Studien zum Ramaneffekt

VIII. Berechnung einfacher Molekülmodelle

Von

Michael Radaković

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Mai 1930)

In dem letzten Jahre hat K. W. F. Kohlrausch in einer Reihe gemeinsam mit A. Dadieu ausgeführten Arbeiten[1] gezeigt, daß aus dem Ramanspektrum einer Substanz weitgehende Schlüsse auf die Größe und die gegenseitige Orientierung der Bindungskräfte im Molekül sich ziehen lassen. Bei diesen Untersuchungen und bei den Arbeiten anderer Forscher, die ähnliche Ziele durch die Verwendung der Bandenspektren und der ultraroten Spektren einfacher Molekültypen erstreben, wird mit großem Erfolg ein überraschend einfaches mechanisches Modell für das Molekül angenommen. Es besteht aus Massenpunkten, die die Atome oder die Atomgruppen des Moleküls repräsentieren und die untereinander durch Federkräfte verbunden sind. Indem man die errechneten Normalschwingungen des mechanischen Systems in Parallele stellt zu den beobachteten Spektrallinien, etwa denen des Ramanspektrums, kann man Schlüsse auf die Bindungskräfte im Molekül ziehen. Bisher sind nur wenige Systeme dieser Art und auch diese nur unter der Annahme besonderer Symmetrieverhältnisse in der Anordnung der Massenpunkte berechnet worden. Es dürfte daher die Angabe einer einfachen Methode nützlich sein, die die Normalschwingungen von Punktsystemen der angegebenen Art bei allgemeiner Annahme der Zahl und der Konfiguration der Massenpunkte zu berechnen gestattet.

Es ist jedoch nicht notwendig, die Methode der Berechnung für den allgemeinsten Fall von räumlich angeordneten Massenpunkten zu entwickeln. Es genügt, sie an dem einfachen Fall von drei Massenpunkten zu zeigen.

Wenn man hiebei auf Vereinfachungen verzichtet, die aus der speziellen Natur dieses Falles entspringen, treten die wesentlichsten Züge der Methode trotz der Beschränkung auf einen der einfachsten Fälle deutlich genug hervor, so daß ihre Übertragung auf allgemeinere Systeme keine weiteren Schwierigkeiten mehr besitzt.

[1] K. W. F. Kohlrausch und A. Dadieu, Studien zum Ramaneffekt, I bis VII, Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIa), Bd. 138.

Das schwingende System.

Es seien m_0, m_1, m_2 die drei Massen des Systems. Die Punkte S_0, S_1, S_2 seien ihre Ruhelagen. Die Stellung der Seiten des Dreiecks gegen ein beliebig in der Ebene angenommenes

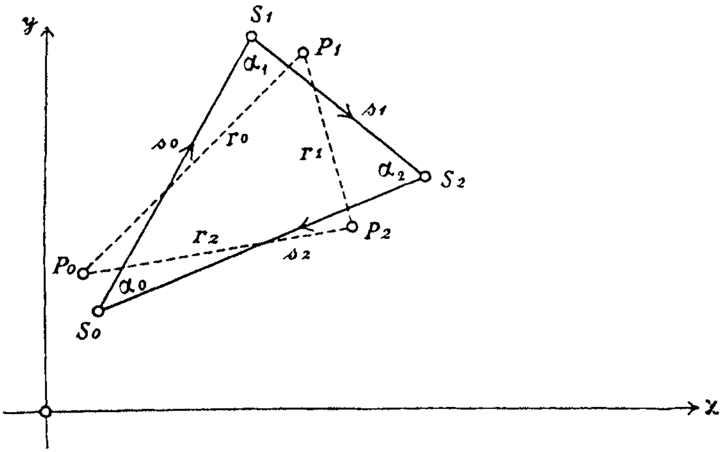

Fig. 1.

rechtwinkeliges Koordinatensystem sei unter der Annahme der in der Fig. 1 eingezeichneten positiven Richtungen

für die Seite	$\overline{S_0 S_1} = s_0$	durch	$\cos(s_0\, x) = \mathfrak{s}_0$;	$\cos(s_0\, y) = \gamma_0$,
„ „ „	$\overline{S_1 S_2} = s_1$	„	$\cos(s_1\, x) = \mathfrak{s}_1$;	$\cos(s_1\, y) = \gamma_1$,
„ „ „	$\overline{S_2 S_0} = s_2$	„	$\cos(s_2\, x) = \mathfrak{s}_2$;	$\cos(s_2\, y) = \gamma_2$

gegeben. Die Winkel des Dreieckes sind dann durch die Gleichungen

$$\mathfrak{s}_0 \mathfrak{s}_1 + \gamma_0 \gamma_1 = -\cos\alpha_1; \qquad \mathfrak{s}_1 \mathfrak{s}_2 + \gamma_1 \gamma_2 = -\cos\alpha_2;$$

$$\mathfrak{s}_2 \mathfrak{s}_0 + \gamma_2 \gamma_0 = -\cos\alpha_0 \tag{A}$$

bestimmt. In der Ruhelage sind die Massen durch ungespannte Federn verbunden.

Verschiebt man die Massen in die Punkte P_0, P_1, P_2, so treten zwischen ihnen Kräfte auf, die den Verlängerungen der Seiten proportional sind, in die Richtung der Verbindungsgeraden entfallen und die Verzerrungen der Seiten rückgängig zu machen suchen. Die Direktionskräfte der Federn seien f_0, f_1, f_2 in den Verbindungen der Punktepaare $(m_0\, m_1)$, (m_1, m_2), $(m_2\, m_0)$.

Die Koordinaten des Systems.

Die rechtwinkligen Koordinaten der Ruhelagen seien

$$\text{für } S_0 \ldots (a_0 b_0), \quad \text{für } S_1 \ldots (a_1 b_1), \quad \text{für } S_2 \ldots (a_2 b_2)$$

und für die verschobenen Lagen

$$\text{für } P_0 \ldots (a_0 + x_0,\ b_0 + y_0), \qquad \text{für } P_1 \ldots (a_1 + x_1,\ b_1 + y_1),$$
$$\text{für } P_2 \ldots (a_2 + x_2,\ b_2 + y_2).$$

Die sechs Größen x_0 bis y_2 bestimmen die Richtung und Größe der Verschiebung der Massen aus ihren Ruhelagen und werden als kleine Größen erster Ordnung angenommen.

Die Entfernung der Lagen P_0 und P_1 wird dann

$$r_0^2 = (a_1 - a_0 + x_1 - x_0)^2 + (b_1 - b_0 + y_1 - y_0)^2.$$

Unter Berücksichtigung der Annahme, daß die Verschiebungen aus der Ruhelage kleine Größen sind und unter Einführung der Richtungskosinus der Seite s_0

$$\varepsilon_0 = \frac{a_1 - a_0}{s_0}, \qquad \gamma_0 = \frac{b_1 - b_0}{s_0}$$

erhält man

$$r_0 = s_0 + [(x_1 - x_0)\,\varepsilon_0 + (y_1 - y_0)\,\gamma_0].$$

In ganz gleicher Weise lassen sich die Entfernungen r_1 und r_2 ermitteln. Unter Einführung der Abkürzungen

$$\begin{aligned}
&1. \quad \xi_0 = (x_1 - x_0)\,\varepsilon_0 + (y_1 - y_0)\,\gamma_0 \\
&2. \quad \xi_1 = (x_2 - x_1)\,\varepsilon_1 + (y_2 - y_1)\,\gamma_1 \\
&3. \quad \xi_2 = (x_0 - x_2)\,\varepsilon_2 + (y_0 - y_2)\,\gamma_2
\end{aligned} \tag{I}$$

erhält man

$$\begin{aligned}
r_0 &= s_0 + \xi_0 \\
r_1 &= s_1 + \xi_1 \\
r_2 &= s_2 + \xi_2.
\end{aligned} \tag{II}$$

Nachdem das betrachtete System nur inneren Kräften unterliegt, vollführt sein Schwerpunkt eine Galileische Bewegung. Von Interesse sind jedoch nur die Schwingungen im System, nicht seine Bewegung in der Ebene. Es genügt daher, wenn man die Bedingung einführt, daß der Schwerpunkt des Systems ruht. Diese Annahme bedingt, daß die Koordinaten der Verschiebungen der drei Massen die Relationen

$$\begin{aligned}
&4. \quad m_0 x_0 + m_1 x_1 + m_2 x_2 = 0 \\
&5. \quad m_0 y_0 + m_1 y_1 + m_2 y_2 = 0
\end{aligned} \tag{I}$$

erfüllen müssen.

Die eingeführten Größen ξ_0, ξ_1, ξ_2 haben eine einfache Bedeutung. Es sind $(x_1—x_0)$ und $(y_1—y_0)$ die Projektionen der Verlängerung der Seite s_0, also die Projektionen der Strecke $(r_0—s_0)$ auf die Achsen des Koordinatensystems und man sieht daher, daß ξ_0 die Projektion der Verlängerung der Entfernung der Massen m_0 und m_1 auf die Richtung ihrer Entfernung in der Ruhelage, also auf s_0 ist. Ganz analoge Bedeutungen haben ξ_1 und ξ_2.

Man kann ξ_0, ξ_1, ξ_2 als generelle Koordinaten wählen, doch muß man noch eine vierte Koordinate einführen, denn das System von drei Punkten in der Ebene, deren Schwerpunkt festliegt, ist vom vierten Grade der Freiheit. Als solche vierte Koordinate könnte z. B. die x-Koordinate der Masse m_0 dienen, etwa

$$a_0 + x_0 = \eta. \tag{I'}$$

Die fünf Gleichungen (I) und die Zusatzgleichung (I') würden sodann den Übergang von den rechtwinkligen zu den generellen Koordinaten vermitteln, u. zw. würden sich die ersteren als lineare Funktionen der letzteren ergeben. Es empfiehlt sich aber nicht, die Überführung des Problems in generelle Koordinaten in diesem und in anderen Fällen wirklich durchzuführen, da man auch ohne diese unter Umständen recht langwierigen Rechnungen leicht zum Ziele gelangt.

Die Größen ξ_0, ξ_1, ξ_2 dienen zur einfachen Entwicklung der Normalschwingungen des Systems. Sie lassen sich, wie unmittelbar ersichtlich ist, auch bei beliebiger Anzahl der Massenpunkte und bei beliebig vorgegebener Konfiguration des Systems für jede Verbindungsgerade zweier Punkte leicht angeben. Für ihre Verwendung im allgemeinen Fall ist es aber notwendig, die folgenden Bemerkungen zu beachten. Es kann in einem System vorkommen, daß zwei seiner Massen keinerlei Kräfte aufeinander ausüben, so daß sie ohne Arbeitsleistung voneinander entfernt werden können. Es ist überflüssig, für eine Verbindungsgerade solcher Massenpunkte eine ξ-Größe einzuführen. Sie würde ohnehin bei der Berechnung der Schwingungen keine Rolle spielen. Man führt also nur für jene Verbindungen zweier Punkte des Systems die entsprechenden ξ-Größen ein, in denen Kräfte wirken. In dem behandelten Beispiel sind die drei Größen ξ_0, ξ_1 und ξ_2 voneinander unabhängig. Das muß nicht immer sein. So besteht zwischen den sechs Seiten, die vier Punkte in der Ebene verbinden, aus geometrischen Gründen eine Relation, der eine lineare Beziehung zwischen $\xi_0 \ldots \xi_5$ entspricht. Betrachtet man, um die Möglichkeit solcher Relationen von einer anderen Seite her zu zeigen, das System von sieben Massenpunkten im Raume, von denen jeder mit jedem durch eine Federkraft verbunden ist, so hat man 21 Größen $\xi_0 \ldots \xi_{20}$. Sie sind lineare Funktionen der Koordinaten x_0 bis z_{20}. Will man nun fordern, daß der Schwerpunkt des Systems ruht, so erhielte man 21 + 3, also 24 Gleichungen I für die 21 Koordinaten. Es müssen also zwischen den Größen $\xi_0 \ldots \xi_{20}$ lineare Relationen bestehen.

Man kann also bei einem System von n Massenpunkten $\frac{n(n-1)}{2}$ Größen $\xi_\varkappa$ einführen. Von diesen sind aber nur jene verwendbar für die vorliegende Aufgabe der Berechnung der Normalschwingungen des Systems, die denjenigen Verbindungen zweier Systempunkte entsprechen, in denen Federkräfte wirksam sind. Für diese Anzahl stellt man das erweiterte System der Gleichungen (I) auf und beachtet, ob alle diese notwendigen ξ-Größen voneinander unabhängig sind oder ob zwischen ihnen lineare Relationen bestehen.

Das Potential des Systems.

Denkt man sich das System aus einer Lage in eine benachbarte Lage verschoben, so erfordert dies die Leistung einer Arbeit, deren Betrag die Zunahme des Potentials V des Systems ergibt.

Man erhält somit

$$dV = f_0(r_0 - s_0)\,dr_0 + f_1(r_1 - s_1).dr_1 + f_2(r_2 - s_2)\,dr_2.$$

Mit Hilfe der Gleichungen (II) kann man in diesem Ausdruck die Größen ξ_0, ξ_1, ξ_2 einführen und erhält

$$dV = f_0\xi_0\,d\xi_0 + f_1\xi_1\,d\xi_1 + f_2\xi_2\,d\xi_2.$$

Damit ist das Potential des Systems bestimmt.

Es wird

$$V = \tfrac{1}{2} f_0\xi_0^2 + \tfrac{1}{2} f_1\xi_1^2 + \tfrac{1}{2} f_2\xi_2^2.$$

Dieselbe Überlegung liefert auch das Potential von komplizierter gebauten Systemen.

Die Differentialgleichungen des Systems.

Es ist nun leicht, die sechs Differentialgleichungen des Systems zu entwickeln. Man erhält sie unter Benützung der Definitionsgleichungen (I) 1. bis 3.

$$\begin{aligned}
m_0\ddot{x}_0 &= -\frac{\partial V}{\partial x_0} = f_0\varepsilon_0\xi_0 - f_2\varepsilon_2\xi_2; & m_0\ddot{y}_0 &= -\frac{\partial V}{\partial y_0} = f_0\gamma_0\xi_0 - f_2\gamma_2\xi_2 \\
m_1\ddot{x}_1 &= -\frac{\partial V}{\partial x_1} = f_1\varepsilon_1\xi_1 - f_0\varepsilon_0\xi_0; & m_1\ddot{y}_1 &= -\frac{\partial V}{\partial y_1} = f_1\gamma_1\xi_1 - f_0\gamma_0\xi_0 \qquad \text{(III)} \\
m_2\ddot{x}_2 &= -\frac{\partial V}{\partial x_2} = f_2\varepsilon_2\xi_2 - f_1\varepsilon_1\xi_1; & m_2\ddot{y}_2 &= -\frac{\partial V}{\partial y_2} = f_2\gamma_2\xi_2 - f_1\gamma_1\xi_1
\end{aligned}$$

In derselben Weise erhält man die Differentialgleichungen für alle jene Systeme, deren ξ-Größen voneinander unabhängig sind. In jenen Fällen hingegen, in denen zwischen den ξ-Größen lineare Relationen bestehen, werden die rechten Seiten der

Differentialgleichungen einen etwas anderen Bau haben. Angenommen, es hätte das System ρ Größen ξ gemäß seiner dynamischen Bestimmtheit. Zwischen ihnen bestünde **eine** lineare Relation. Es würde dann immer noch das Potential die Form

$$V = \sum_{i=0}^{\rho-1} \tfrac{1}{2} f_i \xi_i^2$$

haben, doch würde eine beliebig gewählte ξ-Größe, etwa ξ_0, sich durch die anderen linear, also in der Form

$$\xi_0 = \sum_{i=1}^{\rho-1} c_i \xi_i$$

ausdrücken lassen. Indem man dies in das Potential einführt, sieht man, daß bei der Bildung der partiellen Ableitung nach einer Koordinate auch die Koeffizienten c_i dieser Relation in den rechten Seiten der Differentialgleichungen auftreten. Natürlich bleibt aber erhalten, daß die Differentialgleichungen linear in den Größen ξ sind und damit bleiben die folgenden Überlegungen auch in diesem Falle anwendbar.

Die Differentialgleichungen der Normalschwingungen des Systems.

Es ist nun leicht, aus den Gleichungen (III) die Differentialgleichungen der ξ-Größen abzuleiten. Um dies für eine, etwa die Größe ξ_0, zu zeigen, geht man auf deren Definitionsgleichung (I) 1. zurück und entnimmt ihr, daß

$$\ddot{\xi}_0 = (\ddot{x}_1 - \ddot{x}_0)\,\varepsilon_0 + (\ddot{y}_1 - \ddot{y}_0)\,\gamma_0$$

ist. Man erhält daher aus (III):

$$\ddot{\xi}_0 = -\left(\frac{f_0}{m_1} + \frac{f_0}{m_0}\right)\cdot\varepsilon_0^2\,\xi_0 + \frac{f_1}{m_1}\,\varepsilon_1\,\varepsilon_0\,\xi_1 + \frac{f_2}{m_0}\,\varepsilon_2\,\varepsilon_0\,\xi_2 -$$
$$-\left(\frac{f_0}{m_1} + \frac{f_0}{m_0}\right)\cdot\gamma_0^2\,\xi_0 + \frac{f_1}{m_1}\,\gamma_1\,\gamma_0\,\xi_1 + \frac{f_2}{m_0}\,\gamma_2\,\gamma_0\,\xi_2.$$

Man führt mit Hilfe von (A) die Dreieckswinkel ein und setzt in dieser und in den beiden anderen Gleichungen, die $\ddot{\xi}_1$ und $\ddot{\xi}_2$ bestimmen,

$$\frac{1}{m_0} + \frac{1}{m_1} = \frac{1}{\mu_0}; \qquad \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} = \frac{1}{\mu_1}; \qquad \frac{1}{m_2} + \frac{1}{m_0} = \frac{1}{\mu_2}$$

Man erhält derart das Gleichungssystem

$$
\begin{aligned}
\ddot{\xi}_0 &= -\frac{f_0}{\mu_0}\cdot\xi_0 - \frac{f_1}{m_1}\cos\alpha_1\cdot\xi_1 - \frac{f_2}{m_0}\cos\alpha_2\cdot\xi_2 \\
\ddot{\xi}_1 &= -\frac{f_0}{m_1}\cos\alpha_1\,\xi_0 - \frac{f_1}{\mu_1}\,\xi_1 - \frac{f_2}{m_2}\cos\alpha_2\,\xi_2 \\
\ddot{\xi}_2 &= -\frac{f_0}{m_0}\cos\alpha_0\cdot\xi_0 - \frac{f_1}{m_2}\cos\alpha_2\cdot\xi_1 - \frac{f_2}{\mu_2}\cdot\xi_0.
\end{aligned}
\tag{IV}
$$

Die Differentialgleichungen (IV) für die Größen ξ_0, ξ_1, ξ_2 haben die Gestalt der Differentialgleichungen der Normalschwingungen eines Systems von drei Freiheitsgraden. Ihre Integration erfolgt daher nach bekannten Methoden.

Die Integration der Differentialgleichungen (IV).

Man setzt ein Integral in der Form an:

$$
\begin{aligned}
\xi_0 &= A_0\cos n t + B_0\sin n t, \\
\xi_1 &= A_1\cos n t + B_1\sin n t, \\
\xi_2 &= A_2\cos n t + B_3\sin n t.
\end{aligned}
$$

Führt man diese Annahmen in die Gleichungen (IV) ein und fordert man, daß sie für jeden Wert der Zeit erfüllt werden, so erhält man für die Konstanten A_0 bis B_2 sechs Gleichungen, weil die Koeffizienten des $\cos n t$ und des $\sin n t$ in jeder Gleichung für sich verschwinden müssen. Diese sechs Bestimmungsgleichungen zerfallen in zwei gleiche Gruppen, deren eine die Konstanten A_0, A_1, A_2, deren andere die Konstanten B_0, B_1, B_2 enthält. Es genügt, eine Gruppe anzuschreiben.

$$
\begin{aligned}
0 &= \left(n^2 - \frac{1}{\mu_0}\right)A_0 - \frac{f_1}{m_1}\cos\alpha_1\cdot A_1 - \frac{f_2}{m_0}\cos\alpha_0\cdot A_2 \\
0 &= -\frac{f_0}{m_1}\cos\alpha_1\,A_0 + \left(n^2 - \frac{f_1}{\mu_1}\right)\cdot A_1 - \frac{f_2}{m_2}\cos\alpha_2\cdot A_2 \\
0 &= -\frac{f_0}{m_0}\cos\alpha_0\,A_0 - \frac{f_1}{m_2}\cos\alpha_2\cdot A_1 + \left(n^2 - \frac{f_2}{\mu_2}\right)A_2.
\end{aligned}
\tag{V}
$$

Man erhält nur dann von Null verschiedene Werte der Konstanten A_0, A_1, A_2, wenn die Schwingungszahl in 2π Sekunden, also n, eine Wurzel der Determinante der Gleichungen ist. Es besteht also für n die Gleichung

$$
\Delta = \begin{vmatrix}
\left(n^2 - \frac{f_0}{\mu_0}\right); & -\frac{f_1}{m_1}\cos\alpha_1; & -\frac{f_2}{m_0}\cos\alpha_0 \\
-\frac{f_0}{m_1}\cos\alpha_1; & \left(n^2 - \frac{f_1}{\mu_1}\right); & -\frac{f_2}{m_2}\cos\alpha_2 \\
-\frac{f_0}{m_0}\cos\alpha_0; & -\frac{f_1}{m_2}\cos\alpha_2; & \left(n^2 - \frac{f_2}{\mu_2}\right)
\end{vmatrix} = 0.
$$

Es ist das eine Gleichung dritten Grades in n^2, deren drei Wurzeln sicher reell sind[2] und n_1^2, n_2^2, n_3^2 heißen mögen.

Jeder Wurzel entspricht ein System von Konstanten A_0, A_1, A_2, B_0, B_1, B_2, das aus den Gleichungen (V) errechnet werden kann, denn die drei Konstanten B_0, B_1, B_2 genügen denselben Gleichungen.

Es sei ν eine unter den drei Schwingungszahlen n_1, n_2, n_3 des Systems. Es seien ferner

$$\begin{vmatrix} \left(\nu^2 - \frac{f_0}{\mu_0}\right); & -\frac{f_1}{m_1}\cos\alpha_1 \\ -\frac{f_0}{m_1}\cos\alpha_1; & \left(\nu^2 - \frac{f_1}{\mu_1}\right) \end{vmatrix} = \Delta^{(\nu)}_{3,\,3};$$

$$\begin{vmatrix} -\frac{f_2}{m_0}\cos\alpha_0; & \left(\nu^2 - \frac{f_0}{\mu_0}\right) \\ -\frac{f_2}{m_2}\cos\alpha_2; & -\frac{f_0}{m_1}\cos\alpha_1 \end{vmatrix} = \Delta^{(\nu)}_{3,\,2};$$

$$\begin{vmatrix} -\frac{f_1}{m_1}\cos\alpha_0; & -\frac{f_2}{m_0}\cos\alpha_0 \\ \left(\nu^2 - \frac{f_1}{\mu_1}\right); & -\frac{f_2}{m_2}\cos\alpha_2 \end{vmatrix} = \Delta^{(\nu)}_{3,\,1}.$$

Es sind dies die Unterdeterminanten der dritten Horizontalreihe der Determinante Δ für die Wurzel ν genommen.

Man erhält aus den ersten beiden der Gleichungen (V) für die der Wurzel ν zugeordneten Konstanten

$$A_0^{(\nu)} : A_1^{(\nu)} : A_2^{(\nu)} = \Delta^{(\nu)}_{3,\,1} : \Delta^{(\nu)}_{3,\,2} : \Delta^{(\nu)}_{3,\,3}\,.$$

Bedeutet $R^{(\nu)}$ eine willkürliche Konstante, so kann man

$$A_0^{(\nu)} = R^{(\nu)}\,.\,\Delta^{(\nu)}_{3,\,1}\,; \quad A_1^{(\nu)} = R^{(\nu)}\Delta^{(\nu)}_{3,\,2}\,; \quad A_2^{(\nu)} = R^{(\nu)}\Delta^{(\nu)}_{3,\,3}$$

setzen. In gleicher Weise erhält man, wenn $S^{(\nu)}$ eine willkürlich zu wählende Konstante ist,

$$B_0^{(\nu)} = S^{(\nu)}\,\Delta^{(\nu)}_{3,\,1}\,; \quad B_1^{(\nu)} = S^{(\nu)}\,\Delta^{(\nu)}_{3,\,2}\,; \quad B_2^{(\nu)} = S^{(\nu)}\,\Delta^{(\nu)}_{3,\,3}\,.$$

Die der Wurzel ν zugeordnete Lösung von (IV) ist demnach

$$\begin{aligned} \xi_0 &= \Delta^{(\nu)}_{3,\,1}\left\{R^{(\nu)}\cos\nu t + S^{(\nu)}\sin\nu t\right\} \\ \xi_1 &= \Delta^{(\nu)}_{3,\,2}\left\{R^{(\nu)}\cos\nu t + S^{(\nu)}\sin\nu t\right\} \\ \xi_2 &= \Delta^{(\nu)}_{3,\,3}\left\{R^{(\nu)}\cos\nu t + S^{(\nu)}\sin\nu t\right\} \end{aligned} \tag{VI}$$

[2] Dies gilt, obwohl die Determinante nicht symmetrisch ist. Siehe „Über symmetrisierbare Determinanten“, Anzeiger d. Akad. d. Wiss., 1930.

Bezeichnet man endlich

$$R^{(\nu)} \cos \nu t + S^{(\nu)} \sin \nu t = \varphi^{(\nu)},$$

wobei $\varphi^{(\nu)}$ der Normalkoordinate der Schwingung mit der Schwingungszahl ν in der Terminologie der Theorie der kleinen Schwingungen oszillatorischer Systeme entspricht, so erhält man

$$\xi_0 = \Delta^{(\nu)}_{3,1} \cdot \varphi^{(\nu)}; \quad \xi_1 = \Delta^{(\nu)}_{3,2} \varphi^{(\nu)}; \quad \xi_2 = \Delta^{(\nu)}_{3,3} \varphi^{(\nu)}.$$

Wegen der linearen Natur der Differentialgleichungen (IV) ergibt sich endlich das allgemeine Integral durch Summierung der drei partikularen, den drei Schwingungszahlen zugeordneten Integrale:

$$\begin{aligned} \xi_0 &= \Delta^{(n_1)}_{3,1} \cdot \varphi^{(n_1)} + \Delta^{(n_2)}_{3,1} \cdot \varphi^{(n_2)} + \Delta^{(n_3)}_{3,1} \varphi^{(n_3)} \\ \xi_1 &= \Delta^{(n_1)}_{3,2} \; \varphi^{(n_1)}_{3,2} + \Delta^{(n_2)}_{3,2} \; \varphi^{(n_2)} + \Delta^{(n_3)}_{3,2} \varphi^{(n_3)} \qquad \text{(VII)} \\ \xi_2 &= \Delta^{(n_1)}_{3,3} \; \varphi^{(n_1)} + \Delta^{(n_2)}_{3,3} \; \varphi^{(n_2)} + \Delta^{(n_3)}_{3,3} \varphi^{(n_3)} . \end{aligned}$$

In den Größen $\varphi^{(\nu)}$ sind sechs Konstante $R^{(\nu)}, S^{(\nu)}$ enthalten, die zu der Erfüllung von sechs Anfangswerten der ξ-Größen und ihrer Ableitungen nach der Zeit dienen.

Die Schwingungszahlen der Normalschwingungen.

Aus dem Verschwinden der Determinante Δ errechnet man die Schwingungszahlen n_1, n_2, n_3. Bei der Anwendung der Theorie in den Untersuchungen über die Bindungskräfte im Molekül mit Hilfe des Ramanspektrums liegen die Verhältnisse jedoch so, daß man die Schwingungszahlen als experimentell bestimmt annimmt und Aussagen über die Direktionskräfte f_0, f_1, f_2 im System und über die Winkel α_0, α_1, α_2 zwischen den Richtungen dieser Kräfte zu erhalten wünscht. Man wird sich daher die Gleichung $\Delta = 0$ ausrechnen. Es wird

$$\begin{aligned} \Delta = n^6 - \left[\frac{f_0}{\mu_0} + \frac{f_1}{\mu_1} + \frac{f_2}{\mu_2}\right] n^4 + \Bigg[\frac{f_0 f_1}{\mu_0 \mu_1} + \frac{f_1 f_2}{\mu_1 \mu_2} + \frac{f_2 f_0}{\mu_2 \mu_0} - \\ - \frac{f_0 f_2}{m_0^2} \cos^2 \alpha_0 - \frac{f_1 f_0}{m_1^2} \cos^2 \alpha_1 - \frac{f_2 f_1}{m_2^2} \cos^2 \alpha^2 \Bigg] n^2 - \\ - f_0 f_1 f_2 \Bigg\{ \frac{1}{\mu_0 \mu_1 \mu_2} - \frac{1}{m_2^2 \mu_0} \cos^2 \alpha_2 - \frac{1}{m_1^2 \mu_2} \cos^2 \alpha_1 - \frac{1}{m_0^2 \mu_1} \cos^2 \alpha^0 + \\ + \frac{2}{m_0 m_1 m_2} \cos \alpha_0 . \cos \alpha_1 . \cos \alpha_2 \Bigg\} = 0. \end{aligned}$$

Man erhält die folgenden drei Gleichungen:

$$\frac{f_0}{\mu_0} + \frac{f_1}{\mu_1} + \frac{f_2}{\mu_2} = n_1^2 + n_2^2 + n_3^2.$$

$$\frac{f_0 f_1}{\mu_0\,\mu_1} + \frac{f_1 f_2}{\mu_1\,\mu_2} + \frac{f_0 f_1}{\mu_2\,\mu_0} - \frac{f_0 f_2}{m_0^2}\cos^2\alpha_0 - \frac{f_1 f_0}{m_1^2}\cos^2\alpha_1 -$$

$$- \frac{f_2 f_1}{m_2^2}\cos^2\alpha_2 = n_1^2 n_2^2 + n_1^2 n_3^2 + n_2^2 n_3^2. \qquad \text{(VIII)}$$

$$f_0 f_1 f_2 \left\{ \frac{1}{\mu_0\,\mu_1\,\mu_2} - \frac{\cos^2\alpha_2}{m_2^2\,\mu_0} - \frac{\cos^2\alpha_1}{m_1^2\,\mu_2} - \frac{\cos^2\alpha_0}{m_0^2\,\mu_1} + \right.$$

$$\left. + \frac{2\cos\alpha_0,\ \cos\alpha_1,\ \cos\alpha_2}{m_0,\ m_1,\ m_2} \right\} = n_1^2 n_2^2 n_3^2,$$

deren rechte Seiten als bekannt anzusehen sind.

Aus der ersten dieser Gleichungen kann man den Satz entnehmen, daß die Summe der Quadrate der drei Schwingungszahlen nur von den Massen und den drei Direktionskräften und nicht von den Winkeln α_0, α_1, α_2, also nicht von der Konfiguration der Massen, abhängt. Wenn man den Bau der Gleichungen (IV) und den der aus ihnen folgenden Gleichungen (V) ins Auge faßt, so sieht man, daß dieser Satz auf Systeme allgemeiner Art erweitert werden kann, wenn deren ξ-Größen voneinander unabhängig sind.

Aus der zweiten und dritten der Gleichungen (VIII) entnimmt man, daß man aus den Schwingungszahlen, den Massen und den Direktionskräften die Konfiguration, also die Dreieckswinkeln $\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2$, berechnen kann.

Die Form der Normalschwingungen.

Man geht zurück zu den Gleichungen (VI), die eine beliebige der drei Normalschwingungen darstellen. Sie enthalten zwei willkürlich zu wählende Konstante, $R^{(\nu)}$ und $S^{(\nu)}$, die zur Erfüllung von Anfangsbedingungen dienen. Es sei diese Normalschwingung etwa in der Form angeregt worden, daß dem System im Augenblick $t = 0$ eine Verzerrung erteilt wurde, aus der es ohne Erteilung eines Impulses freigelassen wird. Diese Verzerrung, die durch die Anfangswerte der ξ-Größen, durch die Werte ξ_0, ξ_1, ξ_2 bestimmt ist, kann jedoch, wie die Gleichungen (VI) zeigen, nicht frei gewählt werden, wenn das System aus ihr heraus in einer Normalschwingung mit der Schwingungszahl ν sich bewegen soll. Für den gewählten Anfangszustand ergeben die Gleichungen (VI), daß die Konstante $S^{(\nu)} = 0$ ist, entsprechend dem Fehlen eines Impulses für den Moment $t = 0$ und daß ferner $R^{(\nu)}$ so gewählt werden muß, daß

$$\bar{\xi}_0 = \Delta^{(\nu)}_{3,1} \cdot R^{(\nu)};\ \bar{\xi}_1 = \Delta^{(\nu)}_{3,2} R^{(\nu)};\ \bar{\xi}_2 = \Delta^{(\nu)}_{3,3} R^{(\nu)}$$

wird. Man erhält aus dem gewählten Anfangszustand nur dann die Eigenschwingung mit der Schwingungszahl ν, wenn die Verzerrungen der drei Federn die bestimmten Verhältnisse

$$\bar{\xi}_0 : \bar{\xi}_1 : \bar{\xi}_2 = \Delta^{(\nu)}_{3,1} : \Delta^{(\nu)}_{3,2} : \Delta^{(\nu)}_{3,3}$$

besitzen. Dies gilt, wie man unmittelbar sieht, auch für allgemeinere Anregungen dieser Normalschwingung.

Hat man die Anfangswerte dieser Bedingung entsprechend gewählt, so sieht man aus den Gleichungen (I), daß die Anfangswerte der Koordinaten der drei Massen bis auf einen, etwa den Wert von $\bar{x}_0$, aus den Verzerrungen bestimmt sind. Die Anfangswerte der Geschwindigkeitskomponenten hingegen sind bei der speziellen gewählten Anregung alle gleich Null. Man hat

$$\bar{\dot{x}}_0 = \bar{\dot{x}}_1 = \bar{\dot{x}}_2 = \bar{\dot{y}}_0 = \bar{\dot{y}}_1 = \bar{\dot{y}}_2 = 0.$$

Man erhält also:

$$\begin{aligned} \xi_0 &= \Delta^{(\nu)}_{3,1} \cdot R^{(\nu)} \cdot \cos \nu t \\ \xi_1 &= \Delta^{(\nu)}_{3,2} \quad R^{(\nu)} \quad \cos \nu t \\ \xi_2 &= \Delta^{(\nu)}_{3,3} \quad R^{(\nu)} \quad \cos \nu t \end{aligned} \qquad \text{(IX)}$$

wobei $R^{(\nu)}$ so bestimmt ist, daß sich für $t = 0$ die Anfangswerte $\bar{\xi}_0, \bar{\xi}_1, \bar{\xi}_2$ ergeben.

Nun geht man zurück auf die Differentialgleichungen (III), in die man die Gleichungen (IX) einführt. Es ergibt sich

$$\begin{aligned}
\ddot{x}_0 &= \frac{1}{m_0} [f_0 \varepsilon_0 \Delta^{(\nu)}_{3,1} - f_2 \varepsilon_2 \Delta^{(\nu)}_{3,3}]\, R^{(\nu)} \cos \nu t = K^{(\nu)}_0 \cdot R^{(\nu)} \cos \nu t \\
\ddot{x}_1 &= \frac{1}{m_1} [f_1 \varepsilon_1 \Delta^{(\nu)}_{3,2} - f_0 \varepsilon_0 \Delta^{(\nu)}_{3,1}]\, R^{(\nu)} \cos \nu t = K^{(\nu)}_1 \quad R^{(\nu)} \cos \nu t \\
\ddot{x}_2 &= \frac{1}{m_2} [f_2 \varepsilon_2 \Delta^{(\nu)}_{3,3} - f_1 \varepsilon_1 \Delta^{(\nu)}_{3,2}]\, R^{(\nu)} \cos \nu t = K^{(\nu)}_2 \quad R^{(\nu)} \cos \nu t \\
\ddot{y}_0 &= \frac{1}{m_0} [f_0 \gamma_0 \Delta^{(\nu)}_{3,1} - f_2 \gamma_2 \Delta^{(\nu)}_{3,3}]\, R^{(\nu)} \cos \nu t = L^{(\nu)}_0 \quad R^{(\nu)} \cos \nu t \\
\ddot{y}_1 &= \frac{1}{m_1} [f_1 \gamma_1 \Delta^{(\nu)}_{3,2} - f_0 \gamma_0 \Delta^{(\nu)}_{3,1}]\, R^{(\nu)} \cos \nu t = L^{(\nu)}_1 \quad R^{(\nu)} \cos \nu t \\
\ddot{y}_2 &= \frac{1}{m_2} [f_2 \gamma_2 \Delta^{(\nu)}_{3,3} - f_1 \gamma_1 \Delta^{(\nu)}_{3,2}]\, R^{(\nu)} \cos \nu t = L^{(\nu)}_2 \quad R^{(\nu)} \cos \nu t.
\end{aligned}$$

Diese Gleichungen kann man unmittelbar integrieren und erhält

$$x_0 = -\frac{K_0^{(\nu)}}{\nu^2} \, . \, R^{(\nu)} \cos \nu\, t + C_0\, t + D_0;$$

$$x_1 = -\frac{K_1^{(\nu)}}{\nu^2} \; R^{(\nu)} \cos \nu\, t + C_1\, t + D_1;$$

$$x_2 = -\frac{K_2^{(\nu)}}{\nu^2} \; R^{(\nu)} \cos \nu\, t + C_2\, t + D_2;$$

$$y_0 = -\frac{L_0^{(\nu)}}{\nu^2} \; R^{(\nu)} \cos \nu\, t + E_0\, t + F_0;$$

$$y_1 = -\frac{L_1^{(\nu)}}{\nu^2} \; R^{(\nu)} \cos \nu\, t + E_1\, t + F_1;$$

$$y_2 = -\frac{L_2^{(\nu)}}{\nu^2} \; R^{(\nu)} \cos \nu\, t + E_2\, t + F_2.$$

Die 12 Konstanten in diesen Gleichungen sind jedoch durch Relationen miteinander verbunden, die durch den Umstand bedingt sind, daß die Anfangswerte der Koordinaten der gewählten Anregung entsprechen müssen.

Zunächst müssen alle Anfangsgeschwindigkeiten verschwinden. Dies bedingt, daß die Konstanten

$$C_0 = C_1 = C_2 = E_0 = E_1 = E_2 = 0$$

sind.

Sodann müssen die Anfangswerte der Koordinaten so gewählt werden, daß sie den Verzerrungen $\bar{\xi}_0$, $\bar{\xi}_1$, $\bar{\xi}_2$ am Anfang entsprechen. Es muß also z. B.

$$(\bar{x}_1 - \bar{x}_0)\, \varepsilon_0 + (\bar{y}_1 - \bar{y}_0)\, \gamma_0 = \bar{\xi}_0$$

sein, oder es muß die Beziehung

$$-\left[(K_1^{(\nu)} - K_0^{(\nu)})\, \varepsilon_0 + (L_1^{(\nu)} - L_0^{(\nu)})\, \gamma_0\right] \frac{R^{(\nu)}}{\nu^2} + (D_1 - D_0)\, \varepsilon_0 + (F_1 - F_0)\, \gamma_0 = \bar{\xi}_0$$

erfüllt sein. Nun ist aber

$$(K_1^{(\nu)} - K_0^{(\nu)}) \, . \, \varepsilon_0 + (L_1^{(\nu)} - L_0^{(\nu)})\, \gamma_0 = -\nu^2 \, . \, \Delta_{3,\,1}^{(\nu)},$$

wie man durch Umrechnen sieht, wenn man beachtet, daß die Summe der Produkte der Unterdeterminanten der dritten Horizontalreihe von Δ mit den Gliedern sowohl der ersten, der zweiten als auch der dritten Horizontalreihe verschwindet.

Nachdem

$$\Delta_{3,\,1}^{(\nu)}\, R^{(\nu)} = \bar{\xi}_0$$

ist, ergibt sich die Konstantenbeziehung

1. $$(D_1 - D_0)\, \varepsilon_0 + (F_1 - F_0)\, \gamma_0 = 0. \qquad \text{(X)}$$

In derselben Weise erhält man die zwei weiteren Gleichungen

$$\begin{aligned} &2. \quad (D_2 - D_1)\,\varepsilon_1 + (F_2 - F_1)\,\gamma_1 = 0, \\ &3. \quad (D_0 - D_2)\,\varepsilon_2 + (F_0 - F_2)\,\gamma_2 = 0. \end{aligned} \qquad \text{(X)}$$

Weiters müssen die Anfangswerte der Koordinaten den Schwerpunktsgleichungen (I), 4. und 5. genügen, so daß man zwei weitere Gleichungen erhält:

$$\begin{aligned} &4. \quad m_0 D_0 + m_1 D_1 + m_2 D_2 = 0, \\ &5. \quad m_0 F_0 + m_1 F_1 + m_2 F_2 = 0. \end{aligned} \qquad \text{(X)}$$

Es bestehen also zwischen den sechs Konstanten fünf Beziehungen, so daß

$$D_1 = d_1 \,.\, D_0; \quad D_2 = d_2 \,.\, D_0; \quad F_0 = d'_0 \,.\, D_0; \quad F_1 = d'_1 \,.\, D_0; \quad F_2 = d'_2 \,.\, D_0$$

wird, wobei die Faktoren d_1, d_2, d'_0, d'_1, d'_2 bestimmte Werte haben, die sich aus den Gleichungen (X) 1. bis 5. rechnen lassen.

Die betrachtete Normalschwingung besitzt die folgenden Werte der Koordinaten:

$$\begin{aligned} x_0 &= -\frac{K_0^{(\nu)}}{\nu^2} R^{(\nu)} \cos \nu t + D_0; & y_0 &= -\frac{L_0^{(\nu)}}{\nu^2} R^{(\nu)} \cos \nu t + d'_0 D_0; \\ x_1 &= -\frac{K_1^{(\nu)}}{\nu^2} R^{(\nu)} \cos \nu t + d_1 D_0; & y_1 &= -\frac{L_1^{(\nu)}}{\nu^2} R^{(\nu)} \cos \nu t + d'_1 D_0; \\ x_2 &= -\frac{K_2^{(\nu)}}{\nu^2} R^{(\nu)} \cos \nu t + d_2 D_0; & y_2 &= -\frac{L_2^{(\nu)}}{\nu^2} R^{(\nu)} \cos \nu t + d'_2 D_0. \end{aligned}$$

Die Konstante D_0 bleibt noch unbestimmt, weil, wie bereits erwähnt, bei vorgegebenen Werten der Verzerrungen $t = 0$ noch der Anfangswert $\bar{x}_0$ beliebig gewählt werden kann. Umgekehrt kann durch eine Wahl der Konstanten D_0 der Anfangswert $\bar{x}_0$ festgelegt werden. Für die Diskussion der Schwingungsform am einfachsten ist natürlich die Wahl $D_0 = 0$.

Man erhält sodann

$$\begin{aligned} x_0 &= -\frac{K_0^{(\nu)}}{\nu^2} R^{(\nu)} \cos \nu t; & y_0 &= -\frac{L_0^{(\nu)}}{\nu^2} R^{(\nu)} \cos \nu t; \\ x_1 &= -\frac{K_1^{(\nu)}}{\nu^2} R^{(\nu)} \cos \nu t; & y_1 &= -\frac{L_1^{(\nu)}}{\nu^2} R^{(\nu)} \cos \nu t; \\ x_2 &= -\frac{K_2^{(\nu)}}{\nu^2} R^{(\nu)} \cos \nu t; & y_2 &= -\frac{L_2^{(\nu)}}{\nu^2} R^{(\nu)} \cos \nu t. \end{aligned} \qquad \text{(XI)}$$

Diese Gleichungen ergeben die Bewegungen der drei Massenpunkte des Systems, wenn es in einer Normalschwingung mit der Schwingungszahl ν schwingt. Für $t = 0$ ist das System in einer verzerrten Lage in Ruhe, für die die Verzerrungen sich verhalten, wie

$$\bar{\xi}_0 : \bar{\xi}_1 : \bar{\xi}_2 = \Delta^{(\nu)}_{3,1} : \Delta^{(\nu)}_{3,2} : \Delta^{(\nu)}_{3,3},$$

und die Anfangswerte der Koordinaten

$$\bar{x}_i = -\frac{K_i^{(\nu)}}{\nu^2} R^{(\nu)}; \qquad \bar{y}_i = -\frac{L_i^{(\nu)}}{\nu^2} R^{(\nu)}; \qquad i = 0, 1, 2$$

sind.

Den Gleichungen (XI) entnimmt man das Bild der Bewegung der Massenpunkte. Nachdem

$$y_0 = \frac{L_0^{(\nu)}}{K_0^{(\nu)}} \cdot x_0; \qquad y_1 = \frac{L_1^{(\nu)}}{K_1^{(\nu)}} x_1; \qquad y_2 = \frac{L_2^{(\nu)}}{K_2^{(\nu)}} x_2$$

ist, erkennt man, daß jeder Massenpunkt sich auf einer Geraden durch seine Ruhelage bewegt, deren Neigung zu den Koordinatenachsen, also mittelbar auch zu den Seiten des Dreieckes in der Ruhelage, durch die Verhältnisse

$$v_0^{(\nu)} = \frac{L_0^{(\nu)}}{K_0^{(\nu)}}; \qquad v_1^{(\nu)} = \frac{L_1^{(\nu)}}{K_1^{(\nu)}}; \qquad v_2^{(\nu)} = \frac{L_2^{(\nu)}}{K_2^{(\nu)}}$$

bestimmt ist, die von der Schwingungszahl der Normalschwingung abhängen.

Die größten Ausweichungen aus der Ruhelage sind

$$\text{für die Masse } m_0 : a_0^2 = \left\{\left(K_0^{(\nu)}\right)^2 + \left(L_0^{(\nu)}\right)^2\right\} \cdot \frac{\left(R^{(\nu)}\right)^2}{\nu^4},$$

$$\text{für die Masse } m_1 : a_1^2 = \left\{\left(K_1^{(\nu)}\right)^2 + \left(L_1^{(\nu)}\right)^2\right\} \cdot \frac{\left(R^{(\nu)}\right)^2}{\nu^4},$$

$$\text{für die Masse } m_2 : a_2^2 = \left\{\left(K_2^{(\nu)}\right)^2 + \left(L_2^{(\nu)}\right)^2\right\} \cdot \frac{\left(R^{(\nu)}\right)^2}{\nu^4}.$$

Die Bewegungen der Massenpunkte erfolgen proportional derselben harmonischen Funktion der Zeit.

Der Fall des Systems von drei Massenpunkten in allgemeiner gegenseitiger Lage diente bisher nur als Unterlage zur Darstellung der Methode der Rechnung. Er ist aber auch an sich als Molekülmodell verwendbar. Die in der Literatur behandelten Fälle der symmetrischen Anordnung, des gewinkelten und des gestreckten Systems dreier Massenpunkte sind in ihm als Spezialfälle enthalten. Zu dem ersten gelangt man, indem man die Symmetrie in den Direktionskräften und in der Konfiguration einführt, zu dem zweiten, indem man $f_2 = 0$ wählt, und zu dem dritten, indem man

$$f_2 = 0, \quad \alpha_1 = \pi, \quad \alpha_0 = \alpha_2 = 0$$

setzt.