeln zur Berechnung der Elemente der L -Tensoren sind [50].

Normalkoordinaten Q dar. Um diese Differentiationen durchführen zu können, wird die Änderung des i -ten Verbindungsvektors $\vec{d}_i = \vec{d}_b - \vec{d}_a$ betrachtet. Als Hilfsgröße wird dann die Ableitung dieses Vektors nach der r -ten Normalkoordinate durch den P -Vektor

$$\vec{P}_{i,r} = \frac{\partial \vec{d}_i}{\partial Q_r} \quad (2.87)$$

eingeführt, dessen kartesische Komponenten sich mithilfe der ℓ -Matrix wie

$$P_{i\alpha,r} = \frac{\partial d_{i\alpha}}{\partial Q_r} = \frac{\partial d_{b\alpha}}{\partial Q_r} - \frac{\partial d_{a\alpha}}{\partial Q_r} = \ell_{b\alpha,r} - \ell_{a\alpha,r} \quad , \quad \alpha = x, y, z \quad (2.88)$$

darstellen lassen. Die vollständige $3N \times (3N - 6)$ -dimensionale Matrix der P -Vektoren ist dabei völlig durch die \mathbf{B} -Matrix bestimmt, die sich aus der Analyse der Normalmoden im Rahmen der harmonischen Näherung ergibt. Wie im folgenden gezeigt wird, erleichtert das die Berechnung der L -Tensorkoeffizienten erheblich.

2.8.1 Bindungsstreckung

Mithilfe der oben definierten P -Vektoren lassen sich die L -Tensorelemente für Bindungsstreckungen durch die Gleichungen

$$L_{i,r} = \frac{\partial R_i}{\partial Q_r} = \vec{d}_i \cdot \vec{P}_{i,r} / d_i \quad (2.89)$$

$$L_{i,rs} = \frac{\partial^2 R_i}{\partial Q_r \partial Q_s} = (\vec{P}_{i,r} \cdot \vec{P}_{i,s} - L_{i,r} L_{i,s}) / d_i \quad (2.90)$$

$$L_{i,rst} = \frac{\partial^3 R_i}{\partial Q_r \partial Q_s \partial Q_t} = -(L_{i,r} L_{i,st} + L_{i,s} L_{i,rt} + L_{i,t} L_{i,rs}) / d_i \quad (2.91)$$

berechnen. Wie auch in den beiden folgenden Abschnitten, ist die jeweils erste dieser Gleichungen eine Identität, da sie die \mathbf{L} -Matrix durch die P -Vektoren ausdrückt, die wiederum mithilfe der \mathbf{L} -Matrix nach Gl. (2.88) definiert sind. Weiterhin ist bemerkenswert, daß in den Formeln für die Tensoren der zweiten und dritten Ableitungen jeweils die Elemente des Tensors der nächstniedrigeren Stufe wieder verwendet werden. Das bedeutet, daß durch die \mathbf{L} -Matrix bereits alle höheren Tensorelemente festgelegt sind.

2.8.2 Winkelbiegung

Wird die Biegung eines Winkels zwischen zwei Valenzbindungen als interne Koordinate benutzt, ergeben sich die entsprechenden Tensorelemente zu

$$\begin{aligned} L_{ij,r} &= \frac{\partial R_{ij}}{\partial Q_r} \\ &= (L_{i,r}/d_i + L_{j,r}/d_j) \cot \phi_{ij}^{(e)} - [(\vec{P}_{i,r} \cdot \vec{d}_j + \vec{d}_i \cdot \vec{P}_{j,r})/d_i d_j] \sin \phi_{ij}^{(e)} \end{aligned} \quad (2.92)$$

$$\begin{aligned} L_{ij,rs} &= \frac{\partial^2 R_{ij}}{\partial Q_r \partial Q_s} \\ &= [-L_{ij,r} L_{ij,s} + (L_{i,rs}/d_i + L_{j,rs}/d_j) + (L_{i,r} L_{j,s} + L_{i,s} L_{j,r})/d_i d_j] \cot \phi_{ij}^{(e)} \\ &\quad - L_{ij,r} (L_{i,s}/d_i + L_{j,s}/d_j) - L_{ij,s} (L_{i,r}/d_i + L_{j,r}/d_j) \\ &\quad - [(\vec{P}_{i,r} \cdot \vec{P}_{j,s} - \vec{P}_{i,s} \cdot \vec{P}_{j,r})/d_i d_j] \sin \phi_{ij}^{(e)} \end{aligned} \quad (2.93)$$

$$\begin{aligned} L_{ij,rst} &= \frac{\partial^3 R_{ij}}{\partial Q_r \partial Q_s \partial Q_t} \\ &= L_{ij,r} L_{ij,s} L_{ij,t} - \sum_{P(r,s,t)} \{ (L_{i,r}/d_i + L_{j,r}/d_j) (L_{ij,st} + L_{ij,s} L_{ij,t} \cot \phi_{ij}^{(e)}) \\ &\quad + L_{ij,r} [L_{ij,st} \cot \phi_{ij}^{(e)} + (L_{i,s} L_{j,t} + L_{i,t} L_{j,s}) d_i d_j + L_{i,st}/d_i + L_{j,st}/d_j] \\ &\quad + (L_{i,r}/d_i - L_{j,r}/d_j) (L_{i,st}/d_i - L_{j,st}/d_j) \cot \phi_{ij}^{(e)} \} \quad , \end{aligned} \quad (2.94)$$

wobei $\sum_{P(r,s,t)}$ eine Summation über ähnliche Terme bezeichnet, die durch zyklische Permutation der Indices r, s, t generiert werden. Auch hier werden die Elemente von Tensoren niedrigerer Stufe zur Berechnung der Elemente eines Tensors höherer Stufe benutzt. Außerdem fällt auf, daß die L -Tensorelemente $L_{i,r}$ und $L_{i,rs}$, die für Bindungsstreckungen definiert worden sind, in den Berechnungen hier wieder vorkommen, was die Berechnungen vereinfacht.

2.8.3 Torsion

Führt man als interne Koordinate die Abweichung eines dihedralen Winkels τ_{ijk} vom Gleichgewichtswert ein, ergeben sich sehr komplizierte Formeln für die Elemente der L -Tensoren. In [49] sind diese nur für die speziellen Fälle von cis- und trans-Konfigurationen ($\tau = 0$ bzw. $\tau = \pi$) angegeben, allgemeinere Formeln für beliebige Werte des Winkels τ finden sich bei TANAKA und Mitarbeitern [51]. Hier soll nur die Formel für die Elemente des entsprechenden Tensors erster Stufe angegeben werden.

$$L_{ijk,r} = \frac{\partial R_{ijk}}{\partial Q_r}$$

$$\begin{aligned}
&= -\{(\vec{P}_{i,r} \times \vec{d}_j)(\vec{d}_j \times \vec{d}_k) + (\vec{d}_i \times \vec{P}_{j,r})(\vec{d}_j \times \vec{d}_k) + \\
&\quad (\vec{d}_i \times \vec{d}_j)(\vec{P}_{j,r} \times \vec{d}_k) + (\vec{d}_i \times \vec{d}_j)(\vec{d}_j \times \vec{P}_{k,r})\} \\
&\quad / (d_i d_j^2 d_k \sin \phi_{ij}^{(e)} \sin \phi_{jk}^{(e)} \sin \tau_{ijk}^{(e)}) \\
&\quad + \cot \tau_{ijk}^{(e)} \\
&\quad [L_{i,r}/d_i + 2L_{j,r}/d_j + L_{k,r}/d_k + L_{ij,r} \cot \phi_{ij}^{(e)} + L_{jk,r} \cot \phi_{jk}^{(e)}] \quad (2.95)
\end{aligned}$$

Die Formeln für die Tensoren höherer Ordnung würden den Umfang dieser Arbeit übersteigen.

Kapitel 3

Störungsrechnung

3.1 Einführung

Bereits wenige Jahre nach Entwicklung der Quantenmechanik stellte sich heraus, daß hiermit zwar ein sehr grundlegendes Konzept geschaffen wurde, das das Weltbild der Naturwissenschaften über den engeren Rahmen der Atomphysik heraus revolutionierte, aber auch, daß die Anwendung auf konkrete Aufgabenstellungen erhebliche Probleme mit sich bringt. So notiert P. A. M. DIRAC im Jahre 1929 mit einer Mischung aus Enthusiasmus und Skeptizismus:

The underlying physical laws necessary for the mathematical theory of a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known, and the difficulty is only that the exact application of these laws leads to equations much too complicated to be soluble [52].

An dieser Situation hat sich bis zum heutigen Tage nichts Grundlegendes geändert; noch immer läßt sich nur für eine ganz kleine Zahl von Systemen die zugrunde liegende Schrödingergleichung analytisch lösen. Daher schlägt DIRAC als einzigen Ausweg vor:

It therefore becomes desirable that approximate practical methods of applying quantum mechanics should be developed, which can lead to an explanation of the main features of complex atomic systems without too much computation.

Obwohl der Einsatz moderner, leistungsfähiger Computer die Grenzen der Möglichkeiten im Bereich numerischer Verfahren weit vorangetrieben hat, ist dennoch die Beschreibung auch schon moderat großer molekularer Systeme noch immer mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden.

Die prinzipielle Idee bei jedem störungstheoretischen Ansatz liegt stets darin, die wesentlichen Eigenschaften des zu untersuchenden Systems einzugrenzen und sie auf ein bereits bekanntes, einfacheres System zurückzuführen, dessen Schrödingergleichung analytisch lösbar ist. In einem zweiten Schritt werden dann die weiteren Details, die den Unterschied zu diesem Referenzsystem ausmachen, mit einbezogen, d. h. dessen Lösungen müssen korrigiert werden. Sind diese sogenannten Störungen zeitunabhängig, wie dies bei allen in dieser Arbeit diskutierten Systemen der Fall ist, spricht man von stationärer Störungsrechnung. Ihre sicherlich bekanntesten Anwendungen liegen im Bereich der Atomphysik. Dazu gehören die Erklärung der Fein- und Hyperfeinstruktur atomarer Spektren sowie deren Beeinflussung durch äußere elektrische oder magnetische Felder (Stark- bzw. Zeemaneffekt). Jedoch ist sie auch im Bereich der Spektroskopie der Schwingungen und Rotationen von Molekülen eine Standardtechnik [36], und in dieser Arbeit soll sie auch auf die Beschreibung der Schwingungen molekularer Cluster angewendet werden. Es wird ein relativ einfaches Näherungsverfahren entwickelt, mit dem aber dennoch die Spektren gut erklärt werden können und das viel zum Verständnis der auftretenden Phänomene beiträgt.

Eine gut lesbare Einführung in die Thematik bietet das Lehrbuch von COHEN-TANNOUJJI ET. AL [53], als weiterführende Lektüre sei der Artikel von A. DALGARNO empfohlen [54]. Hier finden sich auch Erläuterungen zu störungstheoretischen Verfahren in Matrixform, die insbesondere in der Theorie der Schwingungs-Rotationsspektren in Form der sog. Kontakttransformationen viel benutzt werden [55], deren Anwendung auf die hier zu besprechenden Problemen jedoch keine erkennbaren Vorteile bietet.

Im folgenden sollen in knapper Form die Rechenmethoden der stationären Störungstheorie nach SCHRÖDINGER, die auf entsprechende von RAYLEIGH entwickelte Verfahren in der klassischen Physik zurückgehen, wiederholt werden, bevor dann Anwendungen auf Schwingungsspektren von Molekülen vorgestellt werden. Hier stellt stets der Hamiltonoperator des im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Normalmodenansatzes das Referenzsystem dar. Dann wird die störungstheoretische Behandlung anharmonischer Anteile von intramolekularen Kraftfeldern besprochen. Die in diesem Gebiet schon seit langem bewährten Konzepte werden schließlich auf die Berechnung der Spektren von Molekülen, die sich gegenseitig durch ihre intermolekulare Wechselwirkung beeinflussen, übertragen.

3.2 Rayleigh-Schrödinger-Störungsrechnung

Der Hauptansatz der Störungstheorie nach RAYLEIGH und SCHRÖDINGER besteht in einer Zerlegung des Hamiltonoperators des zu beschreibenden Systems

$$\hat{H} = \hat{H}(\lambda) = \hat{H}_0 + \lambda \hat{W} \quad \text{mit} \quad \lambda \ll 1 \quad , \quad (3.1)$$

wobei \hat{H}_0 den Referenzoperator des ungestörten Systems und \hat{W} den (zeitunabhängigen) Operator der Störung darstellt. Durch den hier eingeführten Faktor λ soll impliziert werden, daß der Einfluß der Störung klein ist, er taucht in den Formeln für die störungstheoretischen Korrekturen der Eigenwerte oder -funktionen nicht mehr auf. Formaler läßt sich dies durch die Forderung ausdrücken, daß die Matrixelemente des Störoperators wesentlich kleiner als die typischen Abstände der als diskret vorausgesetzten Eigenwerte von \hat{H}_0 sind. Dessen Eigenwerte und Eigenfunktionen ergeben sich aus der zugehörigen Schrödingergleichung des ungestörten Systems

$$\hat{H}_0 |\phi_n^i\rangle = E_n^0 |\phi_n^i\rangle \quad . \quad (3.2)$$

Hierbei stehen die $|\phi_n^i\rangle$ für die zum n -ten Eigenwert E_n^0 gehörenden Wellenfunktionen, die ein Orthonormalsystem im Zustandsraum bilden. Sie können i. a. auch entartet sein, für einen entarteten Eigenwert läuft der obere Index i von 1 bis zu einer Zahl g_n , die dessen Entartungsgrad bezeichnet.

Zur Lösung der Eigenwertgleichung des Operators $\hat{H}(\lambda)$ des gestörten Systems

$$\hat{H} |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle \quad (3.3)$$

werden dessen Eigenwerte E_n und -funktionen ψ_n in Potenzreihen in λ entwickelt

$$\psi_n = \sum_{r=0}^{\infty} \lambda^r \psi_n^{(r)}, \quad E_n = \sum_{r=0}^{\infty} \lambda^r E_n^{(r)} \quad . \quad (3.4)$$

Der obere Index (r) an den Symbolen E und ψ steht hier für die Ordnung der Korrektur der Energien bzw. der Wellenfunktionen. Entsprechend der Anzahl der berücksichtigten Terme spricht man auch von einem Ansatz r -ter Ordnung. Einsetzen dieser beiden Reihenentwicklungen in die Schrödingergleichung 3.3 und Gleichsetzen aller Koeffizienten der verschiedenen Potenzen von λ ergibt in nullter Ordnung

$$(\hat{H}_0 - E_n^{(0)}) |\psi_n^{(0)}\rangle = 0 \quad (3.5)$$

und für alle höheren Ordnungen eine Reihe von Beziehungen

$$(\hat{H}_0 - E_n^{(0)}) |\psi_n^{(s)}\rangle + \hat{W} |\psi_n^{(s-1)}\rangle = \sum_{r=1}^s E_n^{(r)} |\psi_n^{(s-r)}\rangle, \quad s = 1, 2, \dots \quad . \quad (3.6)$$

Durch entsprechende algebraische Umformungen dieser Gleichungen können in s -ter Ordnung die entsprechenden Korrekturen $E_n^{(s)}$ und $|\psi_n^{(s)}\rangle$ errechnet werden. Am Rande sei noch darauf verwiesen, daß für Störungsrechnung höherer Ordnung Rekursionsformeln hergeleitet werden können, die eine iterative Lösung ermöglichen. So kann z. B. die Korrektur der Energie in $(2s + 1)$ -ter Ordnung aus der Korrektur der Eigenfunktion in s -ter Ordnung auf einfache Weise berechnet werden [56].

3.2.1 Nichtentartete Störungsrechnung

Im Fall eines nichtentarteten Eigenwertes E_n ergibt sich die (triviale) Lösung nullter Ordnung aus Gl. (3.5). Durch Vergleich mit Gl. (3.2) sieht man sofort, daß sie derjenigen für das ungestörte System entspricht

$$E_n^{(0)} = E_n^0 \quad \text{und} \quad \psi_n^{(0)} = \phi_n \quad , \quad (3.7)$$

sie beschreibt also das System im Grenzfall $\lambda \rightarrow 0$. Um die Korrekturen erster oder höherer Ordnung eines Eigenwertes $E_n^{(s)}$ und der dazu gehörenden Wellenfunktion $|\psi_n^{(s)}\rangle$ zu berechnen, wird eine der Koeffizientengleichungen (3.6) auf die Lösung nullter Ordnung $|\psi_n^{(0)}\rangle$ projiziert, das entspricht einer Multiplikation von links mit dem zugehörigen bra-Vektor $\langle \psi_n^{(0)}|$. Unter Ausnutzung der Eigenschaft der Hermitizität des Operators \hat{H}_0 und der Orthonormiertheit der Funktionen $|\phi_n\rangle$ erhält man so für alle höheren Ordnungen eine Reihe von Beziehungen

$$E_n^{(s)} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{W} | \psi_n^{(s-1)} \rangle - \sum_{r=1}^{s-1} E_n^{(r)} \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(s-r)} \rangle, \quad s = 1, 2, \dots \quad . \quad (3.8)$$

Einsetzen von $s = 1$ ergibt unter Verwendung der Ergebnisse nullter Ordnung eine Bestimmungsgleichung für die Energie erster Ordnung

$$E_n^{(1)} = \langle \phi_n | \hat{W} | \phi_n \rangle \quad . \quad (3.9)$$

Somit kann diese Korrektur der Energieeigenwerte einfach als Erwartungswert des Störoperators \hat{W} im Zustand ϕ_n des ungestörten Systems interpretiert werden. Die zugehörige Eigenfunktion erster Ordnung ergibt sich aus Gl. (3.6) mit $s = 1$. Einsetzen des soeben erhaltenen Ergebnisses für $E_n^{(1)}$ und Projektion auf alle anderen ungestörten Funktionen ϕ_p^i außer ϕ_n ergibt

$$\langle \phi_p^i | (\hat{H}_0 - E_n) | \psi_n^{(1)} \rangle + \langle \phi_p^i | (\hat{W} - E_n^{(1)}) | \phi_n \rangle = 0, \quad p \neq n \quad . \quad (3.10)$$

Daraus resultiert für die Korrektur der Wellenfunktion

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{p \neq n} \sum_i \frac{\langle \phi_p^i | \hat{W} | \phi_n \rangle}{E_n^0 - E_p^0} |\phi_p^i\rangle \quad , \quad (3.11)$$

sie stellt also eine lineare Überlagerung der $|\phi_p^i\rangle$ dar. Dem Zustand $|\phi_n\rangle$ werden also durch den Einfluß der Störung Anteile aller anderen Zustände $|\phi_p^i\rangle$ beigemischt. Dabei wird die Stärke der Kopplung außer durch das Matrixelement $\langle \phi_p^i | \hat{W} | \phi_n \rangle$ vor allem durch den energetischen Abstand $E_n^0 - E_p^0$ bestimmt.

Bei den Berechnungen in zweiter Ordnung wird schon der rekursive Charakter des störungstheoretischen Verfahrens ausgenutzt. Analog zur Vorgehensweise bei den Berechnungen in erster Ordnung wird zur Ermittlung der Energie die Gl. (3.6) auf die zu korrigierende ungestörte Wellenfunktion $|\phi_n\rangle$ projiziert, danach wird sie zur Berechnung der Korrektur der Eigenfunktionen auf alle anderen (ungestörten) Funktionen $|\phi_p^i\rangle$ projiziert. Das läßt sich theoretisch beliebig fortsetzen, jedoch werden Verfahren höherer als zweiter Ordnung selten angewendet, die auftretenden Formeln werden mit steigender Ordnung sehr kompliziert.

So ergibt sich für die Korrektur der Energieeigenwerte in zweiter Ordnung

$$E_n^{(2)} = \sum_{p \neq n} \sum_i \frac{|\langle \phi_p^i | \hat{W} | \phi_n \rangle|^2}{E_n^0 - E_p^0} \quad . \quad (3.12)$$

Zur Berechnung dieser Korrektur werden also sämtliche Nichtdiagonalelemente des Störoperators \hat{W} benötigt. Diese tragen umso mehr zu $E_n^{(2)}$ bei, je näher die zugehörigen Energien E_n und E_p beieinanderliegen. Dabei ist das Vorzeichen der Verschiebung stets so, daß dicht beieinanderliegende Zustände sich gegenseitig abstoßen, der Energieeigenwert des oberen von zwei Zuständen wird erhöht, der des unteren wird erniedrigt.

3.2.2 Entartete Störungsrechnung

Beim Vorliegen eines g_n -fach entarteten Eigenwerts E_n^0 ist die störungstheoretische Behandlung des Problems komplizierter. Bereits in nullter Ordnung taucht das Problem auf, daß jeder Vektor in dem Unterraum, der von den g_n verschiedenen zu E_n^0 gehörenden Eigenfunktionen $|\phi_n^i\rangle$ aufgespannt wird, eine mögliche Lösung der Gl. (3.2) darstellt. Um also die Wellenfunktionen $|\psi_n^{(0)}\rangle$ zu finden, muß daher die Gl. (3.5) in erster Ordnung ausgewertet werden. Projektion auf die Vektoren $|\phi_n^i\rangle$ führt zu

$$\langle \phi_n^i | \hat{W} | \psi_n^{(0)} \rangle = E_n^{(1)} \langle \phi_n^i | \psi_n^{(0)} \rangle \quad . \quad (3.13)$$

Im folgenden Schritt wird die Vollständigkeit der Basis ϕ_n^i in dem Unterraum zum Eigenwert E_n^0 ausgenutzt. Mithilfe der in diesem Raum aufgestellten Vollständig-

keitsrelation

$$\sum_{j=1}^{g_n} |\hat{\phi}_n^j\rangle \langle \hat{\phi}_n^j| = \mathbf{1} \quad (3.14)$$

läßt sich damit diese Gleichung zu

$$\sum_{j=1}^{g_n} \langle \hat{\phi}_n^i | \hat{W} | \hat{\phi}_n^j \rangle \langle \hat{\phi}_n^j | \psi_n^{(0)} \rangle = E_n^{(1)} \langle \hat{\phi}_n^i | \psi_n^{(0)} \rangle \quad (3.15)$$

umformen. Dieses System von g_n Gleichungen ist eine Eigenwertgleichung für die Matrix, die aus den Elementen $\langle \hat{\phi}_n^i | \hat{W} | \hat{\phi}_n^j \rangle$ aufgebaut ist. Sie stellt den Störoperator \hat{W} in dem entsprechenden Unterraum dar. Diagonalisierung dieser Matrix ergibt als Eigenwerte die Energien erster Ordnung $E_n^{(1)}$, die zugehörigen Eigenvektoren $\langle \hat{\phi}_n^i | \psi_n^{(0)} \rangle$ geben anhand der Projektionen an, wie sich die Wellenfunktion nullter Ordnung $\psi_n^{(0)}$ aus den $\hat{\phi}_n^i$ zusammensetzt. Da die Matrixdarstellung des Operators \hat{W} nur innerhalb der jeweiligen i. a. endlich dimensionalen Unterräume des vollständigen Eigenraums von \hat{H}_0 erfolgt, ist dieses Verfahren eine wesentliche Vereinfachung gegenüber dem ursprünglichen Problem, das der Diagonalisierung der Darstellung von \hat{W} im vollständigen Zustandsraum, der i. a. unendliche Dimension haben kann, entspricht. Kopplungen von Zuständen, die zu verschiedenen Eigenwerten E_n gehören, treten nicht auf.

Beim Diagonalisieren der letzten Gleichung ergeben sich im allgemeinen Fall g_n verschiedene Energieeigenwerte erster Ordnung $E_n^{(1)}$. Die Entartung ist dann völlig aufgehoben. Jedoch können auch Besonderheiten im Aufbau der Matrix dazu führen, daß einige oder sogar alle Eigenwerte gleich sind, daß also die Entartung unvollständig oder überhaupt nicht aufgehoben ist. In diesem Fall lassen sich auch die Eigenfunktionen nullter Ordnung nicht eindeutig festlegen. Diese Entartung kann u. U. in höherer Ordnung aufgehoben werden, jedoch gibt es auch, insbesondere beim Auftreten von Symmetrien, Entartungen, die prinzipiell nicht aufgehoben werden können.

3.3 Schwingungsspektroskopie

3.3.1 Ansatz

In der Theorie der Schwingungsspektroskopie ist die quantenmechanische Störungsrechnung eine seit Jahrzehnten erfolgreich angewandte Methode. Sie basiert auf dem in Kapitel 2 vorgestellten Normalmodenansatz: In der Basis der entkoppelten Normalkoordinaten läßt sich die Schrödingergleichung separieren, und das schwingende

Molekül kann durch ein System unabhängiger harmonischer Oszillatoren beschrieben werden. Diese entsprechen den Normalmoden, und deren Energieeigenwerte und Eigenfunktionen lassen sich analytisch berechnen, wie bereits in Abschnitt 2.7 gezeigt wurde. Der zugehörige Hamiltonoperator \hat{H}_0 , der im folgenden als Referenzoperator des ungestörten Systems angesehen wird, schreibt sich in dimensionslosen Normalkoordinaten q_k und den entsprechenden konjugierten Impulsen p_k als

$$\hat{H}_0 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} \omega_i (\hat{p}_i^2 + \hat{q}_i^2) \quad . \quad (3.16)$$

Der übliche störungstheoretische Ansatz der Schwingungsspektroskopie basiert darauf, daß sich der vollständige Hamiltonoperator der Schwingung unter Verwendung dieses Referenzoperators als

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W} \quad (3.17)$$

ausdrücken läßt, wobei der Störoperator \hat{W} in Potenzen der Koordinaten \hat{p}_k und \hat{q}_k entwickelt wird. Für die im folgenden betrachteten Störoperatoren der Anharmonizität und der intermolekularen Wechselwirkungen, die nur die Ortsoperatoren \hat{q}_k in bis zu dritter Potenz enthalten, kann der Störoperator durch folgenden Ansatz beschrieben werden

$$\hat{W} = \sum_{r=1}^{3N-6} X_r \hat{q}_r^3 + \sum_{r,s=1}^{3N-6} Y_{rs} \hat{q}_r^2 \hat{q}_s + \sum_{r,s,t=1}^{3N-6} Z_{rst} \hat{q}_r \hat{q}_s \hat{q}_t \quad , \quad (3.18)$$

wobei X_r , Y_{rs} und Z_{rst} beliebige Konstanten sein können.

3.3.2 Matrixelemente

Um mit den im vorangegangenen Abschnitt geschilderten Methoden die Energieeigenwerte des Operators \hat{H} oder die Wellenfunktionen unter dem Einfluß einer Störung zu berechnen, ist die Kenntnis der verschiedenen Matrixelemente des Störoperators \hat{W} von der Form

$$W_{mn} = \langle m_1, m_2, \dots, m_{3N-6} | \hat{W} | n_1, n_2, \dots, n_{3N-6} \rangle \quad (3.19)$$

erforderlich. Dabei stellen die Funktionen Ψ_m und Ψ_n , die hier nur durch ihre $3N-6$ Schwingungsquantenzahlen m_r bzw. n_r bezeichnet werden, Eigenfunktionen des Referenzoperators \hat{H}_0 dar. Sie können nach Gl. (2.65) als direktes Produkt der Wellenfunktionen eindimensionaler harmonischer Oszillatoren geschrieben werden. Da die hier betrachteten Störoperatoren nur von höchstens drei verschiedenen Ortskoordinaten abhängen, vereinfacht sich dadurch die Formel für die Matrixelemente

zu

$$\begin{aligned}
W_{mn} &= \sum_{r=1}^{3N-6} X_r \langle m_r | \hat{q}_r^3 | n_r \rangle \prod_{u \neq r} \langle m_u | n_u \rangle + \\
&+ \sum_{r,s=1}^{3N-6} Y_{rs} \langle m_r | \hat{q}_r^2 | n_r \rangle \langle m_s | \hat{q}_s | n_s \rangle \prod_{u \neq r,s} \langle m_u | n_u \rangle + \\
&+ \sum_{r,s,t=1}^{3N-6} Z_{rst} \langle m_r | \hat{q}_r | n_r \rangle \langle m_s | \hat{q}_s | n_s \rangle \langle m_t | \hat{q}_t | n_t \rangle \cdot \\
&\cdot \prod_{u \neq r,s,t} \langle m_u | n_u \rangle
\end{aligned} \tag{3.20}$$

mit

$$\langle m_r | \hat{q}_r^i | n_r \rangle = \int q_r^i \psi_{m_r}(q_r) \psi_{n_r}(q_r) dq_r \quad . \tag{3.21}$$

Damit ist es also gelungen, das Problem der Berechnung von Matrixelementen des Störoperators \hat{W} auf die Berechnung von Matrixelementen von Potenzen des Ortsoperators \hat{q}_k in der Basis der eindimensionalen Wellenfunktionen ψ des harmonischen Oszillators zurückzuführen. Viele von diesen Integralen sind gleich Null, die übrigen lassen sich durch einfache Formeln analytisch ausdrücken. Eine tabellarische Aufstellung von Matrixelementen der Operatoren \hat{q} , \hat{q}^2 , \hat{q}^3 und \hat{q}^4 findet sich in Anhang B.

Am Rande sei hier noch erwähnt, daß ähnliche Verfahren auch für die theoretische Behandlung von Molekülrotationen existieren. Hier werden die Eigenfunktionen des starren Rotators als Basis gewählt. Somit läßt sich der vollständige Hamiltonoperator der Kernbewegung in einer Basis, die aus Produktfunktionen gebildet wird, entwickeln. So lassen sich auch Effekte, die die Schwingung und die Rotation untereinander koppeln, wie z. B. Coriolis-Wechselwirkung oder Zentrifugaldehnung, in einen geschlossenen störungstheoretischen Formalismus zur Berechnung von Energieniveaus und Übergängen zwischen diesen mit einschließen.

3.4 Anharmonizität

3.4.1 Einführung

Der gesamte Formalismus der Normalmodenanalyse, der im letzten Kapitel ausführlich diskutiert wurde, basiert auf der in Gl. (2.1) gegebenen Näherung eines harmonischen Kraftfeldes. Trotz der Einschränkungen dieser Approximation kann mit

diesem simplen Ansatz sehr viel Einsicht in die Grundlagen der Schwingungsspektroskopie gewonnen werden, und viele Merkmale molekularer Spektren können relativ gut interpretiert werden. Bei genauerer quantitativer Analyse der Spektren zeigen sich jedoch Abweichungen von den Vorhersagen, die im Rahmen einer harmonischen Näherung gemacht werden. Insbesondere die Variation der Abstände von Energieniveaus mit der Schwingungsquantenzahl legt anharmonische Korrekturen der Potentialfunktion nahe. Dazu wird Gl. (2.31) durch den allgemeineren Ansatz

$$V = \frac{1}{2} \sum_{ij} F_{ij} R_i R_j + \frac{1}{6} \sum_{ijk} F_{ijk} R_i R_j R_k + \frac{1}{24} \sum_{ijkl} F_{ijkl} R_i R_j R_k R_l + \dots \quad (3.22)$$

ersetzt, worin die quadratischen, kubischen und quartischen Kraftkonstanten F_{ij} , F_{ijk} und F_{ijkl} für die zweiten, dritten und vierten Ableitungen des Kraftfelds V nach den internen Koordinaten R_k stehen.

Bei der Behandlung symmetrischer Moleküle kann es vorteilhaft sein, die potentielle Energie V analog zu Gl. (3.22) in der Basis symmetrieadaptierter Koordinaten zu entwickeln

$$V = \frac{1}{2} \sum_{ij} \mathcal{F}_{ij} S_i S_j + \frac{1}{6} \sum_{ijk} \mathcal{F}_{ijk} S_i S_j S_k + \frac{1}{24} \sum_{ijkl} \mathcal{F}_{ijkl} S_i S_j S_k S_l + \dots \quad (3.23)$$

Der Vorteil dieser Entwicklung liegt in dem Verschwinden eines Teils der Kraftkonstanten. Nur diejenigen Zahlen $\mathcal{F}_{ijk\dots}$ sind von Null verschieden, für die

$$\Gamma(S_i) \times \Gamma(S_j) \times \Gamma(S_k) \times \dots \supseteq \Gamma_{tot.symm}. \quad (3.24)$$

gilt. Das Kraftfeld hat also in dieser Basis eine einfachere Gestalt, da sich die Anzahl unabhängiger Kraftkonstanten erheblich verringern kann.

3.4.2 Transformation der Kraftkonstanten

Im vorangegangenen Abschnitt ist gezeigt worden, wie das anharmonische Kraftfeld in einer Taylorreihe nach den internen Koordinaten entwickelt werden kann. Die Vorteile eines solchen Ansatzes sind schon in Abschnitt 2.2 bei der Einführung dieser Koordinaten erwähnt worden. Die Definition von Kraftkonstanten F in der Basis von Valenzkoordinaten macht diese der Anschauung leichter zugänglich und ermöglicht einen Vergleich oder sogar eine Übertragung dieser Werte zwischen verwandten Molekülen. Außerdem sind die krummlinigen Koordinaten unabhängig von den atomaren Massen definiert (siehe Abschnitt 2.8).

Um jedoch die Anharmonizität mithilfe der oben geschilderten Methoden der quantenmechanischen Störungsrechnung behandeln zu können, ist es nötig, diese in der Basis der Normalkoordinaten auszudrücken. Dann ergibt sich

$$V = \frac{1}{2} \sum_i \lambda_i Q_i^2 + \frac{1}{6} \sum_{ijk} \Phi_{ijk} Q_i Q_j Q_k + \frac{1}{24} \sum_{ijkl} \Phi_{ijkl} Q_i Q_j Q_k Q_l + \dots \quad (3.25)$$

mit $\lambda_k = 4\pi^2 c^2 \omega_k^2$ oder in den entsprechenden dimensionslosen Koordinaten

$$\frac{V}{hc} = \frac{1}{2} \sum_i \omega_i q_i^2 + \frac{1}{6} \sum_{ijk} \phi_{ijk} q_i q_j q_k + \frac{1}{24} \sum_{ijkl} \phi_{ijkl} q_i q_j q_k q_l + \dots \quad , \quad (3.26)$$

wobei die Konstanten ω_k , ϕ_{ijk} und ϕ_{ijkl} üblicherweise als reziproke Wellenlängen in den Einheiten cm^{-1} angegeben werden.

Um zur Darstellung der potentiellen Energie in dieser Basis zu gelangen, müssen also die quadratischen, kubischen und quartischen Kraftkonstanten entsprechend transformiert werden. Dies geschieht durch Einsetzen von Gl. (2.75) in Gl. (3.22). Vergleicht man dann mit Gl. (3.2), ergeben sich die Kraftkonstanten in der Basis der Normalkoordinaten aus denen in der Basis der internen Koordinaten durch folgende Relationen [49]:

$$\lambda_r = \sum_{ij} F_{ij} L_{i,r} L_{j,s} \quad (3.27)$$

$$\Phi_{rst} = \sum_{ijk} F_{ijk} L_{i,r} L_{j,s} L_{k,t} + \sum_{ij} F_{ij} (L_{i,rs} L_{j,t} + L_{i,rt} L_{j,s} + L_{i,st} L_{j,r}) \quad (3.28)$$

$$\begin{aligned} \Phi_{rstu} = & \sum_{ijkl} F_{ijkl} L_{i,r} L_{j,s} L_{k,t} L_{l,u} + \sum_{ijk} F_{ijk} (L_{i,rs} L_{j,t} L_{k,u} + L_{i,rt} L_{j,s} L_{k,u} + \\ & + L_{i,ru} L_{j,s} L_{k,t} + L_{i,st} L_{j,r} L_{k,u} + L_{i,su} L_{j,r} L_{k,t} + L_{i,tu} L_{j,r} L_{k,s}) + \\ & + \sum_{ij} F_{ij} (L_{i,rs} L_{j,tu} + L_{i,rt} L_{j,su} + L_{i,ru} L_{j,st} + \\ & + L_{i,rst} L_{j,u} + L_{i,rsu} L_{j,t} + L_{i,rtu} L_{j,s} + L_{i,stu} L_{j,r}) \quad . \quad (3.29) \end{aligned}$$

Hierbei werden die Elemente der L -Tensoren verwendet, die mit den in Abschnitt 2.8 aufgelisteten Formeln berechnet werden können. Bei Verwendung symmetrieangepaßter Koordinaten S müssen zur Berechnung der Kraftkonstanten in Normalkoordinatendarstellung in den obigen Gleichungen die Konstanten F durch die in der Basis der Symmetriekoordinaten definierten Werte \mathcal{F} und die Elemente der \mathbf{L} -Tensoren durch die der symmetrieadaptierten Tensoren \mathcal{L} ersetzt werden.

Die erste der drei Gleichungen ist identisch mit Gl. (2.36), d. h. die quadratischen Konstanten werden nur mit der linearen Beziehung transformiert. Diese ist auch

im jeweils ersten Term auf der rechten Seite der beiden anderen Gleichungen enthalten. Die weiteren Ausdrücke dort zeigen jedoch eine besondere Eigenschaft der nichtlinearen Transformation: Die kubischen Konstanten ϕ_{rst} hängen von den quadratischen und kubischen Konstanten F ab, die quartischen Konstanten ϕ_{rstu} von den quadratischen, kubischen und quartischen Konstanten F . Das führt dazu, daß ein in der Basis interner Koordinaten rein harmonisches Kraftfeld in der Darstellung der Normalkoordinaten anharmonische Anteile enthält ¹.

Werden symmetrische Moleküle behandelt, ergeben sich ähnlich wie bei der Normalmodenanalyse Vereinfachungen des nach Gl. (3.2) in der Basis der Normalkoordinaten definierten Kraftfelds. Da die Konstanten $\Phi_{rst\dots}$ invariant bzgl. der Symmetrioperationen des Moleküls sind, verschwinden diese nur dann nicht, wenn das Produkt der irreduziblen Darstellungen der Normalkoordinaten die totalsymmetrische Repräsentation enthält

$$\Gamma(Q_r) \times \Gamma(Q_s) \times \Gamma(Q_t) \times \dots \supseteq \Gamma_{tot.symm.} \quad . \quad (3.30)$$

3.4.3 Anharmonizitätskonstanten

Thema dieses Abschnitts ist die Berechnung der Schwingungsenergieniveaus unter dem Einfluß auch der anharmonischen Anteile des intramolekularen Kraftfeldes. Mithilfe des im vorigen Abschnitt entwickelten Ausdrucks für die Darstellung der potentiellen Energie in der Basis (dimensionsloser) Normalkoordinaten ist es gelungen, eine Darstellung des Problems zu finden, die einer störungstheoretischen Behandlung leicht zugänglich ist. Dem allgemeinen Schema des Ansatzes der Störungstheorie nach RAYLEIGH und SCHRÖDINGER folgend wird der Hamiltonoperator des Systems in zwei Anteile zerlegt

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_a \quad , \quad (3.31)$$

von denen der erste dem Operator in Gl. 2.64 entspricht, der im Rahmen des Normalmodenansatzes das Molekül durch $3N - 6$ ungekoppelte harmonische Oszillatoren beschreibt, und von denen der zweite die dort vernachlässigten anharmonischen Anteile des intramolekularen Potentials repräsentiert

$$\hat{H}_a/(hc) = \sum_{rst} \phi_{rst} \hat{q}_r \hat{q}_s \hat{q}_t + \sum_{rstu} \phi_{rstu} \hat{q}_r \hat{q}_s \hat{q}_t \hat{q}_u + \dots \quad . \quad (3.32)$$

¹Die nichtlineare Transformation der Kraftkonstanten von Normalmodenbasis zu einer Darstellung in kartesischen Koordinaten ist auch möglich [57], die umgekehrte Transformation ist ebenfalls in der Literatur beschrieben [50]. Beide Verfahren kommen im Zusammenhang mit *ab initio*-Verfahren zur Anwendung.

Im folgenden wird dieser Term als Störung aufgefaßt, der die bekannten Energieeigenwerte und -funktionen des ungestörten Systems, das durch den Referenzoperator \hat{H}_0 charakterisiert wird, modifiziert. Die Durchführung der Berechnung mithilfe der in Abschnitt 3.3.2 geschilderten Methoden unter Anwendung der im Anhang tabellierten Matrixelemente erfordert zwar nur elementare Rechnungen, ist aber sehr langwierig, so daß hier nur die Ergebnisse präsentiert werden sollen. Sie gehen auf H. H. NIELSEN zurück [55]. Einen neueren, sehr vollständigen Überblick über störungstheoretische Formeln zur Berechnung von Schwingungs-Rotations-Energieniveaus bietet der Artikel von I. M. MILLS [12]. Darüber hinaus sei schon hier darauf verwiesen, daß die Änderung der Energieniveaus, die nur durch die Anharmonizität allein bedingt ist, bei den in den folgenden Abschnitten geschilderten Berechnungen der Verschiebung von Spektrallinien infolge der intermolekularen Wechselwirkung keine Rolle spielt. Dennoch werden die im weiteren hergeleiteten Anharmonizitätskonstanten benötigt, um die komplizierten nichtlinearen Transformationen der anharmonischen Kraftkonstanten zu überprüfen.

Im Fall von Molekülen, die der Klasse der asymmetrischen Kreisel angehören, bei denen also alle drei Rotationskonstanten verschiedene Werte annehmen, werden die Schwingungsenergieniveaus, analog den Niveaus des harmonischen Oszillators, in einer Reihe von Potenzen von $n + 1/2$ entwickelt

$$E(n)/(hc) = \sum_{r=1}^{3N-6} \omega_r (n_r + \frac{1}{2}) + \sum_{r \geq s} \chi_{rs} (n_r + \frac{1}{2})(n_s + \frac{1}{2}) + \dots \quad , \quad (3.33)$$

wobei die Werte χ_{rs} Anharmonizitätskonstanten genannt werden ². Unter Berücksichtigung der in der Größenordnung vergleichbaren Beiträge der kubischen Anharmonizität in zweiter Ordnung und der quartischen Anharmonizität in erster Ordnung, ergibt sich für die Diagonalelemente der Matrix der χ -Konstanten

$$\chi_{rr} = \frac{1}{16} \phi_{rrrr} - \frac{1}{16} \sum_{s=1}^{3N-6} \phi_{rrs}^2 \frac{8\omega_r^2 - 3\omega_s^2}{\omega_s(4\omega_r^2 - \omega_s^2)} \quad (3.34)$$

und für deren Nichtdiagonalelemente

$$\begin{aligned} \chi_{rs} = & \frac{1}{4} \phi_{rrss} - \frac{1}{4} \sum_{t=1}^{3N-6} \frac{\phi_{rrt} \phi_{tss}}{\omega_t} - \frac{1}{2} \sum_{t=1}^{3N-6} \frac{\phi_{rst}^2 \omega_t (\omega_t^2 - \omega_r^2 - \omega_s^2)}{\Delta_{rst}} \\ & + \left[A(\zeta_{r,s}^{(a)})^2 + B(\zeta_{r,s}^{(b)})^2 + C(\zeta_{r,s}^{(c)})^2 \right] \left[\frac{\omega_r}{\omega_s} + \frac{\omega_s}{\omega_r} \right] \end{aligned} \quad (3.35)$$

²Bei Molekülen vom Typ symmetrischer Kreisel, wo auch entartete Normalmoden vorkommen können, gestaltet sich die Reihenentwicklung der Energieniveaus und die Berechnung der Konstanten χ komplizierter [12].

mit der Abkürzung

$$\Delta_{rst} = (\omega_r + \omega_s + \omega_t)(\omega_r - \omega_s - \omega_t)(-\omega_r + \omega_s - \omega_t)(-\omega_r - \omega_s + \omega_t) \quad , \quad (3.36)$$

wobei in der letzten Zeile ein Term enthalten ist, der die Verschiebung der Niveaus durch den Effekt der Coriolis-Kopplung beschreibt und der von etwa vergleichbarer Größenordnung ist [12]. Hierbei stehen A , B und C für die Rotationskonstanten und $\zeta_{r,s}^{(\alpha)}$ für die Zeta-Konstanten der Coriolis-Kopplung der r -ten und s -ten Normalmode bei Rotation um die jeweilige Hauptachse α .

Somit stellen die Anharmonizitätskonstanten χ_{rs} ein Bindeglied zwischen der experimentellen und theoretischen Schwingungsspektroskopie dar. Einerseits gehen sie mithilfe der genannten störungstheoretischen Relationen aus den anharmonischen intramolekularen Kraftfeldern hervor, die aus *ab initio*-Berechnungen gewonnen werden können, andererseits können sie aber auch durch Anpassung an die Positionen von Spektrallinien nach Gl. (3.33) bestimmt werden. Entsprechendes gilt auch für die bereits erwähnten Coriolis-Kopplungskonstanten ζ , die Rotations-Schwingung-Kopplungskonstanten α sowie die Zentrifugaldehnungskonstanten τ .

3.5 Intermolekulare Wechselwirkungen

3.5.1 Einleitung

Die im Kapitel über die Normalmodenanalyse vorgestellten Techniken zur Berechnung von Schwingungsfrequenzen beziehen sich, ebenso wie die im vorangegangenen Abschnitt behandelten Methoden zur Berücksichtigung anharmonischer Anteile von Kraftfeldern, stets auf isolierte Moleküle, die nicht mit ihrer Umgebung in Wechselwirkung stehen. Sie sind somit geeignet zur Simulation spektroskopischer Experimente an verdünnten Gasen, für die dies in guter Näherung gilt. Diese Annahme trifft jedoch nicht auf den flüssigen oder festen Aggregatzustand zu, wo Wechselwirkungen zwischen den beteiligten Molekülen eine wesentliche Rolle spielen können. Hierdurch treten charakteristische Veränderungen der Schwingungsspektren auf. In den meisten Fällen werden Verschiebungen der Linienpositionen in den Spektren beobachtet. Entsprechend dem Vorzeichen der Veränderung der Übergangsfrequenz, die durch die intermolekulare Wechselwirkung induziert wird, spricht man hier von Rot- oder Blauverschiebungen. Darüber hinaus ist die auffälligste Erscheinung in den Spektren von Systemen, in denen gleiche Moleküle miteinander wechselwirken, die Aufspaltung von Spektrallinien. Außerdem weisen die Spektrallinien kondensierter Materie Intensitäten auf, die sich stark von denen der gasförmigen Phase unterscheiden können. Auch die Linienprofile können verändert sein.

Alle diese typischen Merkmale treten auch in den Schwingungsspektren von Molekülclustern auf. Schon die Spektren von Dimeren können sich stark von denen der freien Moleküle unterscheiden. Die nächstgrößeren Cluster haben, sofern definierte Konfigurationen vorliegen, Spektren, die für jede Clustergröße und für jedes Isomer deutlich verschieden sein können, und die, wie in Kapitel 5 am Beispiel der Methanolcluster noch gezeigt wird, eine eindeutige Identifizierung der Strukturen erlauben. Mit weiter wachsender Clustergröße läßt sich dann auch der Übergang zu den Spektren kondensierter Materie untersuchen.

Da die charakteristischen Eigenschaften der Spektren von Flüssigkeiten und Festkörpern bereits seit langer Zeit bekannt sind, haben sie schon früh das Interesse der Theoretiker geweckt. In zwei frühen Arbeiten formuliert A. D. BUCKINGHAM eine Theorie der Schwingungsspektren zweiatomiger [28] und mehratomiger [29] Chromophoren unter dem Einfluß umgebender Atome oder Moleküle. Die dort mithilfe von Störungsrechnung hergeleiteten Formeln liegen auch vielen neueren Arbeiten zugrunde. So konnte mit ihrer Hilfe ein Modell für die Druckabhängigkeit der Spektren von Chromophoren, die sich in flüssiger Phase in Lösung befinden, entwickelt werden [26]. Ein neueres Beispiel ist die Simulation der Spektren von flüssigem Methylcyanid [58]. Auch zur Interpretation der Spektren von Fremdmolekülen in Edelgasmatrizen werden ähnliche Ansätze verwandt [27]. Diese Verfahren machen es möglich, mithilfe einfacher Annahmen über die molekulare Wechselwirkung aus experimentellen Spektren Rückschlüsse über den Aufbau kondensierter Materie zu ziehen. Umgekehrt können sie aber auch zum Test oder zur Anpassung von Modellfunktionen des intermolekularen Potentials benutzt werden.

Im folgenden Abschnitt soll gezeigt werden, wie dieser störungstheoretische Ansatz auch zur Berechnung der Linienverschiebung in den Schwingungsspektren von Molekülclustern eingesetzt werden kann. Der Vergleich simulierter mit experimentellen Spektren, insbesondere von Spektren größenselektierter Cluster, liefert wertvolle Informationen für das Verständnis der Strukturen dieser Systeme und der zugrundeliegenden Wechselwirkungspotentiale. Hervorzuheben ist, daß, im Gegensatz zu der Situation bei Flüssigkeiten, wo Wechselwirkungen stets über alle erreichbaren Konfigurationen gemittelt werden, bei Clustern definierter geometrischer Strukturen deren Spektren sehr viel mehr Information enthalten.

Der nächste Abschnitt gibt eine Herleitung des störungstheoretischen Ansatzes, die folgenden beiden geben Ergebnisse der Störungsrechnung in erster und zweiter Ordnung wieder. Abgeschlossen wird das Kapitel mit einer Diskussion der Methode und mit einem Vergleich mit verwandten Literaturarbeiten.

3.5.2 Störungstheoretischer Ansatz

Im folgenden wird ein störungstheoretisches Verfahren zweiter Ordnung zur Berechnung der Verschiebung von Schwingungsenergieniveaus durch die intermolekulare Wechselwirkung hergeleitet. Für die Betrachtungen hier wird die potentielle Energie U der intermolekularen Wechselwirkung wie folgt parametrisiert: Neben der Konfiguration τ , die durch die molekularen Koordinaten $x, y, z, \phi, \theta, \psi$ zur Beschreibung der Lage und der Orientierung der als starr angesehenen Moleküle angegeben wird, hängt sie auch von allen internen Schwingungsfreiheitsgraden jedes der beteiligten Moleküle ab. Gibt man diese in der Basis dimensionsloser Normalkoordinaten q an, läßt sich die Energie U symbolisch als

$$U = U(\tau, q_{r,m}) \quad . \quad (3.37)$$

schreiben ³. Hierbei bezeichnet der Index r die Normalmode und m das jeweilige Molekül.

Um die so dargestellte Wechselwirkungsenergie als Störung der Schwingungsenergieniveaus des freien Moleküls möglichst einfach behandeln zu können, wird sie, wie dies auch für die anharmonischen Anteile des Kraftfelds gebräuchlich ist, in eine Potenzreihe in den Normalkoordinaten $q_{r,m}$ des freien Moleküls entwickelt. Dadurch kann auch hier wieder von den einfachen analytischen Formeln für die Matrixelemente des harmonischen Oszillators Gebrauch gemacht werden. Die Entwicklung in dieser Basis lautet

$$U(\tau, q) = U_0(\tau) + \sum_{m=1}^M \sum_{r=1}^{3N-6} \frac{\partial U(\tau, q)}{\partial q_{r,m}} q_{r,m} + \frac{1}{2} \sum_{m,n=1}^M \sum_{r,s=1}^{3N-6} \frac{\partial^2 U(\tau, q)}{\partial q_{r,m} \partial q_{s,n}} q_{r,m} q_{s,n} + \dots \quad , \quad (3.38)$$

wobei sich die Summationen über m, n, \dots über alle M Moleküle des Clusters erstrecken und die Summation über r, s, \dots alle $3N - 6$ Normalmoden der N -atomigen Moleküle einschließen. Der erste Term auf der rechten Seite der Gleichung bezeichnet die Wechselwirkungsenergie unter der Annahme, daß die Schwingungskordinaten nicht ausgelenkt sind ($q_{r,m} = 0$); die Moleküle befinden sich in ihrer Gleichgewichtsgeometrie. Die weiteren Terme enthalten Ableitungen des intermolekularen Potentials U nach den intramolekularen Normalkoordinaten q . Sie werden mit Bezug auf die Gleichgewichtskonfiguration gebildet, wobei die Anordnung τ der Moleküle festgehalten wird. Sie beschreiben die Abhängigkeit der Bindungsenergie U von den Schwingungskordinaten q .

Im Bild der Potentialzentrenmodelle (siehe Kap. 5.3.1) ergeben sich diese Änderungen durch Verschiebungen der Zentren gegeneinander bei der Vibration, die mit

³In diesem Ansatz werden die Rotations- und elektronischen Freiheitsgrade vernachlässigt.

der ℓ -Matrix nach Gl. (2.41) berechnet werden können. So bewirken Verschiebungen der Punktladungen Änderungen der elektrischen Multipolmomente. Wie in Abschnitt 3.5.6 noch gezeigt wird, beinhaltet dieses Modell z. B. auch die resonante Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Neben den elektrostatischen Effekten tragen aber auch, meist in geringerem Maße, die Verschiebungen der Zentren der Repulsion und der van der Waals-Attraktion zu den Ableitungen vom Typ $\partial U/\partial q$ bei.

Damit kann nun der vollständige Hamiltonoperator \hat{H} der Vibrationsbewegung der Kerne der M Moleküle, die sich durch ihre intermolekularen Kräfte wechselseitig beeinflussen, in folgender Weise aufgestellt werden

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_a + \hat{U} \quad . \quad (3.39)$$

Hierbei steht der erste Summand \hat{H}_0 für den im Rahmen des Normalmodenansatzes hergeleiteten Operators der ungekoppelten, harmonischen Oszillationsbewegungen (siehe Gl. (2.64))

$$\hat{H}_0/(hc) = \frac{1}{2} \sum_{m=1}^N \sum_{r=1}^{3N-6} \omega_r (\hat{p}_{r,m}^2 + \hat{q}_{r,m}^2) \quad , \quad (3.40)$$

der zweite Summand \hat{H}_a symbolisiert die anharmonischen Anteile des Kraftfelds, von denen hier nur der kubische Anteil nach Gl. (3.32)

$$\hat{H}_a/(hc) = \frac{1}{6} \sum_{m=1}^N \sum_{r,s,t=1}^{3N-6} \phi_{rst} \hat{q}_{r,m} \hat{q}_{s,m} \hat{q}_{t,m} \quad (3.41)$$

berücksichtigt werden soll.

Bei der Berechnung der Eigenwerte von \hat{H} wird jetzt ähnlich wie bei der Behandlung der Anharmonizität verfahren. Der Operator \hat{H}_0 dient als Referenzoperator, dessen Eigenwerte und Eigenfunktionen bekannt sind, die anderen Anteile des vollständigen Hamiltonoperators werden als Störoperator

$$\hat{W} = \hat{H}_a + \hat{U} \quad (3.42)$$

aufgefaßt, dessen Matrixelemente erheblich kleiner als die typischen Abstände der Eigenwerte von \hat{H}_0 sind. Der Ansatz beruht auf den unterschiedlichen Größenordnungen der intra- und intermolekularen Kräfte. Die letzteren sind wesentlich schwächer als die erstgenannten, was sich in den typischen Schwingungsfrequenzen widerspiegelt: Sie liegen für intermolekulare Vibrationen typischerweise bei 10 cm^{-1} bis 100 cm^{-1} für van der Waals bzw. Wasserstoffbrückenbindungen, wogegen man intramolekulare Schwingungen bei Frequenzen von etwa 1000 cm^{-1} findet. Daher wird im folgenden vorausgesetzt, daß die Wechselwirkung zwischen den Molekülen als kleine Störung des intramolekularen Kraftfeldes angesehen werden kann, das dadurch leicht τ -abhängig wird. In nullter Näherung werden die Wellenfunktionen der Bewegungen der Atomkerne durch den Normalmodenansatz beschrieben.

3.5.3 Verschiebungen und Aufspaltung der Spektrallinien

Um die Änderung der Übergangsfrequenzen, die den fundamentalen Schwingungsanregungen der Moleküle entsprechen, berechnen zu können, müssen die Verschiebungen der Energieniveaus des Grund- und des ersten angeregten Zustands getrennt berechnet werden. Zunächst soll dies mit Störungsrechnung erster Ordnung geschehen, die Formeln zweiter Ordnung werden im folgenden Abschnitt hergeleitet.

Die Wellenfunktion des ungestörten Systems, das durch den Hamiltonoperator \hat{H}_0 charakterisiert ist, läßt sich, ähnlich wie beim Normalmodenansatz für das einzelne Molekül in Gl. (2.65), als Produktansatz

$$|n\rangle = \prod_{r=1}^{3N-6} \prod_{m=1}^M |n_{r,m}\rangle \quad (3.43)$$

darstellen. Hier steht n symbolisch für alle $(3N-6)M$ Vibrationsquantenzahlen $n_{r,m}$ und $|n_{r,m}\rangle$ für die Eigenfunktionen $\psi_{n_{r,m}}(q_{r,m})$ des harmonischen Oszillators, der die r -te Mode des m -ten Moleküls beschreibt.

Im Schwingungsgrundzustand $|0\rangle$ sind die Quantenzahlen $n_{r,m}$ aller Moden jedes der beteiligten Moleküle gleich Null, der entsprechende Energieeigenwert

$$E_0^{(0)}/(hc) = \frac{M}{2} \sum_{r=1}^{3N-6} \omega_r \quad (3.44)$$

wird als Nullpunktsenergie bezeichnet. Die Verschiebung dieses nichtentarteten Niveaus ergibt sich aus

$$E_0^{(1)} = \langle 0 | \hat{W} | 0 \rangle \quad (3.45)$$

Wie die tabellarische Zusammenstellung der Matrixelemente des harmonischen Oszillators in Anhang B zeigt, hat von den in Frage kommenden Operatoren \hat{q} , \hat{q}^2 und \hat{q}^3 nur der zweite nicht verschwindende Nichtdiagonalelemente $\langle n | \hat{q}^2 | n \rangle = n + 1/2$. Damit ergibt sich aus dem ersten und dritten Term der Reihenentwicklung von \hat{U} in Gl. (3.38) für die Verschiebung des Grundzustands

$$E_0^{(1)} = U_0 + \frac{1}{4} \sum_{r=1}^{3N-6} \sum_{m=1}^M \frac{\partial^2 U}{\partial q_{r,m}^2} \quad (3.46)$$

Die fundamentale Anregung der a -ten Normalmode ($\nu_a = 0 \rightarrow 1$) führt in einen angeregten Zustand $|1\rangle$, der für ein System aus M Molekülen M -fach entartet ist. Der zum Eigenwert

$$E_1^{(0)}/(hc) = \frac{M+2}{2} \omega_a + \frac{M}{2} \sum_{r \neq a} \omega_r \quad (3.47)$$

gehörige Unterraum des Eigenraums von \hat{H} wird von einer Basis aufgespannt, die aus den Zuständen $|i\rangle$ der Einzelmolekülanregung besteht. Diese zeichnen sich dadurch aus, daß nur die a -te Normalmode des i -ten Moleküls angeregt ist ($\nu_{a,i} = 1$), alle anderen Moden befinden sich im Grundzustand ($\nu = 0$). Um den Einfluß des Störoperators \hat{W} auf dieses Energieniveau zu berechnen, müssen dessen Matrixelemente

$$W_{ij} = \langle i | \hat{W} | j \rangle \quad (3.48)$$

in der betreffenden Basis aufgestellt werden. Im folgenden wird vorausgesetzt, daß die a -te Normalmode des einzelnen Moleküls nicht entartet ist. Bei Vorliegen einer g -fachen Entartung ist der zum oben genannten Eigenwert gehörende Unterraum von der Dimension $g \cdot M$. In diesem Fall muß die Matrix in einer entsprechend erweiterten Basis aufgestellt werden.

Zu den Diagonalelementen W_{ii} tragen, ähnlich wie bei der Grundzustandsenergie, nur die Terme proportional \hat{q}^2 bei

$$W_{ii} = U_0 + \frac{3}{4} \frac{\partial^2 U}{\partial q_{a,i}^2} + \frac{1}{4} \sum_{m \neq i} \sum_{r \neq a} \frac{\partial^2 U}{\partial q_{r,m}^2} \quad (3.49)$$

Im Unterschied zum Grundzustand trägt jedoch die zu $\hat{q}_{a,i}$ gehörende Normalmode aufgrund ihrer Anregung mit dem dreifachen Betrag bei.

Zur Berechnung der Nichtdiagonalelemente W_{ij} werden zunächst Integrale vom Typ W_{kl} betrachtet, die durch zwei beliebige Sätze von Quantenzahlen $k_{r,m}$ bzw. $l_{r,m}$ charakterisiert sind. Durch Einsetzen der expliziten Formeln für die Anharmonizität \hat{H}_a und die intermolekulare Wechselwirkung \hat{U} (siehe Gleichungen (3.41) und (3.38)) ergibt sich mit dem Produktansatz für die Wellenfunktionen nach Gl. (3.43)

$$\begin{aligned} \langle k | \hat{W} | l \rangle = & \frac{1}{6} \sum_{rst} \sum_m \phi_{rst} \langle k_{r,m} | \hat{q}_{r,m} | l_{r,m} \rangle \langle k_{s,m} | \hat{q}_{s,m} | l_{s,m} \rangle \langle k_{t,m} | \hat{q}_{t,m} | l_{t,m} \rangle \cdot \\ & \cdot \prod_{u \neq r,s,t} \prod_{p \neq m} \langle k_{u,p} | l_{u,p} \rangle \\ & + U_0 \prod_u \prod_p \langle k_{u,p} | l_{u,p} \rangle \\ & + \sum_r \sum_m \frac{\partial U}{\partial q_{r,m}} \langle k_{r,m} | \hat{q}_{r,m} | l_{r,m} \rangle \prod_{u \neq r} \prod_{p \neq m} \langle k_{u,p} | l_{u,p} \rangle \\ & + \frac{1}{2} \sum_{r,s} \sum_{m,n} \frac{\partial^2 U}{\partial q_{r,m} \partial q_{s,n}} \langle k_{r,m} | \hat{q}_{r,m} | l_{r,m} \rangle \langle k_{s,n} | \hat{q}_{s,n} | l_{s,n} \rangle \cdot \\ & \cdot \prod_{u \neq r,s} \prod_{p \neq m,n} \langle k_{u,p} | l_{u,p} \rangle \quad (3.50) \end{aligned}$$

Um die Matrixelemente W_{ij} zu erhalten, werden für die Zustände $|k\rangle$ und $|l\rangle$ die oben definierten Zustände $|i\rangle$ und $|j\rangle$ mit ihren Quantenzahlen

$$\begin{aligned} k_{r,m} &= \begin{cases} 1 & \text{für } r = a, m = i \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \\ l_{r,m} &= \begin{cases} 1 & \text{für } r = a, m = j \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \end{aligned} \quad (3.51)$$

eingesetzt. Da die Integrale vom Typ $\langle k|\hat{q}|l\rangle$ nur für $k = l \pm 1$ von Null verschieden sind und für die Integrale $\langle k|l\rangle$ aufgrund der Orthonormiertheit der Wellenfunktionen ψ des harmonischen Oszillators $\langle k|l\rangle = \delta_{ij}$ gilt, kann nur der letzte Term in Gl. (3.50) zu $\langle i|\hat{W}|j\rangle$ beitragen. Bei der Summation über die Moden r, s und die Moleküle m, n bleiben nur die beiden Summanden mit $r, m = a, i$ und $s, n = a, j$ bzw. mit $r, m = a, j$ und $s, n = a, i$ übrig, die wegen der Vertauschbarkeit der zweiten Ableitungen gleich groß sind. Unter Verwendung der Relation $\langle 1|\hat{q}|0\rangle = \sqrt{1/2}$ ergibt sich

$$W_{ij} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 U}{\partial q_{a,i} \partial q_{a,j}} \quad (3.52)$$

für die Nichtdiagonalelemente von W .

Die Energieniveaus des angeregten Zustands unter dem Einfluß der Störung ergeben sich durch Diagonalisierung der W -Matrix im Unterraum, der von den Zuständen $|i\rangle$ der Einzelmolekülanregungen aufgespannt wird, durch Lösung der Säkulargleichung

$$\det(\mathbf{W} - E_{1k}^{(1)} \mathbf{1}) = 0, \quad k = 1, 2, \dots, M \quad , \quad (3.53)$$

wobei $\mathbf{1}$ für die Einheitsmatrix steht. Im allgemeinen Fall sind die M Eigenwerte $E_{1k}^{(1)}$ der W -Matrix verschieden; die M -fache Entartung des Niveaus $|1\rangle$ ist also durch die Korrektur erster Ordnung aufgehoben, die entstehenden Niveaus werden mit $|1k\rangle$ bezeichnet. Entsprechend sind die Spektrallinien des Übergangs vom Grundzustand $|0\rangle$ auch M -fach aufgespalten.

Die zu den Zuständen $|1k\rangle$ gehörenden Wellenfunktionen erhält man durch Lösung der k Eigenwertgleichungen

$$\sum_{j=1}^M W_{ij} b_{jk} = E_{1k}^{(1)} b_{ik}, \quad k = 1, 2, \dots, M \quad . \quad (3.54)$$

Die Spalten der Matrix, die aus den Koeffizienten b_{ij} gebildet wird, sind die zu den Energien $E_{1k}^{(1)}$ gehörenden Eigenvektoren. Sie geben an, wie sich die Gesamtwellenfunktion der intramolekularen Schwingungen der a -ten Mode aus den Schwingungen

$\psi_1(q_{a,j})$ der Einzelmoleküle zusammensetzt

$$\Psi_{1k}^{(1)} = \sum_{i=1}^M b_{ik} \psi_1(q_{a,i}) \quad . \quad (3.55)$$

Um die Normierbarkeit der Funktionen $\Psi_{1k}^{(1)}$ zu gewährleisten, muß

$$\sum_{i=1}^M b_{ik}^2 = 1 \quad (3.56)$$

gefordert werden. Entsprechend kann auch das Übergangsmoment des elektrischen Dipolmomentes der Schwingung des Komplexes als Linearkombination der molekularen Übergangsmomente $\vec{\mu}_{a,i}$ der Schwingungsmoden der beteiligten Moleküle berechnet werden

$$\vec{\mu}(0 \rightarrow 1k) = \sum_{i=1}^M b_{ik} \vec{\mu}_{a,i}(0 \rightarrow 1) \quad , \quad (3.57)$$

wobei das Übergangsmoment eines einzelnen Moleküls sich gemäß

$$\vec{\mu}_{a,i}(0 \rightarrow 1) = \langle 1 | \mu_a | 0 \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_i}} \frac{\partial \vec{\mu}_a}{\partial q_{a,i}} \quad . \quad (3.58)$$

berechnet. Die Ableitungen $\partial\mu/\partial q$ können mit der ℓ -Matrix einfach erhalten werden. Bedingt durch den vektoriellen Charakter der Addition der Momente $\vec{\mu}_{a,i}$ kann das gesamte Übergangsmoment weit von dem des freien Moleküls abweichen. Erhebliche Verstärkungen oder Abschwächungen der Intensitäten von Spektrallinien, die proportional zum Quadrat dieses Moments sind, sind daher möglich.

Die Aufhebung der Entartung des Niveaus $|1\rangle$ hat, ebenso wie die Überlagerung der Eigenfunktionen der einzelnen Moleküle, ihre Ursache im Auftreten von Nichtdiagonalelementen in der Matrixdarstellung des Störoperators \hat{W} . Die Elemente W_{ij} bewirken eine Kopplung identischer Normalmoden der beteiligten Moleküle. Wie aus Gl. (3.52) hervorgeht, sind hierfür die gemischten zweiten Ableitungen des intermolekularen Potentials nach den Normalkoordinaten verschiedener Moleküle verantwortlich, ihre Stärke bestimmt den Grad der Kopplung.

Wird die Wechselwirkung von Chromophoren mit einer Umgebung aus andersartigen Molekülen untersucht, ist auch der angeregte Zustand $|1\rangle$ nicht entartet und es treten keine Kopplungen auf. Die Verschiebung des Energieniveaus von $|1\rangle$ ergibt sich dann allein aus den Diagonalelementen der W -Matrix nach Gl. (3.49). Für den Beitrag der Störung in erster Ordnung zur Verschiebung der Spektrallinien des Übergangs ($\nu_a = 0 \rightarrow 1$) folgt

$$E_1^{(1)} - E_0^{(1)} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 U}{\partial q_{a,i}^2} \quad , \quad (3.59)$$

was in Übereinstimmung mit der von A. D. BUCKINGHAM hergeleiteten Formel ist [28, 29]. Dieses Resultat nichtentarteter Störungstheorie läßt eine besonders anschauliche Interpretation des Einflusses der Störung zu: Die intermolekulare Wechselwirkung hat eine Änderung der effektiven Kraftkonstante $\omega_{a,i}$ zur Folge

$$\omega'_{a,i} = \omega_{a,i} + \frac{1}{hc} \frac{\partial^2 U}{\partial q_{a,i}^2} \quad . \quad (3.60)$$

Ein positiver Wert der zweiten Ableitung $\partial^2 U / \partial q^2$ macht das Schwingungspotential steiler und bewirkt somit eine Blauverschiebung der entsprechenden Spektrallinie, ein negativer Wert macht es weiter und äußert sich in einer Rotverschiebung.

Beim Vorliegen symmetrischer Anordnungen von Molekülen, wie etwa bei regelmäßigen Gitterstrukturen von Festkörpern oder bei symmetrischen Konfigurationen molekularer Cluster, können gleiche Kopplungsterme für verschiedene Paare von Molekülen auftreten. Das ist z. B. der Fall bei symmetrischen, ringförmigen Clustern, wo die Kopplung zwischen benachbarten Molekülen gleich stark ist. Dies führt zu Vereinfachungen im Aufbau der Energiematrix W . In solchen Fällen können gleiche Eigenwerte $E_{1k}^{(1)}$ auftreten, die Entartung des Zustands $|1\rangle$ ist dann in erster Ordnung nur teilweise oder überhaupt nicht aufgehoben. Dabei ergeben sich auch Besonderheiten im Aufbau der Matrix der Koeffizienten b_{ij} der Eigenvektoren, z. B. finden sich häufig symmetrische oder antisymmetrische Kombinationen molekularer Schwingungsmoden. Bei Betrachtung des Transformationsverhaltens dieser kollektiven Schwingungen fällt auf, daß diese, ähnlich wie die Normalmoden beim einzelnen Molekül, irreduzible Darstellungen der zugrunde liegenden Symmetriegruppe sind. Demzufolge können dann auch einfache Aussagen über die Intensität der zugehörigen Spektrallinien gemacht werden: Aufgrund der Zuordnung zu diesen Darstellungen können Vorhersagen über die Infrarot- oder Ramanaktivität der Übergänge getroffen werden. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß bei symmetrischen Anordnungen der Moleküle sich die Schwingungsspektren vereinfachen. Dies resultiert einerseits aus einer Reduktion der Anzahl der Linien durch unvollständige Aufhebung der Entartung und andererseits aus dem Wegfallen einiger Spektrallinien durch die bekannten Übergangsverbote für elektrische Dipolstrahlung oder Ramanprozesse.

3.5.4 Kopplung der intramolekularen Moden

Die im letzten Abschnitt in erster Ordnung erhaltenen Aufspaltungen und Verschiebungen von Spektrallinien der Schwingungsanregung können mit Störungsrechnung zweiter Ordnung weiter korrigiert werden. Wie später am Beispiel der Methanolcluster gezeigt wird, sind diese Beiträge zweiter Ordnung nicht zu vernachlässigen.

Außerdem lassen sich interessante Rückschlüsse über das Zusammenspiel von inter- und intramolekularer Wechselwirkung ziehen.

Bei der hier folgenden Herleitung der Korrekturformeln zweiter Ordnung wird vorausgesetzt, daß die Entartung des angeregten Niveaus $|1\rangle$ in erster Ordnung vollständig aufgehoben ist. Es wird also der Formalismus der nichtentarteten Störungsrechnung angewandt. Die Terme des Störoperators, die die Moden verschiedener Moleküle miteinander koppeln und die schon in erster Ordnung bei den hier betrachteten Systemen sehr klein sind, werden in zweiter Ordnung als vernachlässigbar angesehen. Dadurch wird der Rechenaufwand erheblich verringert. Außerdem ist es möglich, daß die in erster Ordnung noch verbliebenen Entartungen auch in allen höheren Ordnungen nicht aufgehoben werden. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn \hat{H}_0 und \hat{W} gemeinsame Symmetrieeigenschaften aufweisen [53].

Um die folgenden Betrachtungen zu vereinfachen, wird der Operator der Störung $\hat{W} = \hat{H}_a + \hat{U}$, der sich, im Gegensatz zur Vorgehensweise im letzten Abschnitt, hier nur auf das einzelne Molekül bezieht, als Summe von sechs Komponenten dargestellt, die durch Indices entsprechend der Potenzen verschiedener Normalkoordinaten q_r bezeichnet werden: Die Anharmonizität des Kraftfeldes \hat{H}_a wird durch

$$\hat{W}_3 = \frac{1}{6}hc \sum_r \phi_{rrr} \hat{q}_r^3, \quad \hat{W}_{21} = \frac{1}{2}hc \sum_{r \neq s} \phi_{rrs} \hat{q}_r^2 \hat{q}_s, \quad \hat{W}_{111} = \frac{1}{6}hc \sum_{r \neq s \neq t} \phi_{rst} \hat{q}_r \hat{q}_s \hat{q}_t \quad (3.61)$$

beschrieben, die potentielle Energie der zwischenmolekularen Wechselwirkung \hat{U} wird (ohne U_0) in

$$\hat{W}_1 = \sum_r \frac{\partial U}{\partial q_r} \hat{q}_r, \quad \hat{W}_2 = \frac{1}{2} \sum_r \frac{\partial^2 U}{\partial q_r^2} \hat{q}_r^2 \quad \text{und} \quad \hat{W}_{11} = \frac{1}{2} \sum_{r \neq s} \frac{\partial^2 U}{\partial q_r \partial q_s} \hat{q}_r \hat{q}_s \quad (3.62)$$

zerlegt. Der Vorfaktor $1/2$ beim Term \hat{W}_{21} kommt von der Addition drei gleicher Terme, die proportional zu ϕ_{rrs} , ϕ_{rsr} und ϕ_{srr} sind. Zur Berechnung des Einflusses der Störung zweiter Ordnung auf das nichtentartete Niveau $|n\rangle$ werden, wie im Abschnitt 3.2.1 beschrieben, sämtliche Nichtdiagonalelemente $\langle p | \hat{W} | n \rangle$ benötigt. Aus der obigen Aufstellung der Operatoren wird deutlich, daß, je nach Anzahl der verschiedenen Normalkoordinaten, von denen die einzelnen Beiträge des Störoperators \hat{W} abhängen, nur dann deren Matrixelemente von Null verschieden sind, wenn die Zustände $|p\rangle$ sich in einer ($\hat{W}_3, \hat{W}_{21}, \hat{W}_1, \hat{W}_2$), in zwei ($\hat{W}_{21}, \hat{W}_{11}$), oder in drei (\hat{W}_{111}) Quantenzahlen vom Zustand $|n\rangle$ unterscheiden. Mithilfe der Algebra des harmonischen Oszillators läßt sich leicht angeben, welche Schwingungszustände mit welchem Teiloperator ein nichtverschwindendes Matrixelement ergeben. Eine Liste dieser Elemente findet sich in Tab. 3.1. Zur Vereinfachung des weiteren Vorgehens soll lediglich die Verschiebung der Energieniveaus der einzelnen Moleküle durch den

Zustand $ p\rangle$	$(E_n - E_p)/(hc)$	Störoperator
$p_i = n_i \pm 3$	$\mp 3\omega_i$	\hat{W}_3
$p_i = n_i \pm 2$	$\mp 2\omega_i$	\hat{W}_2
$p_i = n_i \pm 2$ $p_j = n_j \pm 1$	$\mp 2\omega_i \mp \omega_j$	\hat{W}_{21}
$p_i = n_i \pm 1$	$\mp \omega_i$	$\hat{W}_3, \hat{W}_{21}, \hat{W}_1$
$p_i = n_i \pm 1$ $p_j = n_j \pm 1$	$\mp \omega_i \mp \omega_j$	\hat{W}_{11}
$p_i = n_i \pm 1$ $p_j = n_j \pm 1$ $p_k = n_k \pm 1$	$\mp \omega_i \mp \omega_j \mp \omega_k$	\hat{W}_{111}

Tabelle 3.1: Die Tabelle listet diejenigen Zustände $|p\rangle$ auf, für die die Matrixelemente des Störoperators $\langle p|\hat{W}|n\rangle$ von Null verschieden sind. Für alle nicht in der linken Spalte aufgeführten Quantenzahlen soll $p = n$ gelten. Die mittlere Spalte gibt die Energiedifferenz der Zustände $|p\rangle$ und $|n\rangle$ in Wellenzahlen an. Zusätzlich ist angegeben, welcher Anteil des Operators \hat{W} beiträgt.

Einfluß ihrer Umgebung berechnet werden. In zweiter Ordnung ergibt sich die Differenz

$$\Delta E^{(2)} = E_{Ww}^{(2)} - E_{fr}^{(2)} \quad (3.63)$$

zwischen den Eigenwerten E_{Ww} des Moleküls, das mit anderen in Wechselwirkung steht, und denen des freien Moleküls E_{fr} aus all den Termen in den Matrixelementen, in denen die Anteile \hat{W}_1 , \hat{W}_2 und \hat{W}_{11} des intramolekularen Potentials \hat{U} auftreten, während die Korrektur zweiter Ordnung der Energieeigenwerte $E_{fr}^{(2)}$ allein aus den anharmonischen Anteilen des Kraftfelds \hat{W}_3 , \hat{W}_{21} und \hat{W}_{111} resultiert (siehe Berechnung der Anharmonizitätskonstanten χ_{rs} in Abschnitt 3.4.3). Im folgenden werden die relevanten Einträge der Tabelle 3.1 diskutiert und ihr Beitrag zu $\Delta E^{(2)}$ wird nach Gl. (3.12) als

$$\frac{\langle p|\hat{W}|n\rangle^2}{E_n - E_p} \quad (3.64)$$

mithilfe der im Anhang B tabellierten Matrixelemente für \hat{q} , \hat{q}^2 und \hat{q}^3 einzeln berechnet.

Die in der vierten Zeile der Tabelle eingetragenen Matrixelemente für $p_j = n_j \pm 1$ enthalten Beiträge von drei verschiedenen Anteilen des Störoperators \hat{W} . Beim Quadrieren dieser Zahlen

$$W_{n_i \pm 1, n_i}^2 = \langle n_i \pm 1 | \hat{W}_3 + \hat{W}_{21} + \hat{W}_1 | n_i \rangle^2 \quad (3.65)$$

tragen nur die drei im folgenden aufgeführten Ausdrücke zur Verschiebung $\Delta E^{(2)}$ bei, die anderen enthalten wiederum nur die Terme der kubischen Anharmonizität. Der erste Beitrag zur Korrektur der Eigenwerte kann unter Verwendung von Produkten der Matrixelemente der Operatoren \hat{W}_3 und \hat{W}_1 als Summe über alle Paare von Termen der Form

$$\frac{2 \langle n_i \pm 1 | \hat{W}_3 | n_i \rangle \langle n_i \pm 1 | \hat{W}_1 | n_i \rangle}{\mp hc\omega_i} \quad (3.66)$$

dargestellt werden. Mithilfe der Matrixelemente $\langle n_i \pm 1 | \hat{q}_i^3 | n_i \rangle$ und $\langle n_i \pm 1 | \hat{q}_i | n_i \rangle$ erhält man

$$- \sum_i \frac{\phi_{iii}}{2\omega_i} \frac{\partial U}{\partial q_i} \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \quad . \quad (3.67)$$

Bei der Berechnung des nächsten Terms muß beachtet werden, daß \hat{W}_{21} von zwei verschiedenen Ortskoordinaten, \hat{q}_i und \hat{q}_j , abhängt. Für die zugehörigen Quantenzahlen gilt $p_i = n_i$ und $p_j = n_j \pm 1$. Summation über alle entsprechenden Paare

$$\frac{2 \langle n_i, n_j \pm 1 | \hat{W}_{21} | n_i, n_j \rangle \langle n_j \pm 1 | \hat{W}_1 | n_j \rangle}{\mp hc\omega_j} \quad (3.68)$$

führt unter Verwendung der Formeln für $\langle n_i | \hat{q}_i^2 | n_i \rangle$ und $\langle n_j \pm 1 | \hat{q}_i | n_i \rangle$ auf ein ähnliches Ergebnis

$$- \sum_{i \neq j} \frac{\phi_{ijj}}{2\omega_j} \frac{\partial U}{\partial q_j} \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \quad . \quad (3.69)$$

Die beiden Ergebnisse können durch Setzen des Gleichheitszeichens im Summationsbereich der letzten Formel zusammengefaßt werden. Addition der Terme, die die Quadrate der Matrixelemente von \hat{W}_1

$$\frac{\langle n_i \pm 1 | \hat{W}_1 | n_i \rangle^2}{\mp hc\omega_i} \quad (3.70)$$

enthalten, ergibt als dritten Beitrag

$$- \sum_i \frac{1}{2hc\omega_i} \left(\frac{\partial U}{\partial q_i} \right)^2 \quad . \quad (3.71)$$

Darüber hinaus tragen zur Verschiebung $\Delta E^{(2)}$ auch die in der zweiten Reihe der Tabelle genannten Nichtdiagonalelemente des Störoperators \hat{W}_2 für $p_i = n_i \pm 2$ bei. Summation über alle Terme der Art

$$\frac{\langle n_i \pm 2 | \hat{W}_2 | n_i \rangle^2}{\mp 2hc\omega_i} \quad (3.72)$$

führt zu

$$-\sum_i \frac{1}{8hc\omega_i} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2} \right)^2 \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \quad . \quad (3.73)$$

Schließlich bleiben noch die Beiträge des Operators \hat{W}_{11} zu $\Delta E^{(2)}$. Da dieser Operator sich als Produkt zweier Normalkoordinaten \hat{q}_i und \hat{q}_i darstellen läßt, tragen alle Zustände $|p\rangle$ bei, bei denen zwei der Quantenzahlen betragsmäßig um Eins von denen des Zustands $|n\rangle$ differieren. Die Ausdrücke der Form

$$\frac{\langle n_i \pm 1, n_j \pm 1 | \hat{W}_{11} | n_i, n_j \rangle^2}{\mp hc\omega_i \mp hc\omega_j} \quad (3.74)$$

ergeben bei Summation über alle Zustände $|p\rangle$

$$\sum_{i \neq j} \frac{1}{8hc(\omega_i^2 - \omega_j^2)} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_j} \right)^2 \left(\omega_j \left(n_i + \frac{1}{2} \right) - \omega_i \left(n_j + \frac{1}{2} \right) \right) \quad . \quad (3.75)$$

Somit ergibt sich durch Zusammenfassung aller Matrixelemente von \hat{W} für die Korrektur der Schwingungsenergieniveaus zweiter Ordnung durch den Einfluß der umgebenden Moleküle

$$\begin{aligned} \Delta E^{(2)} &= -\sum_{i,j} \frac{\phi_{ij}}{2\omega_j} \frac{\partial U}{\partial q_j} \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \\ &- \sum_i \frac{1}{2hc\omega_i} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial q_i} \right)^2 - \frac{1}{4} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2} \right)^2 \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \right] \\ &- \sum_{i \neq j} \frac{1}{8hc(\omega_i^2 - \omega_j^2)} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_j} \right)^2 \left[\omega_j \left(n_i + \frac{1}{2} \right) - \omega_i \left(n_j + \frac{1}{2} \right) \right] \quad (3.76) \end{aligned}$$

Für die Anregung eines Moleküls vom Grundzustand $|0\rangle$ ($n_i = 0$) in einen ersten angeregten Zustand $|1\rangle$, der durch die Quantenzahlen

$$n_r = \begin{cases} 1 & \text{für } r = i \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (3.77)$$

spezifiziert ist, kann daraus die Verschiebung $\Delta\omega_i$ der fundamentalen Anregungsfrequenz in Wellenzahlen berechnet werden. Zu dieser Formel für die Verschiebung der Spektrallinien trägt der Term proportional zu $(\partial U/\partial q_i)^2$ nicht bei, da beide von den Schwingungsquantenzahlen n_i unabhängig sind, so daß nur noch drei Beiträge übrigbleiben, die nach ihrer typischen Größe sortiert aufgeführt sind

$$\Delta\omega_i^{(2)} = -\sum_j \frac{\phi_{ij}}{2hc\omega_j} \frac{\partial U}{\partial q_j} - \frac{1}{8h^2c^2\omega_i} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2} \right)^2 + \sum_{j \neq i} \frac{\omega_j}{4h^2c^2(\omega_i^2 - \omega_j^2)} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_j} \right)^2 \quad (3.78)$$

Die physikalische Interpretation dieser verschiedenen Effekte zweiter Ordnung bietet einen interessanten Einblick in die Beeinflussung molekularer Schwingungen durch äußere Kraftfelder: Die im ersten Term auftauchende negative erste Ableitung $-\partial U/\partial q_j$ entspricht den generalisierten Kräften, die zu den Normalkoordinaten q_j gehören. Eine Betrachtung der Verhältnisse bei zweiatomigen Molekülen erlaubt eine einfache Veranschaulichung: deren einzige Normalkoordinate ist die Änderung der Bindungslänge. Wegen der Asymmetrie des intramolekularen Potentials nimmt dessen zweite Ableitung mit wachsenden Kernabstand ab, die kubische Kraftkonstante ϕ (dritte Ableitung $\partial^3 V/\partial q^3$) ist also negativ. Ein positiver Wert von $-\partial U/\partial q_j$ bewirkt eine Streckung des Moleküls, und die vergrößerte Bindungslänge führt wegen der lokal geringeren Krümmung des Potentials also zu einer Erniedrigung der Schwingungsfrequenz. Da dieser Effekt wegen des Faktors $(n_i + 1/2)$ in Gl. (3.76) mit der Quantenzahl n_i wächst, ist die entsprechende Spektrallinie der fundamentalen Anregung ($n_i = 0 \rightarrow 1$) dann rotverschoben. Umgekehrt führt eine Stauchung des Moleküls ($-\partial U/\partial q_j < 0$) aufgrund der erhöhten Potentialkrümmung zu einer Blauverschiebung der Spektrallinien.

Bei mehratomigen Molekülen sind die Verhältnisse komplizierter: Hier gibt es auch Normalkoordinaten, die Biegungen oder Torsionen entsprechen, die zugehörigen Kräfte bewirken eine Deformation des Molekülgerüsts. Die Summation über j im ersten Term der oben stehenden Gleichung bedeutet, daß zur Berechnung der Verschiebung der fundamentalen Anregungsfrequenz einer der Moden die ersten Ableitungen des Potentials nach sämtlichen $3N - 6$ Vibrationskoordinaten berechnet und aufsummiert werden müssen, wobei der entsprechende Vorfaktor ϕ_{ij} die (lineare) Abhängigkeit der Krümmung des intramolekularen Potentials der i -ten Mode von der j -ten Mode der Molekülvibration beschreibt. Ein positiver oder negativer Wert von ϕ_{ij} bedeutet, daß der Schnitt durch die Potentialfläche entlang der i -ten Mode mit steigendem Wert der j -ten Koordinate steiler bzw. flacher wird. Wird also durch eine positive äußere Kraft ($-\partial U/\partial q_j > 0$) die Koordinate q_j erhöht (Streckung einer Bindung oder Vergrößerung eines Valenz- oder Torsionswinkels), äußert sich dies, je nach Vorzeichen von ϕ_{ij} , in einer Blauverschiebung (für $\phi_{ij} > 0$) bzw. in einer Rotverschiebung (für $\phi_{ij} < 0$). Es müssen also alle Kopplungen zweier Schwingungsformen durch die Anharmonizität des Kraftfelds berücksichtigt werden. Da deren Anzahl mit dem Quadrat der Atomzahl wächst, kann die Interpretation dieses wichtigen Beitrags zur Linienverschiebung bei größeren Molekülen sehr komplex werden. Vereinfachungen ergeben sich für symmetrische Moleküle. Gruppentheoretische Betrachtungen zeigen, daß die kubischen Kraftkonstanten ϕ_{ij} nur dann nicht verschwinden, wenn für die irreduziblen Darstellungen der Normalkoordinaten q_i und q_j gilt (siehe Gl. (3.30) in Abschnitt 3.4.2)

$$(\Gamma(q_i))^2 \times \Gamma(q_j) \supseteq \Gamma_{\text{tot.symm.}} \quad , \quad (3.79)$$

wenn sich also die Koordinate q_j so wie eine der Darstellungen des Quadrats der irreduziblen Repräsentationen von q_i transformiert [58]. Dadurch kann sich die Anzahl erlaubter Kopplungen drastisch reduzieren.

Die beiden anderen Beiträge zur Linienverschiebung nach Gl. (3.78) sind von wesentlich geringerer Bedeutung; sie enthalten nur die zweiten Ableitungen des intermolekularen Potentials als quadratische Effekte. Daher werden sie bei den Berechnungen der Spektren kleiner Methanolcluster, die in Kapitel 5 vorgestellt werden, nicht berücksichtigt. Der erste beschreibt die Änderung des effektiven Potentials entlang der Normalkoordinate q_i , die durch die Wechselwirkung mit den benachbarten Molekülen induziert wird. Der letzte Beitrag zu $\Delta\omega_i$ kommt durch eine Kopplung der verschiedenen intramolekularen Moden zustande, die nur durch das intermolekulare Kraftfeld U allein verursacht wird. Neben dessen gemischten Ableitungen $\partial^2 U / (\partial q_i \partial q_j)$ gibt im wesentlichen der Resonanzterm $1/(\omega_i^2 - \omega_j^2)$ die Stärke der Kopplung an. Nur Moden mit sehr dicht beieinanderliegenden Anregungsfrequenzen können unter dem Einfluß von U koppeln und somit zur Verschiebung beitragen.

3.5.5 Diskussion

Obwohl das hier entwickelte Verfahren zur Berechnung von Linienverschiebungen sehr allgemein ist und eine Anzahl von Effekten theoretisch beschrieben werden können, muß dennoch auf einige prinzipielle Einschränkungen hingewiesen werden. In erster Linie darf nicht übersehen werden, daß der Ansatz auf Störungsrechnung basiert. Daher können naturgemäß nur kleine Verschiebungen der Spektrallinien richtig wiedergegeben werden. Ist der Einfluß der intermolekularen Wechselwirkung so stark, daß sich wesentliche Veränderungen der Wellenfunktionen der intramolekularen Schwingungen ergeben, können keine korrekten Resultate mehr erwartet werden.

Ein Beispiel zur Illustration der Beschränkungen der Methode sind die Schwingungsspektren der Streckungen von X-H-Bindungen, die direkt an einer Wasserstoffbrückenbindung partizipieren: Für den Wasserdimer $(\text{H}_2\text{O})_2$ wurden Testrechnungen durchgeführt [59]. Bei diesem System sind sowohl die intermolekulare Potentialfläche [60] als auch das intramolekulare Kraftfeld [49] durch viele Experimente recht gut gesichert. Die simulierten Linienpositionen bieten für fünf der sechs Moden bei einer Unsicherheit von etwa 20 cm^{-1} eine befriedigende Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen, in einem Fall jedoch, bei der asymmetrischen Streckschwingung ν_3 des Donormoleküls, beträgt die Abweichung mehr als 100 cm^{-1} . Diese Diskrepanz hat ihre Ursache darin, daß im Donor, anders als im Akzeptor, die im freien Molekül auftretende Kopplung der beiden OH-Oszillatoren zu einer symmetrischen und ei-

ner antisymmetrischen Normalmode (ν_1 bzw. ν_3) durch die starke Asymmetrie der Brückenbindung gestört wird. Stattdessen bilden sich zwei Schwingungsformen aus, die im freien und im Brückenoszillator lokalisiert sind [14, 61]. Das Versagen der Störungsrechnung kann in diesem Fall der Änderung der Symmetrie vom freien Molekül (C_{2v}) zum Dimer (C_s) und der damit verbundenen grundlegenden Änderung der Wellenfunktion zugeschrieben werden.

Eine weitere allgemeine Beschränkung ist die Abhängigkeit der intermolekularen Potentialfunktion von den Koordinaten der intramolekularen Schwingung, die in Form der Ableitungen vom Typ $\partial U/\partial q$ in die Berechnung der Linienverschiebungen eingeht. Im Bild der Potentialzentrenmodelle wird zu ihrer Beschreibung nur die Verschiebung der Atomkerne herangezogen, während die resultierenden Veränderungen der elektronischen Wellenfunktionen nicht berücksichtigt werden. Eine leichte Verbesserung der Situation ergibt sich durch Hinzufügen von Potentialzentren für Valenzelektronen, wie z. B. bei den EPEN/2-Potentialmodellen [62], jedoch ist die Schwingungsbewegung dieser zusätzlichen Zentren nur schwer zu modellieren.

Ein ähnlich gelagertes Problem, das ebenfalls durch die simple Modellierung des intermolekularen Wechselwirkungspotentials verursacht wird, ist die inkorrekte Wiedergabe der Dipolmomentfunktion und somit der Intensität der Spektrallinien. Die Bewegung der elektrisch geladenen Potentialzentren erlaubt nur eine lineare Abhängigkeit von Bindungslängen. Um jedoch auch die elektrische Anharmonizität richtig zu reproduzieren, muß eine Änderung der Beträge der Ladungen in das Modell mit einbezogen werden. Ein Beispiel für ein solches Verfahren findet sich in einer Simulation von N_2O -Clustern, wo zur besseren Anpassung an gemessene Prädissoziationsspektren eine nichtlineare Dipolfunktion eingeführt wird [63].

Darüber hinaus können die hier verwendeten Potentialmodelle noch verbessert werden, indem die Induktionskräfte hinzugefügt werden. Sie beschreiben die elektrostatische Wechselwirkung von Ladungsverteilungen mit den von ihnen an anderen polarisierbaren Teilchen induzierten Multipolelementen. Dieser Beitrag zur potentiellen Energie stellt den wichtigsten Teil der Dreikörperwechselwirkung dar, die in dieser Arbeit durch die Annahme der paarweisen Additivität der Bindungsenergie vernachlässigt wird. Einige neuere Veröffentlichungen von Monte-Carlo-Simulationen der flüssigen Phase von Wasser haben diesen Wechselwirkungsmechanismus schon zum Thema [64].

3.5.6 Vergleich mit Literaturarbeiten

Die hier entwickelten Formeln für die Verschiebung von Spektrallinien der Schwingungsanregung basieren auf dem gleichen Ansatz, der den beiden Arbeiten von A.D. BUCKINGHAM über die Schwingungsspektren zweiatomiger [28] und mehratomiger [29] Moleküle unter dem Einfluß eines Lösungsmittels zugrunde liegt. Die zentrale Idee hierbei besteht darin, wie in Abschnitt 3.5.2 skizziert, die Wechselwirkung der Moleküle als kleine Störung aufzufassen, die das intramolekulare Kraftfeld, das die Frequenzen und die Moden der molekularen Schwingungen kontrolliert, modifiziert und somit zu Verschiebungen der Linien in den Spektren führt.

In den oben genannten Veröffentlichungen wird der Einfluß äußerer Felder mit nicht entarteter Störungsrechnung behandelt, so daß diese Methode naturgemäß auf die Wechselwirkung von Chromophoren mit einer Umgebung aus andersartigen Molekülen oder Atomen limitiert bleiben muß. In der vorliegenden Arbeit ist diese Einschränkung durch eine Weiterentwicklung der Buckingham-Methode überwunden worden. Um auch die Interaktion gleicher Moleküle korrekt behandeln zu können, wird hier in erster Ordnung der Formalismus der Störungsrechnung für entartete Systeme angewendet. Dadurch werden auch homogene Flüssigkeiten, Festkörper oder Molekülcluster der theoretischen Behandlung zugänglich gemacht. Bei diesen Systemen wird die Wechselwirkung des zu absorbierenden Photons mit dem ganzen Ensemble betrachtet; die angeregten Zustände stellen kollektive Schwingungen der jeweiligen Normalmode jedes der Moleküle dar.

Dagegen entspricht der wichtigste Beitrag zweiter Ordnung zur Linienverschiebung genau dem in der Arbeit von BUCKINGHAM [29] genannten Term. Dies ist die Kopplung der Schwingungsmoden eines Moleküls, die durch das Zusammenspiel von kubischer Anharmonizität und intermolekularem Potential zustande kommt. Jedoch wird in der genannten Veröffentlichung die Kopplung der Schwingungen durch die Wechselwirkung der Moleküle allein nicht genannt, deren Effekt ist allerdings in der Regel vernachlässigbar.

Im folgenden soll das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Verfahren mit weiteren in der Literatur dokumentierten Methoden zur Berechnung von Spektrallinienverschiebungen in Molekülclustern verglichen werden, um so eine genauere Einordnung zu ermöglichen. Dabei werden nur Arbeiten zum Vergleich herangezogen, die auf einem Normalmodenansatz beruhen. Die Veröffentlichungen der Gruppe von R. O. WATTS über Wassercluster [13, 14], in denen das intramolekulare Kraftfeld durch lokale Moden beschrieben wird, sollen hier nicht betrachtet werden, da sie sich nicht ohne weiteres auf sechsatomige Moleküle übertragen lassen.

Zunächst geht es um einige Publikationen, in denen nichtentartete Störungsrechnung verwendet wurde: Dies ist nur dann eine zulässige Näherung, wenn der Effekt der Kopplung gleicher Moden identischer beteiligter Moleküle vernachlässigt werden kann, wenn also die entsprechenden Anteile des intermolekularen Wechselwirkungspotentials

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_j} q_i q_j \quad (3.80)$$

im Vergleich zu den anderen Beiträgen klein sind. Experimentell läßt sich der Einfluß der Kopplung identischer Moleküle durch geeignete Isotopenmischung eliminieren. Untersuchung des Spektrums einer isotopischen Spezies sehr geringer Redundanz ergibt nur den Anteil der Linienverschiebung, der nicht durch die Wechselwirkung identischer Teilchen verursacht wird, da Moleküle dieses Isotops (fast) nur mit denjenigen höherer Redundanz in Kontakt stehen. Ein Beispiel hierfür gibt die Veröffentlichung von BÖRNSEN ET AL. [65]. An verschiedenen isotopensubstituierten Benzol-Clustern konnte die Aufhebung der Entartung (*exciton splitting*) studiert werden.

Weitere Anwendungen nichtentarteter Störungsrechnung an homogenen Systemen sind die Computersimulationen der Schwingungsanregung der vier A_1 -Moden von flüssigem Methylcyanid (CH_3CN) [58] oder von Tetrameren dieser Spezies [24]. In beiden Fällen wird der Beitrag erster Ordnung ($\sim \partial^2 U / \partial q^2$) vernachlässigt, nur die kubischen Kopplungen der Normalmoden werden berücksichtigt. Andere Beispiele für die Anwendung nicht entarteter Theorie finden sich im Bereich der elektronischen Spektroskopie von van-der-Waals-Clustern. In einer Arbeit von HENKE ET AL. werden die Spektren aromatischer Moleküle (Benzol, Toluol u. Anilin) in einer Solvatisierungshülle aus Edelgasen oder Methan mit Hilfe der Wechselwirkung permanenter bzw. induzierter Multipole in erster und zweiter Ordnung erklärt [66].

Darüber hinaus gibt es in der Literatur eine Reihe von Veröffentlichungen, die die Behandlung der Spektren von homogenen Molekülclustern mittels entarteter Störungsrechnung zum Gegenstand haben. Hier sind vor allem die Arbeiten über Dimere der hochsymmetrischen Moleküle SF_6 , SiF_4 und SiH_4 [15, 16], über SF_6 -Cluster vom Dimer bis zum Oktamer [17, 18] und über große ($M \approx 100$) Cluster aus CO_2 -Molekülen [19, 20] zu nennen. In den dort vorgestellten Berechnungen von Schwingungsspektren wird ein störungstheoretischer Ansatz vorgeschlagen, bei dem nur die resonante Wechselwirkung der Übergangsdipolmomente der Schwingungsanregung berücksichtigt wird. Sie ist von sehr hoher Reichweite und fällt mit steigendem Abstand R nur wie $1/R^3$ ab. Dieser Mechanismus ist in den in dieser Arbeit hergeleiteten Formeln implizit auch enthalten. Setzt man in den Termen $\partial^2 U / (\partial q_i \partial q_j)$, die die Schwingungen der beteiligten Moleküle untereinander koppeln, nur den elektrostatischen Anteil der potentiellen Energie ein, und entwickelt man diesen nach elektrischen Multipolelementen, ergibt sich gerade als erstes Glied der Entwicklung die sog. resonante

Dipol-Dipol-Wechselwirkung [25]. Die Dominanz dieser Art von Interaktion hat im wesentlichen zwei Gründe: Zum einen weisen die untersuchten Moden ungewöhnlich starke Infrarotaktivitäten auf - die Übergangsdipolmomente liegen mit Werten zwischen $0.21 \text{ D} = 0.70 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$ (SiH_4, ν_4) und $0.387 \text{ D} = 1.29 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$ (SF_6, ν_3) [16] sehr hoch - zum anderen verschwinden aufgrund der sehr hohen Symmetrie alle permanenten Multipolelemente niedriger Ordnung⁴. Für drei der genannten Moleküle, SF_6 , SiF_4 und SiH_4 , wurden in einer neueren Untersuchung Rechnungen mit einer vollständigen Potentialfunktion durchgeführt, die das Überwiegen des Beitrags der resonanten Dipol-Dipol-Wechselwirkung tatsächlich bestätigen [25]. Beiträge zweiter Ordnung werden in den oben erwähnten Veröffentlichungen nicht berechnet, was teilweise durch das Fehlen von kubischer Anharmonizität begründet werden kann. So sind z. B. die Diagonalelemente der Anharmonizität der betreffenden Moden (ϕ_{333} bei SF_6 und SiF_4 , ϕ_{444} bei SiH_4) aus Symmetriegründen gleich Null.

Ein anderes Beispiel, wo ebenfalls nur ein spezieller Mechanismus der Wechselwirkung bei der Schwingungsspektren berücksichtigt wird, ist die Verschiebung der Anregungsfrequenz der ν_3 -Mode eines SF_6 -Moleküls in einem Argoncluster [22]. Der bei diesem System überwiegende Effekt ist die Wechselwirkung des Übergangsdipolmoments mit den induzierten Dipolmomenten auf den Hüllenatomen. Neben dem großen Übergangsmoment (s. o.) ist es vor allem der große Wert der Polarisierbarkeit des Argonatoms von $1.642 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$, der diesen Effekt dominant macht. Werden in die intermolekularen Wechselwirkungspotentiale auch Induktionskräfte mit einbezogen, ergibt sich dieser Mechanismus ebenso wie die Dipol-Dipol-Wechselwirkung aus der Kopplung der Moden nach Störungsrechnung in erster Ordnung, so daß beide Effekte als Spezialfälle in dem hier entwickelten Verfahren Berücksichtigung finden.

⁴Das niedrigste nichtverschwindende elektrostatische Moment des CO_2 ist das Quadrupolelement, das des SF_6 jedoch erst das Hexadekapolelement

Kapitel 4

Monte-Carlo-Simulationen

4.1 Intermolekulare Potentialhyperflächen

Das Thema dieses Kapitels wird sein, wie bei gegebener intermolekularer Potentialfunktion Aussagen über die geometrische Struktur molekularer Cluster gemacht werden können. Dies ist eine unverzichtbare Voraussetzung für die Berechnung weiterer Eigenschaften, insbesondere für die in Kap. 3.5 entwickelte Methode zur Berechnung von Infrarotspektren, die ja neben der Kenntnis des inter- und intramolekularen Wechselwirkungspotentials auch die geometrische Konfiguration des Aggregats voraussetzen.

Bei jeder Untersuchung der Funktionen der totalen Wechselwirkungsenergie der Moleküle eines Clusters darf die hohe Dimensionalität des Problems nicht übersehen werden. Für ein System aus N Molekülen beträgt sie $6N - 6$. Daher ist selbst für relativ kleine Cluster eine systematische Untersuchung der Potentialfläche so gut wie unmöglich. So wird der Versuch, die Fläche z. B. durch ein regelmäßiges Gitter aus nur zehn Punkten pro Koordinate zu modellieren [67], spätestens ab einer Clustergröße von $N = 3$ aussichtslos, da die Potentialfunktion 10^{12} mal ausgewertet werden müßte, was die heutige Leistung von Computern noch weit überschreitet. Aus diesen Gründen erscheint es einleuchtend, daß nur Verfahren, die auf stark vereinfachten Annahmen beruhen, zur Beschreibung der Potentialfläche eingesetzt werden können. In diesem Zusammenhang wird hier kurz das Konzept der Minimalenergiekonfigurationen und deren Einzugsgebieten vorgestellt, jedoch wird sich zeigen, daß sie nur für wenige Systeme eine adäquate Beschreibung darstellen. Die meisten Systeme erfordern daher den Einsatz von Methoden der statistischen Mechanik, die dann im folgenden vorgestellt werden.

4.1.1 Minimalenergiekonfigurationen

Die naheliegendste Idee zur Charakterisierung eines Systems aus wenigen Molekülen ist die Suche lokaler Minima der Funktion der intermolekularen Wechselwirkungsenergie. Dazu werden in der Regel die Moleküle als starr angenommen. Konfiguration und Orientierung jedes Moleküls wird durch einen Satz τ von sechs Koordinaten beschrieben: drei kartesische Koordinaten x, y, z geben die Lage des Molekülschwerpunkts an, die Orientierung eines Moleküls wird, wie in der Dynamik starrer Körper üblich, durch die drei Eulerwinkel ϕ, θ, ψ spezifiziert, die die Rotation um den Schwerpunkt beschreiben [68]¹.

Zur Durchführung der Minimierungen wurden verschiedene Algorithmen der Programmpakete NAG und IMSL sowie die beiden im Buch von PRESS ET AL. [40] genannten Verfahren („*downhill simplex*“ und „Powell“) getestet. Der Vergleich erbrachte nur geringe Vorteile eines bestimmten Algorithmus (E04JAF von NAG), jedoch stellten sich vor allem die prinzipiellen Probleme der Minimierung vieldimensionaler Funktionen als Hindernisse heraus: Mit steigender Größe des Clusters wächst zum einen der Rechenaufwand etwa mit der zweiten Potenz, zum anderen steigt auch die Anzahl stationärer Punkte, die auf der Potentialfläche gefunden werden. Eine Referenz für solche Probleme bei atomaren Clustern ist der Artikel von HOARE UND PAL [70]. Als Beispiel aus dem Bereich molekularer Cluster sei hier neben den Berechnungen von Methanolclustern in Kap. 5 auf eine Untersuchung an Ethenclustern $(C_2H_4)_n$ hingewiesen: Schon für den Dimer werden drei, für den Tetramer sogar über zehn Konfigurationen gefunden [71]. Ein Kriterium für die Stabilität solcher Isomere ist die Hesse'sche Matrix, die aus den zweiten Ableitungen der potentiellen Energie nach jeder der Koordinaten gebildet wird: Ist sie positiv definit d. h. sind alle Eigenwerte positiv, handelt es sich um ein lokales Minimum, treten auch negative Eigenwerte auf, liegt eine Art von Sattelpunkt der Potentialfläche vor. Dies ist z. B. für zwei der drei Konfigurationen des Ethendimers der Fall. Eine weitere Einschränkung eines solchen Verfahrens ist auch, daß keine Aussagen über das Auffinden globaler Minima der Potentialfläche gemacht werden können. Bei nicht zu großer Zahl der Moleküle kann zwar nach vielfacher Durchführung der Minimierung mit zufällig gewählten Anfangskonfigurationen mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit das tiefste Minimum als globales Minimum angesehen werden, ein Beweis ist jedoch prinzipiell nicht möglich. Ein Beispiel hierfür sind die Strukturrechnungen aus der Göttinger Gruppe für den Methanolhexamer mit dem OPLS-Potential (siehe auch Kap. 5.4.4). Bei über hundert Minimierungen, von denen jede einzelne etwa fünf Minuten Rechenzeit auf einer IBM 3090 in Anspruch nimmt, wurde nur das

¹Bei der molekulardynamischen Simulation starrer Moleküle werden oft statt der Eulerwinkel Quaternionen zur Angabe der Orientierung eines Moleküls gebraucht [69]

ringförmige Isomer der C_2 -Symmetrie ($\Delta E = -204.13$ kJ/mol) als energetisch tiefste Konfiguration gefunden, nicht aber die nur wenig tiefer liegende Struktur mit S_6 -Symmetrie ($\Delta E = -203.47$ kJ/mol) [8].

Ein grundsätzlich anderes Verfahren der Minimierung stellt das sog. simulierte Abkühlen („simulated annealing“) dar. Es weist eine Analogie mit der Thermodynamik des Auskristallisierens aus der Schmelze oder des Ausheilens von Gitterfehlern in Metallen auf. Beim Abkühlen dieser Systeme verlieren die Teilchen ihre freie Beweglichkeit, die Materie wird fest. Es ist bekannt, daß die Systeme ihre energetisch günstigste Gitterstruktur annehmen, wenn das Abkühlen nur hinreichend langsam erfolgt. Dieses Verhalten kann in Computereperimenten nachgebildet werden. Dazu wird eine Simulationstechnik gewählt, bei der die Temperatur frei gewählt werden kann: In der Regel ist dies eine Monte-Carlo-Simulation, jedoch können mit gewissen Vorkehrungen zur Regulierung der Temperatur auch molekulardynamische Trajektorienrechnungen verwendet werden. Im Verlauf dieser Simulationen wird dann in regelmäßigen zeitlichen Abständen die Temperatur erniedrigt. Der Ausgang der Methode hängt von der Geschwindigkeit des Abkühlens ab: Prinzipiell ist es jedoch möglich, im Limes für $T \rightarrow 0$ das globale Minimum der Potentialfläche zu finden. Dieses Verfahren wurde als Test auf das Problem der Methanolhexamere angewendet, es erbrachte jedoch keinen erkennbaren Vorteil gegenüber den oben genannten konventionellen Algorithmen. Vermutlich übertrifft es diese aber aufgrund des stochastischen Charakters der Monte-Carlo-Technik bei noch höherer Dimensionalität ².

4.1.2 Einzugsgebiete

Während ein thermodynamisches System bei der Temperatur $T = 0$ stets den Zustand tiefster Energie einnimmt, seine Konfiguration also dem globalen Minimum der Potentialfläche entspricht, kann es bei endlichen Temperaturen dagegen einen mehr oder weniger großen Bereich seiner Potentialfläche erkunden. Um dieses Verhalten vereinfachend beschreiben zu können, erweist sich der Begriff des Einzugsgebietes eines Minimums als hilfreich. Dieser Begriff wird ähnlich wie in der Hydrogeologie definiert: Dort bezeichnet er den Bereich einer Landschaft, von dem aus aller Niederschlag sich in einer Senke oder einem Tal sammelt. Die Menge des Wassers, das von einem Einzugsgebiet aufgesammelt werden kann, hängt hierbei im wesentlichen von der überdeckten Fläche und nicht von der Höhe des tiefsten Punktes ab. Wird

²Die Verwendung dieses Minimierungsalgorithmus ist aber nicht auf thermodynamische Aufgabenstellungen limitiert. Er kann z. B. auch erfolgreich auf das Problem des Geschäftsreisenden angewandt werden, der auf möglichst kurzem Weg eine Anzahl von Städten besuchen soll.

dieses Konzept auf die Potentialflächen eines Clusters übertragen, stellt ein Einzugsgebiet eines lokalen Minimums die Menge aller Punkte dar, von denen aus eine Minimierung der Wechselwirkungsenergie mit einem Gradientenverfahren zu dieser Konfiguration führen würde [67]. Dies erlaubt eine einfache Veranschaulichung der Entropie, die der Größe eines solchen Bereichs entspricht.

Das thermodynamische Verhalten eines Systems wird durch einen Wettbewerb zwischen innerer Energie U und Entropie S bestimmt. Während bei niedriger Temperatur der energetisch tiefste Zustand angenommen wird, wird das System mit steigender Temperatur Zustände größtmöglicher Entropie bevorzugen. Dieses Verhalten läßt sich quantitativ mithilfe der Helmholtz'schen freien Energie F beschreiben, die durch

$$F = U - TS \quad (4.1)$$

definiert ist. Die relative Wahrscheinlichkeit, das System im Zustand 2 bzw. 1 zu finden, ist gegeben durch

$$\frac{P^{(2)}}{P^{(1)}} = \exp\left(-\frac{F^{(2)} - F^{(1)}}{k_B T}\right) \quad (4.2)$$

Die benötigten Werte der freien Energie werden für ein System mit vorgegebener Teilchenzahl N und Temperatur T mittels

$$F = -k_B T \ln Z(N, T) \quad (4.3)$$

aus der kanonischen Verteilungsfunktion $Z(N, T)$ berechnet. Die Berechnung dieser Funktion erfordert, wie in Abschnitt 4.2 noch dargestellt wird, eine Integration über den ganzen Phasenraum, die nur noch mit stochastischen Verfahren wie z. B. dem Monte-Carlo-Verfahren möglich ist (siehe Kapitel 4.3). Hier soll jedoch eine Näherung vorgestellt werden, die für Cluster gültig ist, die als festkörperähnlich angesehen werden können, und deren Bewegungen auf einen relativ kleinen Bereich um das betrachtete Minimum herum limitiert sind. Unter diesen Bedingungen kann ein Cluster ebenso wie ein Molekül durch ein System harmonischer Oszillatoren und als starrer Rotator beschrieben werden [72]. Unter Vernachlässigung der Translationsbewegung läßt sich dann seine Verteilungsfunktion als Produktansatz schreiben

$$Z(N, T) = Z_{vib}(N, T) Z_{rot}(N, T) \exp\left(-\frac{U(N)}{k_B T}\right) \quad (4.4)$$

In der Näherung der harmonischen Oszillatoren ergibt sich der Schwingungsanteil der Verteilungsfunktion eines Systems aus N starren Molekülen zu

$$Z_{vib} = \prod_{i=1}^{6N-6} \exp\left(-\frac{\hbar\omega_i}{2k_B T}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega_i}{k_B T}\right)\right]^{-1}, \quad (4.5)$$

wobei sich bei molekularen Clustern die Kreisfrequenzen ω_i auf die intermolekularen Schwingungen beziehen. Hinweise zur Berechnung der intermolekularen Frequenzen finden sich bei [73], darüber hinaus auch in der Studie von C_2H_4 -Clustern, wo auch gruppentheoretische Verfahren zum Entartungsgrad dieser Frequenzen vorgestellt werden [71]. Für den Anteil der Rotationen erhält man unter der Annahme eines starren Rotators mit den drei Hauptträgheitsmomente I_a, I_b, I_c

$$Z_{rot} = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \left(\frac{2k_B T}{\hbar^2} \right)^{3/2} (I_a I_b I_c)^{1/2} \quad , \quad (4.6)$$

wobei die Symmetriezahl σ für die Anzahl der Symmetrieoperationen der Punktgruppe steht. Einsetzen dieser Verteilungsfunktion in den Ausdruck für die freie Energie in Gl. (4.3) ergibt schließlich für die relativen Besetzungswahrscheinlichkeiten der Einzugsgebiete zweier Minima

$$\begin{aligned} \frac{P^{(2)}}{P^{(1)}} &= \exp\left(-\frac{U^{(2)} - U^{(1)}}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{\epsilon^{(2)} - \epsilon^{(1)}}{k_B T}\right) \cdot \\ &\cdot \prod_{i=1}^{6N-6} \left(\frac{1 - \exp(-\hbar\omega_i^{(1)}/(k_B T))}{1 - \exp(-\hbar\omega_i^{(2)}/(k_B T))} \right) \frac{\sigma^{(1)}}{\sigma^{(2)}} \left(\frac{I_a^{(2)} I_b^{(2)} I_c^{(2)}}{I_a^{(1)} I_b^{(1)} I_c^{(1)}} \right)^{1/2} . \end{aligned} \quad (4.7)$$

Hierbei steht die Bezeichnung ϵ für die Nullpunktsenergie der $6N - 6$ Oszillatoren der intermolekularen Schwingung

$$\epsilon = \frac{1}{2} \hbar \sum_{i=1}^{6N-6} \omega_i \quad . \quad (4.8)$$

Gleichung (4.7) beschreibt das Wechselspiel des energetischen und des entropischen Anteils der Helmholtz'schen freien Energie: Die erste Zeile beschreibt die Tendenz eines Systems, seine Grundzustandsenergie zu minimieren, die sich aus der Summe der (negativen) Bindungsenergie und der (positiven) Nullpunktsenergie der Schwingungen ergibt. Die Ausdrücke in der zweiten Zeile dagegen resultieren aus dem Beitrag der Entropie zur freien Energie: Der erste der beiden Terme ergibt mit steigender Temperatur eine Präferenz des Systems für das Minimum mit den niedrigeren intermolekularen Frequenzen. Interpretiert man diese als Maß für die Krümmung der Potentialfläche in der Region des Minimums, bedeutet dies, daß Minima mit weiten, flachen Potentialtöpfen und somit großen Einzugsgebieten gegenüber solchen mit steilen Töpfen bevorzugt besetzt werden. Die weiteren Terme sollen hier nicht weiter diskutiert werden, sie weichen in der Regel nicht wesentlich von Eins ab.

Ein Beispiel für die Berechnung der Wahrscheinlichkeit des Vorliegens verschiedener Isomere ist der bereits erwähnte Artikel von AHLRICHS ET AL., wo kleine C_2H_4 -

Cluster (Dimer bis Tetramer) untersucht werden [71]. Aufschlußreich sind die Ergebnisse für die relativen Besetzungswahrscheinlichkeiten ringförmiger und kettenförmiger Isomere des Tetramers: Wie auch in einer Untersuchung von $(\text{LiI})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2$ -Mischclustern von T. P. MARTIN [67] stellte sich hier heraus, daß Ketten, die, bedingt durch die Freiheitsgrade der Biegung, einige sehr niedrige Frequenzen aufweisen, trotz ihrer schwächeren Bindung stets ab einer gewissen Temperatur aufgrund der Entropie mit höherer Wahrscheinlichkeit als die Ringe auftreten.

4.1.3 Folgerungen

Im ersten Abschnitt wurde das Konzept der Minimalenergiekonfigurationen von Molekülclustern eingeführt. Damit wurde es möglich, unter Verwendung von Funktionen, die die potentielle Wechselwirkungsenergie der beteiligten Moleküle modellieren, Aussagen über die geometrischen Strukturen dieser Systeme zu machen. Jedoch hat diese Vorgehensweise auch offenkundige Mängel: Treten mehrere Isomere auf oder soll das Verhalten eines Systems bei endlichen Temperaturen beschrieben werden, erweist sich diese Beschreibungsweise als unzureichend.

Auch die Einführung des Begriffs der Einzugsgebiete eines Potentialminimums, der der Hydrogeologie entnommen wurde, kann nur sehr bedingt Abhilfe schaffen; die Topologie der vieldimensionalen Potentialflächen kann nur in wenigen Fällen durch eine so einfache Modellvorstellung angemessen wiedergegeben werden. Zur Behebung dieser Unzulänglichkeiten wird in diesem Kapitel von einem Verfahren aus der statistischen Mechanik, der Ensemble-Theorie, Gebrauch gemacht. Sie wurde ursprünglich zur Behandlung der Vielteilchenprobleme, wie sie bei der theoretischen Behandlung von Gasen, Flüssigkeiten oder Festkörpern auftauchen, entwickelt und läßt sich ohne Abänderungen aber auch auf kleine, molekulare Cluster anwenden.

Trotz der bei diesen Systemen vergleichsweise geringen Anzahl von Freiheitsgraden sind die Integrale, die zur Berechnung von Ensemblemittelwerten benötigt werden, weder mit analytischen noch mit konventionellen numerischen Methoden lösbar. Daher kommt hier ein stochastisches Verfahren zur Anwendung, die sog. Monte-Carlo-Simulation. Obwohl die bei dieser Methode maßgeblich benötigten Zufallszahlen, wie schon der Name impliziert, im Prinzip auch am Roulettetisch ermittelt werden könnten, ist für eine effektive Umsetzung der Methode auf die hier zur Diskussion stehenden Problemstellungen der Einsatz leistungsfähiger Computer unabdingbar.

Ein Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit liegt auf der Kombination dieser Simulationstechniken mit den in Kapitel 3.5 entwickelten Verfahren zur Berechnung der Schwingungsspektren molekularer Cluster. Diese Synthese ermöglicht die Generie-

rung thermisch gemittelter Spektren und gestattet somit einen direkten Vergleich mit den experimentell gewonnenen Spektren. So können einerseits Hilfestellungen bei der Interpretation der Experimente gegeben werden und andererseits können die Modellannahmen, die insbesondere in Form der intra- und intermolekularen Potentialflächen den Simulationen zugrunde liegen, auf ihre Richtigkeit überprüft bzw. korrigiert werden.

4.2 Statistische Mechanik

Die Ensemble-Theorie ist ein Verfahren der statistischen Mechanik, mit dem in allgemeiner Weise für Vielteilchensysteme aus den mikroskopischen Eigenschaften der Materie die Werte makroskopisch meßbarer Größen und die Gesetze der Thermodynamik, die deren Relationen beschreiben, hergeleitet werden können [74]. Die Darstellung hier beschränkt sich auf Systeme, die sich im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Mit den im folgenden zu schildernden Methoden werden wir in der Lage sein, typische Meßgrößen von Molekülclustern allein aus der Kenntnis der atomaren und molekularen Eigenschaften herzuleiten. Hierzu wird nur der zugrunde liegende Hamilton-Operator des Systems benötigt. Im Falle von Meßgrößen, die nur von den Koordinaten des Konfigurationsraums abhängen, reicht sogar nur der Anteil des Hamilton-Operators aus, der die potentielle Energie beschreibt. Somit ist es möglich, allein aus der Kenntnis der Potentialfunktionen, die die Wechselwirkungsenergien zwischen den konstituierenden Atomen oder Molekülen eines Clusters modellieren, thermodynamische Mittelwerte von Meßgrößen anzugeben.

4.2.1 Ensemble-Theorie

In der Theorie der statistischen Gesamtheiten (Ensembles) wird zwischen mikroskopischen und makroskopischen Variablen unterschieden. Bei den mikroskopischen Variablen handelt es sich um i. a. nicht meßbare Größen, die den Zustand eines Systems vollständig beschreiben. Im Fall der hier zu beschreibenden klassischen Statistik handelt es sich um die Gesamtheit aller Koordinaten des Konfigurations- und Impulsraums. Ein Mikrozustand ist charakterisiert durch genaue Kenntnis aller dieser Variablen eines Systems, er kann also durch genau einen Punkt Γ im Phasenraum dargestellt werden. Im Gegensatz dazu wird ein Makrozustand durch eine sehr kleine Zahl makroskopisch meßbarer Größen, den sog. thermodynamischen Zustandsgrößen, die hier auch makroskopische Variablen genannt werden, festgelegt. Typische Beispiele für solche Größen sind die Teilchenzahl N , Druck P , Volumen

V , Temperatur T , oder das chemisches Potential μ . Dabei kann natürlich ein Makrozustand, der nur durch die eben genannten sehr globalen Größen gekennzeichnet ist, durch eine Vielzahl von Mikrozuständen realisiert werden. Selbst bei den in dieser Arbeit behandelten kleinen Molekülclustern, erst Recht aber bei ausgedehnter Materie in flüssiger oder fester Form, ist die Anzahl der Mikrozustände selbst bei grober Rasterung des Phasenraums extrem hoch, d.h. bei gegebenen makroskopischen Variablen ist der Wert der mikroskopischen Variablen unbekannt. Die Menge der Mikrozustände, die ein System bei gegebenem Makrozustand annehmen kann, wird als statistische Gesamtheit oder Ensemble bezeichnet.

Um trotz der Unbestimmtheit bezüglich des Mikrozustandes eines Systems sinnvolle Aussagen über den Wert physikalischer Größen machen zu können, wird die Methode der Ensemble-Mittelung angewendet. Das zugrunde liegende Konzept besteht hierbei darin, Mittelwerte über alle bei gegebenem Systemmakrozustand erreichbaren Mikrozustände zu bilden. Dabei wird jedoch nicht jeder Mikrozustand als gleichwahrscheinlich betrachtet, sondern es wird jedem Mikrozustand ν ein statistisches Gewicht w_ν zugeordnet. Diese Verteilungsfunktion ergibt sich aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik, der besagt, daß die Entropie

$$S = -k \sum_{\nu} w_{\nu} \ln w_{\nu} \quad (4.9)$$

maximal sein soll. Im Bild der informationstheoretischen Interpretation der Entropie entspricht dies der Forderung nach maximalem Grad der Unbestimmtheit eines Systems.

Die verschiedenen thermodynamischen Ensembles unterscheiden sich durch die Nebenbedingungen, die an die Mikrozustände, über die gemittelt werden soll, bzw. durch die Größen, die den Makrozustand charakterisieren, gestellt werden. Je nach Wahl des Ensembles ergeben sich daher durch die Makronebenbedingungen verschiedene Verteilungsfunktionen. Im folgenden sollen die drei am häufigsten verwendeten thermodynamischen Ensembles kurz vorgestellt werden.

- Im *mikrokanonischen Ensemble* werden nur Systeme mit gleicher innerer Energie E , gleichem Volumen V und gleicher Teilchenzahl N zur Mittelung zugelassen.
- Im Unterschied dazu kann im *kanonischen Ensemble* die innere Energie der Systeme variieren. Jedoch legt der Makrozustand einen Ensemble-Mittelwert für die innere Energie E fest. Dies entspricht dem Zustand eines Systems mit gegebener Temperatur.
- Das *großkanonische Ensemble* stellt eine noch weitergehende Verallgemeinerung dar. Hier ist auch die Teilchenzahl N der Systeme, über die gemittelt

wird, nicht mehr festgelegt, sondern nur noch im Mittelwert durch den Makrozustand festgelegt. Das entspricht dem Zustand eines Systems bei gegebener Temperatur T und chemischen Potential μ .

Entsprechend den vorgegebenen makroskopischen Variablen werden die drei Ensembles auch als NVE-, NVT- und μ VT-Ensembles bezeichnet.

Die Auswahl der zu verwendenden statistischen Gesamtheit muß sich natürlich nach der Art des physikalischen Problems, das auf diese Weise statistisch beschrieben werden soll, richten. Jedoch gilt prinzipiell im Limes für unendliche Teilchenzahldichten (thermodynamischer Limes) der Satz von der Äquivalenz der thermodynamischen Gesamtheiten: Alle Mittelwerte der gleichen Meßgröße sind unabhängig vom verwendeten Ensemble [75], deren Differenzen sind von der Ordnung $1/N$. Für endliche Systeme, wie die hier betrachteten kleinen Molekülcluster, kann aber eine solche Äquivalenz nicht bewiesen werden, jedoch ergaben sich in Studien, wo mikrokanonische und kanonische Ensembles in Simulationen derselben Systeme benutzt wurden, keine nennenswerten Unterschiede [21, 22, 23, 76].

4.2.2 Anwendung auf Molekülcluster

Um ein adäquates Ensemble zur Simulation der Spektren aus Molekularstrahlexperimenten auswählen zu können, muß zunächst diese Art von Experiment und insbesondere die Bildung der Cluster näher betrachtet werden. Bei den in der Göttinger Gruppe durchgeführten Versuchen werden Cluster in der Expansion eines Gases, das anfangs unter dem sogenannten Stagnationsdruck steht, erzeugt. In der Phase der Expansion ins Vakuum wird durch Stöße die anfangs ungeordnete Wärmebewegung der Moleküle in die gerichtete Bewegung einer Strömung umgesetzt. Dabei wird die Stagnationsenthalpie in kinetische Energie der Stömungsbewegung transferiert [77]. Im Verlauf dieses Prozesses sinken die Temperatur, die Stoßzahl und die Teilchenzahldichte um mehrere Größenordnungen, was zur Bildung bzw. zum Wachstum von Clustern führt [78], die nach Verlassen der Expansionszone stabil bleiben, weil dann keine weiteren Stöße mehr stattfinden.

Da sich im allgemeinen jeder der Cluster durch eine andere Folge von Stoßprozessen bildet, wird klar, daß deren innere Energie leicht unterschiedlich sein kann und daher ein mikrokanonisches Ensemble zur Behandlung nicht geeignet ist, sondern die Beschreibungsweise eines kanonischen oder großkanonischen Ensembles, bei dem ja die Temperatur vorgegeben wird, angemessen ist. Da bei den spektroskopischen Experimenten durch Streuung an einem zweiten Teilchenstrahl eine bestimmte Clustergröße aufgrund der unterschiedlichen Steu kinematik selektiert werden kann, wird

der Formalismus des kanonischen Ensembles gewählt, bei dem die Teilchenzahl als konstant angenommen wird.

Dennoch kommt bei Simulationen von Molekularstrahlexperimenten an Clustern oft auch das mikrokanonische (NVE) Ensemble zum Einsatz. Dies hängt mit der einfachen Interpretation solcher Simulationen zusammen : Dieses Ensemble kann nämlich durch Lösen der Newton'schen Bewegungsgleichungen (Energieerhaltung!) realisiert werden. Unter der Voraussetzung, daß eine Trajektorie den ganzen Phasenraum erkunden kann (Ergodenhypothese), sind Zeitmittel von Meßgrößen den entsprechenden mikrokanonischen Ensemblemittelwerten gleich [75, 79]. Diese Simulationen werden auch als *molekulardynamische (MD) Simulationen* bezeichnet. Die Anwendungen solcher Methoden sind sehr vielfältig [80] und umfassen viele Bereiche der klassischen Physik. Auch MD-Simulationen der weiter unten untersuchten Systeme (Methanolcluster) sind gegenwärtig in Arbeit [81]. Ein Vorteil gegenüber den im folgenden vorgestellten Monte-Carlo-Simulationen (NVT-Ensemble) ist die Verfügbarkeit von dynamischen Informationen. Als Beispiel seien die mittlere quadratische Verrückung oder die Leistungsspektren von Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktionen genannt, die in einigen Arbeiten als Indikator für Strukturübergänge oder das Auftreten von Diffusion in atomaren oder molekularen Clustern dient [21, 82, 83].

4.2.3 Das kanonische Ensemble

Hauptaufgabe der Theorie der statistischen Gesamtheiten ist die Berechnung der Mittelwerte über alle mit dem jeweils gewählten Makrozustand verträglichen Mikrozustände. Dazu muß jedem Mikrozustand, der durch einen Punkt $\vec{\Gamma}$ im Phasenraum repräsentiert wird, eine Wahrscheinlichkeit zugeordnet werden. Wie bereits oben erwähnt, erhält man diese Verteilung durch Maximierung der Entropie. Für den speziellen Fall des kanonischen Ensembles (NVT) Ensembles muß bei der Entropiemaximierung der Mittelwert $\langle E \rangle$ der inneren Energie E_ν konstant gehalten werden. Als Nebenbedingung ergibt sich also

$$\sum_{\nu} w_{\nu} E_{\nu} - \langle E \rangle = 0 \quad . \quad (4.10)$$

Darüber hinaus muß als zweite Nebenbedingung die Wahrscheinlichkeitsdichte auf Eins normiert sein

$$\sum_{\nu} w_{\nu} - 1 = 0 \quad . \quad (4.11)$$

Die Aufgabe der Maximierung von Gl. (4.9) unter Einhaltung von Nebenbedingungen kann mit der Methode der Lagrange'schen Multiplikatoren gelöst werden [74].

Für die Wahrscheinlichkeit w_ν , das System im Zustand ν zu finden, ergibt sich dann

$$w_{NVT} = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E_\nu}{k_B T}\right) \quad , \quad (4.12)$$

wobei Z für die kanonische Zustandssumme steht, die sich als

$$Z_{NVT} = \sum_\nu \exp\left(-\frac{E_\nu}{k_B T}\right) \quad (4.13)$$

schreiben läßt. Die Boltzmann-Konstante k_B hat in den hier verwendeten Einheiten den Wert

$$k_B = 8.31441 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \quad \text{oder} \quad k_B \cdot 120.273\text{K} = 1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad . \quad (4.14)$$

Diese Verteilungsfunktion nennt man auch Boltzmann-Verteilung, den Exponentialterm auch Boltzmann-Faktor. Mithilfe der so definierten Verteilungsfunktion des kanonischen Ensembles lassen sich Ensemble-Mittelwerte $\langle A \rangle_{NVT}$ einer Größe $A(\vec{\Gamma})$, die im allgemeinen von allen Koordinaten des Phasenraums Γ abhängen kann, durch das Integral

$$\langle A \rangle_{NVT} = \frac{1}{Z} \int d\vec{\Gamma} A(\vec{\Gamma}) \exp\left(-\frac{E(\vec{\Gamma})}{k_B T}\right) \quad (4.15)$$

ausdrücken.

Im Prinzip können mit dieser Gleichung die verschiedensten Gleichgewichtseigenschaften eines thermodynamischen Systems berechnet werden. In allen praktischen Anwendungen jedoch ergeben sich Probleme durch die hohe Anzahl der Koordinaten. Orts- und Impulsraum jedes (nichtlinearen) Moleküls werden durch je sechs Koordinaten \vec{r} und \vec{p} beschrieben (siehe Kapitel 4.1.1). Unter der Voraussetzung, daß sich die Energie wie

$$E(\vec{\Gamma}) = E_{pot}(\vec{r}) + E_{kin}(\vec{p}) \quad (4.16)$$

in die Beiträge der potentiellen und kinetischen Energie aufspalten läßt, und daß die Größe $A(\vec{\Gamma})$ allein von den Ortsraumkoordinaten \vec{r} abhängt, vereinfacht sich Gleichung (4.15) durch Faktorisierung des Exponentialterms zu

$$\langle A \rangle_{NVT} = \frac{1}{\int d\vec{r} \exp\left(-\frac{1}{k_B T} E_{pot}(\vec{r})\right)} \int d\vec{r} A(\vec{r}) \exp\left(-\frac{E(\vec{r})}{k_B T}\right) \quad . \quad (4.17)$$

Für die in dieser Arbeit betrachteten Systeme treffen beide Annahmen immer zu und es ist ausreichend, nur die Ortstraumintegration durchzuführen.

Dennoch ergeben sich bei der praktischen Ausführung erhebliche Probleme. Zum einen sind auch für einfache analytische Modellfunktionen der potentiellen Energie

die Integrale nicht mehr analytisch lösbar, und zum anderen ist auch für kleine Cluster die Dimensionalität des Phasenraums noch sehr hoch. Nach Subtraktion der sechs Freiheitsgrade für die Gesamttranslation und -rotation des Komplexes bleiben für einen Cluster aus N Molekülen

$$f = 6N - 6 \quad (4.18)$$

Freiheitsgrade. Verwendet man zur numerischen Integration sogenannte Produktverfahren mit s Stützstellen in jeder Dimension [84], so beträgt die Anzahl der Berechnungen des Integranden s^f . Der Einsatz von Nicht-Produktverfahren bringt eine gewisse Reduktion des Rechenaufwandes, jedoch kann auch bei der Verwendung leistungsfähiger Computer schon ab dem Trimer die Integration von Gl. (4.17) nur noch mit stochastischen Methoden erfolgen. Die wohl bekannteste Methode im Bereich der statistischen Mechanik ist das „Monte-Carlo“-Verfahren, das im folgenden Kapitel vorgestellt werden soll.

4.3 Monte-Carlo-Methode

Die Entwicklung der Monte-Carlo (MC)-Methode ist eng mit der Entwicklung programmierbarer Rechenmaschinen verknüpft. Parallel mit deren Evolution seit dem Ende des zweiten Weltkriegs wurden in den Laboratorien von Los Alamos die ersten MC-Simulationen zur Berechnung der Zustandsgleichungen von Gasen in Bereichen extrem hohen Drucks und Temperatur an dem berühmten MANIAC-Computer durchgeführt [31]. Nur vier Jahre später wurde dann von ALDER UND WAINWRIGHT auch die *molecular dynamics*-Methode erstmals der Fachwelt vorgestellt [85]. Somit haben sich innerhalb sehr kurzer Zeit nach der Konstruktion der ersten funktionsfähigen Rechenanlagen zwei Verfahren entwickelt, die noch heute zu den Standardmethoden der Computersimulation gehören. Einen Überblick über diese frühe Phase gibt der Artikel von W. W. WOOD [86], in dem sich auch Hinweise auf noch frühere Ansätze von LORD KELVIN und E. FERMI finden. Obwohl ursprünglich zur Erforschung thermonuklearer Reaktionen im Zusammenhang mit der unheilvollen Entwicklung der Atombombe konzipiert, wurde die Monte-Carlo-Methode bald in ihrer Allgemeinheit erkannt und ist heute ein sehr universelles Werkzeug in verschiedenen Bereichen der statistischen Mechanik. Einen Überblick bieten die Artikel in dem von K. Binder herausgegebenen Buch [87].

Der Name dieser Methode, von METROPOLIS UND ULAM im Jahre 1949 zum ersten Mal vorgeschlagen [88], bezieht sich auf die extensive Benutzung von Zufallszahlen und zeigt so schon den stochastischen Charakter des Verfahrens an. Zur Erklärung

des Monte-Carlo-Verfahrens denkt man sich den Konfigurationsraum in kleine Volumenelemente $\Delta\vec{r}$ unterteilt, die um die Stützstellen der Integration herum zentriert liegen. Bei Produkt- oder Nichtproduktverfahren wird die Lage der Stützstellen nach bestimmten Verfahren regelmäßig verteilt [84]. Solche Methoden sind aber, wie bereits dargelegt, naturgemäß auf größenordnungsmäßig 10 Dimensionen limitiert. Daher betrachtet man im Gegensatz dazu bei der Monte-Carlo-Integration eine Stichprobe aus M zufällig aus einer Gleichverteilung ausgewählten Konfigurationsraumelementen. Als Schätzwert $\langle A \rangle_{MC}$ für den Mittelwert einer Größe erhält man im kanonischen Ensemble

$$\langle A \rangle_{MC} = \frac{\sum_{\nu=1}^M A(\vec{r}_{\nu}) \exp(-E(\vec{r}_{\nu})/k_B T)}{\sum_{\nu=1}^M \exp(-E(\vec{r}_{\nu})/k_B T)} . \quad (4.19)$$

Die Abweichung der Größe $\langle A \rangle_{MC}$ vom Ensemble- Mittelwert $\langle A \rangle_{NVT}$ läßt sich durch die Standardabweichung

$$\delta \langle A \rangle_{MC} = \frac{1}{\sqrt{M-1}} \sqrt{\frac{\sum_{\nu=1}^M A^2(\vec{r}_{\nu}) \exp(-E(\vec{r}_{\nu})/k_B T)}{\sum_{\nu=1}^M \exp(-E(\vec{r}_{\nu})/k_B T)} - \frac{\langle A(\vec{r}) \rangle_{MC}^2}{M}} \quad (4.20)$$

abschätzen. Die Genauigkeit von Mittelwerten wächst also bei steigender Größe M der Stichprobe nur mit deren Quadratwurzel \sqrt{M} . Ein solches „naives“ Monte-Carlo-Verfahren hat aber neben der langsamen Konvergenz vor allem den Nachteil, daß es bei stark variierenden Integranden wenig effektiv ist [40]. Das läßt sich einfach für den Fall eines Integranden veranschaulichen, der nur in einem sehr kleinen Teil des Konfigurationsraums groß wird und überall sonst verschwindet: Nur wenn die stochastisch ausgewählten Volumenelemente zufällig in diese Region fallen, kann man erwarten, daß das MC-Verfahren richtige Resultate liefert.

Für die nach Gl. (4.17) auszuführenden Konfigurationsraumintegrationen des kanonischen Ensembles wird das Verhalten des Integranden im wesentlichen durch den Verlauf des Boltzmann-Faktors bestimmt. Abbildung 4.1 zeigt für das Beispiel eines eindimensionalen Lennard-Jones-Potentials der Argon-Argon-Wechselwirkung ($\epsilon = 0.996$ kJ/mol, $\sigma = 340.5$ pm) den Verlauf dieses Faktors für zwei verschiedene Temperaturen. Für sehr große interatomare Abstände ist er sehr klein, im Bereich des Repulsivteils verschwindet er. Nur im attraktiven Bereich des Potentialtopfes nimmt er größere Werte an. Insbesondere bei niedrigen Temperaturen ist der für die Konfigurationsraumintegrale relevante Bereich sehr schmal. Beim Übergang zu mehrdimensionalen Fällen verschlechtert sich die Situation noch: Der zur Integration beitragende Bruchteil des Ortsraums wird noch wesentlich kleiner. Daher kann nicht erwartet werden, mit diesem „naiven“ Monte-Carlo-Verfahren gute Resultate für Molekülcluster erzielen zu können. Um dieses Problem zu umgehen, muß vom Prinzip der gleichverteilten Konfigurationen abgegangen werden. Eine Alternative stellt der im folgenden vorgestellte Metropolis-Algorithmus dar.

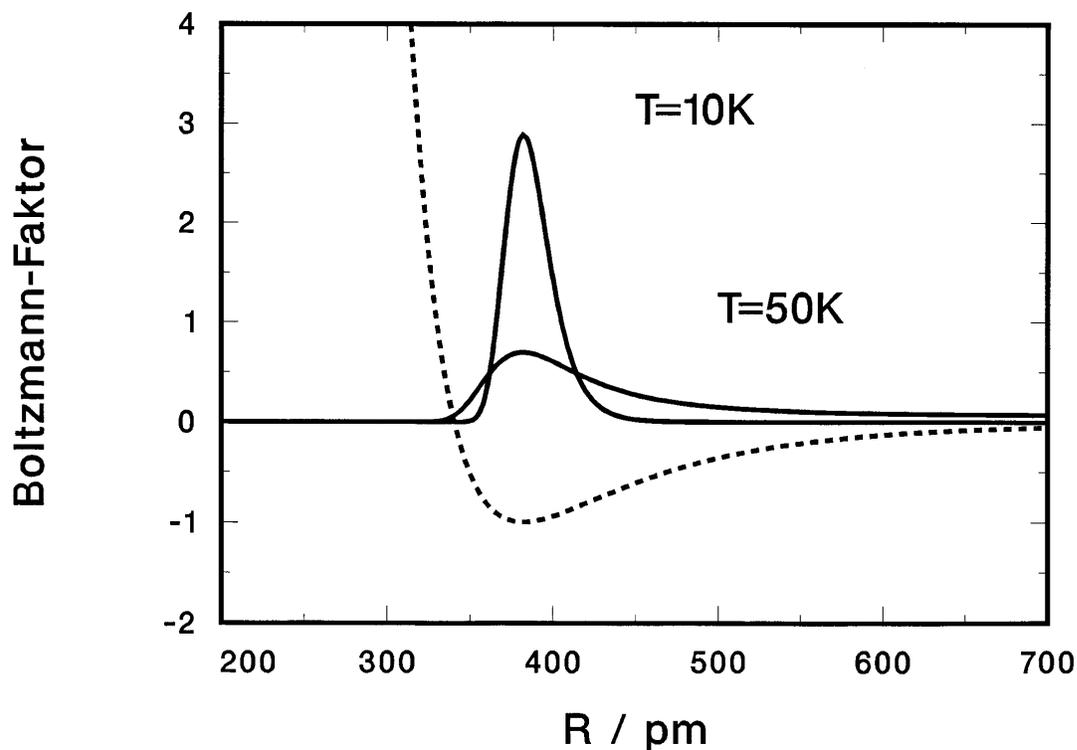


Abbildung 4.1: Am Beispiel der Argon-Wechselwirkung zeigen die durchgezogenen Kurven den Verlauf des Boltzmann-Faktors für zwei verschiedene Temperaturen. Die gestrichelte Kurve gibt das Potential (in Einheiten von kJ/mol) wieder.

4.3.1 Metropolis-Algorithmus

Der Metropolis-Algorithmus ist ein modifiziertes Monte-Carlo-Schema und basiert auf einer Musterung des Phasenraums nach Wichtigkeit (*importance sampling*). Dabei werden die zufällig zu wählenden Ortsraumpunkte (oder allgemeiner Phasenraumpunkte) nicht einer Gleichverteilung entnommen, sondern einer Verteilung P , die so beschaffen sein soll, daß die Stützstellen der zu integrierenden Funktion in den Regionen, die am stärksten zur Integration beitragen, konzentriert werden. Dann ergibt sich für den Schätzwert

$$\langle A \rangle_{MC} = \frac{\sum_{\nu=1}^M A(\vec{r}_{\nu}) P^{-1} \exp(-E(\vec{r}_{\nu})/k_B T)}{\sum_{\nu=1}^M P^{-1} \exp(-E(\vec{r}_{\nu})/k_B T)} . \quad (4.21)$$

Die naheliegendste und einfachste Wahl für die Verteilung P ist

$$P = \exp\left(-\frac{E(\vec{r}_\nu)}{k_B T}\right) \quad . \quad (4.22)$$

Damit vereinfacht sich Gl. 4.21 zu

$$\langle A \rangle_{MC} = \frac{1}{M} \sum_{\nu=1}^M A(\vec{r}_\nu) \quad . \quad (4.23)$$

Es werden also, anstatt zufällig Konfigurationen zu wählen und diese dann mit dem Boltzmann-Faktor zu gewichten, von vornherein die Konfigurationen mit der durch diesen Faktor gegebenen Wahrscheinlichkeitsdichte gewählt und diese dann gleichmäßig gewichtet. Damit ist das Problem der Lösung von Integralen vom Typ der in Gl. 4.17 gegebenen auf das Auffinden einer Menge von Konfigurationen mit einer gegebenen Wahrscheinlichkeitsverteilung reduziert.

Dieses Problem wurde zum ersten Mal von Metropolis et al. [31] mit der Methode der Irrfahrt (*random walk*) gelöst. In der genannten Publikation wird folgende Vorschrift zur Erzeugung einer Folge von Konfigurationen mit genau der gewünschten Wahrscheinlichkeitsverteilung vorgeschlagen:

1. Zu Anfang der Simulation wird jedem der N Teilchen eine *Anfangskonfiguration* zugewiesen. Wie später noch gezeigt wird, sind bei richtiger Durchführung der Simulationen die berechneten Ensemble-Mittelwerte von dieser Konfiguration unabhängig.
2. In jedem *Monte-Carlo-Schritt* wird der Reihenfolge nach eines der Teilchen (in diesem Fall Atome) bewegt. Dabei verändert sich jede der Ortsraumkoordinaten des i -ten Teilchens gemäß

$$\begin{aligned} x_i^n &= x_i^a + 2(\xi_1 - 1)\delta r_{max} \\ y_i^n &= y_i^a + 2(\xi_2 - 1)\delta r_{max} \\ z_i^n &= z_i^a + 2(\xi_3 - 1)\delta r_{max} \end{aligned} \quad (4.24)$$

Hierbei stehen die oberen Indices n und a für „neu“ bzw. „alt“ und ξ für eine Zufallszahl im Intervall $(0,1)$. Der mit Gl. 4.24 beschriebene Schritt entspricht damit der zufälligen Bewegung eines der Teilchen innerhalb eines Würfels der Kantenlänge $2\delta r_{max}$ um seine Ausgangsposition.

3. Die *Änderung der Energie* $\Delta E = E^n - E^a$, die sich aus diesem Schritt ergibt, wird berechnet. Bringt der Schritt das System in einen Zustand niedrigerer

Energie ($\Delta E < 0$), so wird der Schritt akzeptiert und die „neuen“ Koordinaten werden beibehalten. Im Fall einer Energieerhöhung ($\Delta E > 0$) soll der Schritt mit einer Wahrscheinlichkeit von $\exp(-\Delta E/k_B T)$ akzeptiert werden. Dazu vergleicht man diesen Term mit einer Zufallszahl ξ aus dem Intervall (0,1). Wenn $\xi < \exp(-\Delta E/k_B T)$, wird der Schritt ebenfalls akzeptiert, wenn $\xi > \exp(-\Delta E/k_B T)$, wird die „neue“ Konfiguration verworfen und die Teilchen werden auf die „alten“ Konfigurationen zurückgesetzt.

Dieses Kriterium für das Akzeptieren oder Verwerfen eines Monte-Carlo-Schrittes soll anhand von Abbildung 4.2 verdeutlicht werden. Schritte mit positivem Wert von ΔE werden nur dann akzeptiert, wenn die Zufallszahl ξ bei dem entsprechenden Abszissenwert ΔE unterhalb der abfallenden Exponentialkurve liegt, d. h. je höher der Schritt in der Energie geht, desto geringer wird die Wahrscheinlichkeit, daß dieser Schritt akzeptiert werden kann. Bei niedrigeren Temperaturen fallen die Akzeptanzwahrscheinlichkeiten wegen des steileren Abfalls der Kurve drastisch. Während bei $T=10$ K ein Aufwärtsschritt von 0.1 kJ/mol noch mit einer Wahrscheinlichkeit von 30 % möglich ist, wird dieser bei $T=1$ K mit einer Wahrscheinlichkeit von 0.001 % nahezu unmöglich.

4. Im Verlauf dieser Irrfahrt erhält man eine Folge von Konfigurationen, indem man bei jedem akzeptierten Schritt die „neue“ und bei jedem verworfenen Schritt die „alte“ Konfiguration noch einmal nimmt. Dann können Ensemble-Mittelwerte einfach mittels Gl. (4.23) berechnet werden.

Ein eleganter Beweis dafür, daß die so erstellte Folge von Konfigurationen tatsächlich einer Wahrscheinlichkeitsverteilung gemäß Gl. (4.22) gehorcht, kann mithilfe der Theorie der Markov-Prozesse geführt werden und findet sich z. B. sehr ausführlich dargestellt in dem Buch von Vesely [75]. Stattdessen soll hier ein weniger formaler, aber sehr intuitiver Beweis, der sich in der Originalarbeit von Metropolis et al. [31] findet, wiedergegeben werden. Ausgehend von n_r Systemen im Zustand r und n_s Systemen im Zustand s , wobei $E_r > E_s$ gelten soll, ergibt sich für die Anzahl von Systemen, die vom Zustand r in den energetisch niedrigeren Zustand s übergehen, eine Wahrscheinlichkeit von

$$P_{r \rightarrow s} \sim n_r \quad , \quad (4.25)$$

weil für $\Delta E < 0$ jeder Schritt akzeptiert wird. In der umgekehrten Richtung ergibt sich

$$P_{s \rightarrow r} \sim n_s \exp\left(-\frac{E_r - E_s}{k_B T}\right) \quad , \quad (4.26)$$

da Schritte mit $\Delta E > 0$ nur mit einer Wahrscheinlichkeit von $\exp(-\Delta E/k_B T)$ angenommen werden sollen. Somit ergibt sich als Nettobilanz der Übergänge vom

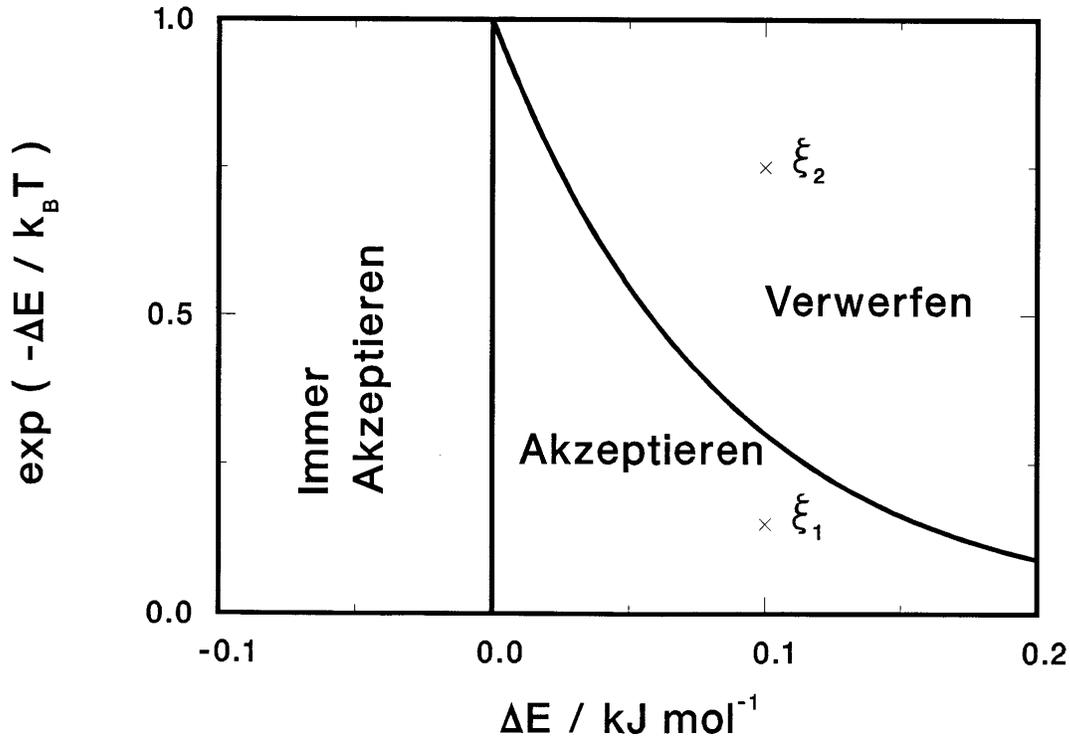


Abbildung 4.2: Die Abbildung zeigt den Verlauf der Wahrscheinlichkeit für die Akzeptanz von MC-Schritten mit $\Delta E > 0$ für eine typische Temperatur von 10 Kelvin. In Abhängigkeit von der Zufallszahl ξ wird bei einem Wert für ΔE von 0.1 kJ/mol z. B. bei ξ_1 der MC-Schritt akzeptiert, bei ξ_2 verworfen (nach [89]).

Zustand s in den Zustand r die Differenz der beiden Übergangswahrscheinlichkeiten

$$P_{netto} \sim n_s \exp\left(-\frac{E_r - E_s}{k_B T}\right) - n_r \quad . \quad (4.27)$$

Wie man leicht sieht, hängt P_{netto} somit vom Verhältnis von n_r und n_s ab. Solange für die Besetzungszahlen

$$\frac{n_r}{n_s} > \frac{\exp(-E_r/k_B T)}{\exp(-E_s/k_B T)} \quad (4.28)$$

gilt, ist P_{netto} kleiner als Null und im Durchschnitt gehen mehr Systeme vom Zustand r in den Zustand s über als umgekehrt. Steht dagegen in Ungleichung (4.28) ein Kleinerzeichen, ist P_{netto} positiv und die Anzahl der Übergänge verhält sich umgekehrt. Nach einer hinreichend großen Zahl von Monte-Carlo-Schritten stellt sich schließlich ein dynamisches Gleichgewicht ($P_{netto} = 0$) zwischen je zwei Zuständen r

und s ein. Dann gilt in der Ungleichung 4.28 das Gleichheitszeichen. Die Verteilung konvergiert also gegen eine kanonische (NVT) Verteilung.

4.3.2 Ensemble-Mittel

Nachdem mit dem Metropolis-Algorithmus einmal eine Folge von Konfigurationen erzeugt worden ist, können dann Ensemble-Mittelwerte verschiedener Meßgrößen sehr einfach mittels Gl. (4.23) berechnet werden. In diesem Abschnitt soll diskutiert werden, welche Größen am geeignetsten zur Charakterisierung der Molekülcluster sind und wie die erhaltenen Ergebnisse interpretiert werden können.

Da im kanonischen Ensemble im Unterschied zum mikrokanonischen Ensemble (molekulardynamische Simulationen) Mikrozustände verschiedener Energien berücksichtigt werden, ist es naheliegend, zuerst den zugehörigen Mittelwert zu berechnen. Trägt man diesen als Funktion der Temperatur auf, ergibt sich die sogenannte *kalorische Kurve*, deren Steigung die Wärmekapazität des Clusters ergibt. Schon diese einfachste Diagnose von MC-Simulationen kann sehr wertvolle Aufschlüsse über die Thermodynamik von Clustern geben: Unstetigkeiten bzw. Knicke dieser Kurve können als Indikatoren für Phasenübergänge angesehen werden. Einen interessanten Überblick über aktuelle Veröffentlichungen von Simulationen kleiner Argoncluster, die ein beliebtes Modellsystem darstellen, bieten die Artikel von R. S. BERRY [32, 33].

Zur Untersuchung struktureller Übergänge kann die Temperaturabhängigkeit einer anderen Größe, der mittleren Schwankung δ der Abstände r_{ij} zweier Moleküle, noch aussagekräftiger sein. Sie ist definiert als

$$\delta = \frac{2}{N(N-1)} \sum_{i < j} \frac{\sqrt{\langle r_{ij}^2 \rangle - \langle r_{ij} \rangle^2}}{\langle r_{ij} \rangle}, \quad (4.29)$$

wobei N für die Anzahl der Teilchen steht. Ein plötzlicher Anstieg dieser Größe zeigt einen Übergang an, bei dem das System flexibler wird. So gibt z. B. das Lindemann-Kriterium für das Schmelzen von Festkörpern als Schwelle $\delta > 10\%$ an.

Darüber hinaus ist es natürlich von Interesse, Informationen über die räumliche Struktur der untersuchten Molekülcluster bei verschiedenen Temperaturen zu erhalten. Eine Standardmethode ist die Analyse der Bindungslängen zwischen den Teilchen mithilfe von Paarkorrelationsfunktionen. Dieses Verfahren ist insbesondere im Bereich der Simulationen von Flüssigkeiten von Bedeutung, da diese Funktionen mit experimentellen Ergebnissen aus der Neutronen- und Röntgenstrahlbeugung

verglichen werden können. Die Paarkorrelationsfunktion $g(r)$ ist definiert als Wahrscheinlichkeit, daß sich ein Paar von Teilchen im Abstand r befindet. Dabei wird über alle Paarabstände r_{ij} gemittelt

$$g(r) \sim \sum_{i < j} \delta(r - r_{ij}) \quad . \quad (4.30)$$

Für die hier betrachteten Molekülcluster hat die Funktion folgenden Kurvenverlauf: Sie wird wegen des repulsiven Kerns der Moleküle erst ab einem gewissen Abstand von Null verschieden sein, dann ein oder mehrere Maxima durchlaufen und schließlich wegen der endlichen Clustergröße asymptotisch gegen Null konvergieren. Aus der Anzahl und der Lage der Maxima lassen sich Rückschlüsse auf die geometrischen Strukturen ziehen. Bei kleineren Clustern können zum Beispiel Ringe von Ketten unterschieden werden, bei größeren läßt sich u. U. eine Schalenstruktur erkennen. Aus der Schärfe der Maxima können Aussagen über die Starrheit der Cluster getroffen werden [90].

In einigen Fällen kann es auch interessant sein, die Paarkorrelationen nicht, wie oben angegeben, gemittelt über alle Paare, zu betrachten, sondern spezielle Paare herauszugreifen. Das ist insbesondere nützlich beim Auftreten von Klassen nichtäquivalenter Teilchen.

Um auch Aussagen über die Orientierung der Moleküle machen zu können, kann die Definition in Gl. (4.30) auch auf Orientierungswinkel übertragen werden. Die einfachste Möglichkeit ist die Auftragung einer Häufigkeitsverteilung eines Winkels α_{ij} zwischen bestimmten Achsen zweier Moleküle i und j

$$g(\alpha) \sim \sum_{i < j} \delta(\alpha - \alpha_{ij}) \quad . \quad (4.31)$$

Alternativ zu einer solchen Winkelkorrelation kann auch eine Paarkorrelation der Abstände zwischen ausgewählten Atomen (Potentialzentren) ermittelt werden. Diese Methode ist besonders dann sinnvoll, wenn die zwischenmolekulare Bindung an bestimmten Stellen des Moleküls angreift wie im Fall von Wasserstoffbrückenbindungen. Sie ergibt somit auch Informationen über die Orientierung der Moleküle im Cluster.

Alle diese Paarkorrelationsfunktionen können neben der Identifikation bestimmter geometrischer Strukturen ebenfalls zum Erkennen von strukturellen Übergängen dienen: Parametrisiert man diese Funktionen mit der Temperatur, so lassen sich bei manchen Systemen bei bestimmten Werten der Temperatur charakteristische Veränderungen feststellen, die als Phasenübergänge interpretiert werden können. Beispiele finden sich in [32, 33] und in vielen der dort zitierten Arbeiten. Bemerkenswert ist, daß u. U. mehrere verschiedene Übergänge auftreten können. Ein

besonders interessantes Beispiel ist die Arbeit von LEUTWYLER UND BÖSIGER, in der anhand von Computereperimenten an Argon-Karbazol-Mischclustern im Temperaturbereich bis ungefähr 40 K fünf verschiedene Typen von Übergängen simuliert werden konnten [91].

Im Formalismus der Ensembletheorie kann auch das Infrarotabsorptionsspektrum über eine statistische Gesamtheit gemittelt werden. Vorausgesetzt, man verfügt über eine Methode zur Berechnung der Lage und der Intensität von spektralen Linien für eine bestimmte räumliche Konfiguration eines Molekülclusters, können unter Verwendung von Gl. (4.23) über alle in einem Ensemble zugelassenen Konfigurationen gemittelte Spektren erhalten werden. Hier werden die „momentanen“ Spektren mit den in Kapitel 3.5 ausführlich geschilderten störungstheoretischen Methoden berechnet. Ein Schwerpunkt dieser Arbeit ist die Simulation solcher thermisch gemittelter Infrarotspektren, die mit den experimentellen Photodissoziationsspektren verglichen werden können.

Beim Studium der Temperaturabhängigkeit solcher simulierter Spektren findet man verschiedene Charakteristika, die im wesentlichen die gleiche Ursache haben: Mit steigender Temperatur wird ein ursprünglich am Temperaturnullpunkt starrer Cluster immer flexibler; er kann eine immer größer werdende Region seines Konfigurationsraums erkunden. Daraus resultiert in der Regel eine Verbreiterung und Verschiebung der Spektrallinien, die bei den thermisch erreichbaren Konfigurationen leicht unterschiedliche Position und Intensität aufweisen. Wie am Beispiel der Methanolcluster in Kap. 5.7 demonstriert wird, bietet sich so eine Methode der Zuordnung einer Temperatur zu den experimentellen Spektren.

Im Fall von symmetrischen Clusterkonfigurationen weisen die Spektren besondere Eigenschaften auf: Bedingt durch eine Erniedrigung oder Aufhebung der Symmetrie können Spektrallinien, die bei $T=0$ entartet sind, bei steigender Temperatur aufspalten und solche, die zu Übergängen gehören, die aufgrund von quantenmechanischen Auswahlregeln verboten sind, können mit wachsender Intensität zum Spektrum beitragen.

4.3.3 Durchführung der Simulationen

In diesem Abschnitt wird die Realisierung des Metropolis-Algorithmus für kleine Molekülcluster sowie dessen Implementierung als Computerprogramm behandelt. Viele praktische Aspekte, die bei der Durchführung zu beachten sind, werden ausführlich in dem Buch von Allen und Tildesley [89] erörtert. Für die wesentlichen Teile der Algorithmen finden sich dort sogar Umsetzungen in die Programmiersprache

FORTRAN 77.

Obwohl das genannte Buch eigentlich Computersimulationen von Modellen von Flüssigkeiten zum Thema hat, lassen sich viele der für diesen Bereich entwickelten Techniken ohne weitere Schwierigkeiten auf die Simulation von Molekülclustern übertragen. Aufgrund der geringen Teilchenzahl der in dieser Arbeit behandelten Aggregate ($N \leq 6$) kann sogar auf einige der im Bereich der Flüssigkeitssimulationen standardmäßig verwendeten Näherungsverfahren zur Reduktion des Rechenaufwands verzichtet werden. Dazu gehören z. B. die Methode der periodischen Randbedingungen zur Simulation einer unendlich ausgedehnten Flüssigkeit mit nur etwa 10^3 Teilchen oder die Methode der Nachbarschaftstabellen zur Reduzierung der Anzahl von Paarwechselwirkungen oder spezielle Techniken zur Behandlung der langreichweitigen Kräfte.

Starre Moleküle

Bei den in dieser Arbeit vorgestellten klassischen MC-Simulationen werden die Moleküle stets als starr betrachtet; die Bewegung der einzelnen Atome, aus denen sie zusammengesetzt sind, wird nicht berücksichtigt. Das hat zum einen seinen Grund darin, daß es in der Literatur keine Kraftfelder gibt, die die intra- und intermolekulare Wechselwirkung gleichermaßen zuverlässig wiedergeben, vor allem aber darin, daß die intramolekularen Schwingungen und deren Spektren mit der in Kapitel 3.5 ausführlich beschriebenen quantenmechanischen Störungsrechnung behandelt werden soll. Diese Trennung der Methodik in klassische und quantenmechanische Verfahren ist durch die unterschiedlich hohe Zustandsdichte der intra- und intermolekularen Bewegung bedingt, die in den Größenordnungen der Schwingungsfrequenzen zum Ausdruck kommt. Aufgrund der niedrigen Frequenzen intermolekularer Schwingungen im Bereich von $10\text{--}100\text{ cm}^{-1}$ und der großen Anzahl von Schwingungsmoden ist die intermolekulare Zustandsdichte sehr hoch, was zusammen mit der relativ großen Gesamtmasse der Moleküle bei nicht zu kleinen Temperaturen den Einsatz klassischer Methoden rechtfertigt. Dagegen ist die Zustandsdichte intramolekularer Streckschwingungen, deren Frequenzen typischerweise zwischen 300 cm^{-1} (I_2) und 4000 cm^{-1} (H_2) liegen, wesentlich höher, was quantenmechanische Verfahren erforderlich macht. Dennoch sind klassische Simulationen mit Flüssigkeitsmodellen flexibler Methanalmoleküle durchgeführt worden [92, 93], jedoch erscheint diese Methode für die Simulation kleiner Cluster, bei denen mehr spektroskopische Details als bei Flüssigkeiten experimentell zugänglich sind, nicht angemessen.

Wie bereits in Kapitel 4.1.1 erwähnt, sind zur Beschreibung von Lage und Orientierung eines (nichtlinearen) Moleküls sechs Koordinaten nötig, drei kartesische, die

die Lage des Massenschwerpunktes beschreiben, und drei Eulerwinkel, die die Orientierung des Moleküls relativ zu einem raumfesten Koordinatensystem angeben. Also müssen sich die Schritte bei Monte-Carlo-Simulationen starrer Moleküle als Kombinationen von Translation und Rotation des Moleküls darstellen lassen. Dazu müssen den Gleichungen 4.24 drei entsprechende Gleichungen für die Eulerwinkel des i -ten Moleküls hinzugefügt werden.

$$\begin{aligned}\phi_i^n &= \phi_i^a + 2(\xi_4 - 1)\delta\phi_{max} \\ \cos \theta_i^n &= \cos \theta_i^a + 2(\xi_5 - 1)\delta(\cos \theta)_{max} \\ \psi_i^n &= \psi_i^a + 2(\xi_6 - 1)\delta\psi_{max}\end{aligned}\quad (4.32)$$

Die abweichende Form der zweiten Gleichung erklärt sich durch die Größe von Volumenelementen in dem durch die drei Eulerwinkel aufgespannten Orientierungsraum Ω

$$d\Omega_i = \sin \theta_i d\theta_i d\phi_i d\psi_i \quad . \quad (4.33)$$

Um bei MC-Schritten stets gleich große Volumenelemente zu vergleichen, wird daher nicht θ_i , sondern $\cos \theta_i$ inkrementiert, weil $d(\cos \theta_i) = \sin \theta_i d\theta_i$ gilt. Ansonsten wird das übliche Kriterium für das Akzeptieren bzw. Verwerfen eines Simulationsschrittes unverändert angewandt.

Organisation der Computer-Programme

Wie bereits erwähnt, ist die Methode der Monte-Carlo-Simulationen eng mit der Entwicklung von Computern verknüpft und durch diese überhaupt erst sinnvoll einsetzbar geworden. Daher orientiert sich auch der in der bahnbrechenden Veröffentlichung von Metropolis et al. [31] beschriebene Algorithmus auch schon an der Umsetzbarkeit in Rechnerprogramme. Dessen Implementierung ist daher relativ direkt Schritt für Schritt möglich. Besondere Sorgfalt sollte jedoch auf die Kodierung der rechenzeitintensiven Schritte wie der Berechnung der Wechselwirkungsenergie sowie auf die weitestmögliche Reduzierung des Massenspeicherbedarfs verwandt werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Programme sind in FORTRAN 77 geschrieben. Eine vollständige und gut lesbare Darstellung des Sprachumfangs gibt z. B. das Buch von Kießling und Lowes [94]. Obwohl diese Programmiersprache zwar nicht mehr modernen Anforderungen nach Strukturierbarkeit oder Flexibilität von Datentypen genügt, ist sie dennoch für numerische Applikationen prädestiniert; im Bereich der numerischen Mathematik und der Grafik stehen eine Vielzahl von Programmbibliotheken zur Verfügung. Außerdem bietet sie durch ihre Standardisierung den Vorteil weitestgehender Portabilität der Programme zwischen verschiedenen Rechnertypen.

Für die Durchführung der Simulationen erweist es sich als zweckmäßig, zwei separate Computerprogramme zu erstellen. Das erste Programm stellt eine Umsetzung des in Abschnitt 4.3.1 beschriebenen Metropolis-Algorithmus dar; es erzeugt eine Folge von Konfigurationen und speichert diese in einer Datei. Dieser Schritt stellt i. a. sehr hohe Anforderungen an die Rechenleistung des verwendeten Computers, die Rechenzeiten liegen üblicherweise in der Größenordnung einiger Stunden. Im zweiten Programm erfolgt dann die Auswertung dieser Serie von Konfigurationen. In diesem Schritt können wahlweise einzelne oder alle Ensemblemittel durch Mittelung über die mit dem ersten Programm generierten Folge von Konfigurationen berechnet werden. Diese Vorgehensweise ermöglicht die Durchführung veränderter oder erweiterter Diagnoseverfahren, ohne daß die eigentliche Monte-Carlo-Simulation erneut durchgeführt werden muß, indem man einfach auf die gespeicherten Konfigurationen zurückgreift. Dadurch ergibt sich in der Regel eine erhebliche Einschränkung des Rechenaufwands.

Aufbau des Monte-Carlo-Programms

Im folgenden soll der typische Aufbau eines Programms zur Realisierung des Metropolis-Algorithmus näher erläutert werden, eine schematische Darstellung zeigt das Flußdiagramm in Abb. 4.3. Zunächst müssen eine Anzahl von Variablen, die die physikalischen Eigenschaften des simulierten Systems beschreiben, eingelesen werden. Dazu gehören

- die Temperatur,
- die Anzahl der Moleküle im Cluster und deren Anfangskonfiguration,
- die kartesischen Koordinaten der Atome, mit denen die Gestalt der Moleküle, aus denen sich der Cluster zusammensetzt, beschrieben wird, und
- die Potentialparameter, die bei gegebener analytischer Form die Stärke der Wechselwirkung der Moleküle untereinander festlegen.

Außerdem werden noch folgende Parameter eingelesen, die den Ablauf des Programms steuern:

- Die Anzahl der Monte-Carlo-Schritte gibt die Länge der Simulation an.
- Die maximale Größe eines Monte-Carlo-Schritts wird durch die Werte von δr_{max} , $\delta \phi_{max}$, $\delta(\cos\theta)_{max}$ und $\delta \psi_{max}$ gegeben.

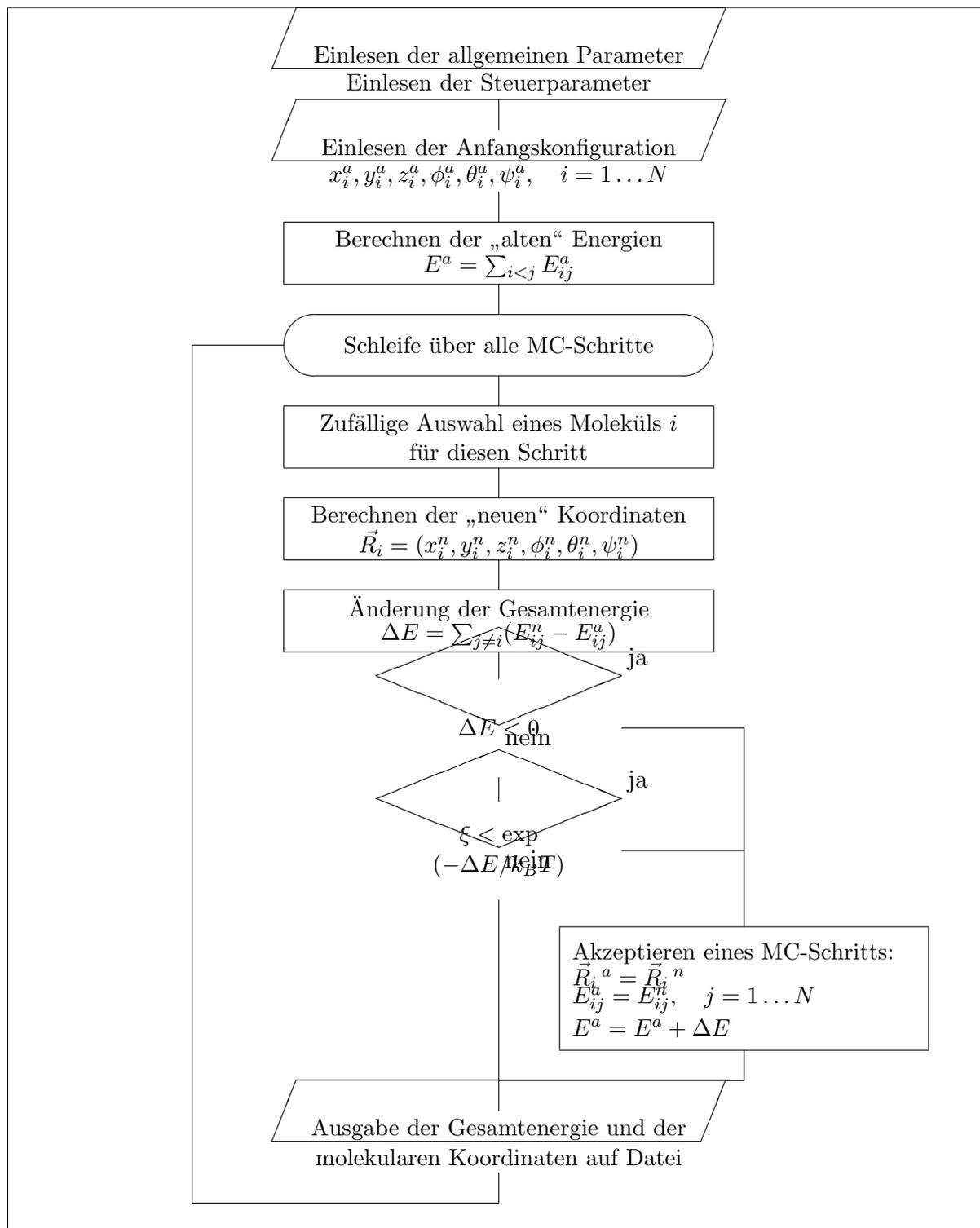


Abbildung 4.3: Das Flußdiagramm zeigt die algorithmische Struktur eines Metropolis-Monte-Carlo-Programms zur Simulation eines Clusters aus starren Molekülen.

- Weitere Steuerparameter geben an, in welchen Intervallen die Teilchenkoordinaten und die Gesamtenergie abgespeichert werden soll bzw. Kontrollinformationen auf den Monitor geschrieben werden sollen.

Damit können nun alle Paar-Energien und die Gesamtenergie zum ersten Mal berechnet werden und das Programm kann in die Hauptschleife über alle Monte-Carlo-Schritte eintreten.

Jeder der Monte-Carlo-Schritte beginnt mit der zufälligen Auswahl eines der Moleküle, das verschoben und gedreht werden soll; dazu werden dessen Orts- und Orientierungskoordinaten dann entsprechend den Gleichungen (4.24) und (4.32) innerhalb des durch die maximalen Schrittgrößen gegebenen Rahmens zufällig inkrementiert. Zur Berechnung der Änderung der gesamten Wechselwirkungsenergie genügt es dann, nur die Wechselwirkung des bewegten Moleküls mit allen anderen neu zu bestimmen. Das ergibt z. B. für einen Hexamer eine Reduktion des Rechenaufwandes um einen Faktor von 3 gegenüber der vollständigen Neuberechnung aller Paarwechselwirkungen. Die Änderung der Gesamtenergie ergibt sich somit als Differenz der „neuen“ und „alten“ Werte dieser Paarenergien.

Nach dem Wert dieser Differenz wird dann über das Akzeptieren oder Verwerfen des Schrittes entschieden. Ist die Änderung negativ oder überschreitet sie eine Zufallszahl ξ aus dem Intervall (0,1) nicht, so wird der Schritt akzeptiert und die geänderten Paarenergien sowie die Gesamtenergie werden anstelle der „alten“ Werte eingesetzt. Außerdem wird ein Zähler zur Registrierung der akzeptierten Schritte um Eins inkrementiert.

Vor Beenden der zentralen Schleife werden in regelmäßigen Intervallen die aktuellen Werte aller Koordinaten und die gesamte Wechselwirkungsenergie auf eine Datei geschrieben. Da die Konfigurationen direkt aufeinander folgender Schritte noch stark miteinander korreliert sind, brauchen diese nicht bei jedem einzelnen Schritt gespeichert zu werden, sondern typischerweise nur bei jedem zehnten bis hundertsten Schritt. Dennoch werden die so erzeugten Dateien bei langen Simulationen noch sehr groß. Um die limitierte Massenspeicherkapazität möglichst ökonomisch zu nutzen, werden daher die Zahlen in maschinenlesbarer Form auf eine unformatierte Datei geschrieben. Bei der Simulation eines Hexamers von 10^6 Schritten Länge und einer Zahlendarstellung von 4 Byte Größe ergibt sich somit für den Umfang der Dateien

$$10^6 \cdot \frac{1}{100} \cdot 6 \cdot 6 \cdot 4 \text{ Byte} = 1.44 \text{ MByte} \quad , \quad (4.34)$$

wenn bei jedem 100-ten Schritt die sechs Koordinaten jedes der sechs Moleküle gespeichert werden sollen. Diese Dateien können, wenn nötig, auf Magnetband geschrieben werden. Sie werden dann mit dem im folgenden beschriebenen Programm

weiter ausgewertet. Nur der Mittelwert und die Standardabweichung der potentiellen Energie werden zum besseren Überblick sofort ausgerechnet.

Aufbau des Auswerteprogramms

Nach Ablauf des Monte-Carlo-Programms wird die Datei, in der die Folge von Konfigurationen gespeichert ist, in einem zweiten Programm wieder eingelesen und statistisch ausgewertet. Hier werden die verschiedenen in Abschnitt 4.3.2 vorgestellten Größen, die die zu untersuchenden Cluster charakterisieren, durch Mittelung über die Folge der erzeugten Konfigurationen berechnet. Somit werden erst in diesem Schritt die eigentlichen Ergebnisse der Simulation sichtbar und eine Interpretation im Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen möglich.

Bei der Mittelwertbildung ist aber unbedingt zu beachten, daß die Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulation nicht von den im ersten Schritt des Metropolis-Algorithmus frei wählbaren Anfangswerten der Orts- und Orientierungskordinaten abhängen dürfen. In der Regel wird bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Simulationen ein Minimum der Potentialhyperfläche als Anfangskonfiguration gewählt. Dies ist analog zu der bei Flüssigkeitssimulationen üblichen Praxis, die Gitterstruktur des Festkörpers einzusetzen. Beginnt nun die Simulation, wird sich das betrachtete System von dieser Konfiguration entfernen und sich allmählich einem Zustand annähern, der dem thermischen Gleichgewicht entspricht. Diesen Prozeß bezeichnet man auch als Equilibrierung oder Thermalisierung. Um die Ensemblemittelwerte wie gefordert unabhängig von der gewählten Startkonfiguration zu halten, muß diese Phase von der Mittelwertbildung ausgeschlossen bleiben. Das wird in der Praxis der Computereperimente so realisiert, daß bei der Auswertung eine genügend lange Folge von Schritten am Beginn der Simulation übersprungen wird; die zugehörigen Konfigurationen werden für die statistische Auswertung nicht berücksichtigt.

Um die Dauer der Thermalisierung abschätzen zu können, wird die Entwicklung der potentiellen Energie im Verlauf der Simulation betrachtet. Zu Beginn der Simulation steigt sie von dem Minimalwert, der der Anfangskonfiguration entspricht, bis zum Erreichen des thermischen Gleichgewichts meist recht schnell an, danach bleibt sie im wesentlichen konstant. Das kann mithilfe der linearen Regression überprüft werden [95]. Die Steigung der Geraden, die an die M Werte der potentiellen Energie E_i des i -ten Monte-Carlo-Schritts angepaßt wird, beträgt

$$B = \frac{M \sum E_i i - \sum E_i \sum i}{M \sum i^2 - (\sum i)^2} \quad (4.35)$$

Diese Drift liegt in der Regel unter 1 kJ/mol pro eine Million Simulationsschritte.

Es treten nur noch statistische Fluktuationen auf, deren Größe durch die Standardabweichung

$$\delta\langle E \rangle = \sqrt{\frac{\sum E_i^2 - \frac{1}{M}(\sum E_i)^2}{M-1}} \quad (4.36)$$

beschrieben werden kann und deren typische Perioden auch die Dauer der Simulationen bestimmt: Die Länge sollte die typischen Periodendauern der Fluktuationen um ein Vielfaches überschreiten. Da die Monte-Carlo-Simulationen kleiner Cluster jedoch bei Verwendung moderner Computer keine extrem hohen Rechenzeiten mehr erfordern, können so lange Simulation durchgeführt werden, daß sowohl die Phase der Equilibrierung als auch die der Mittelwertbildung mehr als ausreichend lang sind. Die typischen Werte von 10^5 bzw. 10^6 Schritten liegen über den in der Literatur üblichen.

Der Aufbau des Diagnoseprogramms soll im folgenden näher erläutert werden; das Flußdiagramm in Abbildung 4.4 zeigt die wesentlichen Teile des zugrunde liegenden Algorithmus. Zusätzlich zu den Parametern, die der allgemeinen Charakterisierung des physikalischen Systems dienen, und einigen Steuerparametern sind für die Berechnung der thermisch gemittelten Spektren weitere Daten aus der Spektroskopie des Monomers erforderlich: Dies sind

- die Frequenzen ω_i , die im Rahmen der harmonischen Näherung erhalten werden,
- die kubischen Kraftkonstanten ϕ_{ijj} , die die Kopplung der Normalmoden innerhalb eines Moleküls beschreiben, und
- die atomaren Verschiebevektoren $\Delta\vec{r}$, die die räumliche Struktur jeder der Normalmoden beschreiben.

Eine ausführlichere Erläuterung dieser Größen und ihre Herleitung findet sich in den Kapiteln über die Normalmodenanalyse und die Störungsrechnung.

Nach dem vorbereitenden Einlesen der Daten ins Programm wird dann die vom ersten Programm erzeugte Datei mit den Konfigurationen wieder geöffnet. Da, wie oben dargelegt, eine gewisse Anzahl von Monte-Carlo-Schritten zu Beginn der Simulation bei der Mittelwertbildung nicht berücksichtigt werden darf, wird eine entsprechende Anzahl von Datensätzen am Anfang der Datei übersprungen. Zu Kontrollzwecken wird lediglich der Wert der potentiellen Energie gelesen. In der nun folgenden zentralen Schleife werden die Simulationsschritte ab dem Erreichen des thermischen Gleichgewichts ausgewertet. Von der Konfigurationsdatei werden für

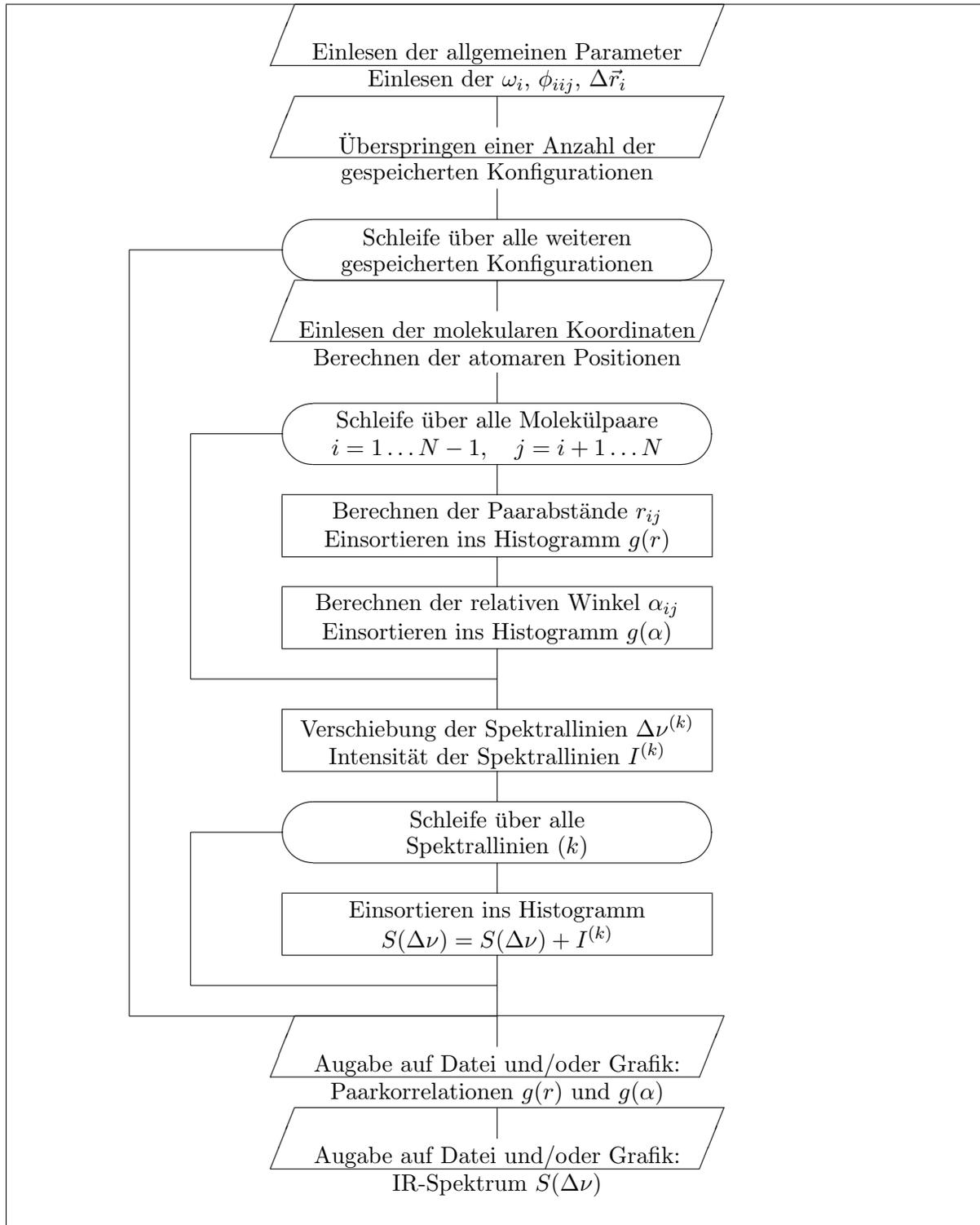


Abbildung 4.4: Das Flußdiagramm zeigt den Ablauf des Programms, mit dem die im Monte-Carlo-Programm erzeugte Folge von Konfigurationen ausgewertet wird und mit dem verschiedene thermisch gemittelte Größen berechnet werden.

jeden MC-Schritt die Werte der gesamten Wechselwirkungsenergie und die aller molekularer Koordinaten gelesen. Daraus können durch Drehungen mit Eulerschen Rotationsmatrizen und Translationen die Positionen aller Atome bzw. Potentialzentren rekonstruiert werden. In einer Schleife über alle Paare von Molekülen werden dann die Schwerpunktsabstände r_{ij} errechnet und in ein Histogramm zur Darstellung der Paarkorrelationsfunktion $g(r)$ eingeordnet. Dazu denkt man sich die δ -Funktion in Gleichung (4.30) auf Seite 87 durch eine schmale Rechtecksfunktion der Breite Δr ersetzt. Die Kanäle des Histogramms entsprechen dann dem Intervall $(r, r + \Delta r)$. Deren Inhalt wird für jeden Wert von r_{ij} , der in das entsprechende Intervall fällt, um Eins inkrementiert. Mit den relativen Orientierungswinkeln α_{ij} zwischen bestimmten Achsen der untersuchten Moleküle wird analog verfahren.

Nach Durchlaufen dieser Schleife über alle Paare von Molekülen werden in einem umfangreichen Unterprogramm die Verschiebungen der fundamentalen Anregungsfrequenz einer bestimmten Schwingungsmode und die dazugehörigen Infrarotintensitäten berechnet. Die zur Berechnung der Spektrallinien mittels quantenmechanischer Störungsrechnung angewandte Prozedur entspricht exakt der in Kapitel 3.5 beschriebenen. Für einen Cluster aus N Molekülen erhält man dabei i. a. bis zu N verschiedene Spektrallinien. Wie im Fall der Paarkorrelationsfunktionen wird jeder der Werte der Frequenzverschiebungen in ein Histogramm eingeordnet. Hierbei werden die einzelnen Beiträge zum jeweiligen Histogrammkanal mit der zugehörigen Infrarotintensität der Spektrallinie gewichtet.

Nach dem Abarbeiten der Hauptschleife werden die drei Histogramme willkürlich auf das Intervall $[0,1]$ normiert und in einer formatierten Datei gespeichert. Bei Kanalzahlen in der Größenordnung von 200 beträgt somit die Auflösung der Paarkorrelationsfunktionen typischerweise 1 pm für $g(r)$ bzw. 1.0° für $g(\alpha)$ sowie 0.5 cm^{-1} für das Infrarotspektrum. Wahlweise können die Histogramme auch auf grafische Ausgabegeräte geschickt werden.

Weiterhin kann auch die Entwicklung der potentiellen Energie im Verlauf der Simulation verfolgt werden. Außer deren Mittelwert wird deren Standardabweichung nach Gl. (4.36) und deren Drift nach Gl. (4.35) kontrolliert. Darüber hinaus kann der Verlauf der Energie in einer Grafik visualisiert werden. Durch alle diese Maßnahmen wird eine sichere Einschätzung der Dauer der Thermalisierung ermöglicht.

Jede dieser Optionen des Programms kann einzeln an- oder abgeschaltet werden. Bis auf die Berechnung der Spektren stellen alle Diagnosen keine nennenswerten Anforderungen an die Rechenzeit, können also bei einer interaktiven Dialogsitzung sofort durchgeführt werden. Die Simulation der Spektren erfordert jedoch einen hohen Rechenaufwand. Für die Berechnung des Spektrums einer einzigen Konfiguration müssen alle in Formel (3.38) auf Seite 51 vorkommenden partiellen Differentiatio-

nen gebildet werden. Dazu muß die Berechnung der potentiellen Energie, die den eigentlich rechenzeitintensiven Teil jeder Simulation ausmacht, etliche Male erfolgen. Daher ist es hier besonders wichtig, die Länge der Simulationen und die Länge der Intervalle, in denen diese Auswertung erfolgt, genau abzuwägen.

Kapitel 5

Methanolcluster

5.1 Einleitung

Methanol ist neben Wasser eines der am häufigsten gebrauchten polaren Lösungsmittel in der Chemie. Beide können als Prototypen für Moleküle mit Wasserstoffbrückenbindungen angesehen werden. Mit einer Bindungsenergie in der Größenordnung von etwa 25-30 kJ/mol für den isolierten Dimer liegt es zwischen den Systemen mit extrem starker Bindung, wie z. B. den Mischsystemen $H_3N \cdots HF$ und $H_2O \cdots HF$, die schon stark ionischen Charakter aufweisen, und den eher schwach gebundenen Systemen wie z. B. dem Ammoniakdimer $H_3N \cdots HNH_2$. Bevor in den folgenden Abschnitten auf die Details der experimentellen und rechnerischen Resultate für Methanolcluster eingegangen wird, soll hier kurz auf einige Eigenschaften von Wasserstoffbrückenbindungen eingegangen werden, wobei neben vielen Gemeinsamkeiten aber auch auf Unterschiede zwischen den beiden verwandten Systemen Wasser und Methanol hingewiesen wird. Viel Wissenswertes über die Brückenbindung, insbesondere in der flüssigen Phase, findet sich in mehreren der Artikel in dem kürzlich erschienenen Buch über intermolekulare Kräfte, das von P. L. HUYSKENS ET AL. herausgegeben wurde [4].

Für das Zustandekommen der Brückenbindung in Wasser H–O–H und in Methanol H–O–CH₃ ist die nicht sphärische Verteilung der Elektronenhülle des Sauerstoffatoms verantwortlich. Es gibt vier hybridisierte sp_3 -Orbitale, die als keulenförmige Wolken erhöhter Elektronendichte etwa in tetraedrischer Form aus dem O-Atom herausragen. Auf diese verteilen sich acht äußere Elektronen: Sechs vom O-Atom ($2s^2 2p^4$) und je eins von den beiden H-Atomen bzw. der Methylgruppe. Zwei von den vier Orbitalen sind an den Bindungen zu den Wasserstoffatomen bzw. der CH₃-

Gruppe beteiligt. Durch die starke Elektronegativität des O-Atoms wird hierbei die Elektronenladung vom H-Atom abgezogen, die Bindung ist stark polar. Die anderen beiden Orbitale bleiben als sog. „einsame Paare“ übrig. Sie können je eine zusätzliche Bindung zu einem der teilweise entblößten Protonen eines weiteren Wasser- oder Methanolkörpers vermitteln. Diese Bindung wird als Nebenvalenz- oder Wasserstoffbrückenbindung bezeichnet. Dabei wird das Molekül, das mit seinem H-Atom an der Bindung beteiligt ist, als (Protonen-)donor, das andere als Akzeptor bezeichnet. Mit diesem Mechanismus lassen sich auch drei charakteristische Eigenschaften dieser Bindungsart erklären:

- Wasserstoffbrückenbindungen sind stets stöchiometrisch. An ein Sauerstoffatom können nur genau ein oder zwei Protonen gebunden werden. Dies ist ein wesentlicher Unterschied zu reinen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, wo die Anzahl der Bindungen durch die Abmessungen der Moleküle (van der Waals-Radien gegeben ist).
- Die Bindung hat eine definierte Vorzugsrichtung entlang der Tetraeder-Achsen. Diese schließen mit der Ebene des Moleküls einen Winkel von etwa 55° ein. Diese beiden Eigenschaften haben ihren Ursprung in der relativ scharfen räumlichen Abgrenzung der keulenförmigen Orbitale der „einsame Paare“.
- Der stark polare Charakter des Wasser- oder Methanolkörpers läßt sich durch negative und positive Partiaalladungen auf den H-Atomen bzw. dem O-Atom beschreiben. Mullikan-Populationsanalysen auf der Basis von SCF-Rechnungen ergeben hierfür einen Wert von $q_H = +0.392|e|$ und $q_O = -0.784|e|$. Am Beispiel des Wassers soll der elektrostatische Effekt der Dimerbildung näher erläutert werden. Es findet ein Ladungstransfer statt: Die Änderungen der Partiaalladungen sind in Abb. 5.1 dargestellt. In der Summe wird etwa ein Hundertstel (0.012) einer Elektronenladung vom Akzeptor auf den Donor transferiert. Darüber hinaus verändern sich die Werte der Partiaalladungen auf den einzelnen Atomen so, daß sich die Polarität in allen OH-Bindungen außer in der freien Bindung des Donors noch verstärkt. Diese intramolekulare Polarisierung ist die Ursache für den Effekt der Kooperativität der Wasserstoffbrückenbindungen: Das Akzeptormolekül kann aufgrund des weiteren Abzugs von Elektronenladung an den H-Atomen für weitere Bindungen ein stärkerer Donor sein, das Donormolekül ist durch zusätzliche Elektronenladung am O-Atom ein stärkerer Akzeptor (siehe den Artikel von VANQUIK-KENBORNE in [4]). Diese zusätzliche Polarisierung hat somit eine gegenseitige Verstärkung von Brückenbindungen zur Folge, was in Abschnitt 5.4.5 noch diskutiert wird.

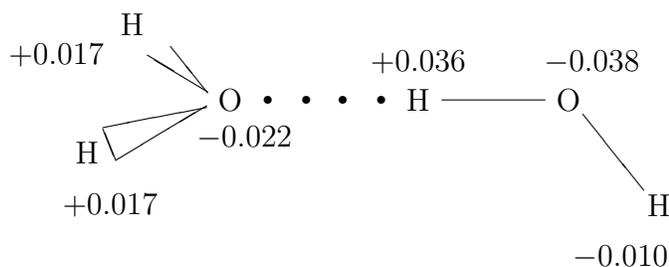


Abbildung 5.1: Ladungstransfer im Wasserdimer: Gezeigt sind die Änderungen der Partiaalladungen (in Vielfachen des Betrages der Elementarladung) nach einer Mullikanalyse (nach [4])

Die Strukturen der flüssigen und insbesondere der festen Phase erweisen sich als sehr unterschiedlich bei Wasser und Methanol. Wesentlicher Grund hierfür ist die geringere Symmetrie des Methanolmoleküls: Während beim Wasser gleichviele Protonen und „einsame Paare“ existieren, stehen beim Methanolmolekül jedem Proton der Hydroxylgruppe zwei solche Elektronenwolken gegenüber. In kristallinem Eis hat jedes Wassermolekül zwei Bindungen zu benachbarten Molekülen über seine H-Atome und zwei über seine „einsamen Paare“. Es fungiert also in je zwei Bindungen als Donor und als Akzeptor, das entspricht einer Koordinationszahl von vier ¹. Festes Methanol kann in mindestens vier Phasen existieren, von denen die wichtigsten die α -Phase unterhalb von 160 K und die β -Phase von 160 K bis zum Schmelzpunkt bei 179 K sind. Diese beiden Phasen sind aus parallelen brückengebundenen Ketten der Art $\text{O-H}\cdots\text{O-H}\cdots\text{O-H}\cdots\text{O-H}\cdots$ aufgebaut [96, 97, 98], die Koordinationszahl beträgt also nur zwei.

Die Abweichungen der Struktur der flüssigen Phase des Methanols von der des Wassers haben ebenso wie die in der festen Phase ihre wesentliche Ursache in dem Ungleichgewicht der Protonen und der „einsamen Paare“ beim Methanol: Bei flüssigem Wasser gerade oberhalb des Gefrierpunkts liegt ein hoher Anteil der Moleküle in Ringen aus sechs Molekülen vor, die durch zusätzliche Bindungen untereinander lose vernetzt sind. Die hohe Koordinationszahl von 4.4, die dicht an dem Wert für Eis liegt, zeigt an, daß nur ein kleiner Teil der Brückenbindungen beim Schmelzen geöffnet werden mußten. Die Existenz dieser Ringe ist für die Dichteanomalie des Wassers verantwortlich: Bei steigender Temperatur zerfallen in zunehmendem Maße diese sperrigen Strukturen, die Moleküle okkupieren dann weniger Volumen. Bei

¹Die Unterscheidung zwischen den Valenz- und den Brückenbindungen an die H-Atome ist nicht eindeutig. Das intra- und das intermolekulare Potential zusammen ergeben ein Potential längs der $\text{O-H}\cdots\text{O}$ -Verbindung, das zwei Mulden aufweist, zwischen denen das H-Atom springen kann.

flüssigem Methanol dagegen finden sich solche Konfigurationen nicht. Es wird eine Struktur gefunden, die durch die Existenz sehr langer Ketten mit gelegentlichen Verzweigungen charakterisiert ist (siehe die Simulationsergebnisse in [99, 100]). Bedingt durch die geringe Koordinationszahl von etwa zwei ist die Verdampfungswärme kleiner als bei Wasser (34.8 vs. 42.3 kJ/mol), auch der Siedepunkt liegt deutlich niedriger (337.1 vs. 375.15 K). Die entsprechenden Werte für die höheren Alkohole zeigen, daß erst zwischen Propanol (C_3H_7OH) und Butanol (C_4H_9OH) die Werte denen des Wassers gleichkommen. Daraus folgt, daß erst die van der Waals-Attraktion einer Kette aus drei bis vier CH_2 -Gruppen der Bindungsenergie einer OH-Gruppe gleichkommt (siehe der Artikel von W. A. P. LUCK in [4]). Interessant ist auch das Verhalten von Wasser-Methanol-Mischungen: In Simulationen ergibt sich ein Übergang der Anzahl nächster Nachbarn: Mit steigendem Anteil von Methanol sinkt die Anzahl der einem Wassermolekül benachbarten Moleküle auf etwa drei, während die Zahl der Nachbarn eines Methanolemoleküls beim Erhöhen der Wasserkonzentration auf etwa diesen Wert ansteigt [101].

5.2 Experimentelle Ergebnisse

Die frühesten Hinweis auf die Existenz von Methanolclustern stammen aus thermodynamischen Untersuchungen von Methanol in der gasförmigen Phase. So sind die Messungen der Wärmekapazität ein Anhaltspunkt für das Auftreten von Kondensation. WELTNER UND PITZER schließen aus ihren Messungen auf das Auftreten von Dimeren und Tetrameren [102]. Ein empfindlicherer Nachweis der Bildung von Komplexen ist die Wärmeleitfähigkeit. Entsprechende Experimente von RENNER, KUCERA UND BLANDER weisen auf die Existenz von Tetrameren in gasförmigem Methanol bei 325 K hin [103]. Eine Übersicht über weitere thermodynamische Messungen gibt der Artikel von CURTISS UND BLANDER [104].

Eine bemerkenswerter Fortschritt gegenüber diesen Messungen ist das Experiment zur Ablenkung von Molekülstrahlen in inhomogenen elektrischen Feldern von ODU-TOLA ET AL. [105], die erstmalig eine indirekte Aussage über Strukturen dieser Cluster erlauben. In deren Veröffentlichung werden Messungen vorgestellt, aus denen hervorgeht, daß die Dimere polar sind, daß jedoch bei den übrigen kleinen Clustern das Dipolmoment verschwindet. Daraus wird für die ersteren auf eine lineare Struktur, für die letzteren auf zyklische Strukturen geschlossen.

Wenige Jahre später wurden die ersten Spektren aus Messungen der Schwingungsprädissoziation von Methanolclustern veröffentlicht [106, 107]. Bei diesen Experimenten wurden die Aggregate durch Kondensation in einer Düsenstrahlexpansi-

on erzeugt und dann mit Infrarotlicht aus einem CO₂-Laser die intramolekulare CO-Schwingung angeregt. Kopplung dieser Schwingungen an die intermolekularen Freiheitsgrade bewirkt dann, daß die Komplexe dissoziieren, was sich über eine Abschwächung des Strahlsignals detektieren läßt. Bei diesen frühen Experimenten konnten jedoch die Spektrallinien nicht eindeutig bestimmten Clustergrößen zugeordnet werden, da die Größenverteilung der Cluster, die in der isentropen Expansion entstehen, nicht bekannt ist.

Eine wesentliche Weiterentwicklung dieser Art von Experimenten stellte wenig später die Kombination dieser Technik mit der von U. BUCK UND H. MEYER entwickelten Methode zur Größenselektion neutraler Cluster dar: Durch Streuung an einem Atomstrahl werden die Cluster in verschiedene Winkelbereiche gestreut [5, 6]. Zusammen mit der Information über die Geschwindigkeiten nach dem Stoß ist so eine Unterscheidung der Clustergrößen sogar dann möglich, wenn vollständige Fragmentation bei der Ionisierung die üblichen massenspektrometrischen Methoden ausschließt. In den letzten Jahren wurden mit dieser Methode in zwei Göttinger Arbeitsgruppen Messungen von Methanolclustern in der Spektralregion der Anregung der CO-Streckschwingung (ν_8 , 1033.5 cm^{-1} , [108]) durchgeführt. Bei den Experimenten von M. STEMMLER UND F. HUISKEN fand die Stoßselektion nach der Laseranregung statt („kalte Cluster“), wobei die Auflösung auf den Bereich bis zum Tetramer limitiert ist [9]. Bei den Experimenten von U. BUCK ET AL. wurde die Spektroskopie an den zuvor größenselektierten Clustern vorgenommen [7, 8]. Diese Methode arbeitet bei Methanol mindestens bis zum Hexamer zuverlässig, jedoch sind die Spektrallinien für den Dimer wesentlich breiter aufgrund von Energieübertrag beim Stoß („heiße Cluster“) [109]. Erwähnt werden sollen auch noch die Experimente der Gruppe von J.D. LISY in Urbana (Illinois), bei denen Spektren verschiedener isotopensubstituierter Dimere zwar ohne Größenselektion, jedoch mit der bisher höchsten Auflösung gemessen werden konnten [10]. Die genauen Ergebnisse dieser Messungen sind in Tab. 5.13 in Abschnitt 5.6.1 im Vergleich mit berechneten Spektren dargestellt, hier soll nur ein kurzer Überblick über die wesentlichen Tendenzen gegeben werden: Beim Dimer spaltet die Spektrallinie der fundamentalen Anregung der ν_8 -Mode in eine rot- und eine blauverschobene Komponente auf: Die Verschiebungen gegenüber der Frequenz der Gasphase (1033.5 cm^{-1}) betragen -7 cm^{-1} und $+18 \text{ cm}^{-1}$, was in bemerkenswerter Übereinstimmung Untersuchungen der flüssigen Phase ist: KABISCH UND POLLMER maßen die Frequenzverschiebung flüssigen Methanols in verschiedenen Lösungsmitteln. Sie fanden für Methanolmoleküle, die durch ihre freien Elektronenpaare gebunden sind, einen Wert -4 cm^{-1} , für solche, die durch ihr Hydroxyl-H-Atom gebunden sind, einen Wert von $+13 \text{ cm}^{-1}$ [110].

Für die Cluster vom Trimer bis zum Pentamer wurden Spektren mit nur einer blauverschobenen Linie gefunden, wobei der Wert der Linienverschiebung mit der Clu-

stergröße zunimmt ($+8\text{ cm}^{-1}$, $+10\text{ cm}^{-1}$ und $+14\text{ cm}^{-1}$). Das Spektrum des Hexamers dagegen besteht wiederum aus zwei Linien, die beide blauverschoben sind ($+6\text{ cm}^{-1}$ und $+18\text{ cm}^{-1}$). Nach Abschluß der in dieser Arbeit vorgestellten Rechnungen wurden Doppelresonanzmessungen zur Untersuchung der Spektren des Dimers und des Hexamers gemacht: In beiden Fällen ergab sich, daß die beiden Linien auf die Absorption eines Isomers zurückzuführen sind [111].

Neuere Messungen mit einem optischen parametrischen Oszillator (OPO) als Lichtquelle ermöglichen auch Spektroskopie im Bereich der Anregung der OH-Streckschwingung, die für die Gasphase bei einer Frequenz von 3681 cm^{-1} liegt [11]. Für den Dimer wurden zwei Linien gefunden, von denen eine stark rotverschoben (-106.6 cm^{-1}) ist und sehr hohe Intensität aufweist, und die andere fast beim Wert der freien Moleküle ($+3.1\text{ cm}^{-1}$) liegt und weit schwächer absorbiert. Der Trimer weist in seinem Spektrum eine sehr breite und starke Absorptionsbande auf, die weit rotverschoben ist (-220 cm^{-1}), während noch größere Cluster in der Region zwischen 3200 cm^{-1} und 3400 cm^{-1} absorbieren.

5.3 Potentialflächen

Die Auswahl einer realistischen Modellfunktion der Wechselwirkung der Methanolmoleküle ist eine wesentliche Voraussetzung für die Berechnung von Strukturen und Infrarotspektren der zu untersuchenden Cluster. Im Rahmen dieser Arbeit werden vier verschiedene Potentiale benutzt, die hier kurz vorgestellt werden sollen.

Alle vier gehen von der Annahme der paarweisen Additivität der Wechselwirkungsenergie aus, was eine erhebliche Vereinfachung des Rechenaufwands bedeutet, jedoch nicht in allen Fällen sehr realistisch ist. Anmerkungen hierzu befinden sich in der Diskussion der Methode zur Berechnung der Linienverschiebung in Kapitel 3.5.5 sowie im Abschnitt 5.4.5 beim Vergleich der mit diesen Modellen berechneten Bindungsenergien kleiner Methanolcluster.

5.3.1 Potentialzentrenmodelle

Bei allen hier besprochenen Modellen der Paarwechselwirkung von Methanolmolekülen handelt es sich um sogenannte Potentialzentrenmodelle (*site-site potential*). Dabei wird die molekulare Wechselwirkung dadurch modelliert, daß an verschiedenen Stellen auf dem Molekül, meist auf den Atomen, punktförmige Wechselwirkungszentren angenommen werden, deren relative Orientierung festgehalten wird,

d. h. die Moleküle werden als starr angenommen. Manchmal kann ein Zentrum auch für eine funktionale Gruppe, wie z. B. eine CH_3 -Gruppe stehen. Die Wechselwirkung zweier Moleküle A und B wird dann durch Summation über die Interaktion aller Zentren i des Moleküls A mit allen Zentren j des Moleküls B berechnet

$$U_{AB} = \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} u_{ij}(r_{ij}) \quad , \quad (5.1)$$

wobei u_{ij} für eine isotrope Potentialfunktion der Zentren i und j steht, die nur noch vom Abstand r_{ij} abhängt. Auf diese Weise kann die Anisotropie der Wechselwirkung einfacher nachgebildet werden als durch die Benutzung winkelabhängiger Funktionen, die nur bei linearen oder hochsymmetrischen Molekülen gelegentlich Anwendung finden.

Bei den hier zu diskutierenden Molekülpotentialen wird der elektrostatische Anteil u_{el} der Wechselwirkung

$$u_{el}(r_{ij}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j e^2}{r_{ij}} \quad (5.2)$$

durch die Punktladungen q_i (in Vielfachen des Betrags der Elementarladung) auf den Atomen modelliert, wobei ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums bezeichnet. Die Größe der sog. Partialladungen q_i kann durch Anpassung an die permanenten und die Übergangsmomente sowie durch die Forderung der Ladungsneutralität bestimmt werden. Der nichtelektrostatische Anteil u_{ne} (Repulsion und van der Waals-Attraktion) wird oft durch ein Lennard-Jones Potential beschrieben

$$u_{ne}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right) \quad , \quad (5.3)$$

wobei die Parameter ϵ_{ij} und σ_{ij} die Topftiefe bzw. den Nulldurchgang der Funktion angeben. Sie werden meist semiempirisch durch Anpassung an verschiedene Eigenschaften, insbesondere der flüssigen oder gasförmigen Phase, bestimmt. Diese Funktionen sind aufgrund der einfachen analytischen Form bei Computersimulationen besonders günstig. Der langreichweitige attraktive Teil der Funktion zeigt das richtige asymptotische Verhalten, jedoch ist eine steil abfallende Exponentialfunktion, wie sie sich aus Hartree-Fock-Rechnungen ergibt, realistischer für die Nachbildung der Repulsion.

Ein besonderer Vorteil der Verwendung von Potentialzentrenmodellen besteht in der Übertragbarkeit der Werte der Parameter. Ein Satz von Parametern für ein Atom oder eine funktionale Gruppe, die für die Wechselwirkung einer molekularen Spezies gewonnen wurden, kann unter günstigen Umständen für ein anderes Molekül wieder verwendet werden. Auf diese Weise können auch mit sehr wenigen freien Parametern Potentialfunktionen für größere Moleküle konstruiert werden.

5.3.2 OPLS-Potential

Das erste hier vorzustellende Modell ist das OPLS (*Optimized Potential for Liquid Simulation*)-Potential von W. L. JORGENSEN [112]. Die analytische Form des Potentials ist durch

$$U_{AB} = \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j e^2}{r_{ij}} + \frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \right) \quad (5.4)$$

gegeben. Der erste Term auf der rechten Seite der Gleichung beschreibt die elektrostatische Wechselwirkung, die Konstanten q_i bezeichnen die Partialladungen der Potentialzentren in Vielfachen vom Betrag der Elektronenladung. Die beiden anderen Terme stehen für die Repulsion und die van der Waals-Attraktion. Die erforderlichen Parameter A_{ij} und C_{ij} des Lennard-Jones-Anteils für die CH_3 -Gruppe und das O-Atom können mit den Kombinationsregeln

$$A_{ij} = \sqrt{A_{ii}A_{jj}} \quad \text{und} \quad C_{ij} = \sqrt{C_{ii}C_{jj}} \quad (5.5)$$

aus den Parametern der Wechselwirkung gleicher Zentren A_{ii} und C_{ii} ermittelt werden. Sie stehen über die Relationen

$$A = 4\epsilon\sigma^{12} \quad \text{und} \quad C = 4\epsilon\sigma^6 \quad (5.6)$$

mit den Parametern der Lennard-Jones-Potentialfunktion in Zusammenhang. Diese wurden mittels MC-Simulationen an die thermodynamischen und strukturellen Eigenschaften flüssigen Alkohols angepaßt. Für die Wechselwirkung des Hydroxyl-H-Atoms wird nur der elektrostatische Term berücksichtigt. Alle Werte der Potentialparameter sind in Tabelle 5.1 zusammengefaßt.

Zentrum	q_i	σ_i/pm	$\epsilon_i/\text{kJ mol}^{-1}$
CH_3	+0.265	384	0.799
O	-0.700	307	0.711
H	+0.435	–	–

Tabelle 5.1: Die Tabelle gibt die Werte der nach Gl. (5.3) definierten Parameter des OPLS-Modells [112] der intermolekularen Wechselwirkung für Methanol an.

Die Werte der elektrischen Ladungen wurden so gewählt, daß sie zusammen mit einer Geometrie der Moleküle, die durch Längen von 94.5 pm und 143.0 pm für die OH- bzw. CO-Bindung und durch einen Winkel von 108.5° zwischen diesen charakterisiert ist, ein (statisches) Dipolmoment von 2.2 D = $7.4 \cdot 10^{-30}$ Cm ergeben ². Dieser Wert

²1 Debye = $3.3356 \cdot 10^{-30}$ Cm

liegt bewußt ca. 25 % über dem entsprechenden Wert der Gasphase, um hiermit der Nichtadditivität der Wechselwirkungen und dem Fehlen eines Induktionsterms in diesem Modell Rechnung zu tragen. Der überhöhte Wert des Moments resultiert auch in einer nach Abschätzungen des Autors um ca. 4 kJ/mol zu hohen Bindungsenergie und in einer um 20 pm zu kurzen Brückenbindung für den Dimer. Wie später noch gezeigt wird, wird aber der typische Verlauf der inkrementellen Bindungsenergie im Cluster mit seinem typischen Maximum bei einer Größe von vier Molekülen hierdurch gut reproduziert.

Darüber hinaus stimmt auch der berechnete Wert des Übergangsdipolmoments für die CO-Streckschwingung (ν_8) von $0.245D = 0.817 \cdot 10^{-30}\text{Cm}$ bemerkenswert genau mit dem experimentellen Wert überein, der aus Rabi-Oszillationen in Stark-Spektren zu $(0.242 \pm 0.012)D = (0.807 \pm 0.040) \cdot 10^{-30}\text{Cm}$ bestimmt werden konnte [113]. Der deutlich abweichende Wert von $0.64 \cdot 10^{-30}\text{Cm}$ aus Infrarot-Mikrowellen-Doppelresonanz-Experimenten wird von den Autoren dieser Studie selbst bezweifelt [114], durch vergleichende Absorptionsmessungen erhalten sie ein Übergangsmoment von $0.91 \cdot 10^{-30}\text{Cm}$.

5.3.3 PHH-Potential

Zum Vergleich wird in dieser Arbeit für einen Teil der Rechnungen von Clusterspektren ein weiteres Potentialmodell herangezogen. Es wurde von PALINKAS, HAWLICKA UND HEINZINGER für molekulardynamische Simulationen von flüssigem Methanol entwickelt und stellt ebenfalls die potentielle Energie der Paarwechselwirkung durch ein Drei-Zentren-Modell dar [92]. In einer neueren Arbeit wurde es durch Hinzufügen von drei Ladungszentren für die H-Atome der Methylgruppe erweitert [93], um so auch einen Vergleich der Simulationsergebnisse für die Struktur flüssigen Methanols mit Neutronenbeugungsexperimenten zu ermöglichen. Die beiden Modelle werden im folgenden kurz mit PHH3 bzw. PHH6 bezeichnet. Der elektrostatische Teil des Potentials wird durch Werte der Partialladungen von $q = 0.25$ und $q = -0.6$ für das H- und das O-Atom der Hydroxylgruppe sowie durch $q = 0.04$ und $q = 0.07$ für das C- und die H-Atome der Methylgruppe festgelegt. Das ergibt ein permanentes Dipolmoment von $6.44 \cdot 10^{-30}\text{Cm}$, das somit um rund 15 % unter dem Wert des OPLS-Potentials liegt. Die nicht-elektrostatischen Anteile der Wechselwirkung für das O- und das H-Atom der Hydroxylgruppe wurden leicht modifiziert aus dem von STILLINGER UND RAHMAN entwickelten Modell der Potentialfläche für Wasser [115] übernommen. Sie beschreiben die Wechselwirkungen mit recht komplizierten analytischen Funktionen. Sie finden sich im Anhang von [101]. Für die Wechselwirkung der Methylgruppen untereinander und mit den O-Atomen wurde ein Lennard-

Jones-Ansatz gewählt, die nötigen Parameter sind einer Arbeit von JORGENSEN entnommen [116]. Die in den beiden Arbeiten der Mainzer Gruppe ebenfalls in Form eines primitiven intramolekularen Potentials berücksichtigte Flexibilität der Moleküle, die in (klassischen) molekulardynamischen Simulationen gleichzeitig das Spektrum der inter- und intramolekularen Bewegung liefert, wird in dieser Arbeit in der intermolekularen Potentialfläche nicht berücksichtigt. Sie wird stattdessen durch störungstheoretische quantenmechanische Methoden weit realistischer beschrieben.

5.3.4 EPEN- und QPEN-Potential

Die EPEN (*Empirical Potential Based on the Interactions of Electrons and Nuclei*)-Potentialmodelle [117] sowie deren Weiterentwicklungen EPEN/2 [62] unterscheiden sich in einem wesentlichen Punkt von den beiden oben beschriebenen Modellen: Sie beinhalten neben den Potentialzentren, die auf den Atomkernen lokalisiert sind, auch solche, die die Wechselwirkung von Bindungselektronen oder freien Elektronenpaaren, die Wasserstoffbrückenbindungen vermitteln können, beschreiben. Die analytische Form der Potentialfunktion läßt sich als

$$U_{AB} = \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} q_i q_j \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{ij}} + A_{ij} \exp(-B_{ij} r_{ij}) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \right) \quad (5.7)$$

schreiben. Die Potentialparameter wurden an eine Anzahl experimenteller Werte angepaßt, die hauptsächlich aus der Physik der flüssigen und der festen Phase stammen. Sie erlauben nach einem Baukastenprinzip auch den Aufbau größerer Moleküle bis hin zum Bereich der Biochemie aus einzelnen funktionalen Gruppen. Im Fall von Methanol wird das Modell des Moleküls aus der CH₃- und OH-Gruppe zusammengesetzt. Unter Benutzung dieses empirischen Modells wurden von G. BRINK UND L. GLASSER schon Studien der Wasserstoffbrückenbindung in kleinen Methanolclustern bis zu einer Größe von vier Molekülen durchgeführt [118], auf die im Abschnitt über die Minimalenergiekonfigurationen noch Bezug genommen wird.

Die gleiche Form der Parametrisierung der Potentialfläche mit als übertragbar angenommenen Konstanten liegt auch dem QPEN (*Quantum-Mechanical Potential Based on the Interactions of Electrons and Nuclei*)-Modell zugrunde [119]. Hier wurden die Parameter durch Anpassung an die Energien aus quantenmechanischen SCF-Rechnungen angepaßt. Dadurch kann zwar prinzipiell ein größerer Teil der Potentialfläche berücksichtigt werden als bei Anpassung an experimentelle Daten, die i. a. nur von einem kleinen Teil der Fläche abhängen, jedoch sind für Systeme von der Größe des CH₃OH-Dimers *ab initio*-Methoden noch immer mit erheblichen systematischen Fehlern behaftet. Auch dieses Potential war schon Grundlage der Untersuchungen kleiner Methanolcluster [67].

Bei der Berechnung der Verschiebungen von Spektrallinien der Schwingungsanregung ergeben sich jedoch bei Verwendung des EPEN- oder QPEN-Potentials Schwierigkeiten mit den Ableitungen der intermolekularen Wechselwirkungsenergie U nach intramolekularen Schwingungskordinaten, da diese im Normalmodenansatz nur durch die Verschiebung der Atomkerne charakterisiert sind. Daher werden in dieser Arbeit auch keine Berechnungen von Vibrationsspektren auf der Basis dieser zwei Modelle präsentiert. Bemerkungen zu solchen grundsätzlichen Problemen mit Potentialzentrenmodellen finden sich auch in der Diskussion in Abschnitt 3.5.5.

5.3.5 Berechnung von Virialkoeffizienten

Da die im vorangegangenen Abschnitt vorgestellten Potentiale der Wechselwirkung von Methanolmolekülen aufgrund der verschiedenen Formen der Modelle und der Anpassung an verschiedene Daten der gasförmigen, flüssigen und festen Phase stark voneinander abweichen, ist es nötig, sie weiter zu überprüfen. Hier sollen nur die zweiten Virialkoeffizienten herausgegriffen werden, die relativ einfach zu berechnen sind, aber eine gute Aussage über den Realitätsgehalt eines Potentials machen können. Aufgrund ihrer hohen Zuverlässigkeit werden sie sogar bei umfangreichen modernen *ab initio*-Rechnungen, die schon Korrelationen mit einbeziehen, zur Anpassung freier Parameter herangezogen [71].

Zur Definition von Virialkoeffizienten wird die Abweichung in der Zustandsgleichung der gasförmigen Phase von der eines idealen Gases durch die sog. Virialreihe approximiert

$$\frac{PV}{Nk_B T} = 1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \dots \quad , \quad (5.8)$$

wobei die Funktionen $B(T), C(T), \dots$ als zweite, dritte, usw. Virialkoeffizienten bezeichnet werden. Sie können aus experimentellen Meßergebnissen der Kompressibilität von Gasen relativ einfach durch Anpassung an Polynome in $1/V$ bestimmt werden. Eine Zusammenstellung von Werten für eine große Anzahl von Gasen findet sich bei DYMOND UND SMITH [120].

Es ist bekannt, daß der Zusammenhang der zweiten Virialkoeffizienten $B(T)$ mit dem Potential der Paarwechselwirkung in relativ einfacher Weise beschrieben werden kann. Mithilfe der Koordinaten $\tau (x, y, z, \phi, \theta, \psi)$ zur Beschreibung von Position und Orientierung starrer Moleküle lautet die Relation für nichtlineare Moleküle dann

$$B(T) = -\frac{N_0}{2V\Omega^2} \int_{\tau_1} \int_{\tau_2} \left[\exp\left(-\frac{U(\tau_1, \tau_2)}{k_B T}\right) - 1 \right] d\tau_1 d\tau_2 \quad , \quad (5.9)$$

wobei N_0 für die Avogadro-Zahl steht. Die zwölfwache Integration erstreckt sich über

den ganzen Ortsraum V und den ganzen Orientierungsraum $\Omega = 8\pi^2$ jedes der Moleküle; das Integrationsraumelement ist hierbei durch

$$d\tau = dx dy dz d\phi \sin \theta d\theta d\psi \quad (5.10)$$

gegeben. Der Integrand, der gelegentlich auch als Mayer-Funktion bezeichnet wird, ist eine stark variierende Funktion. Sie nimmt im Bereich der molekularen Repulsion den Wert minus Eins an, wird dann im Bereich der Attraktion positiv und konvergiert für große Abstände gegen Null. Aufgrund dieser ungünstigen Eigenschaften ist die Durchführung der Integration nicht trivial und erfordert einige spezielle Techniken: Zunächst einmal läßt sich die Integration auf sechs Dimensionen reduzieren, wenn das Koordinatensystem so gewählt wird, daß alle sechs Koordinaten des ersten Moleküls zu Null werden. Unter Benutzung der Polarkoordinaten r_P, Θ_P, Φ_P für die Ortsraumintegration und der Eulerwinkel ϕ, θ, ψ für die Orientierungsraumintegration erhält man schließlich

$$B(T) = -\frac{N_0}{16\pi^2} \int_0^\infty r_P^2 dr_P \int_0^\pi \sin \Theta_P d\Theta_P \int_0^{2\pi} d\Phi_P \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\psi \left[\exp\left(-\frac{U(\tau)}{k_B T}\right) - 1 \right] \quad (5.11)$$

Um die starken Variationen des Integranden angemessen berücksichtigen zu können, wird im folgenden der Integrationsbereich in einzelne Bereiche aufgeteilt, die Quadern im sechsdimensionalen Raum entsprechen. Diese können auf die entsprechenden Einheitswürfel transformiert werden, aber auch nach dieser Vereinfachung bleibt die Durchführung der Integration schwierig: Einerseits läßt sich das Integral numerisch nicht mehr mit Produktverfahren, die eine Verallgemeinerung z. B. der Gauß'schen Methode darstellen, bearbeiten. Andererseits ist der Einsatz stochastischer Verfahren, wie z. B. der Monte-Carlo-Methode noch nicht von Vorteil. Die Dimension des hier vorliegenden Problems ist also für den Einsatz der ersteren schon zu groß, für den Einsatz der letzteren aber noch zu klein. Daher bietet sich hier der Einsatz von Nicht-Produkt-Verfahren an. Einen Überblick über Methoden dieser Art bietet das Buch von A. H. STROUD [84]. Wie in einer Arbeit von D. J. EVANS anhand der Berechnung von Virialkoeffizienten von Benzol detailliert aufgezeigt wird, ist es am effektivsten, ein Verfahren niedriger Ordnung bei einer hohen Anzahl von Unterteilungen des Integrationsbereiches zu wählen [121]. Aus den in [84] aufgelisteten Formeln wird eine zweiter Ordnung gewählt, die in einem N -dimensionalen Würfel $N + 2$ Auswertungen des Integranden erfordert. Als „gute“ Formel zeichnet sie sich dadurch aus, daß alle Integrationspunkte im Inneren des Bereichs liegen und daß die statistischen Gewichte jedes der Punkte gleich sind. Diese Methode wurde auch für die Berechnung des Virialkoeffizienten von Wasserdampf gewählt, wo bei einer totalen Anzahl von etwa $3.34 \cdot 10^5$ Funktionsberechnungen die Genauigkeit zu 2 % abgeschätzt wird [122].

Das für die erwähnte Studie entwickelte Computerprogramm wurde von R. O. Watts freundlicherweise zur Verfügung gestellt und mit kleineren Abänderungen zur Berechnung der zweiten Virialkoeffizienten von Methanoldampf verwendet. Dort wird für die Radialintegration das Gauß'sche Verfahren (10 Stützstellen) angewandt, die Integration über die übrigen fünf Variablen wird mit dem obigen Nichtproduktverfahren durchgeführt. Der Integrationsbereich aller sechs Variablen wird (nach der in der obigen Gleichung gegebenen Reihenfolge) in

$$6 \cdot 3 \cdot 6 \cdot 6 \cdot 3 \cdot 6 = 11664 \quad (5.12)$$

Unterteilungen aufgeteilt, in jedem dieser Bereiche wird die Mayer-Funktion 70 mal berechnet, so daß die gesamte Zahl der Potentialberechnungen, die den wesentlichen Anteil der Rechenzeit ausmacht, nur etwa $8 \cdot 10^5$ beträgt.

In der Datensammlung [120] findet sich eine Zusammenstellung experimenteller Werte für die zweiten Virialkoeffizienten von Methanoldampf aus acht verschiedenen Veröffentlichungen mit den von den jeweiligen Autoren geschätzten Werten des Fehlers. Sie sind zusammen mit den Werten, die mithilfe der drei Potentiale PHH3, OPLS und QPEN berechnet wurden, in Abb. 5.2 dargestellt. Im Bereich höherer Temperaturen, etwa oberhalb 450 K, sind die Werte von $B(T)$ durch den Einfluß der Repulsion der Moleküle nur noch leicht negativ. Die Unsicherheiten der experimentellen Werte sind sehr klein, typischerweise unter $1 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Hier liegen die Werte für das PHH3-Potential zu hoch, die anderen beiden Potentiale geben den Verlauf richtig wieder. Im Bereich niedrigerer Temperaturen nimmt der Einfluß der Attraktion rasch zu, der Koeffizient wird stark negativ. Trotz der dort schnell wachsenden Unsicherheit von bis zu $200 \text{ cm}^3/\text{mol}$ in den experimentellen Werten läßt sich doch ein deutlich verschiedener Trend ablesen: Die mit dem QPEN-Potential berechneten Werte liegen wesentlich zu tief, während die Werte für das PHH3-Potential leicht zu hoch liegen. Die OPLS-Werte liegen gerade am oberen Rand der Fehlerbalken. Dieses Verhalten hat seine Ursache in der bei den jeweiligen Potentialmodellen unterschiedlich starken Attraktion der Moleküle: Wie auch schon anhand der Werte für das statische Dipolmoment der Moleküle ersichtlich ist, wird die Stärke der Brückenbindung im QPEN-Potential deutlich überschätzt, im PHH3-Potential dagegen leicht unterschätzt. Dies spiegelt sich natürlich auch in den Bindungsenergien der Methanolcluster wieder, was im nächsten Abschnitt noch ausführlich diskutiert wird. Auch dort liefern das OPLS- und das PHH3-Potential realistischere Werte. Neben dem eben Gesagten muß auch erwähnt werden, daß das OPLS-Potential aufgrund seiner einfachen analytischen Form Vorteile bei Computersimulationen mit sich bringt. Aus diesen Gründen wird es also im folgenden bevorzugt Verwendung finden, gelegentlich werden auch Vergleiche zu den anderen Potentialmodellen gezogen.

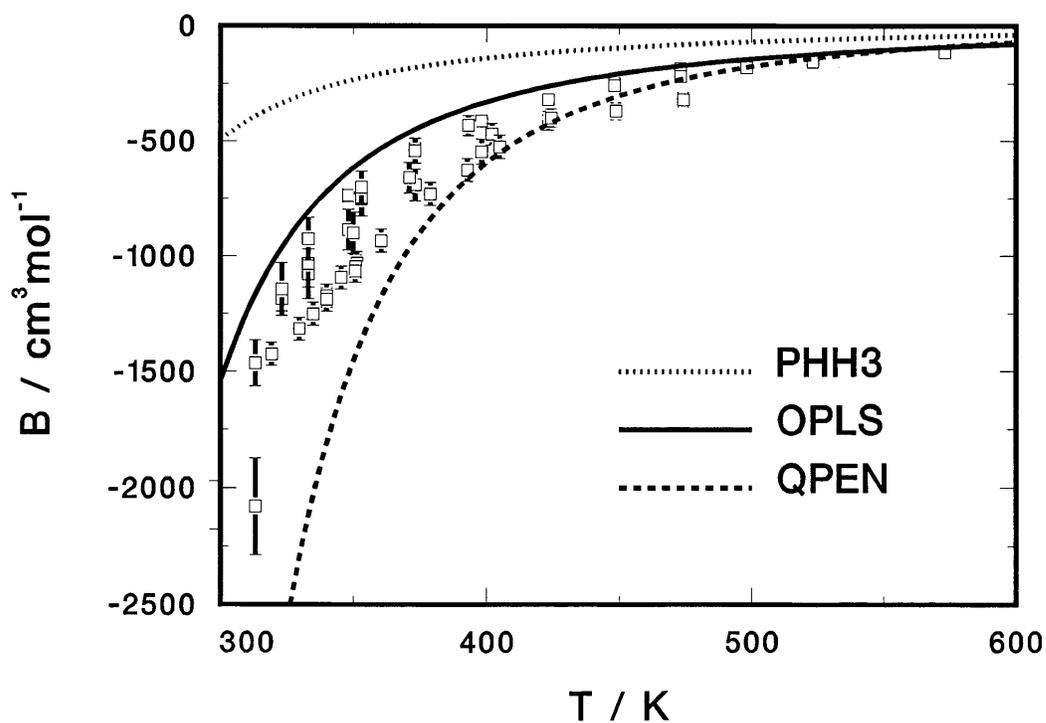


Abbildung 5.2: Die Abbildung zeigt die Temperaturabhängigkeit des zweiten Virialkoeffizienten B von Methanoldampf. Die drei Kurven zeigen die mithilfe der drei Potentialmodelle PHH3, OPLS und QPEN berechneten Werte, die Punkte mit Fehlerbalken geben verschiedene experimentelle Ergebnisse wieder, die in [120] zusammengestellt sind.

5.4 Minimalenergiekonfigurationen

5.4.1 Dimere

Durch Minimierung der Wechselwirkungsenergie wurde die Struktur des Methanoldimers mit dem OPLS- und PHH3-Potential ermittelt (siehe Abb. 5.3). Das Molekül, das mit dem H-Atom seiner Hydroxylgruppe die Bindung vermittelt, wird als (Protonen-) Donor bezeichnet, das andere als Akzeptor. Der Methanoldimer zeichnet sich durch eine lineare Brückenbindung $\text{O-H} \cdots \text{O}$ aus, deren O-O Bindungslänge 274 bzw. 285 pm beträgt. Die Bindungsenergien ergeben sich unter Verwendung der beiden Potentialmodelle zu -28.53 kJ/mol bzw. zu -23.44 kJ/mol. Der merkliche Unterschied von etwa 20 % ist im wesentlichen auf die unterschiedliche Stärke der elektrostatischen Wechselwirkung zurückzuführen. Wie bereits erwähnt, unterscheiden sich die Werte der Dipolmomente des Methanoldimers im Bild der beiden Potentialmodelle um 15 %. Auch mit dem EPEN-Potential ergibt sich eine lineare Dimerstruktur mit einer Bindungsenergie von -28.28 kJ/mol bei einem O-O Abstand von 288 pm [118]. Dagegen fällt der mit dem QPEN-Potential ermittelte Wert der Bindungsenergie von -34.04 kJ/mol deutlich aus dem Rahmen.

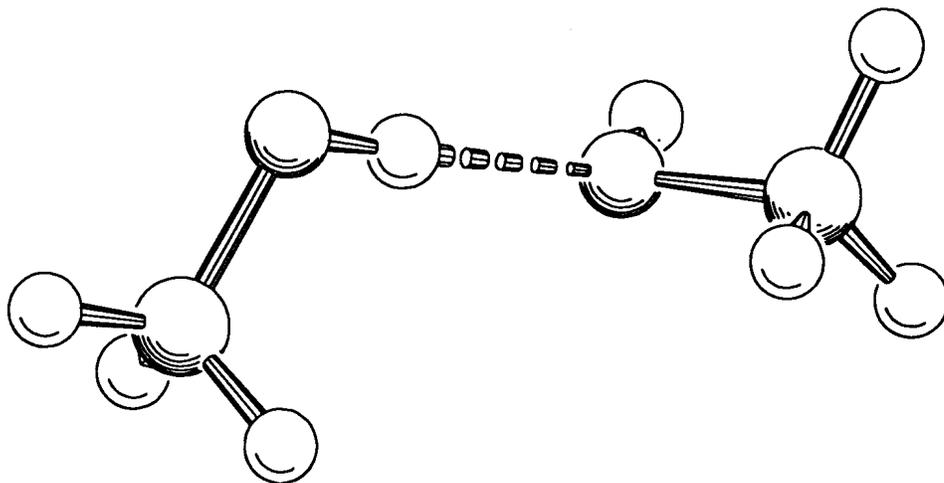


Abbildung 5.3: Die Abbildung zeigt die Struktur des mit dem OPLS-Potential berechneten linearen Dimers ($\Delta E = -28.53$ kJ/mol). Das Molekül links wird als Donor, das rechts als Akzeptor bezeichnet.

5.4.2 Trimere und Tetramere

Minimierung der potentiellen Energie des OPLS-Potentials ergibt für die Trimere und Tetramere als energetisch favorisierte Struktur stets symmetrische, planare Ringe. Jedes der beteiligten Moleküle fungiert also gleichzeitig als Donor und als Akzeptor. Die Hydroxylgruppen, das C- und eines der H-Atome der Methylgruppe liegen in einer Ebene (siehe Abb. 5.4). Weitere Symmetrieelemente sind die drei- bzw. vierzählige Drehachse, die senkrecht auf dieser Symmetrieebene steht, sowie im Falle des Tetramers ein Punktinversionszentrum. Daraus ergibt sich, daß die beiden Komplexe den Symmetriegruppen C_{3h} bzw. C_{4h} zuzuordnen sind.

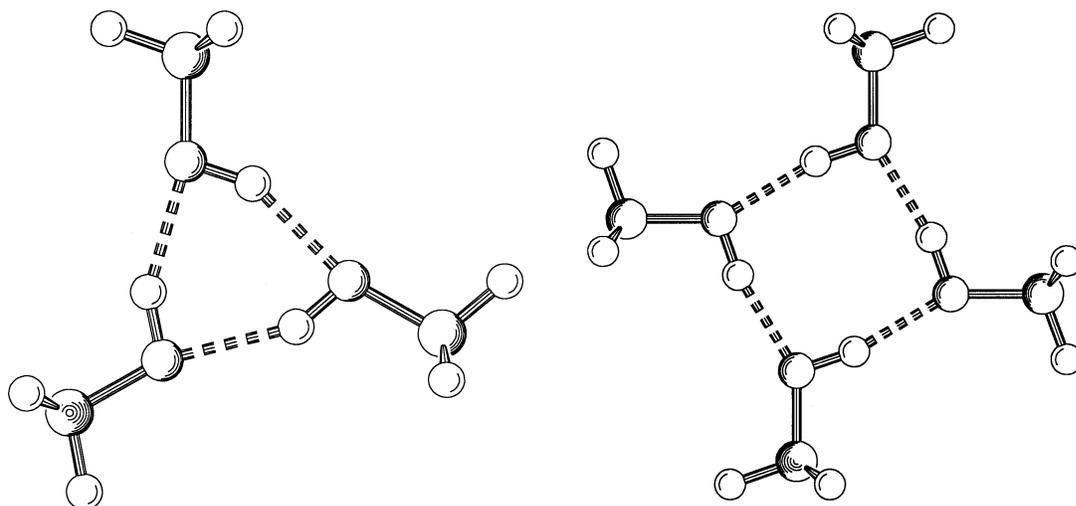


Abbildung 5.4: Die Abbildung zeigt die Strukturen des mit dem OPLS-Potential berechneten energetisch tiefsten Trimers ($\Delta E = -73.44$ kJ/mol) und Tetramers ($\Delta E = -124.78$ kJ/mol). Die planaren Ringe gehören den Symmetriegruppen C_{3h} bzw. C_{4h} an.

Die aus der Minimierung resultierende Bindungsenergie liegt im Fall des Trimers bei -73.44 kJ/mol (OPLS). Für den Tetramer liegt der entsprechende Wert bei -124.78 kJ/mol (OPLS). Eine Übersicht über die Bindungsenergien der kleinen Methanolcluster bis zu einer Größe von sechs Molekülen findet sich in Tab. 5.2 auf Seite 120. Der hier erkenntliche Trend der wachsenden Bindungsenergie wird im übernächsten Abschnitt ausführlich diskutiert werden.

Neben diesen Strukturen werden auch kettenförmige Isomere gefunden; diese liegen jedoch in der Bindungsenergie deutlich höher. Im Bild des OPLS-Potentials liegen deren untere Grenzen bei -62.80 kJ/mol für den Trimer und bei -101.47 kJ/mol für den Tetramer. Daher können sie zur Erklärung der hier vorgestellten Molekularstrahlexperimente mit ihren sehr niedrigen Temperaturen keine Rolle spielen. Dies wird im nächsten Abschnitt durch spektroskopische Argumente noch bewiesen.

Bei Verwendung des PHH3-Potentials ergibt sich für den Trimer ebenfalls C_{3h} -Symmetrie, die Bindungsenergie liegt aber mit -59.18 kJ/mol deutlich höher als beim OPLS-Potential. Der stabilste Tetramer ($\Delta E = -98.38$ kJ/mol) unterscheidet sich von der für das OPLS-Potential gefundenen Struktur; er weist die deutlich niedrigere S_4 -Symmetrie auf, da der Ring leicht wellige Struktur hat und die Methylgruppen abwechselnd nach unten oder oben aus der Ebene herausweisen.

Die in der Studie von BRINK UND GLASSER unter Verwendung des EPEN-Potentials gefundenen Strukturen [118] unterscheiden sich schon beim Trimer von den hier gefundenen Konfigurationen. Dort befindet sich für die tiefste gefundene Konfiguration eine Methylgruppe unter, zwei über der vom Ring der Wasserstoffbrücken aufgespannten Ebene; sie ist daher nicht symmetrisch. Beim Tetramer ist die Anordnung wie beim PHH3-Potential alternierend, was zu einer S_4 -Symmetrie führt.

5.4.3 Pentamere

Im Falle des Pentamers $(\text{CH}_3\text{OH})_5$ werden keine ebenen Strukturen mehr gefunden, Ab dieser Clustergröße ergeben sich zum ersten Mal keine ebenen, sondern nur noch abgelenkte Ringe (siehe Abb. 5.5). Als Bindungsenergien ergeben sich -166.19 kJ/mol (OPLS) bzw. -132.44 kJ/mol (PHH3). Weitere Isomere sind bei einer Energie von -154.19 kJ/mol (OPLS) der fast planare Tetramerring mit einem angefügten Molekül sowie oberhalb von -140 kJ/mol (OPLS) gewundene Kettenstrukturen.

5.4.4 Hexamere

Entsprechend der mit der Clustergröße zunehmenden Komplexität der Potentialfläche finden sich beim Hexamer eine Anzahl verschiedener Isomere, deren relativer energetischer Abstand nicht besonders groß ist und daher die Interpretation experimenteller Ergebnisse erschwert. Minimierung der potentiellen Wechselwirkungsenergie ergibt als stabilste Konfigurationen zwei Ringe unterschiedlicher Symmetrie,

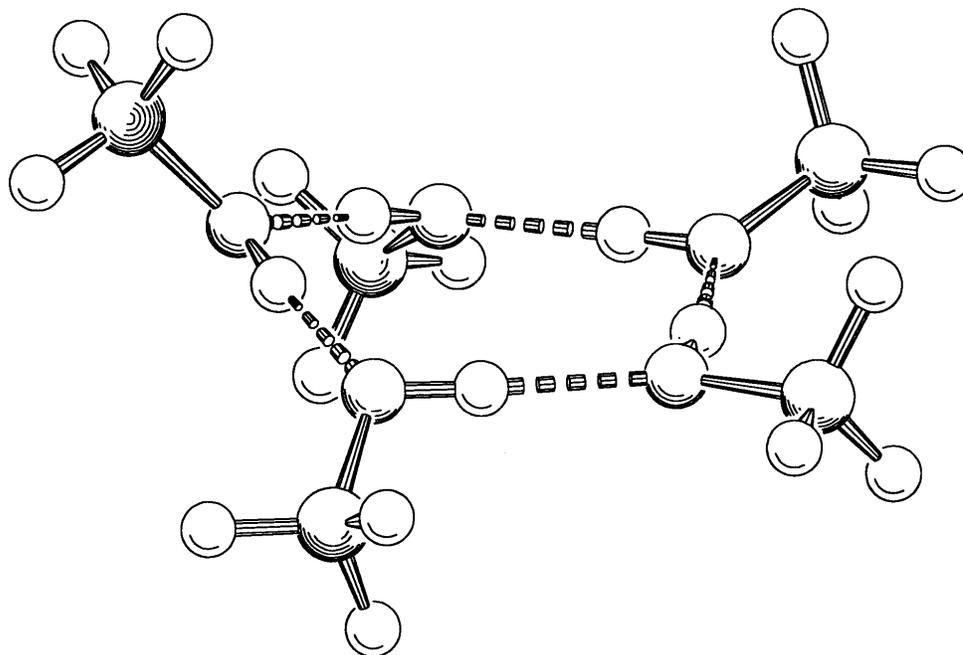


Abbildung 5.5: Die Abbildung zeigt den mit dem OPLS-Potential berechneten energetisch tiefsten Isomer des Pentamers ($\Delta E = -166.19$ kJ/mol).

die sich in ihrer Bindungsenergie ΔE um nur 3.3 % unterscheiden. Die energetisch günstigste Struktur mit $\Delta E = -204.13$ kJ/mol (OPLS) bzw. $\Delta E = -162.27$ kJ/mol (PHH3) ist ein zickzackförmig gewinkelter Ring, bei dem die Methylgruppen alternierend nach oben oder unten aus der Ebene herausweisen, um die herum die ringförmige Anordnung der Hydroxylgruppen liegt (siehe Abb. 5.6). Senkrecht auf dieser Ebene steht die Hauptachse der Figur, eine sechszählige Drehspiegelachse bzw. dreizählige Drehachse. Damit ergibt sich für dieses Isomer die seltene S_6 -Symmetrie.

Die zweitstabilste Konfiguration mit $\Delta E = -203.47$ kJ/mol (OPLS) ähnelt der stabilsten Pentamerkonfiguration: Die O-Atome von vier der beteiligten Moleküle spannen ein ebenes Rechteck auf, die zugehörigen Methylgruppen befinden sich unter dieser Ebene. An zwei gegenüberliegenden Seiten schließt der Ring der OH-Brücken je ein zusätzliches Molekül ein, das sich über dieser Ebene befindet, wodurch der Ring an beiden Enden nach oben abgewinkelt ist (siehe Abb. 5.6). Die einzige Symmetrieoperation, die diese Konfiguration zuläßt, ist die Rotation um eine zweizählige Achse; aufgrund der Asymmetrie der O-H...O Bindungen gibt es keine Spiegelebe-

nen. Es liegt also eine simple C_2 -Symmetrie vor. Aus Gründen der Anschaulichkeit werden analog zu den Isomeren des Zyklohexanmoleküls (C_6H_{12}) diese beiden Konfigurationen des Hexamers im folgenden mit den Begriffen „Sessel“ und „Boot“ bezeichnet.

Ebenfalls energetisch nicht weit vom stabilsten Isomer getrennt findet sich ab einer Bindungsenergie von $\Delta E = -197.64$ kJ/mol eine weitere Klasse von Isomeren, die sich aus einem ringförmigen Pentamer mit einer zusätzlichen Monomereinheit zusammensetzen. An den freien Elektronenpaaren eines der Ringmoleküle greifen also die H-Atome zweier Methanolmoleküle an, wie das z.B. bei kristallinem Eis der Fall ist. Dieses Teilchen hat aufgrund der Verzweigung der Brücken also eine Koordinationszahl von drei.

Ähnlich aufgebaut ist die nächste Klasse von Isomeren: Von einem Ring aus vier Molekülen, der fast der symmetrischen planaren Struktur des Tetramers entspricht, zweigt eine Kette aus zwei Molekülen ab, die weitgehend dem freien Dimer entspricht. Die Bindung dieses Komplexes hat eine Stärke von $\Delta E = -191.23$ kJ/mol. Die beiden zuletzt genannten Isomere sind in Abb. 5.7 dargestellt, sie werden im folgenden vereinfachend „5+1“ und „4+2“ genannt.

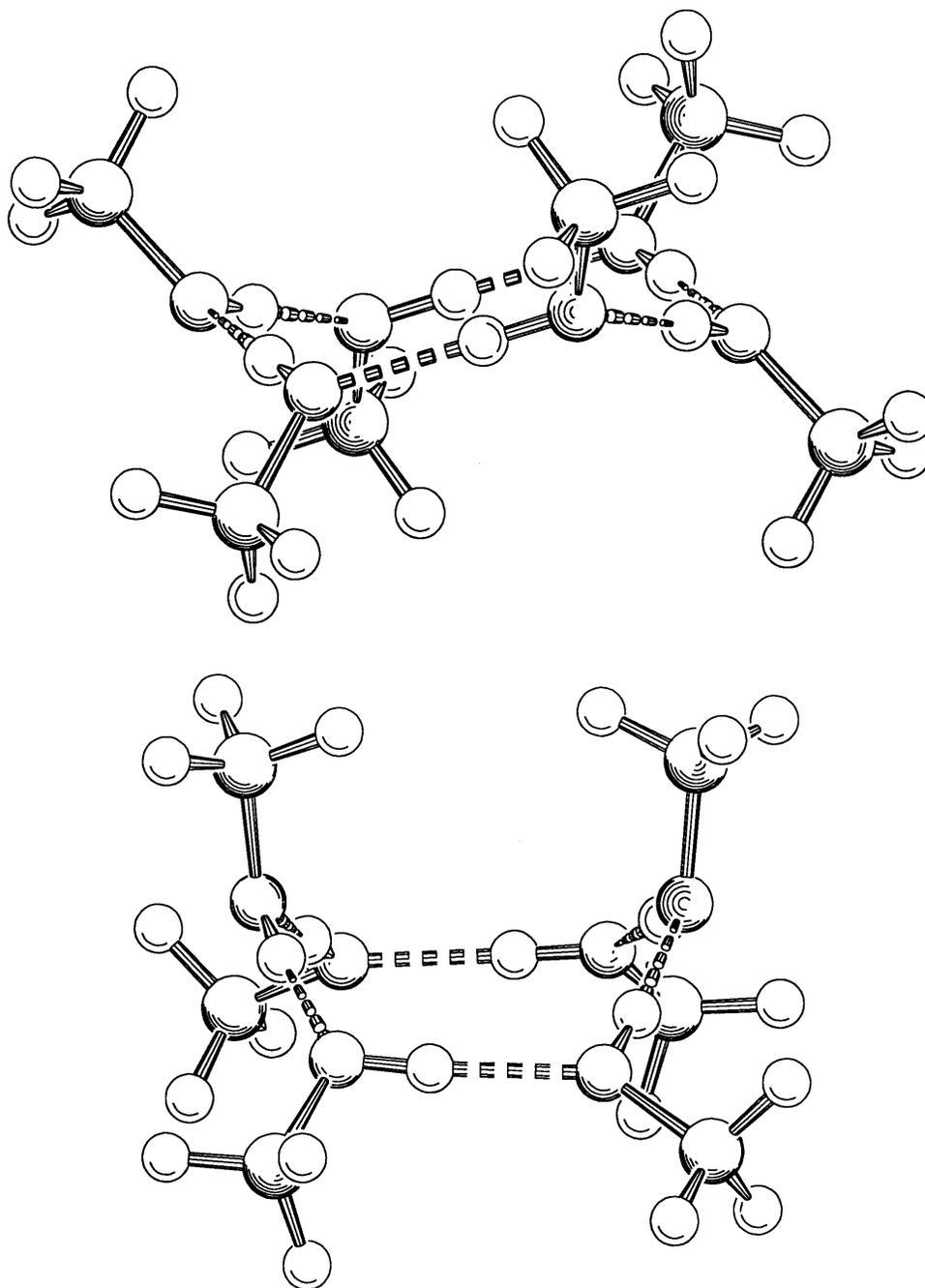


Abbildung 5.6: Die Abbildung zeigt die beiden mit dem OPLS-Potential berechneten energetisch tiefsten Isomere des Hexamers ($\Delta E = -204.13$ kJ/mol und $\Delta E = -203.47$ kJ/mol). Die regelmäßigen Ringe gehören den Symmetriegruppen S_6 bzw. C_2 an. Sie werden im Text mit „Sessel“ und „Boot“ bezeichnet.

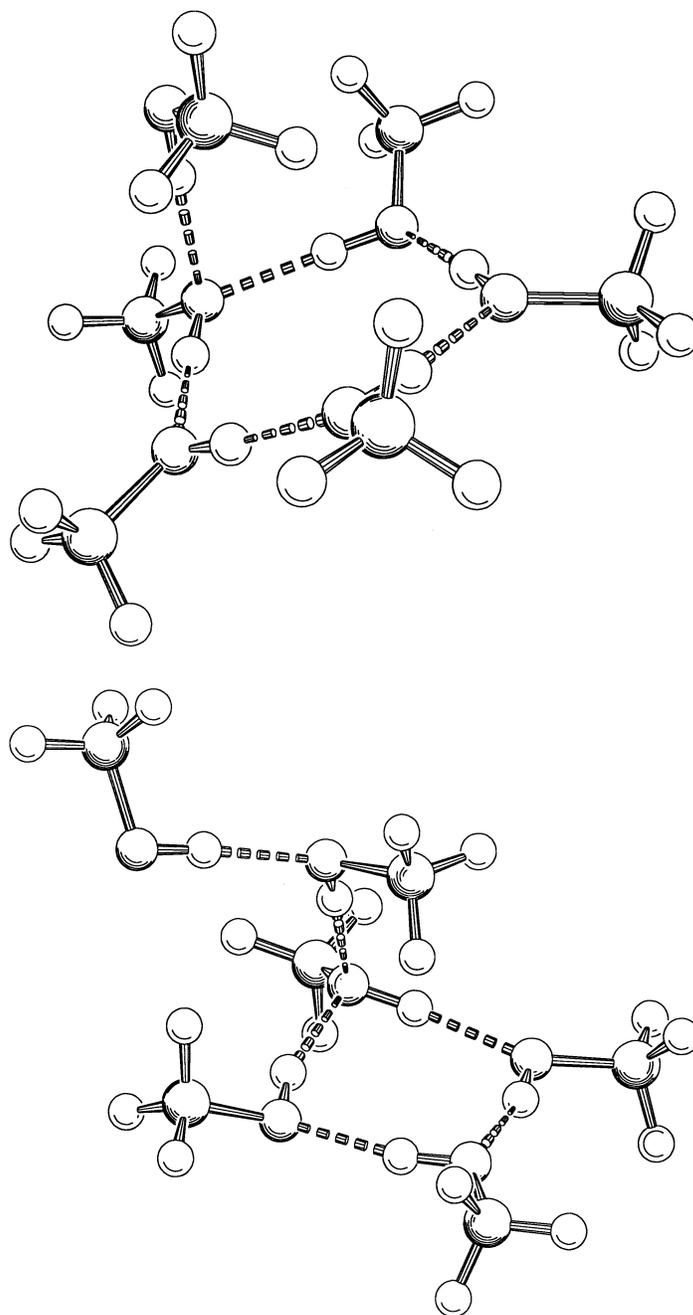


Abbildung 5.7: Die Abbildung zeigt zwei weitere mit dem OPLS-Potential berechnete Isomere des Hexamers ($\Delta E = -197.64$ kJ/mol und $\Delta E = -191.23$ kJ/mol). Sie sind aus unregelmäßigen Vierer- bzw. Fünferingen und einem angehängten Monomer bzw. Dimer zusammengesetzt. Sie werden im Text mit „5+1“ und „4+2“ bezeichnet.

5.4.5 Diskussion

Trotz geringer Unterschiede der berechneten Strukturen und Bindungsenergien bei Verwendung verschiedener Potentialmodelle können dennoch einige allgemeine Trends festgestellt werden: Die Dimerstruktur ist linear, die Bindungsenergie liegt bei etwa (25 ± 3) kJ/mol. Dies ist auch in Übereinstimmung mit *ab initio*-Rechnungen von L. A. CURTISS. Dort wird mit SCF-Rechnungen mit einem STO-3G-Basissatz ein Wert von -23.4 kJ/mol vorausgesagt [123].

Für die nächstgrößeren Cluster, die Trimere bis Hexamere, ergeben sich unabhängig vom Potentialmodell stets als stabilste Konfigurationen geschlossene Ringe, kettenförmige Isomere liegen in der Bindungsenergie stets merklich höher. Auch dieses Ergebnis steht mit den SCF-Rechnungen in Einklang. Die dort erhaltenen energetischen Abstände zwischen den ringförmigen und den stabilsten kettenartigen Isomeren liegen bei 8.3 kJ/mol für den Trimer und bei 55.7 kJ/mol für den Tetramer, bei den hier durchgeführten Rechnungen mit dem OPLS-Potential liegen die entsprechenden Differenzen bei 10.6 kJ/mol bzw. 23.3 kJ/mol. Lediglich in der Form der Ringe ergeben sich Unterschiede: Ab einer bestimmten Clustergröße wird nicht mehr eine symmetrische planare Konfiguration der C_{nh} -Symmetrie (Drehachse mit dazu senkrechter Spiegelebene) energetisch favorisiert, sondern ein zickzackförmig deformierter Ring, bei dem die Anordnung der Methylgruppen alterniert, was für gerade Werte der Clustergröße zu S_n -Symmetrie (Drehspiegelung), für ungerade Werte zu asymmetrischen Konfigurationen führt. Dieser Übergang tritt mit dem EPEN-Potential schon beim Trimer auf [118], mit dem OPLS-Potential erhält man noch für den Tetramer eine ebene Struktur, während sich für diesen Cluster unter Verwendung des PHH3- und QPEN-Potentials [67] eine S_4 -Struktur ergibt.

M	OPLS	PHH3	STO-3G
2	-28.53	-23.44	-23.4
3	-73.44	-59.18	-64.0
4	-124.78	-98.38	-147.6
5	-166.19	-132.44	-201.9
6	-204.13	-162.27	-248.7

Tabelle 5.2: Berechnete Bindungsenergien (in kJ/mol) der energetisch tiefsten Isomere kleiner Methanolcluster im Bild des OPLS- bzw. PHH6- Potentials. Zum Vergleich sind in der vierten Spalte die Ergebnisse der *ab initio*-Rechnungen genannt [123].

Eine Übersicht über die in dieser Arbeit erhaltenen Werte der Bindungsenergien für die stabilsten Isomere der Methanolcluster vom Dimer bis zum Hexamer gibt Tabelle

5.2. Wie schon von den Werten des statischen Dipolmomentes und den berechneten Virialkoeffizienten erwartet, sind die Bindungsenergien im OPLS-Bild um etwa 10–20 % tiefer als im PHH3-Bild. Die weit abweichenden Werte des QPEN-Potential sind nicht angegeben, die mit dem EPEN-Potential ermittelten Werte für die Cluster bis zum Tetramer weichen nur um wenige Prozent von den OPLS-Energien ab.

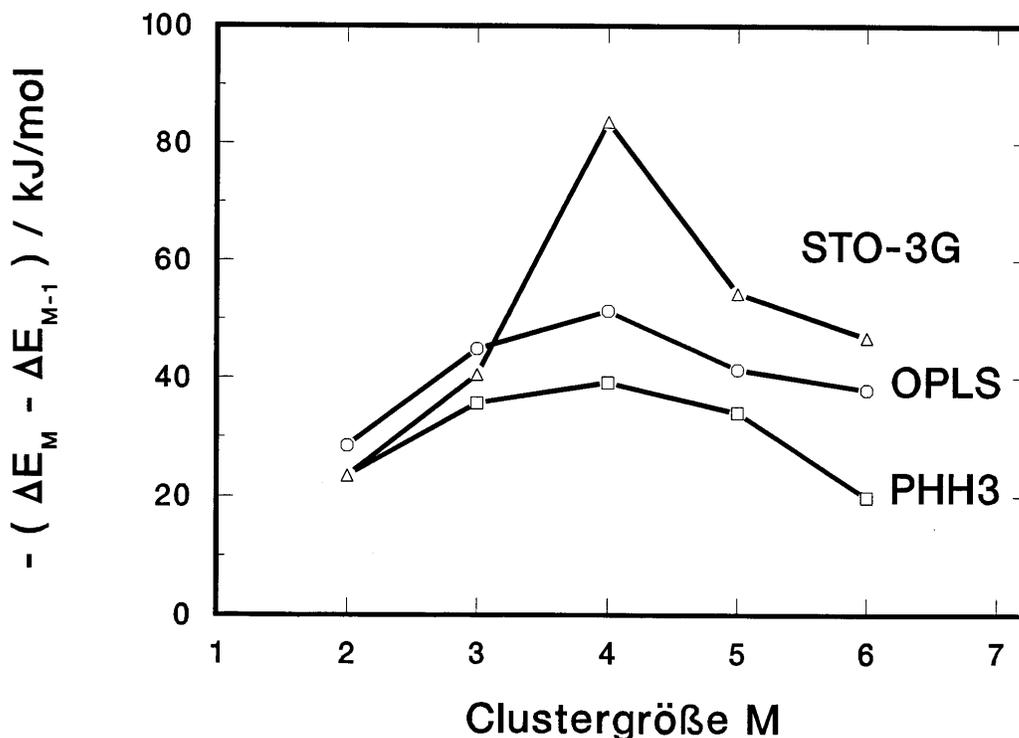


Abbildung 5.8: Verlauf der inkrementellen Bindungsenergie $-(\Delta E_M - \Delta E_{M-1})$ für kleine Methanolcluster als Funktion der Clustergröße M . Die mit einem offenen Kreis markierten Werte beziehen sich auf das OPLS-Potentialmodell, die Quadrate auf das PHH3-Potential und die Dreiecke auf die SCF-Energien nach [123].

Ein Vergleich mit den ebenfalls in der Tabelle aufgeführten *ab initio*-Rechnungen (STO-3G) zeigt, daß die empirischen Potentiale die Bindungsstärke des Dimers zwar leicht überschätzen, ab dem Trimer (PHH3) bzw. Tetramer (OPLS) sie diese jedoch zu gering wiedergeben. Dieses Verhalten wird klarer beim Betrachten der Energie, die benötigt wird, um von dem Cluster aus M Molekülen ein Teilchen abzuspalten. Der Verlauf der so als $-(\Delta E_M - \Delta E_{M-1})$ definierten inkrementellen Bindungsenergie in Abb. 5.8 zeigt den Effekt der Kooperativität der Bindungen: Für die SCF-Energien hat sie ein deutliches Maximum bei $M = 4$. Die beiden Modellpotentiale OPLS und

PHH3 geben diesen Verlauf qualitativ gut wieder, jedoch ist das Maximum nicht so stark ausgeprägt. Somit können die beiden Potentiale trotz der vereinfachenden Annahme der paarweisen Additivität auch die stark nichtadditiven Effekte der Bindung in den Methanolclustern einigermaßen gut wiedergeben.

5.5 Intramolekulares Kraftfeld

Zur Berechnung der Verschiebungen der Linienpositionen in Schwingungsspektren von Molekülclustern werden über die quadratischen Kraftkonstanten des Normalmodenansatzes hinaus vor allem die Kraftkonstanten der kubischen Anharmonizität benötigt. Da solche Daten aus experimentellen Spektren nur für zwei- und dreiatomige Moleküle vollständig verfügbar sind, wird hier auf eine *ab initio*-Berechnung auf SCF-Niveau von SCHLEGEL ET AL. [124] zurückgegriffen. Das dort veröffentlichte Kraftfeld enthält alle kubischen Kraftkonstanten vom Typ F_{ijj} sowie für die Bindungsstreckungen auch die diagonalen quartischen Konstanten F_{iii} . Sie ergeben sich mittels Differenzformeln aus den Kräften, die analytisch zusammen mit den SCF-Energien berechnet werden können.

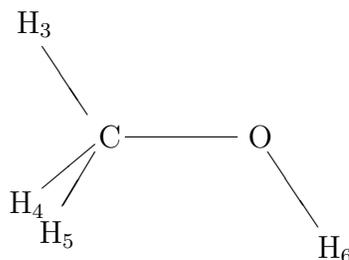


Abbildung 5.9: Die Abbildung zeigt schematisch die Geometrie eines freien Methanols. Auf die hier eingeführte Numerierung wird in Tab. 5.3 zurückgegriffen.

Die Kraftkonstanten werden in einer Basis interner Valenzkoordinaten dargestellt, die nicht symmetrieadaptiert ist. Die Definition dieser Koordinaten ist zusammen mit deren Gleichgewichtswerten in Tab. 5.3 angegeben. Die Geometriedaten, die ebenfalls aus den oben erwähnten *ab initio*-Rechnungen stammen, weichen nur unwesentlich von den mithilfe von Mikrowellenspektroskopie bestimmten Werten ab [125], lediglich die Verkippung der Methylgruppe von drei Grad gegen die CO-Achse wird hier vernachlässigt. Die so definierte Monomergeometrie ist in Abb. 5.9 dargestellt, sie zeigt auch die Numerierung der Atome, die für die Definition der internen Koordinaten verwendet wird.

Die rechte Spalte der Tabelle gibt zur Illustration des quadratischen Kraftfeldes auch die zu den jeweiligen internen Koordinaten gehörenden Diagonalelemente an. Aufgrund systematischer Fehler bei den SCF-Rechnungen wie der Vernachlässigung von Korrelationseffekten oder der begrenzten Größe des Basissatzes sind diese Konstan-

	Beschreibung	Wert	F_{ii}
1	$r(CO)$	143.3 pm	5.723
2	$r(CH_3)$	109.6 pm	5.371
3,4	$r(CH_{4,5})$	109.6 pm	5.266
5	$r(OH_6)$	96.0 pm	8.391
6	$\phi(H_3CO)$	109.5°	1.225
7,8	$\phi(H_{4,5}CO)$	109.5°	1.325
9	$\phi(HOC)$	112.8°	0.844
10,11	$\tau(H_{4,5}COH_3)$	$\mp 120.07^\circ$	0.943
12	$\tau(H_6COH_3)$	180°	0.028

Tabelle 5.3: Definition der internen Koordinaten des Methanolmoleküls nach [124]. Die aus den SCF-Rechnungen gewonnenen Gleichgewichtsgeometrien sind in der dritten Spalte angegeben. Daneben finden sich die Diagonalelemente der Kraftkonstantenmatrix in Einheiten von 10^2 N/m für die Streckungen (Koordinaten 1-5) und 10^{-18} Nm/rad² für die Biegungen und Torsionen (Koordinaten 6-12).

ten durchgängig etwa 5-10 % höher als bei experimentell bestimmten Kraftfeldern [108, 126, 127]. Eine gemeinsame empirische Skalierung aller Kraftkonstanten, wie bei anderen Autoren üblich, wurde hier nicht durchgeführt. Ein Vorteil gegenüber der Anpassung von Kraftfeldern an experimentelle Spektren ist jedoch, daß die *ab initio*-Rechnung im Gegensatz zu den experimentellen Kraftfeldern sämtliche Nichtdiagonalelemente liefert, was bei der ersteren Methode in der Regel nicht möglich ist.

Aus der Matrix F der Kraftkonstanten und der mit der s -Vektormethode ermittelten Matrix G der inversen kinetischen Energie ergeben sich durch gleichzeitige Diagonalisierung die Normalmoden und deren fundamentale Frequenzen in harmonischer Näherung. Acht Moden transformieren sich wie die irreduzible Darstellung A', vier Moden wie A'', alle Moden sind sowohl Raman- als auch infrarotaktiv. Anhand der einzigen Symmetrieoperation der Gruppe C_s können sie leicht unterschieden werden: Die totalsymmetrische Darstellung A' verändert ihr Vorzeichen bei Spiegelung an der Symmetrieebene nicht. In Tab. 5.4 ist eine Aufstellung der Normalmoden gegeben.

Die Charakterisierung der Moden erfolgt mithilfe der Einträge der L -Matrix, die sich bei der Diagonalisierung ergibt. Dies ist ausreichend, wenn die internen Koordinaten günstig gewählt wurden und die Normalmoden diesen weitgehend entsprechen oder wenigstens symmetrische bzw. antisymmetrische Kombinationen darstellen; ist die Struktur der Schwingungsmoden aber komplizierter, empfiehlt sich eine Betrachtung

Mode	harm.	anharm.	exp.	Beschreibung
A'				
1	3875	3730	3681.5	OH Str.
2	3136	3009	2999.0	CH ₃ Str.
3	3051	2919	2844.2	CH ₄ , CH ₅ symm. Str.
4	1637	1611	1478	H ₄ COH ₃ , H ₅ COH ₃ symm.
5	1604	1571	1454.5	H ₃ CO, H ₄ CO, H ₅ CO symm.
6	1440	1391	1334	COH ₆ Biegung
7	1138	1113	1074.5	H ₃ CO, H ₆ CO
8	1065	1046	1033.5	CO Str., COH ₆
A''				
9	3105	2988	2970	CH ₄ , CH ₅ asymm. Str.
10	1634	1583	1465	H ₄ COH ₃ , H ₅ COH ₃ asymm.
11	1268	1234	1145	H ₄ CO, H ₅ CO asymm.
12	281	262	271.5	H ₆ OCH ₃ Torsion

Tabelle 5.4: Die fundamentalen Schwingungsfrequenzen (in cm^{-1}) des Methanolmoleküls mit und ohne Einfluß der Anharmonizität des Kraftfelds nach [124] berechnet. Die experimentellen Frequenzen sind aus [108] zitiert.

tung der Matrix P , die die Verteilung der kinetischen Energie angibt. Eine solche Analyse der in dieser Arbeit untersuchten ν_8 -Mode ergibt, daß der Beitrag der COH-Biegeschwingung zwar eine beträchtliche Amplitude aufweist, jedoch bedingt durch die geringe Masse des H-Atoms im Vergleich zur CO-Streckung nur sehr wenig zur Energie beiträgt.

Die kubischen und quartischen Kraftkonstanten werden mit den im Abschnitt 3.4.2 geschilderten nichtlinearen Transformationen auf die Basis dimensionsloser Normalkoordinaten transformiert. Aus diesen ergeben sich dann die Anharmonizitätskonstanten, mit denen nach Gl. (3.33) die Schwingungsenergieniveaus des Methanolmoleküls berechnet werden können. Außerdem sind sie ein wertvolles Hilfsmittel zur Kontrolle der aufwendigen Transformationen. Die oben erwähnten Unzulänglichkeiten der SCF-Rechnungen äußern sich darin, daß die fundamentalen Schwingungsfrequenzen auch unter Berücksichtigung der Anharmonizität im Vergleich zu experimentellen Werten [96, 108, 127] geringfügig zu hoch liegen. Sie sind ebenfalls in Tab. 5.4 in der dritten Spalte dargestellt. Die Abweichungen für die wichtigsten Moden, die OH-Streckung (ν_1) und die CO-Streckung (ν_8), betragen nur 1.3%. Darüber hinaus sei erwähnt, daß die genauen Werte der Frequenzen bei der Berechnung von Linienverschiebungen im Cluster keine Rolle spielen.

An dieser Stelle sollen noch die kubischen Kraftkonstanten gesondert betrachtet werden, die in Methanolclustern für die Verschiebung der fundamentalen Frequenz der CO-Streckung (ν_8) von Bedeutung sind. Nach Gl. 3.79 sind dies im betrachteten Fall die Konstanten ϕ_{ij} für $i = 8$. Da die ν_8 -Schwingungsmode A'-Symmetrie aufweist, sind diese nur dann von Null verschieden, wenn die Mode j sich ebenfalls wie die irreduzible Darstellung A' transformiert. Also können Kopplungen an alle anderen sieben A'-Moden auftreten. Die Werte der entsprechenden kubischen Konstanten sind in Tab. 5.5 aufgelistet.

j	1	2	3	4	5	6	7	8
ϕ_{ij}	253	-20	-56	-37	30	79	130	-279

Tabelle 5.5: Die kubischen Kraftkonstanten ϕ_{ij} (in cm^{-1}) für $i = 8$ geben die Kopplung der ν_8 -Normalmode an die anderen Moden der A'-Symmetrie an.

Neben dem für Bindungsstreckungen erwartungsgemäß stark negativen Wert des Diagonalelements ϕ_{888} sind insbesondere drei Kopplungskonstanten ungewöhnlich groß: Außer der Kopplung an die Mode der COH-Biegung (ν_6) und der Methyl-Schaukelschwingung (ν_7) fällt vor allem der große positive Wert für ϕ_{881} von 253 cm^{-1} der Kopplung an die Normalmode der OH-Streckung (ν_1) auf.

Da diese Zahl bei der Interpretation der Dimerspektren im folgenden Absatz eine besondere Rolle spielt, wird sie mit den Werten des Kraftfelds von BOTSCHWINA ET AL. [128] verglichen. Dort sind, ebenfalls auf SCF-Niveau, anharmonische Kraftfelder für eine Reihe dreiatomiger Moleküle berechnet worden, die alle eine OH-Gruppe enthalten. Bei der Behandlung des Methanolmoleküls wurde dort die Methylgruppe als ein Teilchen aufgefaßt. Die nichtlineare Transformation der Kraftkonstanten auf die Basis dimensionsloser Normalkoordinaten ergibt für diese Kopplung einen Wert von $\phi = 105 \text{ cm}^{-1}$ und bestätigt somit den Trend. Um jedoch einen verlässlicheren Wert zu erhalten, wäre eine neue *ab initio*-Rechnung, die über das Niveau der beiden zitierten Arbeiten hinausgehend auch Korrelationseffekte berücksichtigt, wünschenswert.

5.6 Verschiebung der Linien in Schwingungsspektren

5.6.1 Fundamentale Anregung der CO-Streckschwingung

In den folgenden Absätzen werden Ergebnisse der Berechnung der fundamentalen Anregung der CO-Streckschwingung (ν_8) für Clustergrößen vom Dimer bis zum Hexamer angegeben. Deren Frequenz liegt für gasförmiges Methanol bei 1033.5 cm^{-1} [108]. Die hier berechneten Verschiebungen sind als Differenzen zu diesem Wert zu verstehen. Alle hier vorgestellten Werte wurden mit dem OPLS-Potential ermittelt und beziehen sich auf die im vorangegangenen Teil der Arbeit beschriebenen und in den Abbildungen 5.3 bis 5.7 dargestellten Isomere der Cluster. In der abschließenden Diskussion finden sich aber auch Rechnungen mit dem PHH3-Potentialmodell sowie ein Vergleich mit den experimentellen Spektren.

Dimer

Zunächst sollen hier die Beiträge zur Linienverschiebung untersucht werden, die sich bei Anwendung entarteter Störungsrechnung in erster Ordnung ergeben. Hierzu sollen die Beiträge der Energiematrix diskutiert werden, deren Elemente aus den zweiten Ableitungen des Potentials nach den ν_8 -Normalkoordinaten berechnet werden können. Zur Vereinfachung wird im folgenden die dimensionslose q_8 -Normalkoordinate (CO-Streckung) des Donormoleküls mit q_D , die des Akzeptors mit q_A bezeichnet. Für die lineare Struktur des Dimers (OPLS, $\Delta E = -28.53 \text{ kJ/mol}$) ergeben sich folgende Werte für die Ableitungen

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \frac{\partial^2 U}{\partial q_D^2} &= +10.2 \text{ cm}^{-1} \\ \frac{1}{2} \frac{\partial^2 U}{\partial q_A^2} &= +5.6 \text{ cm}^{-1} \\ \frac{1}{2} \frac{\partial^2 U}{\partial q_D \partial q_A} &= -4.4 \text{ cm}^{-1} \end{aligned} \quad (5.13)$$

Die ersten beiden Ausdrücke können als Änderung der Kraftkonstante der ν_8 -Mode angesehen werden. Es wird also sowohl im Donor als auch im Akzeptor das Schwingungspotential steiler, die entsprechende Federkonstante wird größer. Im Bild der nicht entarteten Störungsrechnung führt dies nach Gl. (3.60) zu einer Blauverschiebung. Eine anschauliche Erklärung dafür, warum dieser Effekt beim Donor stärker

auftritt, ergibt sich aus einer genaueren Analyse der Beiträge der Wechselwirkung der einzelnen Potentialzentren. Die ν_8 -Mode ist nämlich, wie in Abschnitt 5.5 bereits erwähnt, keine reine CO-Streckschwingung, sondern enthält auch Beimengungen der COH-Biegung. Diese Bewegung des Hydroxyl-H-Atoms ist im Donormolekül wegen der Brückenbindung stark behindert, was sich in einer stärkeren Zunahme der Frequenz der entsprechenden Oszillation bemerkbar macht.

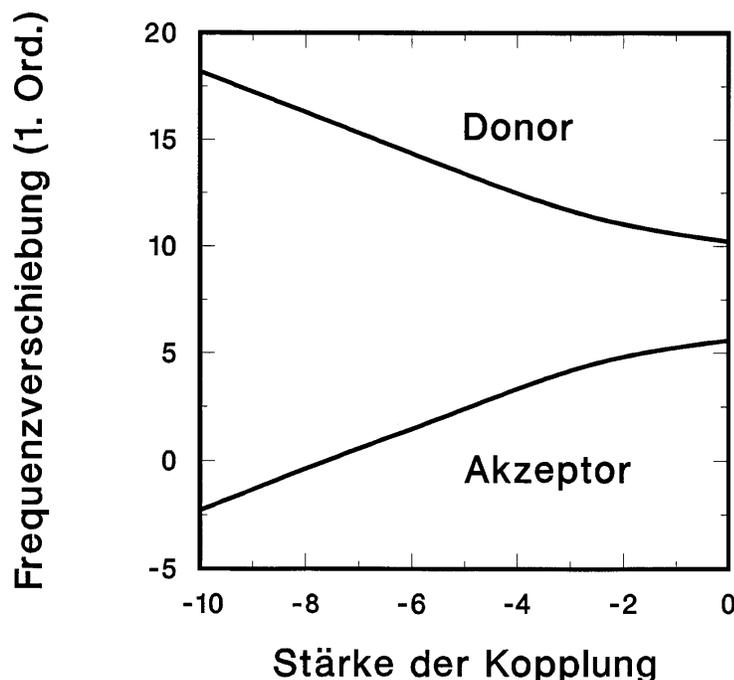


Abbildung 5.10: Effekt der Kopplung der ν_8 -Moden im Methanoldimer.

Die gemischte Ableitung im dritten Ausdruck ist das Nichtdiagonalelement der aufzustellenden Energiematrix. Sie ist somit ein Maß für die Stärke der Kopplung der beiden Normalmoden der CO-Streckung untereinander. Ihr Einfluß auf die Eigenwerte der Matrix, die die Verschiebung der Energieniveaus in erster Ordnung bestimmen, ist in Abb. 5.10 dargestellt: Beim Verschwinden der Kopplung sind die beiden Eigenwerte der Matrix mit den Ergebnissen der nichtentarteten Störungsrechnung identisch. Mit zunehmender Stärke der Kopplung $1/2 \partial^2 U / (\partial q_D \partial q_A)$ jedoch stoßen sich die beiden Zustände weiter ab, der energetische Abstand vergrößert sich schnell. Mit dem hier vorliegenden Wert der gemischten Ableitung von -4.4 cm^{-1} ergibt sich für die Korrektur der Spektrallinien in erster Ordnung 12.9 cm^{-1} bzw. 3.0 cm^{-1} .

Um einen Vergleich mit den in Abschnitt 3.5.6 vorgestellten Literaturarbeiten zu

ermöglichen, in denen sich Berechnungen von Schwingungsfrequenzen in Clustern ausschließlich mit der resonanten Dipol-Dipol-Wechselwirkung finden, wurde auch hier der Einfluß dieses Mechanismus untersucht. Für die beiden Übergangsdipolmomente im Dimer, die sich in einem Abstand von 344 pm befinden und unter einem Winkel von 108.8° zueinander stehen, ergibt sich eine Verschiebung der ν_8 -Anregungsfrequenz von $\pm 2.1 \text{ cm}^{-1}$. Die Aufspaltung ist also wesentlich kleiner als der Wert, der sich unter Einbeziehung der vollständigen Potentialfläche ergibt. Somit ist nachgewiesen, daß dieser Mechanismus bei Methanolköpfen eine eher untergeordnete Rolle spielt und nur in Sonderfällen von Molekülen, die keine elektrostatischen Dipolmomente aufweisen, dominierend werden kann.

Über die Verschiebung der Energieniveaus hinaus verursachen die Nichtdiagonalelemente der Energiematrix auch eine Kopplung der Moden. Bei Fehlen einer Kopplung (rechter Rand der Abbildung 5.10) können die Schwingungsmoden des Clusters noch eindeutig auf einem der beiden Moleküle lokalisiert werden: Wie durch die Bezeichnungen dort angedeutet, kann im Bild der nichtentarteten Störungsrechnung die blauverschobene Spektrallinie einer Schwingungsanregung des Donors, die rotverschobene einer Anregung des Akzeptors allein zugeordnet werden. Im Bild der entarteten Störungsrechnung des ersten schwingungsangeregten Zustands ist dieser jedoch ein Gemisch aus den Wellenfunktionen der Einzelmolekülanregung. Mit steigender Stärke der Kopplung werden dem oberen der beiden Zustände auch Anteile des Akzeptors, dem unteren Anteile des Donors beigemischt. Diese Mischung der Zustände wird durch die in Gl. 3.55 definierten Koeffizienten b_{ik} charakterisiert. Bei dem hier maßgeblichen Wert von $1/2 \partial^2 U / (\partial q_D \partial q_A) = -4.4 \text{ cm}^{-1}$ ergibt sich, daß die Schwingung noch überwiegend (zu ca. 62 %) in einem der beiden Moleküle lokalisiert ist, so daß das Bild der nicht entarteten Störungsrechnung die Situation noch im Groben richtig beschreibt. So weichen die früher berechneten Werte [59] nicht sehr stark von den hier vorgestellten Ergebnissen ab. Jedoch kann insbesondere bei hoch symmetrischen Konfigurationen der Effekt der Kopplung weit stärker sein, wie am Beispiel von Trimer, Tetramer und Hexamer im folgenden noch gezeigt wird. Ebenfalls mithilfe der Koeffizienten b_{ik} errechnen sich nach Gl. 3.57 die Übergangsmomente des Dimers durch entsprechende vektorielle Überlagerungen der Momente der freien Moleküle. Die Beiträge zur Linienverschiebung sind zusammen mit den eben genannten Größen in Tab. 5.6 zusammengestellt.

Im nächsten Schritt soll der Effekt der kubischen Kopplungen der verschiedenen Normalmoden eines Moleküls untereinander näher untersucht werden, der mithilfe nichtentarteter Störungsrechnung zweiter Ordnung behandelt wird, und der, wie sich zeigen wird, wesentlich zur Linienverschiebung der Schwingungsanregung der ν_8 -Mode beiträgt. Tabelle 5.7 enthält eine Aufstellung der Beiträge der relevanten Kopplungen der ν_8 -Mode. Aus Symmetriegründen können, wie in Abschnitt 3.4.2

Mode	1	2	
1. Ordnung	+12.9	+3.0	
2. Ordnung	+16.0	-1.6	
Summe	+28.9	+1.3	
Eigenvektoren	+0.855	+0.518	(Donor)
	-0.518	+0.855	(Akzeptor)
Intensität	0.077	0.044	

Tabelle 5.6: Die ersten zwei Zeilen der Tabelle geben die Beiträge erster und zweiter Ordnung (in cm^{-1}) zur Linienverschiebung der fundamentalen Anregung der CO-Streckschwingung des Methanoldimers (OPLS, $\Delta E = -28.53$ kJ/mol) wieder. Neben der totalen Verschiebung ist auch die Zusammensetzung der Clustermode aus den Zuständen der Einzelmolekülanregung des Donors bzw. Akzeptors angegeben, sowie die Intensität des Übergangs (in D^2) aufgelistet.

Kopplung	Donor			Akzeptor		
	Coul.	Rep.	Attr.	Coul.	Rep.	Attr.
ν_8	-17.8	+4.2	+0.1	-24.8	+10.0	-2.0
ν_1	+18.0	+0.8	-0.2	+3.7	-0.5	+0.2
ν_6	+2.0	+0.8	-0.1	+2.8	-1.1	+0.3
ν_7	+4.3	+0.7	-0.1	+0.8	+0.9	+0.2
Summe	+6.7	+6.6	-0.3	-17.5	+8.9	-1.3
Summe		+12.9			-9.7	

Tabelle 5.7: Die Tabelle gibt die einzelnen Beiträge zweiter Ordnung (in cm^{-1}), die durch die kubischen Kopplungen an andere Moden verursacht werden, zur Verschiebung der Spektrallinie der fundamentalen Anregung der ν_8 -Mode (CO Streckung). Die Berechnungen wurden mit dem OPLS-Potential durchgeführt.

dargelegt, nur die Kopplungen an andere Moden der A' -Symmetrie eine Rolle spielen. Von diesen werden hier nur die stärksten Kopplungen untersucht. Dies sind neben der kubischen Anharmonizität der ν_8 -Mode selbst, die durch die Konstante ϕ_{888} charakterisiert wird, die Kopplungen an die ν_1 -Mode (OH-Streckung), die ν_6 -Mode (COH-Biegung) und die ν_7 -Mode (CH_3 -Schaukelschwingung). Die Einträge in der Tabelle geben den Effekt im Donor- und im Akzeptormolekül getrennt an. Außerdem sind die Beiträge der drei Anteile der potentiellen Energie gesondert aufgestellt. Dies sind im einzelnen die elektrostatische (Coulomb-) Wechselwirkung sowie Repulsion und Attraktion (van der Waals), die im Lennard-Jones-Teil der Potentialfunktion enthalten sind.

Beim Betrachten der Tabelle fällt zunächst das Überwiegen der elektrostatischen Beiträge auf. Darüber hinaus tragen noch die repulsiven Kräfte zur Linienverschiebung bei, während der Einfluß der attraktiven van der Waals Kräfte hier vernachlässigbar klein ist. Diese Dominanz hat ihre Ursache im Charakter der Wasserstoffbrückenbindung, die im wesentlichen elektrostatischer Natur ist und sich wegen der freien Elektronenwolken am O-Atom im Auftreten relativ großer statischer Dipolmomente der Moleküle äußert. Der Einfluß der Elektrostatik wird bei Berechnungen mit dem OPLS-Potential aufgrund der Vereinfachungen dieses Modells jedoch künstlich überhöht, da die anderen Anteile der Wechselwirkung nur bei den Sauerstoffatomen und Methylgruppen durch entsprechende Lennard-Jones-Potentiale beschrieben wird, während die der Wasserstoffatome untereinander und mit den Sauerstoff-Atomen vernachlässigt wird.

Bei der nun folgenden Analyse des Effekts der kubischen Kopplungen soll vor allem der Unterschied der Beiträge im Donor- und Akzeptormolekül speziell beleuchtet werden. Die erste Zeile der Tabelle gibt den Beitrag an, der von der dritten Ableitung ϕ_{888} des intramolekularen Potentials nach der ν_8 -Koordinate selbst verursacht wird. Sowohl im Donor als auch im Akzeptor tritt durch die Bindung der beiden Hydroxylgruppen aneinander eine Kraft auf, die die CO-Bindungen streckt. Wie eine Untersuchung der Beiträge der einzelnen Potentialzentren zeigt, wird die Abstoßung der O-Atome durch eine zweimal größere Anziehung der H··O-Brückenbindung überwunden. Ähnlich wie bei einem zweiatomigen Molekül führt die positive Gesamtkraft dazu, daß sich aufgrund des stark negativen Werts von ϕ_{888} die Potentialkrümmung lokal erhöht, was sich in einer Rotverschiebung bemerkbar macht. Die Werte für die beiden Moleküle sind von ähnlicher Größe, sie betragen -13.5 cm^{-1} und -16.8 cm^{-1} für den Dimer bzw. den Akzeptor.

Der nächste wesentliche Beitrag zur Verschiebung der Spektrallinie der ν_8 -Anregung resultiert aus der kubischen Kopplung der CO-Streckschwingung (ν_8) an die OH-Streckschwingung (ν_1). Er ist in der zweiten Zeile der Tabelle aufgeführt. Diese Kopplung wird durch die kubische Kraftkonstante ϕ_{881} charakterisiert. Ähnlich wie bei der CO-Bindung findet man auch im Fall der OH-Bindungen, daß sie durch die Brücke der Moleküle im Dimer gedehnt werden. Dieser Effekt ist natürlich im Donor wesentlich stärker ausgeprägt, da dort die OH-Bindung direkt die Brücke zum O-Atom des Akzeptormoleküls bildet und das H-Atom von diesem angezogen wird. Der bemerkenswert große Betrag dieser Kraft von 565 cm^{-1} wird durch die Abstoßung des H-Atoms und der CH₃-Gruppe des Akzeptor-Moleküls abgeschwächt, bleibt jedoch dominierend. Aufgrund des großen (positiven) Werts von ϕ_{881} bewirkt diese Streckung der OH-Bindung, daß das Potential der CO-Streckung steiler wird, die entsprechende Federkonstante wird somit größer. Das führt zu einer Blauverschiebung, die jedoch im Donor mit 18.6 cm^{-1} wesentlich stärker als im Akzeptor

mit 3.4 cm^{-1} ist.

Somit ist also hauptsächlich die starke Kopplung an die OH-Streckung für die sehr unterschiedlichen Beiträge der beiden Moleküle zur Linienverschiebung in zweiter Ordnung verantwortlich. Das unterstreicht die Wichtigkeit der genauen Kenntnis der entsprechenden kubischen Kraftkonstante ϕ_{881} . Die Kopplung an die beiden anderen Moden ν_6 und ν_7 , die ebenfalls in der Tabelle aufgelistet sind, ist von wesentlich geringerer Bedeutung und soll hier nicht gesondert diskutiert werden.

Bei der Berechnung der Beiträge zweiter Ordnung zur Verschiebung der Anregungsfrequenzen muß auch die tatsächlich im Cluster auftretende Kopplung der ν_8 -Moden, die mithilfe von Störungsrechnung erster Ordnung oben beschrieben wurde, berücksichtigt werden. Dazu wird, wie im Fall der Übergangsdipolmomente, eine entsprechende Überlagerung der Werte für den Donor und für den Akzeptor, die durch die Koeffizienten b_{ik} beschrieben wird, vorgenommen. Für die erste Mode des Clusters, die überwiegend im Donor lokalisiert ist, resultiert eine Blauverschiebung ($+16.0 \text{ cm}^{-1}$), für die andere Mode eine Rotverschiebung (-1.6 cm^{-1}). Diese Werte für die Beiträge zweiter Ordnung sind in der zweiten Zeile von Tab. 5.6 eingetragen.

Trimer und Tetramer

Die mit dem OPLS-Potential berechneten Strukturen des Trimers und Tetramers sind planare symmetrische Ringe, die jeweiligen Symmetriegruppen sind C_{3h} bzw. C_{4h} (siehe Abb. 5.4). Die Auswirkungen dieser hohen Symmetrie zeigen sich bei der störungstheoretischen Behandlung erster Ordnung der Frequenzverschiebung der ν_8 -Anregung: Bei Diagonalisierung der Energiematrix, die den ersten angeregten Zustand beschreibt, treten auch paarweise gleiche Eigenwerte auf, die Entartung der Energieniveaus der Einzelmolekülanregung wird nur teilweise aufgehoben. Die zugehörigen Schwingungen im Cluster, die durch Linearkombinationen der Zustände der Einzelmolekülanregung beschrieben werden können, bilden Darstellungen der Punktgruppe der jeweiligen Symmetrie, sie transformieren sich wie irreduzible Darstellungen der Gruppe. Diese Repräsentationen können durch Vergleich mit den Charaktertafeln im Anhang C leicht identifiziert werden.

Einen Überblick über die Kombinationen der ν_8 -Moden des C_{3h} -Trimers gibt Tab. 5.8. Die erste Mode ist nicht entartet, sie ist eine symmetrische Kombination der drei beteiligten CO-Streckschwingungen. Aufgrund der totalen Symmetrie ergibt sich, daß sie sich wie die A' -Repräsentation transformiert. Wie alle totalsymmetrischen Moden in jeder der C_{nh} -Gruppen ist diese Mode nicht infrarotaktiv, jedoch ist eine hohe Ramanaktivität zu erwarten. Die beiden Moden 2a und 2b sind energetisch ent-

Mode	1	2a	2b
Irr. Darst.	A'	E'	E'
1. Ordnung	+110.4	+3.8	+3.8
2. Ordnung	+14.1	–	–
Summe	+124.5	+3.8	+3.8
Eigenvektor	+0.577	+0.024	–0.816
	+0.577	–0.719	+0.388
	+0.577	+0.695	+0.429
Intensität	–	0.09	0.09

Tabelle 5.8: Beiträge zur Verschiebung der ν_8 -Anregungsfrequenz beim planaren, symmetrischen Methanoltrimer (OPLS, $\Delta E = -73.44$ kJ/mol, C_{3h} -Symmetrie). Weitere Erklärungen der Einträge finden sich bei Tab. 5.6. Zusätzlich ist hier noch für jede der Clustermoden die Bezeichnung der irreduziblen Darstellung angegeben, nach denen sie sich transformieren.

artet, sie bilden eine zweidimensionale Darstellung der C_{3h} -Gruppe vom Typ E' . Da sie infrarotaktiv sind, hat somit das Spektrum im Bereich der ν_8 -Anregungsfrequenz von 1033.5 cm^{-1} nur eine zweifach entartete Spektrallinie, die um 3.8 cm^{-1} blauverschoben ist.

Auffällig ist der Wert des Beitrags zweiter Ordnung zur Linienverschiebung. Die entsprechenden Werte, die sich für die einzelnen Moleküle ergeben, sind bei den hier betrachteten symmetrischen Ringkonfigurationen wegen der äquivalenten Position der Teilchen gleich. Sie sind in der Regel wie beim Donormolekül des linearen Dimers positiv, da jedes Molekül mit seinem H-Atom als Donor an einer Brückenbindung beteiligt ist. Die Beiträge zur Frequenzverschiebung der kollektiven Schwingung ergeben sich durch Linearkombinationen, die den Eigenvektoren entsprechen. Bei totalsymmetrischen Kombinationen der Molekülschwingungen addieren sich die einzelnen Beiträge zu einer Blauverschiebung, bei anderen Moden, wie hier bei den E' -Moden, können sie sich gegenseitig aufheben. Ein ähnliches Verhalten findet sich auch bei den ringförmigen Konfigurationen, die bei den größeren Clustern auftreten.

Die Häufigkeit der verschiedenen irreduziblen Darstellungen und somit die Information über das Auftreten von Entartungen und über Infrarot- und Ramanaktivität ergab sich hier als Nebenprodukt aus der entarteten Störungsrechnung erster Ordnung. Interessiert man sich nur für diese Auskunft und nicht für die genauen Werte der Linienverschiebung und IR-Intensität, kann diese auch mit elementaren gruppentheoretischen Überlegungen hergeleitet werden. Dazu werden nur die drei CO-Bindungen als (i. a. reduzible) Darstellung $\Gamma(\nu_8)$ der Punktgruppe betrachtet.

Mode	1	2	3a	3b
Irr. Darst.	A_g	B_g	E_u	E_u
1. Ordnung	+99.7	-4.6	+24.9	+24.9
2. Ordnung	+19.7	–	–	–
Summe	+119.4	-4.6	+24.9	+24.9
Eigenvektor	+0.5	+0.5	+0.304	-0.638
	+0.5	-0.5	-0.638	-0.304
	+0.5	+0.5	-0.304	+0.638
	+0.5	-0.5	+0.638	+0.304
Intensität	–	–	0.12	0.12

Tabelle 5.9: Störungsrechnung beim Methanoltetramer (OPLS, $\Delta E = -124.78$ kJ/mol, C_{4h} -Symmetrie). Die Reihenfolge der Moleküle bei der Spezifikation der Eigenvektoren entspricht dem Umlauf des Rings.

Nur bei der identischen Abbildung E und der Ebenenspiegelung σ_h werden die drei Bindungen auf sich selbst abgebildet, bei allen anderen Abbildungen fällt keines der Moleküle auf sich selbst. Damit ergeben sich für die Abbildungen E , C_3 , C_3^2 , σ_h , S_3 , S_3^5 die Charaktere 3,0,0,3,0,0. Eine Zerlegung in irreduzible Darstellungen ergibt dann ganz direkt

$$\Gamma(\nu_8) = A' + E' \quad . \quad (5.14)$$

So kann durch einfachste Betrachtungen wenigstens schon auf die Anzahl der zu erwartenden Spektrallinien geschlossen werden.

Im Fall des symmetrischen Tetramerrings (OPLS), der ebenfalls eine C_{nh} -Symmetrie aufweist, ist das Vorgehen analog: Durch die geschilderten Überlegungen kann die Darstellung der CO-Streckschwingungen direkt zu

$$\Gamma(\nu_8) = A_g + B_g + E_u \quad (5.15)$$

zerlegt werden. In Tab. 5.9 sind die Moden der CO-Schwingung mit ihren Frequenzverschiebungen aufgelistet: Die erste Mode ist eine gleichphasige Überlagerung der vier CO-Oszillationen, sie transformiert sich unter dem Einfluß der Symmetrieeoperationen wie A_g und ist daher nicht IR-aktiv. Die zweite Mode, bei der gegenüberliegende Moleküle gleichphasig, benachbarte Moleküle aber gegenphasig schwingen, transformiert sich wie B_g . Aufgrund der gegenseitigen Auslöschung der Übergangsdipolmomente gegenüberliegender Moleküle trägt diese Mode ebenfalls nicht zum IR-Spektrum bei. Die mit 3a und 3b bezeichneten Moden des Tetramers sind entartet (E_u), sie weisen eine starke IR-Aktivität auf. Somit besteht auch das Schwingungsspektrum des Tetramers im Bereich der CO-Anregung aus einer zweifach entarteten Linie, die Blauverschiebung beträgt hier 24.9 cm^{-1} .

Grundsätzlich verschiedene Spektren ergeben sich, wenn für die Struktur des Tetramers eine S_4 -Symmetrie angenommen wird. Solche Konfigurationen werden als stabilste Isomere des Tetramers unter Verwendung des PHH3-, des EPEN- [118] und des QPEN-Potentialmodells [67] gefunden. In diesem Fall ergibt eine Zerlegung der Darstellung der CO-Vibrationen

$$\Gamma(\nu_8) = A + B + E \quad , \quad (5.16)$$

das IR-Spektrum besteht also aus einer einfachen (B) und einer zweifach entarteten Linie (E).

Pentamer

Beim Pentamer wurden keine symmetrischen Konfigurationen gefunden, daher wird hier in erster Ordnung die fünffache Entartung des ersten schwingungsangeregten Zustandes vollständig aufgehoben, so daß im Spektrum auch fünf Linien zu erwarten sind. In Tabelle 5.10 sind die Beiträge erster und zweiter Ordnung zur Linienverschiebung der ν_8 -Anregung aufgelistet.

Mode	1	2	3	4	5
1. Ordnung	+64.6	+25.6	+24.9	+17.9	+3.3
2. Ordnung	+19.2	+1.9	-3.9	-0.7	-0.1
Summe	+83.8	+27.5	+21.0	+17.2	+3.2
Intensität	0.011	0.106	0.099	0.079	0.005

Tabelle 5.10: Störungsrechnung beim Methanolpentamer (OPLS, $\Delta E = -166.19$ kJ/mol).

Eine weitere Konsequenz des Fehlens von Symmetrieelementen ist, daß es für die Anregungen keine Übergangsverbote gibt. Sofern keine zufälligen Auslöschungen auftreten, ist jede der fünf Moden aktiv. Beim Betrachten der in der Tabelle angegebenen Intensitäten fällt jedoch auf, daß das Spektrum in guter Näherung durch drei relativ dicht beieinanderliegende Linien mit einer Blauverschiebung von 17.2 cm^{-1} , 21.0 cm^{-1} und 27.5 cm^{-1} , beschrieben werden kann, da die Intensitäten der ersten und fünften Mode im Vergleich zu den übrigen wesentlich kleiner sind.

Hexamer

Sehr interessant ist die Berechnung des Spektrums des ringförmigen Isomers des Methanolhexamers der S_6 -Symmetrie ($\Delta E = -204.13$ kJ/mol), wo sich aufgrund

der hohen Symmetrie das Spektrum wesentlich vereinfacht, was auch hier wieder mit einfachen gruppentheoretischen Überlegungen gut erklärt werden kann. Um die Charaktere der Darstellung der CO-Streckschwingungen zu erhalten, muß deren Transformation untersucht werden. Nur bei der identischen Abbildung werden alle Moleküle auf sich selbst abgebildet. Das ergibt einen Charakter von Sechs, für alle übrigen Charaktere erhält man Null. Bei Zerlegung dieser Darstellung findet man, daß jede der vier irreduziblen Repräsentationen der S_6 -Gruppe genau einmal vorkommt

$$\Gamma(\nu_8) = A_g + E_g + A_u + E_u \quad . \quad (5.17)$$

Also kann für diesen Isomer auch schon ohne Störungsrechnung vorhergesagt werden, daß dessen Infrarotspektrum in der interessierenden Region eine einfache (A_u) und eine zweifach entartete (E_u) Linie aufweisen wird.

Die sechs Moden der CO-Schwingung des Rings sind in Tab. 5.11 aufgelistet. Wiederum hilft ein Vergleich der kollektiven Schwingungsmoden des Clusters, die anhand der Eigenvektoren spezifiziert werden können, mit dem in der Charaktertafel der S_6 -Gruppe in Anhang C bezeichneten Transformationsverhalten der irreduziblen Darstellungen, die einzelnen Moden zu identifizieren: Das Verhalten bei Inversion erlaubt die Unterscheidung der sog. geraden und ungeraden Moden, der Grad der Entartung weist auf eine A - oder E -Mode hin.

Mode	1	2a	2b	3	4a	4b
Irr. Darst.	A_g	E_g	E_g	A_u	E_u	E_u
1. Ordnung	+27.3	+22.8	+22.8	+32.8	+17.0	+17.0
2. Ordnung	+19.0	–	–	–	–	–
Summe	+46.3	+22.8	+22.8	+32.8	+17.0	+17.0
Intensität	–	–	–	0.188	0.087	0.087

Tabelle 5.11: Störungsrechnung beim Methanolhexamer (OPLS, $\Delta E = -204.13$ kJ/mol, S_6 -Symmetrie).

Auch hier ist die totalsymmetrische Mode (A_g) aufgrund des nichtverschwindenden Beitrags zweiter Ordnung am stärksten blauverschoben, jedoch nicht infrarot-, sondern Ramanaktiv. Das gilt auch für die E_g -Mode. Somit bleiben im IR-Spektrum nur zwei Linien übrig. Die Blauverschiebungen betragen $+32.8 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $+17.0 \text{ cm}^{-1}$. Summiert man die Intensitäten der beiden E_u -Moden auf, sind sie etwa gleich stark wie die A_u -Mode.

Der zweitstabilste - ebenfalls ringförmige - Isomer, der mit $\Delta E = -203.47$ kJ/mol energetisch nur wenig höher liegt, weist aufgrund der weit geringeren Symmetrie

ein deutlich verschiedenes IR-Spektrum auf: Einziges Symmetrieelement ist eine zweizählige Drehachse. Da diese Gruppe nur eindimensionale irreduzible Darstellungen (A und B) zuläßt, sind Entartungen ausgeschlossen. Eine Zerlegung der Darstellung der CO-Schwingungen liefert

$$\Gamma(\nu_8) = 3A + 3B \quad . \quad (5.18)$$

Somit tauchen also im Spektrum dieses Isomers keine entarteten Linien auf, und jeder der Übergänge kann prinzipiell infrarotaktiv sein. Tabelle 5.12 zeigt die Linienverschiebungen und die IR-Aktivitäten der sechs Moden: Alle sechs Linien sind gegenüber der Monomeranregung blauverschoben, die Werte der Verschiebung reichen von $+2.9 \text{ cm}^{-1}$ bis $+73.7 \text{ cm}^{-1}$. Da aber die dritte Mode von sehr geringer Intensität ist und die erste Mode außerhalb der mit dem CO_2 -Laser erreichbaren Spektralregion liegt, bleiben vier Linien.

Mode	1	2	3	4	5	6
Irr. Darst.	A	A	A	B	B	B
1. Ordnung	+57.0	+21.9	+6.6	+44.6	+22.2	+2.9
2. Ordnung	+16.7	+12.6	+1.1	–	–	–
Summe	+73.7	+34.5	+7.8	+44.6	+22.2	+2.9
Intensität	0.090	0.074	0.003	0.085	0.026	0.083

Tabelle 5.12: Störungsrechnung beim Methanolhexamer (OPLS, $\Delta E = -203.47 \text{ kJ/mol}$, C_2 -Symmetrie).

Außer den Spektren der beiden symmetrischen, ringförmigen Isomere konnten auch die der beiden anderen Konfigurationen untersucht werden, die aus einem Ring von fünf bzw. vier Molekülen mit einer angehängten Monomer- bzw. Dimereinheit bestehen: Die Linienverschiebungen und Intensitäten sind in Abb. 5.11 für alle vier Isomere graphisch dargestellt. Aufgrund des Fehlens von Symmetrie haben auch sie stets sechs Linien, die über einen weiten Bereich verstreut liegen.

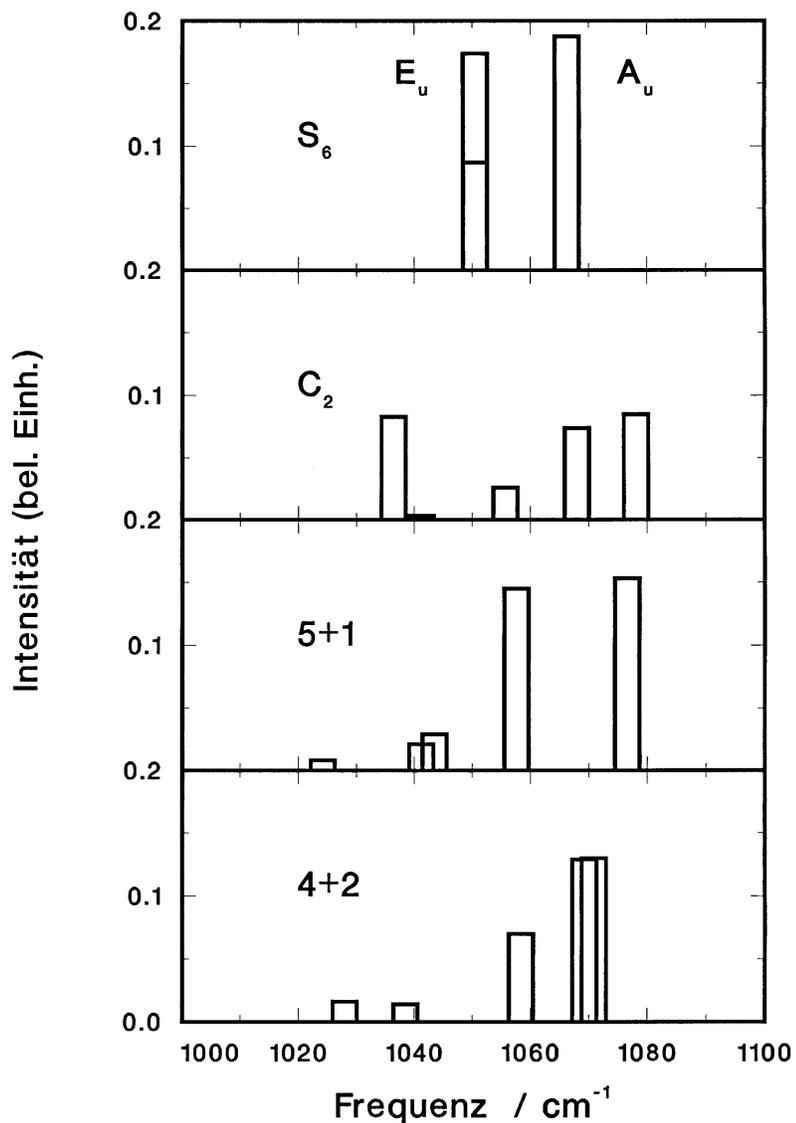


Abbildung 5.11: Die Abbildung zeigt die Spektren der vier verschiedenen mit dem OPLS-Potential gefundenen Isomere des Methanolhexamers im Bereich zwischen 1000 und 1100 cm^{-1} . Die Absorption der Gasphase liegt bei 1033.5 cm^{-1} . Als Intensitäten sind die Quadrate des Übergangsdipolmoments (in D^2) angegeben.

Diskussion

Im folgenden sollen die experimentellen Spektren mit denjenigen, die mit den beiden Potentialmodellen OPLS und PHH3 berechnet wurden, verglichen werden. Eine Zusammenstellung der benötigten Werte findet sich in Tab. 5.13. Dort finden sich neben den simulierten Werten der Linienverschiebung für die fundamentale Anregung der ν_8 -Mode die Quadrate der Übergangsdipolmomente, die proportional zur Absorption der entsprechenden Spektrallinien sind. Die experimentellen Linienverschiebungen für den Dimer sind wegen der höheren Auflösung aus der Arbeit von F. HUISKEN UND M. STEMMLER zitiert [9], die Werte sind in guter Übereinstimmung mit denen von J. LACOSSE UND J. D. LISY [10]. Die Werte für die größeren Cluster dagegen sind der Arbeit von U. BUCK ET AL. entnommen [7]. Die zugehörigen Wirkungsquerschnitte der Photodissoziation stammen aus der Dissertation von A. RUDOLPH [129].

Cluster	OPLS		PHH3		Experiment		Bemerkung
Dimer	+28.9	0.077	+24.2	0.067	+18	0.08	62 % Donor
	+1.3	0.044	-1.7	0.019	-7	0.28	62 % Akzeptor
Trimer	+3.8	0.180	+64.3	0.120	+8	0.78	E' , zweifach
Tetramer	+24.9	0.240	+26.6	0.152	+10	1.14	E_u/E , zweifach
	-	-	+10.2	0.019			B
Pentamer	+27.5	0.106	+16.9	0.072			
	+21.0	0.099	+16.6	0.057	+14	2.43	
	+17.2	0.079	+14.7	0.067			
Hexamer	+32.8	0.188	+22.9	0.145	+18	2.06	A_u
	+17.0	0.174	+9.8	0.112	+6	2.10	E_u , zweifach

Tabelle 5.13: Die Tabelle gibt die berechneten Werte der Linienverschiebungen (cm^{-1}) und Intensitäten (D^2) der ν_8 -Mode für kleine Methanolcluster wieder. Die experimentellen Werte der Verschiebungen für den Dimer sind aus [9], für Trimer bis Hexamer aus [8], die Photodissoziationsquerschnitte (in 10^{-18} cm^2) aus [129] entnommen.

Beim Vergleich soll zunächst die Frage nach der Anzahl der Spektrallinien diskutiert werden, die, wie bereits gezeigt, über die Symmetrie der betrachteten Komplexe eng mit der Entartung von Energieniveaus und den Auswahlregeln für die Anregung durch Infrarotstrahlung zusammenhängt. Somit können oft schon allein aus der Anzahl der Linien im Spektrum Rückschlüsse auf die Konfigurationen der Cluster gezogen werden. Die zwei Linien in den experimentellen Spektren des Methanoldimers können durch die hier vorgestellten Berechnungen gut mit der linearen Wasser-

stoffbrückenbindung im Dimer erklärt werden. Die starke Aufspaltung resultiert vor allem aus der nicht-äquivalenten Position des Donor- und des Akzeptormoleküls. Da die beiden Moden der CO-Streckschwingung nur schwach gekoppelt sind und außerdem das Dimer nicht symmetrisch ist, sind die Moden des Clusters weitgehend in einem der beiden Moleküle lokalisiert.

Anders dagegen verhalten sich die Spektren des Trimers und Tetramers: In den Experimenten wurde stets nur eine Linie detektiert. Dies steht in Einklang mit Berechnungen mit dem OPLS-Potential. Die planaren Ringe der C_{nh} -Symmetrie haben nur eine (zweifach entartete) Absorptionsfrequenz. Außerdem sagen die Kalkulationen eine weit stärker blauverschobene Linie mit hoher Ramanintensität voraus. Im Gegensatz dazu weist der mit dem PHH3-Potentialmodell gefundene stabilste Isomer (S_4 -Symmetrie) zwei Absorptionsfrequenzen auf, von denen eine jedoch weit geringere Intensität hat (B-Repräsentation), die im Limes für verschwindende Verwindung der Ringstruktur gegen Null geht (B_g), so daß allein aus der Zahl der Linien keine eindeutige Aussage über die genaue Struktur des Tetramers möglich ist. Beim Pentamer, für den sich mit keinem der verwendeten Potentialmodelle eine symmetrische Konfiguration ergibt, werden unter Vernachlässigung von zwei Moden besonders geringer Intensität drei Linien gefunden. Da diese jedoch insbesondere bei den Rechnungen mit dem PHH3-Modell im Vergleich zu den experimentellen Linienbreiten sehr dicht beieinander liegen, ist dies ebenfalls in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Photodissoziationsmessungen, wo nur eine Linie nachgewiesen wurde. Beim Übergang vom Pentamer zum Hexamer finden sich in den experimentellen Spektren wiederum zwei blauverschobene Linien vergleichbarer Intensität, von denen die eine etwa dreimal so weit wie die andere gegenüber der Absorptionsfrequenz der Gasphase verschoben ist. Ein Vergleich mit den Spektren der vier wichtigsten Isomere des Hexamers in Abb. 5.11 zeigt, daß es sich hier nur um die Konfiguration der S_6 -Symmetrie handeln kann. Interessant ist ein Vergleich der Situation mit dem Hexamer des Wassers: In einer *ab initio*-Studie ergab sich, daß von einer Reihe verschiedener Isomere mit fast entarteter Bindungsenergie, die mit semiempirischen Potentialen durch Minimierung der potentiellen Energie ermittelt wurden, die Konfiguration der S_6 -Symmetrie am stabilsten ist [130].

Die Überlegungen zur Anzahl der Spektrallinien können also dadurch zusammengefaßt werden, daß das Vorliegen nur einer Linie in den Spektren von Trimer und Tetramer mit der Existenz symmetrischer Ringe zu begründen ist, während die zwei Linien im Spektrum von Dimer und Hexamer durch die Absorption je eines Isomers und nicht etwa durch das Auftreten verschiedener Isomere zustande kommen. Die letztere Aussage wurde nach Abschluß dieser Berechnungen auch durch Doppelresonanzexperimente von M. HOBEIN bestätigt [111].

Ein Vergleich der quantitativen Werte für die Linienverschiebungen zeigt, daß das PHH3-Potential für den Dimer, den Pentamer und den Hexamer merklich bessere Übereinstimmung mit dem Experiment ergibt als das OPLS-Potential. Für diese Clustergrößen liegen die berechneten Frequenzen durchgängig leicht zu hoch, die Differenzen betragen aber nur bis zu 6 cm^{-1} . Auffällig weit weichen die Werte für den Trimer und Tetramer ab: Die berechneten Verschiebungen von $+64\text{ cm}^{-1}$ und $+27\text{ cm}^{-1}$ liegen weit jenseits der experimentellen Unsicherheit. Eine mögliche Erklärung für die Diskrepanz beim Trimer könnte in der Abweichung der Brückenbindung von der linearen Gestalt der O–H···O–Verbindung liegen, die nur bei den ringförmigen Isomeren der C_{nh} -Symmetrie beim Trimer und Tetramer auftreten. Dies könnte durch die stark vereinfachte Form der beiden Potentialmodelle verursacht werden, die keine eigenen Potentialzentren für die „einsamen Paare“ enthalten. Beim EPEN-Potential, das diese Orbitale durch zusätzliche Ladungen modelliert, treten planare Trimere und Tetramere nicht auf [118], was diese Vermutung weiter erhärtet.

Die Quadrate der berechneten Übergangsdipolmomente, die hier als Maß für die Absorptionsstärke der entsprechenden Schwingungsmoden des Clusters in die Tabelle mit aufgenommen sind, lassen nur bedingt einen Vergleich mit den experimentell bestimmten Photodissoziationsquerschnitten zu. Diese hängen neben der Absorption auch wesentlich von der Effektivität des Energietransfers auf die intermolekulare Bewegung und somit der Dissoziation ab. Dies zeigt sich beim Dimer, wo im Experiment die Intensität der rotverschobenen Linie deutlich größer als die der blauverschobenen ist, während die berechneten Intensitäten sich umgekehrt verhalten. Jedoch kann die Tendenz der steigenden Intensität vom Trimer zum Hexamer von den Rechnungen gut wiedergegeben werden und auch die Intensitätsverhältnisse der beiden Hexamerlinien, die etwas schwächer als beim Pentamer und untereinander etwa gleich sind, wird gut reproduziert.

Zusammenfassend läßt sich festhalten, das alle wesentlichen Eigenschaften der Photodissoziationsspektren mindestens qualitativ gut erklärt werden können, in weiten Teilen ist auch die quantitative Übereinstimmung relativ gut. Dies ist insbesondere deshalb erstaunlich, weil keine Anpassungen an experimentelle Ergebnisse vorgenommen wurden und weil die benutzten Modelle der intermolekularen Wechselwirkung, die hauptsächlich durch Anpassung an Eigenschaften der flüssigen und gasförmigen Phase parametrisiert wurden, naturgemäß relativ grob sind. Vor allem sind die kubischen Kraftkonstanten des intramolekularen Kraftfeldes, die den hier vorgestellten Rechnungen zugrunde liegen, auch noch mit erheblichen Unsicherheiten behaftet.

5.6.2 Fundamentale Anregung der OH-Streckschwingung

Um auch einen Vergleich mit den neueren experimentellen Ergebnissen von F. HUISKEN ET AL. zu ermöglichen [11], wurde die störungstheoretische Methode zur Berechnung der Verschiebung von Anregungsfrequenzen intramolekularer Schwingungen auch auf die OH-Streckschwingung (ν_1) des Methanolmoleküls angewandt. Bei einer etwa dreimal so hohen fundamentalen Anregungsfrequenz (3681 cm^{-1}) sind die Verschiebungen der Spektrallinien, ähnlich wie die der Streckschwingungen des Wassermoleküls, etwa eine Zehnerpotenz größer als die der CO-Streckschwingung. Da sie aber immer noch im Bereich weniger Prozent liegen, ist der Einsatz von Störungsrechnung naheliegend. Die Ergebnisse, die unter Verwendung des PHH3-Potentialmodells erzielt wurden, sind in Tabelle 5.14 zusammengefaßt.

Mode	1	2	
1. Ordnung	-7.2	+5.4	
2. Ordnung	-137.9	+64.9	
Summe	-145.1	+70.3	
Eigenvektor	+0.835	-0.550	(Donor)
	+0.550	+0.835	(Akzeptor)
Intensität	0.021	0.005	

Tabelle 5.14: Linienverschiebung (in cm^{-1}) der fundamentalen Anregung der OH-Streckschwingung (ν_1) des Methanoldimers (PHH3, $\Delta E = -23.44 \text{ kJ/mol}$).

Wie auch im Fall der CO-Streckschwingung (ν_8) ergeben sich für den Dimer zwei Moden, die relativ schwach gekoppelt sind und die überwiegend als in einem der beiden Moleküle lokalisiert angesehen werden können. Die Beiträge erster Ordnung zur Linienverschiebung sind relativ klein, fast der gesamte Wert der Verschiebungen resultiert aus dem Beitrag zweiter Ordnung. Eine genauere Analyse zeigt, daß die Kopplung an andere intramolekulare Schwingungsmoden keine Rolle spielt, die Zahlen kommen ausschließlich durch das Zusammenwirken einer Kraft auf die OH-Bindung (Streckung beim Donor bzw. Stauchung beim Akzeptor) mit der stark negativen kubischen Kraftkonstante ($\phi_{111} = -2648 \text{ cm}^{-1}$) der OH-Koordinate zustande.

Ein Vergleich mit den Ergebnissen (-106.6 cm^{-1} und $+1.3 \text{ cm}^{-1}$) der oben genannten Experimente zeigt, daß hier die theoretischen Werte weit stärker von den experimentellen Werten abweichen als bei der Behandlung der ν_8 -Mode: Während bei der ersten Mode, die hauptsächlich aus einer Schwingung des Donors besteht, die Rotverschiebung um etwa 40 % überschätzt wird, sind die Berechnungen für

die zweite Mode, die im Experiment gegenüber der Gasphase kaum verschoben ist, mit einer Blauverschiebung von 70 cm^{-1} weit von den Meßergebnissen entfernt. Die hier erhaltenen Intensitäten der beiden Anregungen differieren um einen Faktor von vier. Dies ist wenigstens eine qualitative Übereinstimmung mit dem Experiment, wo eine Erhöhung der Intensität der Absorption um einen Faktor 12 bzw. 1.6 gegenüber der Absorption des Monomers gefunden wurde. So starke Intensitätserhöhungen, die typisch für OH-Bindungen, die an einer Wasserstoffbrücke teilhaben, sind, können mit dem hier verwendeten einfachen Bild für das Übergangsdipolmoment nach Gl. (3.57) nicht reproduziert werden (siehe auch die Diskussion in Abschnitt 3.5.5).

Die entsprechenden theoretischen Zahlen, die mit dem OPLS-Potential berechnet wurden, liegen für die erste Mode noch weiter rotverschoben (-239.4 cm^{-1}), für die zweite Mode ($+20.6 \text{ cm}^{-1}$) jedoch um einiges besser als beim PHH3-Potential. Allein diese große Diskrepanz der simulierten Frequenzverschiebungen macht die empfindliche Abhängigkeit der Ergebnisse vom verwendeten Potentialmodell deutlich; die hier vorgestellten Werte und die Verschiebungen der fundamentalen Frequenz der CO-Streckung könnten zur Konstruktion eines verbesserten Potentialmodells dienen. Dabei könnte insbesondere die große Linienverschiebung der Anregungsfrequenz der Streckerschwingung der OH-Bindung des Donormoleküls sehr hilfreich bei der Einjustierung der Parameter eines neuen Potentials sein.

5.7 Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulationen

Die in Kapitel 4 vorgestellte Methode der Monte-Carlo-Simulation soll hier zu Untersuchungen kleiner Methanolcluster eingesetzt werden. Besonderes Augenmerk wird hierbei auf die Spektren der Infrarotabsorption gerichtet. Sie werden dadurch simuliert, daß die Verschiebungen der Anregungsfrequenzen intramolekularer Schwingungen, die mit den in Abschnitt 3.5 beschriebenen störungstheoretischen Verfahren berechnet werden können, über eine Folge von Konfigurationen, die mit dem Metropolis-Algorithmus [31] vorher generiert worden sind, gemittelt werden. Die Betrachtungen hier beschränken sich auf den Spektralbereich in der Gegend der Anregungsfrequenz der CO-Streckschwingung (ν_8) zwischen 1000 und 1100 cm^{-1} , da nur für diesen Bereich Experimente bis zum Hexamer vorliegen [8]. Die Breiten der Linien in den auf diese Weise simulierten Spektren können als inhomogener Anteil der Linienverbreiterung interpretiert werden, der durch den Einfluß der intermolekularen Freiheitsgrade zustande kommt. Dieser kann dann mit den experimentell gewonnenen Werten der Linienbreiten verglichen werden; diese enthalten jedoch auch einen homogenen Anteil, der durch die endliche Lebensdauer der schwingungsangeregten Komplexe bis zur Dissoziation bedingt ist. Die tatsächlich im Experiment beobachteten Linienprofile stellen eine Faltung der Profile dar, die sich durch diese beiden Effekte ergeben, so daß ein Vergleich der theoretischen mit den experimentellen Linienbreiten nur eine obere Schranke der Temperatur festlegen kann. Die sehr breiten Linien in den Spektren massenselektierter angeregter Methanolcluster, die in der Gruppe von U. BUCK aufgenommen wurden [8] und deren Breite in der Größenordnung von 10 cm^{-1} liegt, können als hauptsächlich inhomogen verbreitert angesehen werden. Zum einen würde nur eine unwahrscheinlich kurze Lebensdauer zu einer so breiten Absorption führen und zum anderen zeigen die Experimente der anderen Göttinger Gruppe [9] und der Gruppe in Urbana/Illinois [10] an kalten Clustern, daß sich die Linienbreiten deutlich reduzieren lassen. Der Zusammenhang zwischen der inneren Anregung der Komplexe und der Linienbreite wird anhand der Beispiele des Ethen- und Methanoldimers in [109] quantitativ untersucht.

Ein weiterer interessanter Gesichtspunkt bei den Monte-Carlo-Simulationen ist das Auftauchen von Strukturübergängen bei steigender Temperatur. Diese können sich an grundlegenden Veränderungen der Spektren, an Veränderungen der Paarkorrelationsfunktionen oder in gewissen Unregelmäßigkeiten der kalorischen Kurve bemerkbar machen. Beispiele hierfür werden anhand des Trimers sowie des Hexamers diskutiert.

Die Monte-Carlo-Simulationen zur Untersuchung des Dimers, des Trimers und des Hexamers, deren Ergebnisse in den folgenden drei Abschnitten vorgestellt werden,

haben eine Länge von bis zu 10^6 Schritten. Alle Simulationen werden unter Verwendung des OPLS-Potentialmodells durchgeführt. Als Anfangskonfiguration wird stets das globale Minimum der Potentialfläche gewählt. Um nur den Zustand der Systeme im thermischen Gleichgewicht zu betrachten, werden die ersten 10^5 erzeugten Konfigurationen von allen Mittelungen ausgeschlossen (siehe die Diskussion der Thermalisierung in Kapitel 4.3.3). Die Speicherung der Konfigurationen erfolgt bei jedem hundertsten Schritt, es kommen also bis zu 10^4 Spektren zur Mittelung. Die maximalen Schrittweiten werden so eingestellt, daß etwa 50 % aller Schritte akzeptiert werden. Besteht der Verdacht, daß Barrieren im Konfigurationsraum die „Irrfahrt“ des Metropolis-Algorithmus merklich behindern, wird die Schrittweite vergrößert, um so mögliche Barrieren einfacher überspringen zu können. Das Heraufsetzen der Schrittweite geht so weit, bis nur noch etwa 10 % der versuchten Schritte angenommen werden können. Eine andere Möglichkeit besteht in einer leichten Abwandlung des Metropolis-Algorithmus: Bei jedem Schritt wird nicht nur ein Teilchen, sondern alle „gleichzeitig“ bewegt. Beide Methoden erbringen bei den hier untersuchten Systemen keine merklichen Veränderungen der Resultate.

Dimer

Zuerst wird das thermische Verhalten des Dimers des Methanolmoleküls mit Monte-Carlo-Simulationen untersucht. Die strukturellen Eigenschaften dieses Systems sind in Abb. 5.12 dargestellt. Der linke Teil der Grafik zeigt die Paarkorrelationsfunktion $g(r)$ der Abstände der Molekülschwerpunkte. Bei steigender Temperatur wird diese Funktion nur ganz langsam breiter. Anders dagegen verhält sich die Korrelationsfunktion $g(\alpha)$, die die Verteilung der Winkel zwischen den CO-Achsen der beiden Moleküle beschreibt. Schon bei niedrigen Temperaturen wird sie sehr breit, bereits bei $T = 5$ K erreicht sie eine Breite von ungefähr 30° . Dieses unterschiedliche Verhalten hat seine Ursache in der linearen Struktur des Komplexes: Während die Brückenbindung hinsichtlich Streckungen bzw. Stauchungen im betrachteten Temperaturbereich relativ stabil ist, ist sie bezüglich rotatorischer Freiheitsgrade weit weniger starr. Insbesondere eine Drehung der beiden Moleküle um die O–H···O–Achse ist als Torsionsschwingung oder als gehinderte Rotation denkbar. Dies wird auch aus der Gestalt der Winkelkorrelationsfunktion bei hohen Temperaturen erkenntlich: Während die Verteilung am rechten Rand sich bis auf 180° Grad ausdehnt, unterschreitet der linke Rand auch bei noch höheren Temperaturen nie einen Wert von 30° . Wie mithilfe von Abb. 5.3 leicht anschaulich wird, ist dies etwa der Bereich des Winkels zwischen den CO-Achsen, der bei Rotation der Moleküle um die Achse der Brückenbindung überstrichen wird.

Dieses Verhalten bestimmt auch das Aussehen der Infrarotspektren, die in Abb.

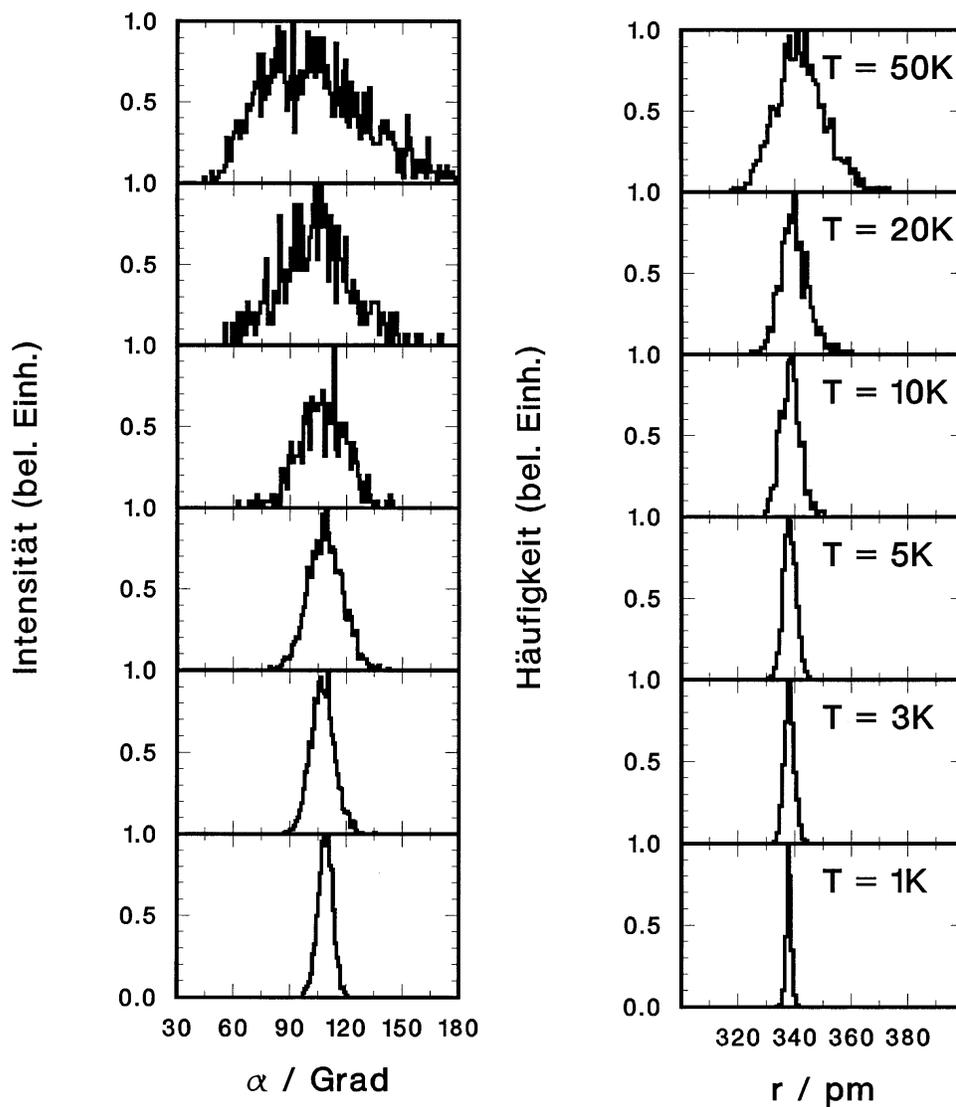


Abbildung 5.12: Korrelationsfunktion des Abstandes der Molekülschwerpunkte (links) und des Winkels zwischen den CO-Achsen (rechts) bei MC-Simulationen des Methanoldimers für verschiedene Temperaturen.

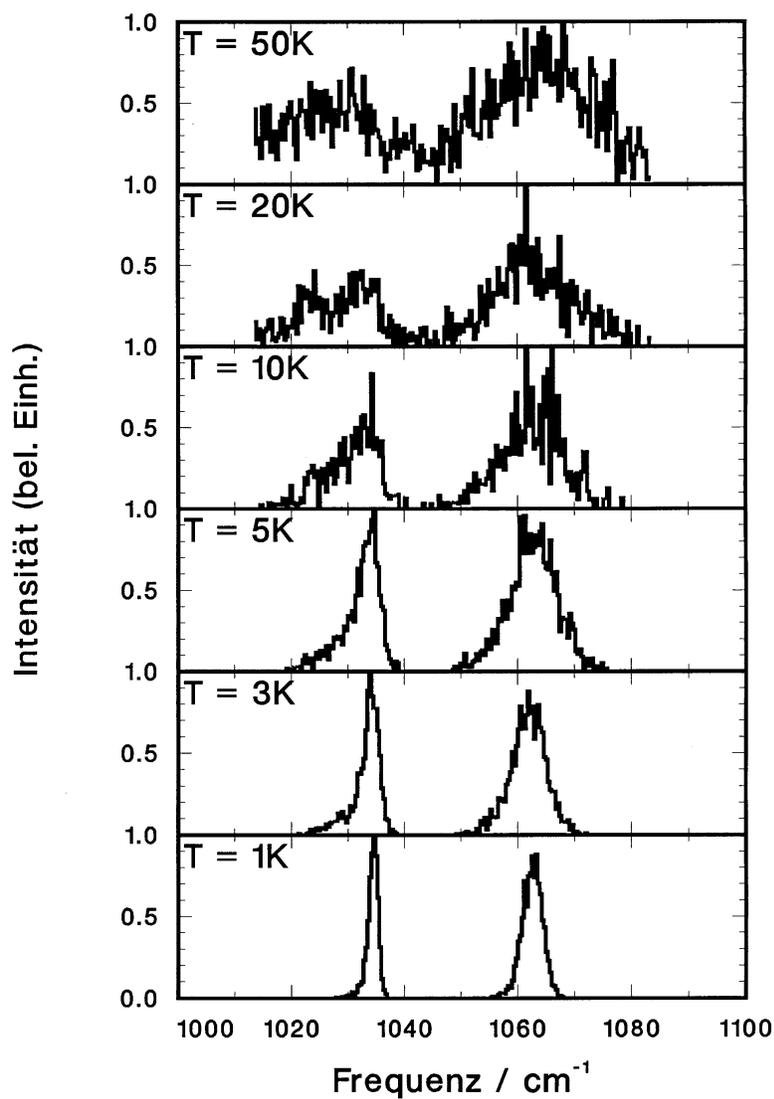


Abbildung 5.13: Simulierte Infrarotspektren des Methanoldimers in der Region der fundamentalen Anregung der CO-Streckschwingung (ν_8 , 1033.5 cm^{-1}) für verschiedene Temperaturen.

5.13 gezeigt sind. Aufgrund der zunehmenden Freiheit der Rotation um die Verbindungachse der Moleküle wächst mit steigender Temperatur die Breite der Spektrallinien sehr schnell an. Der Zusammenhang zwischen Linienbreite und Temperatur ermöglicht es auch, den experimentellen Spektren eine ungefähre Temperatur zuzuordnen. Die in den Experimenten mit kalten Clustern ermittelten Breiten von 4.5 cm^{-1} und 4.2 cm^{-1} für die rot- bzw. blauverschobene Linie [9] entsprechen einer Temperatur von etwa 3 K, die entsprechenden Linienbreiten aus den Experimenten mit heißen Clustern (in Neon expandiert) von 19.1 cm^{-1} und 29.4 cm^{-1} lassen sich nur mit einer Temperatur von über 100 K erklären.

Trimer

Für den Trimer des Methanolmoleküls werden Simulationen über einen großen Temperaturbereich (1 K bis 250 K) durchgeführt. Eine Auftragung der Temperaturabhängigkeit der potentiellen Energie zeigt die kalorische Kurve im oberen Teil von Abb. 5.14: Nach einem Bereich, der durch einen linearen Anstieg und sehr geringe Schwankungen gekennzeichnet ist, findet sich bei etwa 150 K ein leichter Knick sowie eine merkliche Zunahme der Schwankungen. Um diesen Übergang näher zu untersuchen, wird die mittlere Schwankung des Paarabstandes der Molekülschwerpunkte berechnet. Deren Temperaturabhängigkeit ist im unteren Teil der Abb. 5.14 zu sehen: Hier findet sich, ebenfalls bei $T = 150 \text{ K}$, ein Sprung. Dies läßt sich dadurch erklären, daß bis zu dieser Temperatur die ursprüngliche Struktur des symmetrischen Rings noch weitgehend intakt bleibt, jedoch ab dieser Temperatur die verfügbare Energie ausreicht, um den Ring zu einer kettenartigen Struktur zu öffnen, was zu einer plötzlich vergrößerten Schwankung der Bindungslängen führt. Somit liegt hier ein Strukturübergang vor, der dadurch charakterisiert werden kann, daß der Trimer unterhalb 150 K starr ist, ab dieser Temperatur jedoch sind die Moleküle frei, sich gegeneinander zu bewegen. Ähnliche Phänomene wurden erstmals in Computersimulationen von Edelgasclustern beobachtet [76], wo sie mit dem Schmelzübergang der kondensierten Materie in Relation gebracht wurden. Diese Analogie scheint für ein System aus nur drei Molekülen jedoch nicht angemessen, die Situation kann besser durch den Begriff Isomerisierungsübergang beschrieben werden.

Die Infrarotspektren, die sich bei Simulation dieses Systems ergeben, sind in Abb. 5.15 dargestellt. Die Spektrallinie, die der Anregung der E' -Mode entspricht, wird mit zunehmender Temperatur breiter. Bei $T = 15 \text{ K}$ zeigt sie eine leicht bimodale Struktur, die jedoch bei höheren Temperaturen durch die allgemeine Verbreiterung der Linien wieder verdeckt wird. Diese Aufspaltung der Linie läßt sich dadurch erklären, daß mit steigender Temperatur die Struktur des Trimers leicht asymmetrisch wird, wodurch die Entartung der E' -Mode aufgehoben wird. Dieser Effekt ist jedoch

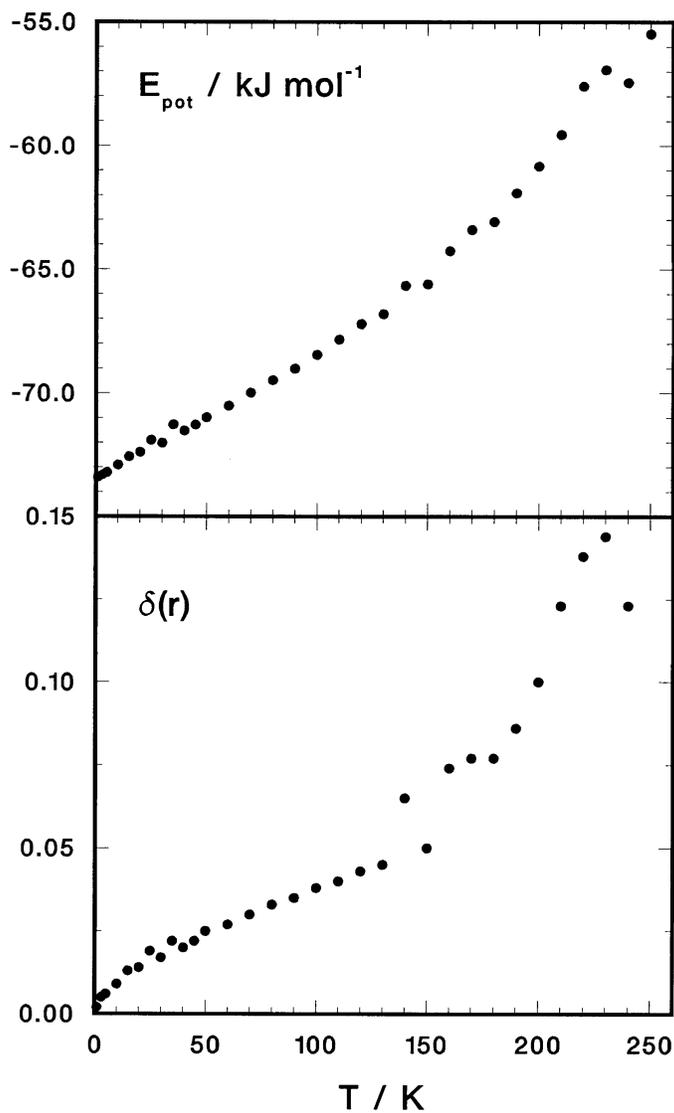


Abbildung 5.14: Verlauf der potentiellen Energie (oben) und der mittleren Schwankung des Paarabstands (unten) der Molekülschwerpunkte bei MC-Simulationen des Methanoltrimers in Abhängigkeit von der Temperatur.

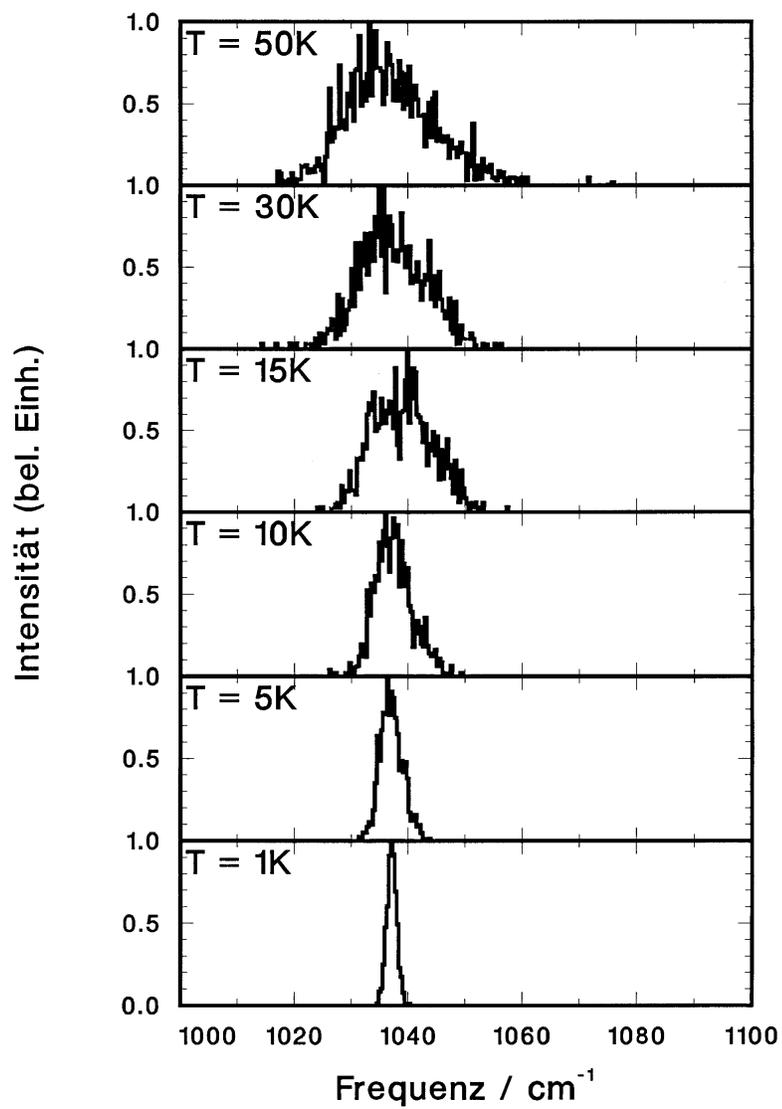


Abbildung 5.15: Simulierte Infrarotspektren des Methanoltrimers für verschiedene Temperaturen.

durch die hohen Linienbreiten nur schlecht erkennbar und daher wahrscheinlich auch im Experiment nicht nachweisbar. Auch der Übergang bei 150 K macht sich in den simulierten Spektren nicht bemerkbar, da die Absorptionsspektren in diesem Temperaturbereich sehr breit und strukturlos sind.

Auch hier können die Breiten der experimentellen Spektrallinien durch Vergleich mit den Simulationsergebnissen dazu dienen, eine Temperatur zuzuordnen. Bei den Experimenten mit kalten Clustern [9] folgt aus der Linienbreite von 4 cm^{-1} eine Temperatur von etwa 5 K, bei den Experimenten mit heißen Clustern ergibt sich aus der Breite von 13.3 cm^{-1} ein Wert von ungefähr 15 K.

Hexamer

Als drittes System für diese Art von Untersuchungen wurde der Hexamer ausgewählt, da hier erstmals mehrere unterschiedliche Isomere auftreten, die energetisch relativ dicht beieinander liegen. Umfangreiche Monte-Carlo-Simulationen sollen die Frage klären, wie sich die Konfiguration des Hexamers und somit auch sein Spektrum bei von Null verschiedenen Temperaturen verhalten. Eine erste Orientierung kann die kalorische Kurve im oberen Teil der Abb. 5.16 geben. Ähnlich wie beim Trimer gibt es auch hier einen abrupten Übergang, in diesem Fall bei 200 K. Oberhalb dieser Temperatur nehmen die Schwankungen wesentlich zu, die Kurve weist außerdem einen leichten Knick auf. Wiederum gibt die Darstellung der mittleren Schwankung der Paarabstände $\delta(r)$ ein besseres Kriterium für den Übergang. Oberhalb von 200 K steigt dieser Wert drastisch. Auch dieser Übergang wird durch die Möglichkeit zum Aufreißen der Ringstrukturen charakterisiert, wodurch eine Isomerisierung zu den nicht ringförmigen Strukturen „5+1“ und „4+2“ möglich wird. Durch die dabei erhöhte Beweglichkeit der Moleküle steigt $\delta(r)$ auf etwa das Doppelte. Ein interessanter Aspekt ist auch, daß in diesem Fall die Übergangstemperatur merklich höher als beim Trimer liegt (200 K gegenüber 150 K). Dies ist eine Folge der Kooperativität der Bindung, die beim ringförmigen Hexamer (6 Brückenbindungen) deutlich mehr als doppelt so stark wie beim Trimerring (3 Bindungen) ist.

Aber auch weit unterhalb dieser Übergangstemperatur bieten die Simulationsergebnisse interessante Informationen über die Struktur der Hexamere: Hier wird es vor allem darum gehen, welche der beiden Ringstrukturen, die von der Symmetrie und somit vom Spektrum sehr verschieden sind, vorliegt. In dieser Sache ist die Korrelationsfunktion der Paarabstände nicht sehr aufschlußreich, da die Paarabstände beim Ring der S_6 -Symmetrie („Sessel“) und der C_2 -Symmetrie („Boot“) sehr ähnlich sind. Daher wird hier auf die Korrelation $g(\alpha)$ der Winkel der CO-Achsen zurückgegriffen. Diese Funktionen sind für eine Reihe verschiedener Temperaturen in Abb.

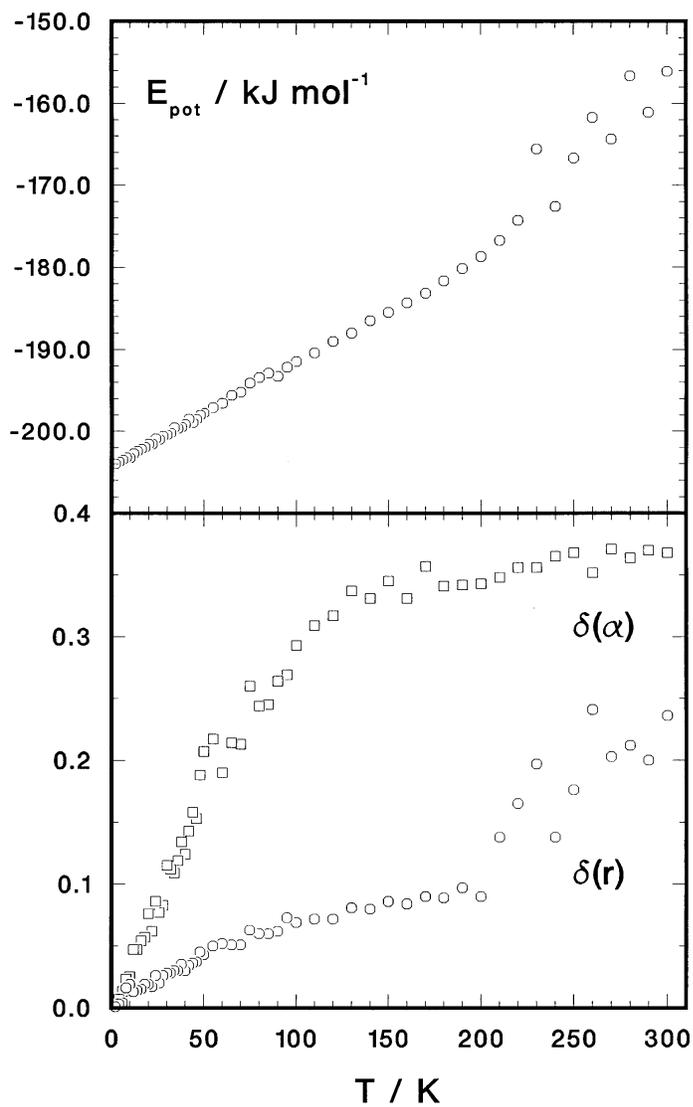


Abbildung 5.16: Verlauf der potentiellen Energie (oben) und der mittleren Schwankung des Paarabstands der Molekülschwerpunkte und des Winkels zwischen den CO-Achsen (unten) des Methanolhexamers in Abhängigkeit von der Temperatur.

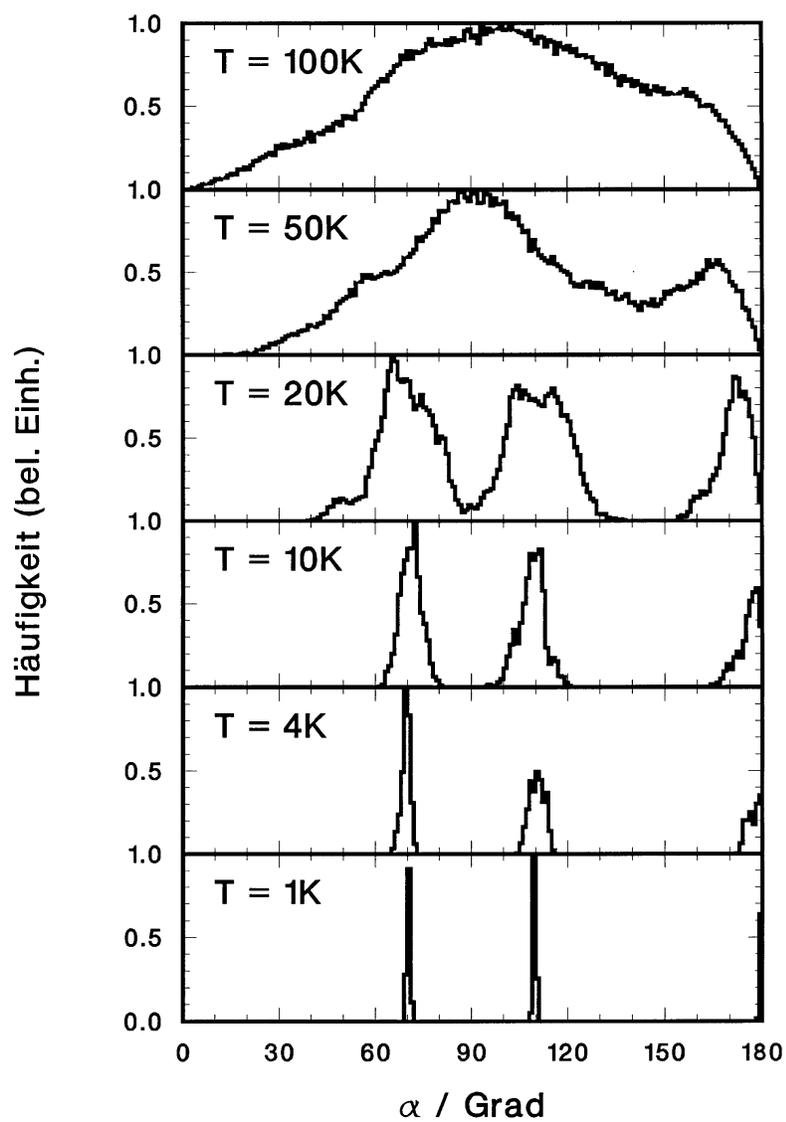


Abbildung 5.17: Korrelationsfunktion des Winkels zwischen den CO-Achsen bei MC-Simulationen des Methanolhexamers für verschiedene Temperaturen.

5.17 aufgetragen. Das Diagramm für $T = 20$ K unterscheidet sich deutlich von dem bei $T = 10$ K. Zwei wesentliche Unterschiede sollen speziell diskutiert werden: Das Maximum der Kurve bei 180° , das durch das Auftreten antiparalleler Molekülorientierungen an gegenüberliegenden Positionen im S_6 -Ring zustande kommt und daher charakteristisch für die Sesselstruktur ist, verschwindet mit steigender Temperatur. Im Gegenzug nimmt die Häufigkeit von Paaren von Molekülen mit einem kleinen Winkel zwischen ihren Achsen zu. Dies ist typisch für die Bootstruktur, wo es ein Paar von Molekülen gibt, die unter einem Winkel von nur 12° zueinander stehen. Um diesen Übergang von der Sessel- zur Bootkonfiguration, der mit wachsender Temperatur einsetzt, direkt untersuchen zu können, werden die mit dem Monte-Carlo-Programm erzeugten Folgen von Konfigurationen daraufhin weiter untersucht. Als Kriterium für die beiden Strukturen dienen die Anzahlen der Methylgruppen unterhalb bzw. oberhalb der Ebene, die durch den Ring der OH-Gruppen definiert ist. Der Prozentteil der Konfigurationen mit je drei CH_3 -Gruppen unter und über der Ebene wird als Anteil der Konfigurationen angesehen, die der S_6 -Symmetrie („Sessel“) zugerechnet werden können. Er weicht bei $T = 16$ K erstmalig von 100 % ab (97 %) und sinkt dann sehr schnell auf etwa 50 % bei $T = 30$ K. Daraus kann die Schlußfolgerung gezogen werden, daß die Schwelle für die Isomerisierung zwischen den beiden verschiedenen Ringstrukturen ab etwa 20 K bis 30 K überschritten werden kann. Da diese Umformierung des Rings hauptsächlich durch Drehungen der beteiligten Moleküle zustande kommt, liegt es nahe, die mittlere Schwankung $\delta(\alpha)$ des Winkels zwischen den Molekülachsen zu untersuchen. Diese Kurve ist ebenfalls in Abb. 5.16 dargestellt. Dieser Wert steigt bis zu einer Temperatur von 150 K steil an, läßt jedoch in dem fraglichen Bereich keinen abrupten Übergang erkennen.

Die simulierten Spektren für den Temperaturbereich von 1 K bis 100 K sind in Abb. 5.18 zu sehen. Im Spektrum bei $T = 1$ K sind die zwei Linien zu erkennen, die der Anregung der E_u -Mode und der A_u -Mode mit ihren Blauverschiebungen von $+17\text{ cm}^{-1}$ und $+33\text{ cm}^{-1}$ entsprechen. In der Darstellung für $T = 4$ K ist die erstere deutlich breiter, was, wie auch im Fall des Trimers, auf eine Aufhebung der zweifachen Entartung hindeutet, jedoch ergeben sich auch hier keine getrennten Linien. Ihre Breiten entsprechen etwa den experimentellen Linienbreiten, jedoch kann dort kein nennenswerter Unterschied in den Breiten der beiden Linien festgestellt werden. Die oben erwähnte Isomerisierung in dem Bereich zwischen 20 K und 30 K läßt sich auch in den Spektren nicht an einem abrupten Übergang erkennen, da bereits bei 20 K die beiden Absorptionslinien sehr breit sind. Jedoch kann in der langwelligen Schulter des Absorptionsprofils bei $T = 50$ K die Anregung einer der B -Moden ($\delta\omega = +2.9\text{ cm}^{-1}$), in der kurzwelligen Schulter eine der anderen B -Moden ($\delta\omega = +44.6\text{ cm}^{-1}$) vermutet werden.

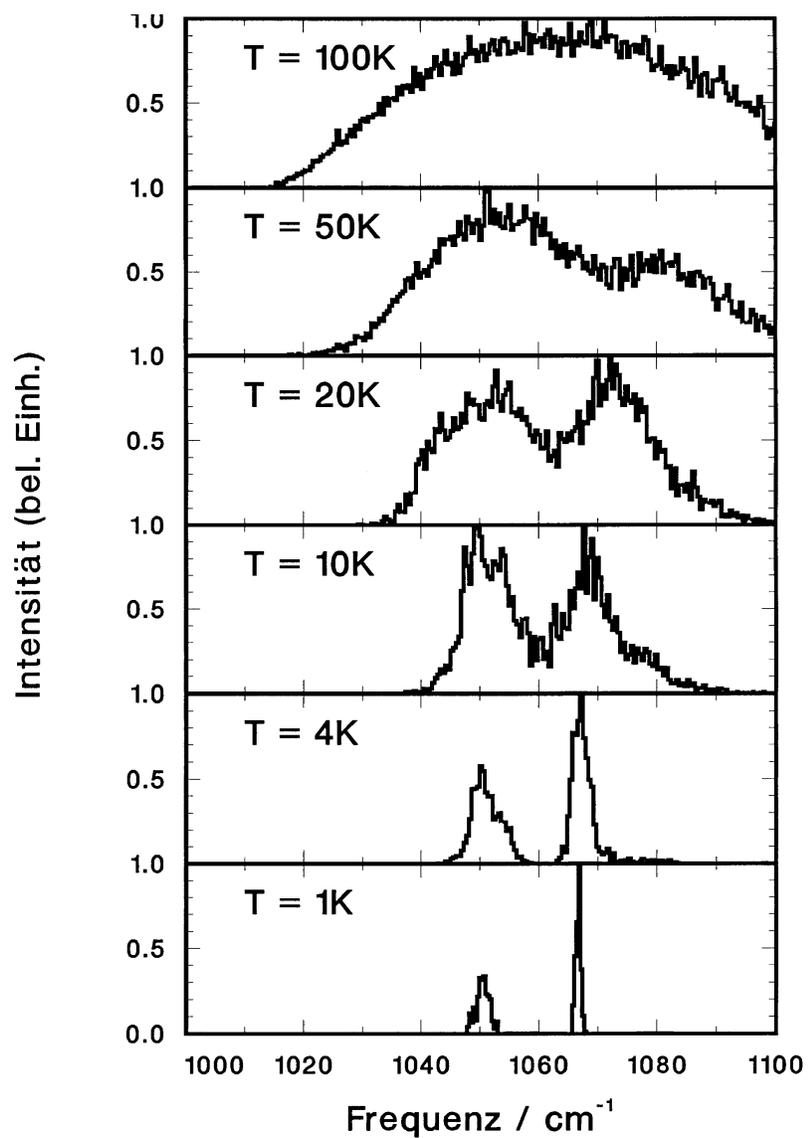


Abbildung 5.18: Simulierte Infrarotspektren des Methanolhexamers für verschiedene Temperaturen.

Kapitel 6

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird ein störungstheoretisches Verfahren vorgestellt, mit dem die Verschiebung molekularer Schwingungsenergieniveaus unter dem Einfluß der intermolekularen Wechselwirkung im Cluster quantenmechanisch berechnet werden kann. Es basiert auf der in zwei Arbeiten von A. D. BUCKINGHAM veröffentlichten Methode zur Berechnung des Einflusses der Solvatisierung auf die Schwingungsspektren von Chromophoren [28, 29]. Die dort mit nichtentarteter Störungsrechnung zweiter Ordnung entwickelten Formeln werden hier auf den entarteten Fall übertragen. Somit kann auch die Wechselwirkung gleicher Moleküle in homogenen Clustern behandelt werden.

Bei näherer Untersuchung der in dieser Arbeit hergeleiteten Formeln für die Linienverschiebung zeigt sich, daß im wesentlichen zwei unterschiedliche Mechanismen die Schwingungsspektren beherrschen: Mit entarteter Störungsrechnung erster Ordnung läßt sich zeigen, daß die Schwingungsanregung i. a. nicht in einzelnen Molekülen zu lokalisieren ist, sondern daß es durch die Wechselwirkung der Moleküle untereinander zu einer Kopplung identischer Schwingungsmoden kommt. Dies führt zu einer Aufspaltung der Spektrallinien, die der Anregung der zugehörigen Schwingungen entsprechen. Jedoch kann sich im Fall symmetrischer Cluster durch unvollständige Aufhebung der Entartung der angeregten Zustände sowie durch Übergangsverbote die Anzahl der Spektrallinien verringern. In zweiter Ordnung ergeben sich weitere nicht unerhebliche Korrekturen in der Lage der Energieniveaus durch das Zusammenspiel der intermolekularen Wechselwirkung und der kubischen Kopplung der Moden innerhalb eines Moleküls. Die Auswirkung dieses Effekts wird wesentlich durch Größe und Vorzeichen der entsprechenden kubischen Kraftkonstanten bestimmt, deren Wert somit für die Spektren von enormem Einfluß sein kann.

Um auch den Effekt der thermischen Mittelung bei endlichen Temperaturen auf diese Spektren numerisch behandeln zu können, wird die Berechnung der Spektrallinienverschiebung mit Monte-Carlo-Simulationen verknüpft. Die Kombination dieser beiden Verfahren stellt eine Symbiose einer quantenmechanischen und einer klassischen Vorgehensweise dar: Die intramolekularen Freiheitsgrade der Schwingung werden mit der oben erläuterten quantenmechanischen Störungsrechnung behandelt, während die intermolekularen Freiheitsgrade aufgrund der – im Fall nicht zu kleiner Temperaturen und nicht zu kleiner Teilchenmassen – erheblich höheren Zustandsdichte mit der Ensembletheorie der klassischen Statistik behandelt werden können.

Wird die Anisotropie der Wechselwirkungsenergie eines Paares von Molekülen mittels Potentialzentren modelliert, die neben einer Potentialfunktion für Repulsion und van-der-Waals-Attraktion auch durch eine Partialladung und einen Polarisierbarkeitstensor charakterisiert sind, umfassen die in dieser Arbeit hergeleiteten Formeln alle einzelnen Mechanismen, die in der Literatur schon zur theoretischen Beschreibung der Schwingungsspektren molekularer Cluster vorgeschlagen wurden. Somit liegt eine sehr universelle Methode vor, die zur Analyse von Schwingungsspektren verschiedener van-der-Waals- oder wasserstoffbrückengebundener Cluster Anwendung finden kann.

Das hier entwickelte Verfahren wird zur Simulation von Spektren kleiner Methanolcluster (Dimer bis Hexamer) angewendet. Dabei werden zur Modellierung der intermolekularen Wechselwirkungsenergie zwei verschiedene semiempirische Potentiale (OPLS [92] und PHH3 [112]) verwendet. Das intramolekulare anharmonische Kraftfeld stammt aus einer Publikation mit SCF-Rechnungen, in der auch die wichtigsten kubischen Kraftkonstanten angegeben sind [124].

Die Simulationsergebnisse sind in guter qualitativer Übereinstimmung mit den entsprechenden Photodissoziationsspektren gröÑenselektierter Cluster [7, 8, 9, 10, 11]. Die zwei Absorptionslinien in der 1000 cm^{-1} -Region des Dimerspektrums lassen sich durch die nichtäquivalente Lage der Moleküle in einer Dimerkonfiguration mit einer linearen Achse der Wasserstoffbrückenbindung $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ erklären. Die gegenüber der Absorption der Gasphase rotverschobene Linie entspricht der Anregung einer Schwingungsmode, die weitgehend im Akzeptor, die blauverschobene einer Mode, die überwiegend im Wasserstoffdonor lokalisiert ist. Im Fall des Trimers und des Tetramers zeigen einfache gruppentheoretische Erwägungen, daß die Spektren der Infrarotabsorption, die nur eine zweifach entartete Linie aufweisen, mit den berechneten planaren symmetrischen Ringstrukturen der C_{3h} - bzw. C_{4h} -Symmetrie in Einklang stehen. Diese Ringe sind über einen weiten Temperaturbereich stabil. In den Monte-Carlo-Simulationen des Trimers kann nachgewiesen werden, daß bei

$T \approx 150$ K ein Isomerisierungsübergang auftritt und daß erst ab dieser Temperatur auch kettenförmige Isomere vorliegen können. Ab einer Clustergröße von fünf finden sich keine ebenen Ringstrukturen mehr. Der leicht asymmetrische ringförmige Pentamer weist in der betreffenden Spektralregion drei eng beieinanderliegende Absorptionsfrequenzen auf, die jedoch im Experiment nicht aufgelöst werden können. Das experimentelle Spektrum des Hexamers mit seinen zwei blauverschobenen Linien ist in sehr guter Übereinstimmung mit der Annahme der theoretisch berechneten stabilsten Struktur, einem ringförmigen Isomer mit S_6 -Symmetrie und einer Temperatur von etwa 4 K. Ein zweites ringförmiges Isomer (C_2 -Symmetrie), das energetisch nur geringfügig höher liegt, ist, wie durch die Simulationen nachgewiesen werden kann, bei Temperaturen unterhalb 20 K nicht erreichbar. Außerdem zeigt dieses System ähnlich wie der Trimer einen abrupten Strukturübergang bei $T \approx 200$ K. Ab dieser Temperatur können sich die Bindungen umformieren.

In Anbetracht gewisser Unsicherheiten sowohl in den Funktionen des intermolekularen Wechselwirkungspotentials als auch im anharmonischen Anteil des intramolekularen Kraftfeldes kann die quantitative Übereinstimmung der theoretischen Modellrechnungen mit den experimentellen Spektren über weite Strecken als relativ gut angesehen werden. Dies ist insbesondere bemerkenswert, weil keiner der vielfältigen Parameter an die experimentellen Ergebnisse angepaßt wurde. Jedoch könnte in Zukunft auf diese Weise ein Potentialmodell konstruiert werden, mit dem sich die experimentellen Spektren genauer reproduzieren lassen. Dieses Modell müßte insbesondere auch den Einfluß der Polarisierbarkeit berücksichtigen. Auf diese Weise könnte die hier vorgestellte Methode der Spektrens simulation zusammen mit den vielen detaillierten Informationen aus der Infrarotspektroskopie dazu dienen, die Potentialfunktionen, die bisher meist nur durch Anpassung an Werte der flüssigen Phase gewonnen wurden, zu verbessern und so einen wesentlichen Beitrag zum Verständnis der intermolekularen Wechselwirkung zu leisten.

Anhang A

Generalisiertes Eigenwertproblem

Die in Abschnitt 2.4 eingeführte Matrix \mathbf{L} der Transformation von der Basis interner Koordinaten \vec{r} auf Normalkoordinaten \vec{Q} ergibt sich aus der gleichzeitigen Lösung zweier Eigenwertprobleme für die Matrix der kinetischen Energie \mathbf{G}^{-1} und die Kraftkonstantenmatrix \mathbf{F} . Diese Prozedur entspricht dem aus der linearen Algebra bekannten sog. verallgemeinerten Eigenwertproblem. Notwendige Voraussetzung für die Lösung eines solchen Problems ist, daß (mindestens) eine der beiden Matrizen positiv definit ist. Da die Matrix \mathbf{G}^{-1} als metrischer Tensor im Raum der Valenzkoordinaten \vec{r} angesehen werden kann, erfüllt sie diese Forderung. Im folgenden soll das Vorgehen bei der Transformation in drei Schritten gegliedert dargestellt werden.

- Da die Matrix \mathbf{G}^{-1} reell und symmetrisch ist, kann sie durch eine lineare Transformation \mathbf{B} auf Diagonalform überführt werden. Der Basiswechsel läßt sich schreiben als

$$\vec{y} = \mathbf{B}\vec{r} \quad . \quad (\text{A.1})$$

Diese Transformation \mathbf{B} kann anschaulich als Drehung des $(3N - 6)$ -dimensionalen Koordinatensystems verstanden werden, die den Ellipsoid, der die kinetische Energie T in der Basis der Koordinaten \vec{r} beschreibt, auf sein Hauptachsensystem abbildet. Unter Ausnutzung der Tatsache, daß aufgrund der Orthogonalität der Matrix \mathbf{B} deren Inverse \mathbf{B}^{-1} durch die transponierte Matrix $\tilde{\mathbf{B}}$ ausgedrückt werden kann, ergibt sich die kinetische Energie in der Basis der Koordinaten \vec{y} zu

$$T = \frac{1}{2}\dot{\vec{r}}\mathbf{G}^{-1}\dot{\vec{r}} = \frac{1}{2}\dot{\vec{y}}\mathbf{B}\mathbf{G}^{-1}\tilde{\mathbf{B}}\dot{\vec{y}} = \frac{1}{2}\dot{\vec{y}}\mathbf{C}\dot{\vec{y}} \quad , \quad (\text{A.2})$$

wobei die Matrix \mathbf{C} Diagonalform hat. Mit deren Elementen C_{ii} läßt sich die

kinetische Energie somit als quadratische Form

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} C_{ii} \dot{y}^2 \quad (\text{A.3})$$

schreiben.

- Der nächste Schritt besteht in einer weiteren Transformation des Koordinatensystems

$$\vec{z} = \mathbf{D} \vec{y} \quad , \quad (\text{A.4})$$

wobei die Matrix \mathbf{D} eine Diagonalmatrix mit den Elementen

$$D_{ii} = \frac{1}{\sqrt{C_{ii}}} \quad (\text{A.5})$$

ist. Hier wird die oben genannte Voraussetzung ausgenutzt, daß die Eigenwerte C_{ii} der Matrix \mathbf{G}^{-1} alle positiv sein sollen. In der Basis der so definierten Koordinaten \vec{z} nimmt die kinetische Energie ihre einfachste Gestalt an, sie läßt sich durch die Einheitsmatrix $\mathbf{1}$ darstellen

$$T = \frac{1}{2} \dot{\vec{y}} \mathbf{C} \dot{\vec{y}} = \frac{1}{2} \dot{\vec{z}} \mathbf{D} \mathbf{C} \mathbf{D} \dot{\vec{z}} = \frac{1}{2} \dot{\vec{z}} \mathbf{1} \dot{\vec{z}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} \dot{z}^2 \quad . \quad (\text{A.6})$$

Diese Koordinatentransformation beinhaltet keine Drehung, sie läßt sich anschaulich als Stauchung oder Streckung der Hauptachsen des Ellipsoiden, der T in der Basis der Valenzkoordinaten \vec{r} darstellt, auf Einheitslänge beschreiben. Dadurch nimmt der Ellipsoid die Gestalt einer $(3N - 6)$ -dimensionalen Einheitskugel an.

- Im dritten Schritt der Prozedur wird die Darstellung der potentiellen Energie nach den beiden Basiswechseln betrachtet. Dabei erhält man

$$V = \frac{1}{2} \vec{r} \mathbf{F} \vec{r} = \frac{1}{2} \vec{z} \mathbf{D} \mathbf{B} \mathbf{F} \mathbf{D} \vec{z} = \frac{1}{2} \vec{z} \mathbf{W} \vec{z} \quad , \quad (\text{A.7})$$

wobei \mathbf{W} die Kraftkonstantenmatrix in der Basis der „neuen“ Koordinaten \vec{z} bezeichnet. Durch eine weitere lineare Abbildung \mathbf{E} ergeben sich schließlich die Normalkoordinaten

$$\vec{Q} = \mathbf{E} \vec{z} \quad , \quad (\text{A.8})$$

wobei die Abbildung \mathbf{E} so gewählt wird, daß auch die Matrix \mathbf{W} der potentiellen Energie auf Diagonalf orm gebracht wird. Damit ergibt sich als Darstellung dieser Energieform

$$V = \frac{1}{2} \vec{z} \mathbf{W} \vec{z} = \frac{1}{2} \vec{Q} \mathbf{E} \mathbf{W} \mathbf{E} \vec{Q} = \frac{1}{2} \vec{Q} \mathbf{\Lambda} \vec{Q} \quad . \quad (\text{A.9})$$

Es ist zu beachten, daß diese letzte Abbildung, die eine weitere Drehung der Achsen darstellt, die Darstellung der kinetischen Energie als Einheitsmatrix unverändert läßt

$$T = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{z}}^T \mathbf{1} \dot{\mathbf{z}} = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{Q}}^T \mathbf{E} \mathbf{1} \tilde{\mathbf{E}} \dot{\mathbf{Q}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} \dot{Q}_i^2 \quad . \quad (\text{A.10})$$

Der Effekt der drei aufeinander folgenden linearen Transformationen läßt sich durch die Produkte der einzelnen Matrizen darstellen

$$\mathbf{L} = \mathbf{E} \mathbf{D} \mathbf{B} \quad . \quad (\text{A.11})$$

Das Matrixprodukt \mathbf{L} , das die Transformation von internen Valenzkoordinaten auf Normalkoordinaten repräsentiert, hat somit jetzt die geforderte Eigenschaft, gleichzeitig die Darstellung \mathbf{G}^{-1} der kinetischen Energie auf die Einheitsmatrix und die Matrix \mathbf{F} der quadratischen Kraftkonstanten auf eine Diagonalfom $\mathbf{\Lambda}$ zu überführen.

Anhang B

Matrixelemente des harmonischen Oszillators

Bei der Berechnung der in Gl. (3.19) vorkommenden Integrationen macht man sich die besonderen Eigenschaften der Wellenfunktionen des harmonischen Oszillators zunutze. Mithilfe von Rekursionsbeziehungen der Hermite'schen Polynome läßt sich zeigen, daß die einzigen nichtverschwindenden Matrixelemente des (dimensionslosen) Ortsoperators diejenigen für $m = n \pm 1$ sind [35]. Für den dimensionslosen Operator \hat{q}_k ergibt sich

$$\langle n-1 | \hat{q} | n \rangle = \sqrt{n/2} \quad (\text{B.1})$$

$$\langle n+1 | \hat{q} | n \rangle = \sqrt{(n+1)/2} \quad (\text{B.2})$$

$$\langle m | \hat{q} | n \rangle = 0 \quad \text{für } m \neq n \pm 1 \quad . \quad (\text{B.3})$$

Die Matrix aus den Elementen $\langle m | q | n \rangle$, die den Operator \hat{q}_k in der Basis der Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators darstellt, nimmt damit die folgende Gestalt an

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & \dots \\ \sqrt{2} & 0 & \sqrt{3} & 0 & \dots \\ 0 & \sqrt{3} & 0 & \sqrt{4} & \dots \\ 0 & 0 & \sqrt{4} & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} . \quad (\text{B.4})$$

Durch einfache Multiplikation der Matrizen erhält man daraus für die Elemente der Operatoren \hat{q}_k^2 , \hat{q}_k^3 und \hat{q}_k^4

$$\langle n-2 | \hat{q}^2 | n \rangle = (1/2) \sqrt{n(n-1)} \quad (\text{B.5})$$

$$\langle n | \hat{q}^2 | n \rangle = n + 1/2 \quad (\text{B.6})$$

$$\langle n - 2 | \hat{q}^2 | n \rangle = (1/2) \sqrt{(n+1)(n+2)} \quad (\text{B.7})$$

$$\langle m | \hat{q}^2 | n \rangle = 0 \quad \text{für } m \neq n \wedge m \neq n \pm 2 \quad (\text{B.8})$$

$$\langle n - 3 | \hat{q}^3 | n \rangle = \sqrt{n(n-1)(n-2)}/8 \quad (\text{B.9})$$

$$\langle n - 1 | \hat{q}^3 | n \rangle = 3\sqrt{n^3}/8 \quad (\text{B.10})$$

$$\langle n + 1 | \hat{q}^3 | n \rangle = 3\sqrt{(n+1)^3}/8 \quad (\text{B.11})$$

$$\langle n + 3 | \hat{q}^3 | n \rangle = \sqrt{(n+1)(n+2)(n+3)}/8 \quad (\text{B.12})$$

$$\langle m | \hat{q}^3 | n \rangle = 0 \quad \text{für } m \neq n \pm 1 \wedge m \neq n \pm 3 \quad (\text{B.13})$$

$$\langle n - 4 | \hat{q}^4 | n \rangle = (1/4) \sqrt{n(n-1)(n-2)(n-3)} \quad (\text{B.14})$$

$$\langle n - 2 | \hat{q}^4 | n \rangle = (1/2) (2n-1) \sqrt{n(n-1)} \quad (\text{B.15})$$

$$\langle n | \hat{q}^4 | n \rangle = (1/4) (2n^2 + 2n + 1) \quad (\text{B.16})$$

$$\langle n + 2 | \hat{q}^4 | n \rangle = (1/2) (2n+3) \sqrt{(n+1)(n+2)} \quad (\text{B.17})$$

$$\langle n + 4 | \hat{q}^4 | n \rangle = (1/4) \sqrt{(n+1)(n+2)(n+3)(n+4)} \quad (\text{B.18})$$

$$\langle m | \hat{q}^4 | n \rangle = 0 \quad \text{für } m \neq n \wedge m \neq n \pm 2 \wedge m \neq n \pm 4 \quad (\text{B.19})$$

Ähnlich einfache Matrixelemente für die Potenzen des Impulsoperators \hat{p}_k sowie für die Produktoperatoren $\hat{p}_k \hat{q}_k$ und $\hat{p}_k \hat{q}_k$ finden sich in [30].

Anhang C

Charaktertafeln einiger Symmetriegruppen

Dieser Anhang gibt die Charaktertafeln einiger Symmetriegruppen wieder, die im Bereich der Molekülphysik eine Rolle spielen (nach F. A. COTTON [46]). Es sind nur diejenigen Punktgruppen ausgewählt, die bei den in Kapitel 5 vorgestellten Isomeren der kleinen Methanolcluster auftreten. Hinweise zur Benutzung dieser Tafeln für Anwendungen in der Vibrationsspektroskopie finden sich in Abschnitt 2.7.3. Die Eintragungen x,y,z in der äußersten rechten Spalte jeder Tafel geben das Transformationsverhalten der jeweiligen kartesischen Koordinate an und zeigen somit die Infrarotaktivität derjenigen Normalmoden der molekularen Vibration an, die sich wie die entsprechenden irreduziblen Darstellungen transformieren.

Nichtaxiale Gruppen

Charakteristisch für diese Punktgruppen der Symmetrie ist das Fehlen axialer Symmetrie. Der obere Index " bei der irreduziblen Darstellung A" weist auf den Vorzeichenwechsel bei Ebenenspiegelung hin.

C_S	E	σ_h	
A'	1	1	x,y
A''	1	-1	z

C_n -Gruppen

Diese Symmetrien zeichnen sich durch eine n -zählige Drehachse aus, es gibt aber keine Symmetrieebenen. Die irreduziblen Darstellungen vom Typ B sind antisymmetrisch unter der Drehung C_n .

C_2	E	C_2	
A	1	1	z
B	1	-1	x,y

 C_{nh} -Gruppen

Bei dieser Symmetrieform gibt es zusätzlich zur n -zähligen Drehachse eine dazu senkrecht stehende (horizontale) Ebene der Symmetrie. Für geradzahlige Werte von n ergeben sich als zusätzliche Elemente der Punktgruppe eine ebenfalls n -zählige Drehinversionssymmetrie sowie die Punktspiegelung i am Inversionszentrum. Die E -Darstellungen sind zweifach entartet, die oberen Indices ' und '' bezeichnen symmetrisches bzw. antisymmetrisches Verhalten bei der Ebenenspiegelung σ_h .

C_{3h}	E	C_3	C_3^2	σ_h	S_3	S_3^5	$e = \exp(2\pi i/3)$
A'	1	1	1	1	1	1	x,y
E'	1	e	e^*	1	e	e^*	
	1	e^*	e	1	e^*	e	
A''	1	1	1	-1	-1	-1	z
E''	1	e	e^*	-1	- e	- e^*	z
	1	e^*	e	-1	- e^*	- e	

C_{4h}	E	C_4	C_2	C_4^3	i	S_4^3	σ_h	S_4	
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	z
B_g	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	
E_g	1	i	-1	- i	1	i	-1	- i	
	1	- i	-1	i	1	- i	-1	i	
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	
B_u	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	
E_u	1	i	-1	- i	-1	- i	1	i	x,y
	1	- i	-1	i	-1	i	1	- i	

S_n -Gruppen

Das bestimmende Element der Symmetrie bei diesen Gruppen ist die n -zählige Drehsymmetrie, wobei n stets eine gerade Zahl ist. Hinzu kommt noch eine $n/2$ -zählige Drehsymmetrie um die gleiche Achse sowie für Werte von n , die Vielfache von Vier sind, ein Punktinversionszentrum. Die unteren Indices g bzw. u charakterisieren gerade bzw. ungerade Funktionen, d. h. die Symmetrie bezüglich der Inversion.

S_4	E	S_4	C_2	S_4^3	
A	1	1	1	1	
B	1	-1	1	-1	z
E	1	i	-1	$-i$	x,y
	1	$-i$	-1	i	

S_6	E	C_3	C_3^2	i	S_6^5	S_6	$e = \exp(2\pi i/3)$
A_g	1	1	1	1	1	1	
E_g	1	e	e^*	1	e	e^*	
	1	e^*	e	1	e^*	e	
A_u	1	1	1	-1	-1	-1	z
E_u	1	e	e^*	-1	$-e$	$-e^*$	x,y
	1	e^*	e	-1	$-e^*$	$-e$	

Abbildungsverzeichnis

2.1	Konstruktion der s -Vektoren	16
4.1	Verlauf des Boltzmann-Faktors	82
4.2	Kriterium für die Akzeptanz von MC-Schritten	85
4.3	Aufbau des MC-Programms	92
4.4	Aufbau des Auswerte-Programms	96
5.1	Ladungstransfer im Wasserdimer	101
5.2	Zweite Virialkoeffizienten von Methanoldampf	112
5.3	Struktur des Methanoldimers	113
5.4	Strukturen des Methanoltrimers und -tetramers	114
5.5	Struktur des Methanolpentamers	116
5.6	Ringförmige Isomere des Methanolhexamers	118
5.7	Asymmetrische Isomere des Methanolhexamers	119
5.8	Verlauf der Bindungsenergie für kleine Methanolcluster	121
5.9	Geometrie des Methanolemoleküls	123
5.10	Kopplung der ν_8 -Moden im Methanoldimer	128
5.11	Linienverschiebung der Isomere des Hexamers	138
5.12	Paarkorrelationsfunktionen des Methanoldimers	146

5.13 Infrarotspektren des Methanoldimers	147
5.14 Kalorische Kurve des Methanoltrimers	149
5.15 Infrarotspektren des Methanoltrimers	150
5.16 Kalorische Kurve des Methanolhexamers	152
5.17 Winkelkorrelationsfunktionen des Methanolhexamers	153
5.18 Infrarotspektren des Methanolhexamers	155

Tabellenverzeichnis

2.1	Beiträge zum Charakter einer Symmetrieoperation	24
3.1	Nichtdiagonalelemente des Störoperators	59
5.1	Parameter des OPLS-Potentials für Methanol	106
5.2	Bindungsenergien kleiner Methanolcluster	120
5.3	Interne Koordinaten des Methanolküls	124
5.4	Fundamentale Schwingungsfrequenzen des Methanols	125
5.5	Kubische Kraftkonstanten des Methanols	126
5.6	Störungsrechnung beim Methanoldimer	130
5.7	Beiträge zweiter Ordnung zur Linienverschiebung im Dimer	130
5.8	Störungsrechnung beim C_{3h} -Methanoltrimer	133
5.9	Störungsrechnung beim C_{4h} -Methanoltetramer	134
5.10	Störungsrechnung beim Methanolpentamer	135
5.11	Störungsrechnung beim S_6 -Methanolhexamer	136
5.12	Störungsrechnung beim C_2 -Methanolhexamer	137
5.13	Linienverschiebungen der ν_8 -Mode	139
5.14	Linienverschiebungen der ν_1 -Mode	142

Literaturverzeichnis

- [1] G. Scoles, editor. *The Chemical Physics of Atomic and Molecular Clusters*, Amsterdam, 1990. Proceedings of the Enrico Fermi Summer School (Varenna 1988), North Holland.
- [2] Hrsg. E. R. Bernstein. Atomic and molecular clusters. In *Studies in Physical and Theoretical Chemistry 68*. Elsevier, Amsterdam, 1990.
- [3] Y. Maréchal. La liaison hydrogène. *La Recherche*, 20:480, 1989.
- [4] P. L. Huyskens, W. A. P. Luck, and T. Zeegers-Huyskens. *Intermolecular Forces*. Springer, Berlin, 1991.
- [5] U. Buck and H. Meyer. Scattering analysis of cluster beams: Formation and fragmentation of small Ar_n -clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 52:109, 1984.
- [6] U. Buck and H. Meyer. Electron bombardment fragmentation of Argon van der Waals clusters by scattering analysis. *J. Chem. Phys.*, 84:4854, 1986.
- [7] U. Buck, X. J. Gu, C. Lauenstein, and A. Rudolph. Infrared photodissociation spectra of size-selected $(\text{CH}_3\text{OH})_n$ clusters from $n = 2$ to $n = 8$. *J. Phys. Chem.*, 92:5561, 1988.
- [8] U. Buck, X. J. Gu, C. Lauenstein, and A. Rudolph. Infrared photodissociation of size selected methanol clusters. *J. Chem. Phys.*, 92:6017, 1990.
- [9] F. Huisken and M. Stemmler. Infrared photodissociation of small methanol clusters. *Chem. Phys. Lett.*, 144:391, 1988.
- [10] J. LaCosse and J. M. Lisy. Vibrational predissociation spectroscopy of $(\text{CH}_3\text{OD})_2$ and $(\text{CH}_3\text{OH})(\text{CH}_3\text{OD})$ in the 9.6- μm region. *J. Phys. Chem.*, 94:4398, 1990.

- [11] F. Huisken, A. Kulcke, C. Laush, and J. M. Lisy. Dissociation of small methanol clusters after excitation of the O-H stretch vibration at 2.7μ . *J. Chem. Phys.*, 95:3924, 1991.
- [12] I. A. Mills. Vibration-rotation structure in asymmetric- and symmetric-top molecules. In K.N.Rao and C.W.Mathews, editors, *Molecular Spectroscopy: Modern Research*, chapter 3, page 115. Academic Press, New York, 1972.
- [13] D. F. Coker, J. R. Reimers, and R. O. Watts. The infrared absorption spectrum of water. *Aust. J. Phys.*, 35:623, 1982.
- [14] J. R. Reimers and R. O. Watts. The structure and vibrational spectra of small clusters of water molecules. *Chem. Phys.*, 85:83, 1984.
- [15] M. Snels and R. Fantoni. IR-photodissociation of dimers of high symmetry molecules: SF_6 , SiF_4 , and SiH_4 . *Chem. Phys.*, 109:67, 1986.
- [16] M. Snels and J. Reuss. Induction effects on IR-predissociation spectra of $(\text{SF}_6)_2$, $(\text{SiF}_4)_2$, $(\text{SiH}_4)_2$. *Chem. Phys. Lett.*, 140:543, 1987.
- [17] J. Geraedts, S. Stolte, and J. Reuss. Vibrational predissociation of SF_6 dimers and trimers. *Z. Phys. A*, 304:167, 1982.
- [18] J. Geraedts, M. Waayer, S. Stolte, and J. Reuss. Dimer spectroscopy. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 73:375, 1982.
- [19] J. A. Barnes and T. E. Gough. Fourier transform infrared spectroscopy of molecular clusters: The structure and internal mobility of clustered carbon dioxide. *J. Chem. Phys.*, 86:6012, 1987.
- [20] G. Cardini, V. Schettino, and M. L. Klein. Structure and dynamics of carbon dioxide clusters. *J. Chem. Phys.*, 90:4441, 1989.
- [21] R. J. LeRoy, J. C. Shelley, and D. Eichenauer. Spectra, structure and dynamics of $\text{SF}_6-(\text{Ar})_n$ clusters. In J. Jortner and B. Pullmann, editors, *Large Finite Systems*, Dordrecht, 1987. Proceedings of the 20th Jerusalem Symposium on Quantum Chemistry and Biochemistry, Reidel.
- [22] D. Eichenauer and R. J. LeRoy. Monte Carlo simulations of structural properties and infrared spectra of $\text{SF}_6-(\text{Ar})_n$ clusters. *J. Chem. Phys.*, 88:2898, 1988.
- [23] J. C. Shelley, R. J. LeRoy, and F. G. Amar. Two- versus three-dimensional melting and spontaneous reversing isomerization in isolated $\text{SF}_6-(\text{Ar})_9$ van der Waals clusters. *Chem. Phys. Lett.*, 152:14, 1988.

- [24] A. S. Al-Mubarak, G. DelMisto, P. G. Lethbridge, N. Y. Abdul-Sattar, and A. J. Stace. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 86:209, 1988.
- [25] J. W. I. van Bladel and A. van der Avoird. The infrared photodissociation spectra and the internal mobility of SF₆, SiF₄, and SiH₄ dimers. *J. Chem. Phys.*, 92:2837, 1990.
- [26] M. R. Zakin and D. R. Herschbach. Vibrational frequency shifts induced by molecular compression of pyridine in solution. *J. Chem. Phys.*, 85:2376, 1986.
- [27] H. Friedmann and S. Kimel. Theory of shifts of vibration-rotation lines of diatomic molecules in noble gas matrices. Intermolecular forces in crystals. *J. Chem. Phys.*, 43:3925, 1965.
- [28] A. D. Buckingham. Solvent effects in infrared spectroscopy. *Proc. Roy. Soc. A*, 248:169, 1958.
- [29] A. D. Buckingham. Solvent effects in vibrational spectroscopy. *J. Chem. Soc. Farad. Trans.*, 56:753, 1960.
- [30] E. B. Wilson, J. C. Decius, and P. C. Cross. *Molecular Vibrations*. McGraw-Hill, New York, 1955.
- [31] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller. Equation of state calculations by fast computing machines. *J. Chem. Phys.*, 21:1087, 1953.
- [32] R. S. Berry. Structure and dynamics of clusters: Phase equilibrium and phase changes. In G. Scoles, editor, *The Chemical Physics of Atomic and Molecular Clusters*, page 23, Amsterdam, 1990. Proceedings of the Enrico Fermi Summer School (Varenna 1988), North-Holland.
- [33] R. S. Berry. Schmelzen und Gefrieren bei atomaren Clustern. *Spektrum der Wissenschaft*, page 72, 10 1990.
- [34] J. M. Hollas. *High Resolution Spectroscopy*. Butterworths, London, 1982.
- [35] J. D. Graybeal. *Molecular Spectroscopy*. Mc Graw-Hill, New York, 1988.
- [36] D. Papoušek and M. Aliev. Molecular vibrational-rotational spectra. In *Studies in Physical and Theoretical Chemistry 17*. Elsevier, Amsterdam, 1982.
- [37] J. C. Decius. Complete sets and redundancies among small vibrational coordinates. *J. Chem. Phys.*, 17:1315, 1949.

- [38] E. B. Wilson. Some mathematical methods for the study of molecular vibrations. *J. Chem. Phys.*, 9:76, 1941.
- [39] J. C. Decius. A tabulation of general formulas for the inverse kinetic energy matrix elements in acyclic molecules. *J. Chem. Phys.*, 16:1025, 1948.
- [40] B. W. Press, B. P. Flannery, S. A. Teutolsky, and W. T. Vetterling. *Numerical Recipes*. Cambridge University Press, Cambridge, 1986.
- [41] C. Eckart. Some studies concerning rotating axes and polyatomic molecules. *Phys. Rev.*, 47:552, 1935.
- [42] B. L. Crawford and W. H. Fletcher. The determination of normal coordinates. *J. Chem. Phys.*, 19:141, 1951.
- [43] Y. Morino and K. Kuchitsu. A note on the classification of normal vibrations of molecules. *J. Chem. Phys.*, 20:1809, 1952.
- [44] G. Keresztury and G. Jalsovszky. An alternative calculation of the vibrational potential energy distribution. *J. Mol. Struct.*, 10:304, 1971.
- [45] F. Engelke. *Aufbau der Moleküle*. Teubner, Stuttgart, 1985.
- [46] F. A. Cotton. *Chemical Applications of Group Theory*. Wiley, New York, 1963.
- [47] E. B. Wilson. The normal modes and frequencies of vibration of the regular plane hexagon model of the benzene molecule. *Phys. Rev.*, 45:706, 1934.
- [48] S. J. Cyvin, E. Brendsdal, B. N. Cyvin, and J. Brunvoll. Molecular vibrations of footballene. *Chem. Phys. Lett.*, 143:377, 1988.
- [49] A. R. Hoy, I. M. Mills, and G. Strey. Anharmonic force constant calculations. *Mol. Phys.*, 24:1265, 1972.
- [50] M. Challacombe and J. Cioslowski. Coordinate transformations of cubic force constants and transferability of anharmonic force constants in internal coordinates. *J. Chem. Phys.*, 95:1064, 1991.
- [51] N. Tanaka, Y. Hamada, Y. Sugawara, M. Tsuboi, S. Kato, and K. Morokuma. Force field in the hydrazine molecule from ab initio MO calculation. *J. Mol. Spectr.*, 99:245, 1983.
- [52] P. A. M. Dirac. Quantum mechanics of many-electron systems. *Proc. Roy. Soc. A*, 73:714, 1929.

- [53] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloe. *Quantum Mechanics*. Wiley, New York, 1977.
- [54] A. Dalgarno. Stationary perturbation theory. In D. R. Bates, editor, *Quantum Theory*, page 171. Academic Press, New York, 1961.
- [55] H. H. Nielsen. The vibration-rotation energy levels of molecules and their spectra in the infra-red. In S. Flügge, editor, *Handbuch der Physik*, volume 37, page 173. Springer, Berlin, 1959.
- [56] A. Dalgarno and A. L. Stewart. On the perturbation theory of small disturbances. *Proc. Roy. Soc. A*, 238:269, 1956.
- [57] W. Thiel. Nonlinear transformation of anharmonic normal coordinate force constants. *Mol. Phys.*, 68:427, 1989.
- [58] P.-O. Westlund and R. M. Lynden-Bell. A study of vibrational dephasing of the A_1 modes of CH_3CN in a computer simulation of the liquid phase. *Mol. Phys.*, 60:1189, 1987.
- [59] U. Buck and B. Schmidt. Calculation of vibrational line shifts for molecular dimers. *J. Mol. Liqu.*, 46:181, 1990.
- [60] J.R.Reimers, R.O.Watts, and M.L.Klein. Intermolecular potential functions and the properties of water. *Chem. Phys.*, 64:95, 1982.
- [61] E. Honegger and S. Leutwyler. Intramolecular vibrations of small water clusters. *J. Chem. Phys.*, 88:2582, 1988.
- [62] J. Snir, R. A. Nemenoff, and H. A. Scheraga. Revised empirical potential for conformational, intermolecular, and solvation studies. 1. Evaluation of problem and description of model 2. Parametrization and testing for water and saturated organic molecules 3. Parametrization and testing for unsaturated hydrocarbons 4. Development and testing of parameters for aldehydes, ketones and carboxylic acids 5. Development and testing of parameters for amides, amino acids and peptides. *J. Phys. Chem.*, 82:2497–2530, 1978.
- [63] R. E. Miller, R. O. Watts, and A. Ding. Vibrational predissociation spectra of nitrous oxide clusters. *Chem. Phys.*, 83:155, 1984.
- [64] E. Clementi and G. Corongiu. *Int. J. Qu. Chem.*, 10:31, 1983.
- [65] K. O. Börnsen, S. H. Lin, H. L. Selzle, and E. W. Schlag. Spectra of isotopically mixed benzene trimers. *J. Chem. Phys.*, 90:1299, 1989.

- [66] W. E. Henke, W. Yu, H. L. Selzle, E. W. Schlag, D. Wutz, and S. H. Lin. Theoretical study of electronic spectral shifts of van der Waals complexes. *Chem. Phys.*, 97:205, 1985.
- [67] T. P. Martin, T. Bergmann, and B. Wassermann. Cluster energy surfaces. In J. Jortner and B. Pullmann, editors, *Large Finite Systems*, Dordrecht, 1987. Proceedings of the 20th Jerusalem Symposium on Quantum Chemistry and Biochemistry, Reidel.
- [68] H. Goldstein. *Klassische Mechanik*. Aula, Wiesbaden, 1987.
- [69] D. J. Evans. On the representation of orientation space. *Mol. Phys.*, 34:317, 1977.
- [70] M. R. Hoare and P. Pal. Physical cluster mechanics: Statics and energy surfaces for monoatomic systems. In B. R. Coles, editor, *Advances in Physics*, 20, page 161. Taylor & Francis, London, 1971.
- [71] R. Ahlrichs, S. Brode, U. Buck, M. DeKieviet, C. Lauenstein, A. Rudolph, and B. Schmidt. The structure of C₂H₄ clusters from theoretical interaction potentials and vibrational predissociation data. *Z. Phys. D*, 15:341, 1990.
- [72] M. R. Hoare and P. Pal. Physical cluster mechanics: Statics and energy surfaces for monoatomic systems. In B. R. Coles, editor, *Advances in Physics*, 24, page 645. Taylor & Francis, London, 1975.
- [73] W. S. Schiller and M. A. Spackmann. Harmonic intermolecular vibrational frequencies for hydrogen-bonded dimers using a simple model. *Chem. Phys. Lett.*, 151:547, 1988.
- [74] G. Adam and O. Hittmair. *Wärmethorie*. Vieweg, Braunschweig, 1970.
- [75] F. Vesely. *Computereperimente an Flüssigkeitsmodellen*. Physikverlag, Weinheim, 1978.
- [76] C. L. Briant and J. J. Burton. Molecular dynamics study of the structure and thermodynamic properties of argon microclusters. *J. Chem. Phys.*, 63:2045, 1975.
- [77] D. R. Miller. Free jet sources. In G. Scoles, editor, *Molecular Beam Methods*, chapter 2, page 14. Oxford University Press, New York, 1988.
- [78] M. Kappes and S. Leutwyler. Molecular beams of clusters. In G. Scoles, editor, *Molecular Beam Methods*, chapter 15, page 380. Oxford University Press, New York, 1988.

- [79] D. W. Heermann. *Computer Simulations in Theoretical Physics*. Springer, Berlin, 1986.
- [80] W. G. Hoover. *Molecular Dynamics*, volume 258 of *Lecture Notes in Physics*. Springer, Heidelberg, 1986.
- [81] J. Siebers. *Diplomarbeit*. Max-Planck-Institut für Strömungsforschung, Göttingen, 1992.
- [82] J. Jellinek, T. L. Beck, and R. S. Berry. Solid-liquid phase changes in simulated isoenergetic Ar₁₃. *J. Chem. Phys.*, 84:2783, 1986.
- [83] T. L. Beck and T. L. Marchioro. Dynamics of diffusion in small cluster systems. *J. Chem. Phys.*, 93:1347, 1990.
- [84] A. H. Stroud. *Approximate Calculations of Multiple Integrals*. Prentice-Hall, 1971.
- [85] B. J. Alder and T. E. Wainwright. Phase transitions for a hard sphere system. *J. Chem. Phys.*, 27:1208, 1957.
- [86] W. W. Wood. Early history of computer simulations in statistical mechanics. In G. Ciccotti and W. G. Hoover, editors, *Molecular-Dynamics-Simulation of Statistical-Mechanical Systems*, page 3, Amsterdam, 1986. Proceedings of the Enrico Fermi Summer School (Varenna 1985), North-Holland.
- [87] K. Binder, editor. *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*, volume 7 of *Topics in Current Physics*. Springer, Berlin, 1979.
- [88] N. Metropolis and S. Ulam. The Monte-Carlo-method. *J. Am. Stat. Assoc.*, 44:335, 1949.
- [89] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer Simulations of Liquids*. Clarendon Press, Oxford, 1987.
- [90] R. D. Eppers and J. B. Kaelberer. Thermodynamic properties of small aggregates of rare-gas atoms. *Phys. Rev. A*, 21:1068, 1975.
- [91] S. Leutwyler and J. Bösiger. Rare-gas solvent clusters: Spectra, structures, and order-disorder transitions. *Chem. Rev.*, 90:489, 1990.
- [92] G. Pálinkás, E. Hawlicka, and K. Heinzinger. A molecular dynamics study of liquid methanol with a flexible three-site model. *J. Phys. Chem.*, 91:4334, 1987.

- [93] E. Hawlicka, G. Pálincás, and K. Heinzinger. A molecular dynamics study of liquid methanol with a flexible six-site model. *Chem. Phys. Lett.*, 154:255, 1989.
- [94] I. Kießling and M. Lowes. *Programmierung mit FORTRAN 77*. Teubner, Stuttgart, 1985.
- [95] J. Lehn and H. Wegmann. *Einführung in die Statistik*. Teubner, Stuttgart, 1985.
- [96] M. Falk and E. Whalley. Infrared spectra of methanol and deuterated methanols in gas, liquid, and solid phases. *J. Chem. Phys.*, 34:1554, 1961.
- [97] A. Anderson, B. Andrews, E. M. Meiring, and B. H. Torrie. Raman and far-infrared study of the lattice vibration of methanol. *Journ. of Raman Spectroscopy*, 19:85, 1988.
- [98] B. H. Torrie, S.-X. Weng, and B. M. Powell. Structure of the α -phase of solid methanol. *Mol. Phys.*, 67:575, 1989.
- [99] M. Haughney, M. Ferrario, and I. R. McDonald. Molecular-dynamics simulation of liquid methanol. *J. Phys. Chem.*, 91:4934, 1987.
- [100] M. Matsumoto and K. E. Gubbins. Hydrogen bonding in liquid methanol. *J. Chem. Phys.*, 93:1981, 1990.
- [101] G. Pálincás, I. Bakó, and K. Heinzinger. Molecular dynamics investigation of the inter- and intramolecular motions in liquid methanol and methanol-water-mixtures. *Mol. Phys.*, 73:897, 1991.
- [102] W. Weltner and K. S. Pitzer. Methyl alcohol: The entropy, heat capacity and polymerization equilibria in the vapor, and potential barrier to internal rotation. *J. Am. Chem. Soc.*, 73:2606, 1951.
- [103] T. A. Renner, G. H. Kucera, and M. Blander. A study of hydrogen bonding in methanol vapor by measurement of thermal conductivity. *J. Chem. Phys.*, 66:177, 1977.
- [104] L. A. Curtiss and M. Blander. Thermodynamic properties of gas-phase hydrogen-bonded complexes. *Chem. Rev.*, 88:827, 1988.
- [105] J. A. Odutola, R. Viswanathan, and T. R. Dyke. Molecular beam electric deflection behavior and polarity of hydrogen-bonded complexes of ROH, RSH, and RNH. *J. Am. Chem. Soc.*, 101:4787, 1979.

- [106] M. A. Hoffbauer, C. F. Giese, and W. R. Gentry. Infrared photodissociation of methanol dimers. *J. Phys. Chem.*, 88:181, 1984.
- [107] J. Crooks, A. J. Stace, and B. J. Whitaker. Infrared laser study of methanol, ethanol, and SF₆ solvation in water clusters. *J. Phys. Chem.*, 92:3554, 1988.
- [108] A. Serrallach, R. Meyer, and H. H. Günthard. Methanol and deuterated species: Infrared data, valence force fields, rotamers, and conformations. *J. Mol. Spectrosc.*, 52:94, 1974.
- [109] U. Buck, C. Lauenstein, and A. Rudolph. Internal excitation effects in the photodissociation of size selected ethylene and methanol dimers. *Z. Phys. D*, 18:181, 1991.
- [110] G. Kabisch and K. Pollmer. Hydrogen bonding in methanol-organic solvent and methanol-water mixtures as studied by the ν_{OH} and ν_{CO} raman bands. *J. Mol. Struct.*, 81, 1982.
- [111] M. Hobein. Private Mitteilungen, 1991.
- [112] W. L. Jorgensen. Optimized intermolecular potential functions for liquid alcohols. *J. Phys. Chem.*, 90:1276, 1986.
- [113] T. E. Gough, X. J. Gu, N. R. Isenor, and G. Scoles. Transition dipole moment for the C-O stretching band of CH₃OH measured with molecular beam stark spectroscopy. *Int. J. Infrared Millimeter Wave*, 7:1893, 1986.
- [114] J. O. Henningsen and J. C. Petersen. Infrared-microwave double resonance in methanol: Coherent effects and molecular parameters. *J. Opt. Soc. Am. B*, 5:1848, 1988.
- [115] F.H.Stillinger and A. Rahman. Revised central force potentials for water. *J. Chem. Phys.*, 68:666, 1978.
- [116] W.L.Jorgensen. Transferable intermolecular potential functions for water, alcohols, and ethers. Applications to liquid water. *J. Am. Chem. Soc.*, 103:335, 1981.
- [117] A. W. Burgess, L. L. Shipman, R. A. Nemenoff, and H. A. Scheraga. Empirical potential based on the interaction of electrons and nuclei. *J. Am. Chem. Soc.*, 98:23, 1976.
- [118] G. Brink and L. Glasser. Studies in hydrogen bonding: Association in methanol using an empirical potential. *J. Comp. Chem.*, 2:14, 1981.

- [119] F. T. Marchese, P. K. Mehrotra, and D. L. Beveridge. Transferable potential functions from quantum-mechanical calculations of interaction energies. *J. Phys. Chem.*, 86:2592, 1982.
- [120] J. H. Dymond and E. B. Smith. *The Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures*. Oxford University Press, Oxford, 1980.
- [121] D. J. Evans. Non-product multidimensional integration formulae in statistical mechanics. In R. S. Anderssen and R. O. Watts, editors, *Computational Methods in Mathematical Physics*. Queensland University Press, St. Lucia, Queensland, 1975.
- [122] D. J. Evans and R. O. Watts. Water-water pair interactions and the second virial coefficient of steam. *Mol. Phys.*, 28:1233, 1974.
- [123] L. A. Curtiss. Molecular orbital studies of methanol polymers using a minimal basis set. *J. Chem. Phys.*, 67:1144, 1977.
- [124] H.B.Schlegel, S. Wolfe, and F. Bernardi. Ab initio computation of force constants. IV. The theoretical anharmonic force fields and vibrational frequencies of methylamine, methanol, and methanethiol. *J. Chem. Phys.*, 67:4181, 1977. Zusätzliche Tabellen mit den kubischen Kraftkonstanten und Anharmonizitätskonstanten sind in AIP-Dokument PAPS JPCSA 67-4181-13 veröffentlicht.
- [125] R. M. Lees and J. G. Barker. Torsion-vibration-rotation interactions in methanol. I. Millimeter wave spectrum. *J. Chem. Phys.*, 48:5299, 1968.
- [126] P. D. Mallinson. The harmonic force field of methanol. *J. Mol. Spectrosc.*, 58:194, 1975.
- [127] A. Timidei and G. Zerbi. Valence force constants and normal vibrations of methanol. *Z. Naturforsch. A*, 25:1729, 1970.
- [128] P. Botschwina and W. Meyer. Force constants and equilibrium geometries in H₂O₂ and other small molecules containing an OH-Group. *Chem. Phys.*, 15:25, 1976.
- [129] A. Rudolph. *Dissertation*. Max-Planck-Institut für Strömungsforschung, Göttingen, 1992.
- [130] B. J. Mhin, H. S. Kim, H. S. Kim, C. W. Yoon, and K. S. Kim. Ab initio studies of the water hexamer: near degenerate structures. *Chem. Phys. Lett.*, 176:41, 1991.

Danksagungen

Diese Arbeit entstand in der Abteilung Atom- und Molekülphysik des Max-Planck-Instituts für Strömungsforschung in Göttingen am Lehrstuhl für angewandte Mechanik und Strömungsphysik unter Leitung von Prof. H. Pauly. Das vielfältige wissenschaftliche Angebot dort hat diese Arbeit wesentlich bereichert. Es reichte von vielen anregenden Diskussionen mit Wissenschaftlern innerhalb des Instituts über Reisen zu wissenschaftlichen Schulungen und Konferenzen im In- und Ausland bis hin zur Bereitstellung finanzieller Mittel für notwendige Anschaffungen. Besonders hervorgehoben werden soll hier der Kauf eines leistungsfähigen Arbeitsplatzcomputers (IBM RS/6000-520), der die Durchführung der vielfältigen numerischen Berechnungen und die graphische Darstellung der Ergebnisse wesentlich erleichtert oder teilweise überhaupt erst ermöglicht hat. In den ersten Jahren der Arbeit wurden diese Aufgaben mit den Rechenanlagen, die bei der Gesellschaft für wissenschaftliche Datenverarbeitung in Göttingen (GWDG) zur Verfügung standen, durchgeführt.

In der Zeit von Oktober bis Dezember 1988 konnte ich als Gast an der *University of Washington* in Seattle, USA arbeiten. Für die freundliche Einladung und die gute Betreuung während des Aufenthalts danke ich Prof. R. O. Watts, von dem ich in die für mich neue Welt der Computersimulationen eingeführt wurde. Stellvertretend für die anderen Mitarbeiter im *Chemistry Department* in Seattle sei hier Dr. H. Jónsson erwähnt, der mit seiner herzlichen Gastfreundschaft den Aufenthalt wesentlich bereicherte.

Mein besonderer Dank für die wissenschaftliche Betreuung gilt Prof. U. Buck, der mir während der Jahre der Anfertigung der vorliegenden Arbeit immer mit Rat und Tat zur Seite stand und der durch viele interessante Diskussionen und Hinweise wesentlich zum Gelingen der Dissertation beigetragen hat.

Darüber hinaus möchte ich aber auch den vielen anderen Studenten, Mitarbeitern und Gästen des Max-Planck-Instituts danken, die mich auf die eine oder andere Weise unterstützt haben und ohne die diese Arbeit ebenfalls undenkbar wäre. Insbesondere Jörg Siebers danke ich für viele Anregungen und das sorgfältige Korrekturlesen

meines Manuskripts.

Schließlich sollen auch meine Familie sowie meine Freundinnen und Freunde nicht ungenannt bleiben, die mir immer einen Rückhalt gaben und mich in meinen Vorhaben bestätigten.

Lebenslauf

- 03.06.1963: Geboren als erstes Kind der Lehrerin Ingrid Schmidt, geb. Wellinghorst und des Lehrers Karl-Heinz Schmidt in Osnabrück
Zwei Geschwister: Dietmar (*20.8.1965) und Ulrike (*7.5.1971)
- 01.08.1969: Einschulung in die Teutoburger Schule (Osnabrück)
- 01.08.1973: Wechsel zum Graf Stauffenberg-Gymnasium (Osnabrück)
- 12.05.1982: Erwerb der allgemeinen Hochschulreife
- 15.10.1982: Einschreibung zum Physikstudium an der Universität Osnabrück
- 15.10.1984: Vordiplomprüfung
- 16.10.1984: Einschreibung an der Georg August-Universität in Göttingen
- 21.11.1985: Beginn der Diplomarbeit am Max-Planck-Institut für Strömungsforschung in der Abteilung von Prof. H. Pauly am Lehrstuhl für angewandte Mechanik und Strömungsphysik
Thema: Messungen differentieller, elastischer Wirkungsquerschnitte an den Systemen He-Kr, He-Xe (Betreuer: Prof. U. Buck)
- 01.02.1988: Diplomprüfung
Beginn der Dissertation in der oben genannten Abteilung
Thema: Struktur und Spektren von Molekülclustern
- 14.02.1992: Promotionsprüfung