

Theoretische und experimentelle Untersuchungen zum Einfluss supramolekularer Chiralität auf den schwingungszirkularen Dichroismus

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
„doctor rerum naturalium“ (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der
Naturwissenschaftlichen Fakultät II – Chemie und Physik
der Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg

von Herrn
Dipl. Chem. Dag Leine
geb. am 18. 06. 1976 in Halle

Gutachter:

- 1) Prof. Dr. rer. nat. habil. Alfred Blume
- 2) Prof. Dr. rer. nat. habil. Hans-Jörg Mögel

Halle, den 13. 07. 2007

urn:nbn:de:gbv:3-000012246

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000012246>]

Es ist eine Illusion, wenn man glaubt, man hätte die Physik verstanden, wenn man die mathematischen Umformungen Zeile für Zeile bewältigt hat.

WERNER KRÄNZIG
ETH Zürich

Dieser Text wurde mit pdfL^AT_EX und $\mathcal{A}\mathcal{M}\mathcal{S}$ gesetzt.
Graphiken wurden mit PSTricks und PSfrag erstellt,
Diagramme mit Gnuplot.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	i
Abbildungsverzeichnis	iii
Tabellenverzeichnis	v
Abkürzungsverzeichnis	vi
1 Einleitung	1
1.1 Selbstorganisation	1
1.2 Chiralität	2
1.3 Zielstellung der Arbeit	3
2 Theorie	5
2.1 Verzeichnis der Symbole	5
2.1.1 Allgemeine Notationen	5
2.1.2 Verwendete Symbole	6
2.2 Chiroptische Meßmethoden	7
2.2.1 Optische Rotations-Dispersion	7
2.2.2 Zirkularer Dichroismus	9
2.2.3 Zusammenhang zw. ORD & CD	12
2.3 Modellierung von VCD-Spektren	15
2.3.1 Klassisches Modell der Kopplung von Übergangsdipolmomenten . . .	16
2.3.2 Einordnung des Modells und seine Grenzen	23
2.4 Methoden zur Lösung der Differentialgleichungen des Modells	25
2.4.1 Analytische Lösungen einfachster Geometrien	26
2.4.2 Matrixbasierte Lösungsmethode für kompliziertere Geometrien . . .	46
2.4.3 Molekular-Dynamische Analyse des Modells	55
2.4.4 Vergleich der Methoden	66

3	VCD-Spektrometer PMA-37	69
3.1	Messapparatur	69
3.2	Kalibration	72
4	VCD lamellarer Phasen	75
4.1	Substanzen	75
4.2	Lamellare flüssigkristalline Phasen	77
4.3	VCD-Untersuchungen	78
4.4	Interpretation der VCD-Spektren	83
5	Zusammenfassung und Ausblick	89
A	Mathematischer Anhang	91
A.1	Ebene Wellen	91
A.1.1	Intensität einer elektromagnetischen Welle	94
A.2	Lösen linearer DGLs	95
B	Quelltexte	99
B.1	Quelltexte des Programms <i>cov</i>	99
B.1.1	<i>cov</i>	99
B.1.2	<i>couple_split.m</i>	101
B.1.3	<i>couple_rot.m</i>	101
B.1.4	<i>couple_mkMatr.m</i>	102
B.1.5	<i>couple_calcAbs.m</i>	103
B.2	Quelltexte des Programms <i>md_cov</i>	104
B.2.1	<i>main.c</i>	104
B.2.2	<i>md_cov.c</i>	109
B.3	Implementierung der Filter-Routinen für <i>md_cov</i>	111
B.3.1	<i>Filter.h</i>	111
B.3.2	<i>Filter.c</i>	111
B.3.3	<i>ExpMid.c</i>	112
B.3.4	<i>FourStage.c</i>	113
	Literaturverzeichnis	115
	Sachverzeichnis	120

Abbildungsverzeichnis

2.1	Welle nach CD-Messung	10
2.2	Cotton-Effekt	15
2.3	Lage eines Oszillators	22
2.4	Geometrie zweier Oszillatoren	26
2.5	Einfluss des Abstands zweier Oszillatoren	32
2.6	Einfluss der Orientierung zweier Oszillatoren	34
2.7	Einfluss unterschiedlicher Kraftkonstanten auf die kinetische Energie	42
2.8	Einfluss unterschiedlicher Kraftkonstanten auf die Wechselwirkungsenergie	46
2.9	NASSI-SCHNEIDERMAN Diagramm von cov	52
2.10	NASSI-SCHNEIDERMAN Diagramm von md_cov	58
2.11	Filter-Vergleich	62
2.12	Methodenvergleich mit degenerierten Oszillatoren	64
2.13	Methodenvergleich mit verschiedenen Oszillatoren	65
2.14	Einfluß des Mischmodus	67
2.15	Rechenzeitverhalten	68
3.1	Blockschema des VCD-Spektrometers	70
4.1	Substanzen	76
4.2	Lamellare Phasen	77
4.3	IR-Spektrum von S1	78
4.4	Temperaturabhängigkeit des IR-Spektrums	79
4.5	VCD-Spektrum von Substanz S1	80
4.6	Temperaturabhängigkeit der optischen Aktivität von Substanz S1	80
4.7	VCD-Spektrum von Substanz S4	81
4.8	Statistische Untersuchung der VCD-Spektren	81
4.9	VCD-Spektrum von Substanz S6 und S7	82
4.10	VCD-Spektrum von Substanz S8	83
4.11	Schema der Anordnung der Biphenyle in der $Lam_{N/A}$ Phase	85
4.12	Simulierte VCD-Spektren	85

4.13	3D-Strukturmodell von Substanz S3	87
A.1	Linear polarisierte Welle	93
A.2	Zirkular polarisierte Welle	93
A.3	Elliptisch polarisierte Welle	94

Tabellenverzeichnis

2.1	Die MAXWELLSchen Gleichungen	13
4.1	Substanzen	76
4.2	Amplitudenvektoren der HERTZschen Oszillatoren	84

Abkürzungsverzeichnis

CSV	Comma Separated Values
DGS	Differential-Gleichungs-System
eCD	elektronischer Zirkulardichroismus
GPL	GNU General Public Licence
IIR	Infinite Impulse Response
IR	Infrarot
LGS	Lineares Gleichungs-System
LIA	Lock In Amplifier
MCT	Mercurium Cadmium Tellurid
MD	Molekular Dynamik
MWP	Multiple Wavelength Plate
o. B. d. A.	ohne Beschränkung der Allgemeinheit
ORD	Optische Rotationsdispersion
PEM	Photoelastischer Modulator
RDME	Resorzindimethylester
VCD	Zirkulardichroismus von Schwingungsübergängen

Danksagung

Zu Beginn möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die bei der Entstehung der Arbeit direkt oder indirekt mitgewirkt haben.

Herrn Prof. Blume danke ich für die Möglichkeit der freien Bearbeitung eines Themas, welches am Rande der Forschungstätigkeiten der Arbeitsgruppe liegt, sowie der steten Bereitschaft zu Diskussionen, die unter vielen Anregungen bei Problemen und konstruktiv kritischer Betrachtung der Ergebnisse essentiell für den Fortschritt der Arbeit waren.

Herrn Prof. Tschierske und Herrn Dipl. Chemiker Prehm danke ich für die Überlassung der Substanzen, die Bereitschaft, mich in das Gebiet der thermotropen Flüssigkristalle einzuführen, sowie zahllosen Diskussionen zur Struktur der lamellaren Phasen und über die Ergebnisse andere Meßmethoden, mit denen die Arbeitsgruppe die Flüssigkristalle untersucht hat.

Der Firma Bruker Optik danke ich für einen hervorragenden Service sowie die Möglichkeit des Meinungs-austausches mit der Forschungsabteilung.

Den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe sowie des Instituts für Physikalische Chemie danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre und zahllose Diskussionen, nicht nur bezüglich der vorliegenden Arbeit, sondern auch der umliegenden Arbeitsgebiete, was mich stets dazu anregte, etwas »über den Tellerrand hinaus zu sehen«. Besonders herausheben möchte ich an dieser Stelle Herrn Dr. Förster, sowohl wegen der Einführung in das Arbeiten mit *Cerius*^[1] als auch für die stete Bereitschaft zu äußerst fruchtbringenden Streitgesprächen, welche mir immer neue Sichtweisen aufzeigten.

Ein ganz besonderes Dankeschön geht an alle jenen Personen, die mich mit Software ausgestattet haben oder mir mit Informationen, Hilfen und Anleitungen den Einstieg in die Benutzung von Softwarepaketen erleichterten. Allen voran ist hier Theo de Raadt und das Entwickler-Team von *OpenBSD*^[2] zu nennen, denn ohne ein sauber programmiertes, funktionales und einfach zu bedienendes Betriebssystem scheitert jede sinnvolle Benutzung eines Computers. Der großen Gemeinschaft, die T_EX und L^AT_EX pflegt und erweitert danke ich für ein stabiles Textsatzsystem, mit dem sich auch größere Dokumente mit nur unwesentlichen Schwierigkeiten erstellen lassen. Herrn Wolf danke ich für seine exzellente Einführung in die Programmiersprache C^[3, 4]. Namentlich möchte ich als letztes dem Entwickler-Team von *GNU Octave*^[5] für die Programmierung einer einfach zu bedienenden und erweiterbaren Plattform für numerische Berechnungen danken, auf dem ein wichtiger Teil meiner Arbeit aufbaut.

Einleitung

1

1.1 Selbstorganisation

In der Wikipedia^[6] findet sich unter dem Stichwort *Selbstorganisation* die folgende Definition:

Selbstorganisierte Systeme haben i. d. R. vier Eigenschaften:

1. **Komplexität:** Sie sind komplex, wenn ihre Teile durch wechselseitige, sich permanent ändernde Beziehungen miteinander vernetzt sind. Die Teile selbst können sich ebenfalls jederzeit verändern. Komplexität erschwert die vollständige Beschreibbarkeit sowie Vorhersagbarkeit des Verhaltens von Systemen.
2. **Selbstreferenz:** Selbstorganisierende Systeme sind selbstreferentiell und weisen eine operationale Geschlossenheit auf. Das heißt »jedes Verhalten des Systems wirkt auf sich selbst zurück und wird zum Ausgangspunkt für weiteres Verhalten«. Operational geschlossene Systeme handeln nicht aufgrund externer Umwelteinflüsse, sondern eigenständig und eigenverantwortlich aus sich selbst heraus. Selbstreferenz stellt aber keinen Widerspruch gegenüber der Offenheit von Systemen dar.
3. **Redundanz:** In selbstorganisierenden Systemen erfolgt keine Trennung zwischen organisierenden, gestaltenden oder lenkenden Teilen. Alle Teile des Systems stellen potentielle Gestalter dar. Eine Hierarchie entfällt dadurch.
4. **Autonomie:** Selbstorganisierende Systeme sind autonom, wenn die Beziehungen und Interaktionen, die das System als Einheit definieren, nur durch das System selbst bestimmt werden. Autonomie bezieht sich nur auf bestimmte Kriterien, da eine materielle und energetische Austauschbeziehung mit der Umwelt weiterhin besteht.

Aus dieser Beschreibung wird sofort klar, worin das große Interesse an selbstorganisierenden Systemen begründet ist. Einerseits ist es eine hohe wissenschaftliche Herausforderung, die Komplexität dieser Systeme durch die Eigenschaften ihrer Teile und einfacher Regeln für die Wechselwirkung der Teile untereinander zu beschreiben, oder auch andersherum Regeln und Eigenschaften zu finden, aus denen sich selbstorganisierende Systeme konstruieren lassen, deren bekanntestes Beispiel JOHN CONWAY's *Game of Life* sein dürfte. Andererseits ist das Verständnis der Selbstorganisation von großer Bedeutung in vielen Bereichen der Biologie, Medizin, Technologie und Informationstechnologie.

Praktisch sämtliche Prozesse der Biologie beruhen direkt oder indirekt auf selbstorganisierenden Systemen. Dies beginnt bei der in vivo Synthese von Proteinen und endet bei den ›Räuber-Beute‹-Zyklen. Ein Verständnis des Regelwerkes dieser Systeme würde z. B. gezielte Eingriffe bzw. gezielte Wirkstoffsuchen bei vielen Erkrankungen ermöglichen und auf den Gebieten der Mikrobiologie sowie der Gentechnologie völlig neue Ansätze bieten.

Auf dem technologischen Sektor bietet die Selbstorganisation einen relativ einfachen Weg zu nanostrukturierten Werkstoffen mit hochspeziellen Eigenschaften, wie z. B. hochporöse Systeme oder Werkstoffen mit Selbstheilungsmechanismen.

1.2 Chiralität

Die mit Chiralität bezeichnete spezielle Form der Symmetrie charakterisiert Objekte oder Prozesse, die sich wie Bild und Spiegelbild zueinander verhalten, sich jedoch nicht ohne Spiegelung miteinander zur Deckung bringen lassen. Auf dem Gebiet der Teilchenphysik gibt es Prozesse, wie den β -Zerfall, oder die Entstehung von Neutrinos, bei denen der schwachen Wechselwirkung eine bedeutende Rolle zukommt, die die Parität verletzt, die also nicht der Spiegelsymmetrie gehorchen. Bei Prozessen, die für die Chemie oder Biologie relevant sind, tritt diese Paritätsverletzung hingegen nicht auf bzw. liegt ihr Effekt unterhalb der Nachweisgrenze¹. Der Ersatz eines kompletten Systems durch sein Spiegelbild, *Enantiomer* genannt, führt zu keinerlei Veränderung der ablaufenden chemisch physikalischen Prozesse. Anders verhält es sich, wenn nur ein Teil des Gesamtsystems durch sein Spiegelbild ersetzt wird, wodurch man zu so genannten *Diastereomeren* kommt. Zwei rechtshändige Moleküle werden genauso miteinander interagieren, wie zwei linkshändige, aber i. d. R. völlig anders, als ein rechts- und ein linkshändiges miteinander. Eines der dramatischsten Beispiele für die Auswirkung dieses Unterschiedes ist Thalidomid, dem Wirkstoff des Schlaf- und Beruhigungsmittels Contergan[®], zuzurechnen. Aber auch LOUIS PASTEUR hätte keine Chance gehabt, das razemische Gemisch der Weinsäuresalze durch Kristallisation zu trennen, wenn es nicht eine bevorzugte Wechselwirkung zwischen den gleichartigen Enantiomeren gegeben hätte.

Die schon erwähnte Relevanz der Chiralität in biologischen Systemen macht die große Bedeutung der Synthese enantiomerenreiner Substanzen, sowie ihre Charakterisierung und Unterscheidung von razemischen Gemischen und ihren enantiomeren Partner für den medizinisch-pharmakologischen Bereich deutlich. Für die Unterscheidung zweier enantiomerer Formen untereinander wird immer eine chirale Referenz benötigt, bezüglich der die Händigkeit angegeben wird. Für die Charakterisierung von Substanzen, kann es sich bei

¹ Die Tatsache, dass fast alle Organismen L-Aminosäuren, D-Zucker und D-Phospholipide vorkommen wird noch kontrovers diskutiert. Es gibt jedoch im Moment keine Hinweise, dass es sich nicht um einen evolutionären Zufall, sondern um einem Selektionsprozess handelte, der zur Bevorzugung einer Form führte.

dieser Referenz wiederum um eine Verbindung handeln. So können Enantiomere z. B. chromatographisch voneinander getrennt werden, wenn die verwendete stationäre Phase chiral ist². Ein anderer Ansatz ist die Verwendung von polarisiertem Licht als Referenzsystem. Betrachtet man den elektrischen oder magnetischen Feldvektor einer zirkular polarisierten elektromagnetischen Welle, so beschreibt dieser durch die Kombination eines Drehsinns und der Ausbreitungsrichtung der Welle zu jeder Zeit eine helikale und damit chirale Kurve im Raum. Die diastereomere Beziehung zwischen dem System *chirale Substanz + rechts zirkular polarisiertes Licht* und dem System *chirale Substanz + links zirkular polarisiertes Licht* läßt sich zur eindeutigen Charakterisierung von Enantiomeren nutzen. Diese, unter dem Oberbegriff *chiroptische Meßmethoden* zusammengefaßten Analysemöglichkeiten können weiter untergliedert werden in die *Optische Rotationsdispersion (ORD)*, bei der die unterschiedliche Ausbreitungsgeschwindigkeit der links und rechts zirkular polarisierten Welle im chiralen Medium genutzt wird und den *zirkularen Dichroismus (CD)*, der die Unterschiede in der Absorption der beiden Polarisationsmöglichkeiten ausnutzt.

1.3 Zielstellung der Arbeit

In der vorliegenden Arbeit galt es zu prüfen, welche Möglichkeiten eine spezielle chiroptische Meßmethode, der schwingungszirkulare Dichroismus (VCD), für die strukturelle Charakterisierung chiraler supramolekularer Systeme bietet. Damit ordnet sich das Thema direkt an der Schnittstelle zwischen der Selbstorganisation, die aus chiralen oder achiralen Molekülen geordnete supramolekulare Systeme bildet und der Chiralität, in diesem Fall speziell der supramolekularen Struktur, ein.

Experimente an einigen lyotropen und thermotropen flüssigkristallinen Systemen zeigten drastische Änderungen in den VCD-Spektren während Phasenübergängen. Hierbei sind die molekularen Signale im VCD-Spektrum, die man in der isotropen Phase oder in verdünnten Lösungen der zu Untersuchenden Substanz messen kann i. d. R. verschwindend klein gegenüber den Effekten in der flüssigkristallinen Phase. Diese Messungen bildeten die ersten Grundlagen und die Motivation für die Anfertigung der vorliegenden Arbeit.

Die Eignung der VCD-Spektroskopie für die Untersuchung der Chiralität niedermolekularer, polymerer und biopolymerer Systeme wurde durch eine Vielzahl von Publikationen, von denen eine Auswahl im Literaturindex zu finden ist^[7-16], unter Beweis gestellt. Die große Stärke der VCD-Spektroskopie liegt in der Kombination der Chiralitätsempfindlichkeit chiroptischer Meßmethoden, mit dem hohen Informationsgehalt der Schwingungsspektroskopie, insbesondere der Möglichkeit relativ scharfe Absorptionsbanden des Spektrums bestimmten molekularen Bewegungen, so genannten Normalmoden, zuordnen zu können, begründet.

Für die Beschreibung der Auswirkung supramolekularer Chiralität auf VCD-Spektren sind die intermolekularen Wechselwirkungen von ausschlaggebender Bedeutung. Hierbei ist zwischen zwei prinzipiellen Formen zu unterscheiden. Zum einen kann die supramolekulare Chiralität durch eine Rückkopplung eine Chiralität in das Einzelmolekül induzieren, wodurch dieses seinen ihm eigenen schwingungszirkularen Dichroismus gegenüber dem freien Molekül verändert. Zum anderen ist es jedoch auch möglich, dass die zu den Banden des VCD-Spektrums gehörenden Schwingungsübergänge selbst über intermolekulare Wechselwirkungen miteinander koppeln, wodurch das VCD-Spektrum in direkter Weise von

² Prinzipiell wäre auch die Verwendung einer chiralen mobilen Phase möglich. Hierfür ist mir aber kein Beispiel bekannt.

der Chiralität der Überstruktur bestimmt wäre. Mit der theoretischen Beschreibung des letzteren Falls beschäftigt sich die nun folgende Arbeit.

Das folgende Kapitel erklärt die theoretische Modellierung von VCD-Spektren supramolekularer Systeme. Hierfür werden zu Beginn die Begriffe der *optischen Rotationsdispersion* und des *zirkularen Dichroismus* eingeführt und ihre physikalischen Grundlagen dargelegt. Weiterhin wird auf den Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen eingegangen.

Nachdem damit die Grundlagen für das Verständnis der VCD-Spektroskopie gegeben sind, wird ein Modell zur Beschreibung der Spektren supramolekularer Systeme vorgestellt. Es basiert vollständig auf den Gesetzen der klassischen Physik. Moleküle werden durch einen Satz von punktförmigen bipolaren Oszillatoren dargestellt, die das HERTZsche Strahlungsfeld untereinander gekoppelt sind.

Mit verschiedenen Lösungsmöglichkeiten der sich aus dem Modell ergebenden Satz von Differentialgleichungen beschäftigt sich der letzte Teil des Kapitels.

2.1 Verzeichnis der Symbole

2.1.1 Allgemeine Notationen

Im folgenden Kapitel wurde Wert auf eine möglichst einheitliche Notation gelegt. Weiterhin wurde versucht, gängige Konventionen aufzugreifen, um eine möglichst große Lesbarkeit zu erreichen. Ausschließlich in Fällen, in denen die Notation nicht eindeutig ist oder übermäßig von den wesentlichen Gesichtspunkten ablenkt, wurden abweichende Notierungen bevorzugt. So wurde beispielsweise für die Vektoren der elektrischen Feldstärke auch dann die Notation für Felder verwendet, wenn es um die Feldstärke an einem bestimmten Punkt ging.

Für Indizes wurde der Konvention gefolgt, dass indizierende Laufvariablen in kursiver Form gesetzt werden, während benennende Indizes in aufrechter Schrift zu lesen sind. Ebenso werden Dimensionen aufrecht notiert.

¹Die häufig anzutreffende und i. d. R. intuitiv richtig interpretierte Notation \mathbf{r}^0 eines Einheitsvektors wurde bewusst nicht verwendet, da sie zu leicht mit \mathbf{r}^0 verwechselt werden kann, was, wie alle ganzzahligen Potenzen eines Vektors, eine Zahl ist, hier gerade 1.

\mathbf{r}	Vektoren mit den Komponenten r_i werden als geneigte Fettbuchstaben notiert. Vektoren sind grundsätzlich Spaltenvektoren. Zeilenvektoren werden als transponierte Vektoren \mathbf{r}^T dargestellt.
$\hat{\mathbf{r}}$	$\hat{\mathbf{r}} = \mathbf{r}/r$ Einheitsvektor ¹ der in dieselbe Richtung wie \mathbf{r} zeigt und die Länge 1 hat $ \hat{\mathbf{r}} \stackrel{!}{=} 1$
\mathbf{A}	Matrizen mit den Komponenten A_{ij} werden als aufrechte Fettbuchstaben notiert.
\dot{r}, \ddot{r}	Erste bzw. zweite Ableitung der Größe r nach der Zeit
$\langle r(t) \rangle_T$	Zeitliches Mittel der Größe $r(t)$ über das Intervall T $\langle r(t) \rangle_T = T^{-1} \int_0^T dt r(t)$
\bar{r}	Mittel über abzählbar viele r_i , $\bar{r} = \sum_i r_i / \sum_i 1$
$\mathfrak{E}, \mathfrak{e}$	Skalare bzw. vektorielle Feldgrößen werden in Fraktur gesetzt.
$\text{diag}(\mathbf{V})$	Diagonalmatrix mit den Elementen des Vektors \mathbf{V} auf der Diagonalen
i	imaginäre Einheit mit $i^2 = -1$
$\Re\{a\}$	Realteil der Komplexen a
$\Im\{a\}$	Imaginärteil der Komplexen a
a^*	konjugiert Komplexe zu a , $a^* = \Re\{a\} - i\Im\{a\}$
TR :	$f(x) _{x_0}$ Entwicklung der Funktion $f(x)$ an der Stelle x_0 durch eine TAYLOR-Reihe

2.1.2 Verwendete Symbole

b	Reibungskonstante
\mathfrak{B}	magnetisches Feld
E	Extinktion oder dekadische Absorption
c	Lichtgeschwindigkeit
\mathfrak{E}	elektrisches Feld
\mathfrak{F}	Kraftfeld
\mathbf{k}	Wellenvektor der elektromagnetischen Strahlung mit $k = 2\pi/\lambda$
I	Lichtintensität
m	reduzierte Masse eines Oszillators
n	Brechungsindex
\tilde{n}	komplexer Brechungsindex
\mathbf{r}	Abstandsvektor
\mathfrak{S}	POYNTING-Vektor
t	Zeit
T	kinetische Energie der Oszillatoren
T	Transmission
V	potentielle Energie der Oszillatoren aufgrund ihrer Auslenkung aus der Gleichgewichtslage
U	potentielle Energie der Oszillatoren aufgrund der Kopplung
ε	molarer dekadischer Extinktionskoeffizient
ε	Dielektrizitätskonstante

κ	Absorptionsindex
μ	magnetische Permeabilität
$\boldsymbol{\mu}$	Dipolmomentvektor
λ	Wellenlänge der elektromagnetischen Strahlung
$\tilde{\rho}$	komplexe Rotatorstärke
ω	Kreisfrequenz der elektromagnetischen Strahlung mit $\omega = 2\pi c/\lambda$

2.2 Chiroptische Meßmethoden

Unter der Voraussetzung der CPT²-Invarianz sind rechts und links händige Moleküle für sich genommen gleichberechtigte Objekte, zwischen denen nicht aufgrund ihrer intrinsischen Eigenschaften unterschieden werden kann. Werden diese Moleküle in Kontakt mit einer chiralen Umwelt gebracht, zum Beispiel der Messanordnung, wird diese Symmetrie jedoch gebrochen, da das Gesamtsystem *Umwelt+Molekül* bei vorgegebener Chiralität der Umwelt nicht mehr chiral, sondern diastereomer ist.

Zur Charakterisierung der Händigkeit von Molekülen ist es folglich notwendig, deren Wechselwirkung mit einem chiralen Probe-Objekt zu untersuchen. Streng genommen läßt sich die absolute Händigkeit daher nicht bestimmen, sondern immer nur die Händigkeit relativ zu besagtem Probe-Objekt.

Aufgrund ihres breiten Anwendungsbereiches und der geringen störenden Wechselwirkungen mit dem zu vermessenden Molekül erfreuen sich chirale optische, kurz chiroptische, Meßmethoden großer Beliebtheit. Hierbei muss zwischen der *optischen Rotations-Dispersion (ORD)*, bei der der Brechungsindex im Vordergrund steht, und dem *zirkularen Dichroismus (CD)*, der die unterschiedliche Absorption chiralen Lichts untersucht, unterschieden werden.

2.2.1 Optische Rotations-Dispersion

Die Ausbreitungsgeschwindigkeit c_m einer Lichtwelle in Materie unterscheidet sich für gewöhnlich von der Vakuumlichtgeschwindigkeit c_v . Der Quotient aus der Vakuumlichtgeschwindigkeit und der Ausbreitungsgeschwindigkeit der Welle $n = c_v/c_m$ wird mit *Brechzahl* oder *Brechungsindex* bezeichnet. In optisch aktiven Medien werden rechts und links zirkular polarisierte Wellen im Allgemeinen unterschiedliche Ausbreitungsgeschwindigkeiten und somit unterschiedliche Brechungsindizes haben $n_r \neq n_l$.

Wie im Anhang erläutert, kann linear polarisiertes Licht nach Gleichung A.6 als eine Superpositionierung einer rechts und einer links zirkular polarisierten Welle aufgefasst werden. Beide Wellen breiten sich außerhalb des optisch aktiven Mediums mit gleicher Geschwindigkeit aus. Innerhalb der Probe unterscheiden sich jedoch ihre Gruppengeschwindigkeiten, wodurch eine Phasenverschiebung zwischen den Wellen hervorgerufen wird.

Trifft eine linear polarisierte Welle

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = (\mathbf{a}_r + \mathbf{a}_l) \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)] \quad a_r = a_l$$

auf eine optisch aktive Probe und durchquert sie in dieser eine Schichtdicke d (in Richtung

² Charge-Parity-Time

der Ausbreitung), so gilt anschließend³

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = (\mathbf{a}_r \exp[i k_r d] + \mathbf{a}_l \exp[i k_l d]) \exp[i(\mathbf{k}(\mathbf{r} - \hat{\mathbf{k}}d) - \omega t)].$$

Hierbei ist $k_{r/l} = \omega n_{r/l}/c = 2\pi n_{r/l}/\lambda$ der Betrag des Wellenvektors der rechts bzw. links zirkular polarisierten Welle im Medium⁴. Durch Einsetzen der Amplitudenvektoren in Gl. A.6b

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_r \exp[i k_r d] &= a_r \exp[i(\phi_0 - \phi_b + 2\pi d n_r/\lambda)] \begin{pmatrix} 1 \\ i \\ 0 \end{pmatrix} = a_r \exp[i(\phi'_0 - \phi'_b)] \begin{pmatrix} 1 \\ i \\ 0 \end{pmatrix} \\ \mathbf{a}_l \exp[i k_l d] &= a_l \exp[i(\phi_0 + \phi_b + 2\pi d n_l/\lambda)] \begin{pmatrix} 1 \\ -i \\ 0 \end{pmatrix} = a_l \exp[i(\phi'_0 + \phi'_b)] \begin{pmatrix} 1 \\ -i \\ 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

mit

$$\begin{aligned} \phi'_0 &= \phi_0 + \frac{\pi d}{\lambda} (n_r + n_l) \\ \phi'_b &= \phi_b + \frac{\pi d}{\lambda} (n_l - n_r) \end{aligned}$$

wird ersichtlich, dass nach dem Durchqueren der Probe sich immer noch zwei zirkular polarisierte Wellen gleicher Amplitude überlagern, und somit das Licht linear polarisiert bleibt. Die Polarisationsebene wurde jedoch um

$$\alpha = \phi'_b - \phi_b = \frac{\pi d}{\lambda} (n_l - n_r) \quad (2.1)$$

gedreht. α wird daher als *Drehwinkel* bezeichnet.

Anstatt der gemessenen Größe α wird häufig der spezifische Drehwinkel

$$[\alpha]_s = \frac{100 \cdot \alpha}{[c] d} \quad [c] \text{ in g/100 cm}^3$$

oder die molekulare Drehung

$$[\alpha]_M = [\alpha]_s \frac{M}{100},$$

wobei M das Molgewicht ist, verwendet.

Die Messung des Drehwinkels $[\alpha_\lambda]$ des linear polarisierten Lichts bei *einer* Wellenlänge wird als *Polarimetrie* bezeichnet. Es sind jedoch sowohl der Brechungsindex, als auch die optische Rotation wellenlängenabhängige Größen. Die Untersuchung dieser Abhängigkeit liefert die optische Rotationsdispersion $[\alpha(\lambda)]$.

³Der Einfachheit halber möge angenommen werden, dass keine Absorption bei der entsprechenden Wellenlänge vorliegt, der komplexe Teil des Wellenvektors also Null ist.

⁴ λ ist die Wellenlänge der Strahlung im Vakuum

2.2.2 Zirkularer Dichroismus

Wie in Abschnitt A.1.1 gezeigt, wird eine elektromagnetische Welle geschwächt, wenn sie ein absorbierendes Medium durchquert. Der dem Medium zugeordnete komplexe Brechungsindex $\tilde{n} = n + i\kappa$ beschreibt diese Eigenschaft durch den Absorptionsindex κ , der im Allgemeinen Fall für rechts und links zirkular polarisierte Wellen unterschiedlich sein wird, wenn das zu durchquerende Medium optisch aktiv ist. Der Unterschied in dieser Absorption wird als *zirkularer Dichroismus* oder kurz CD bezeichnet. Er wird für gewöhnlich entweder mit Hilfe der *Elliptizität* oder direkt durch die Differenzabsorption beschrieben.

2.2.2.1 Differenzabsorption

Passiert die Strahlung eine Distanz d in einer optisch aktiven Probe, so läßt sich für das Verhältnis der Intensitäten der rechts und links zirkular polarisierten Welle nach Gl. A.7 folgendes notieren:

$$\frac{I_{d,r/l}}{I_{0,r/l}} = \exp[-2\kappa_{r/l}k_v d]$$

Offensichtlich unterscheidet sich auch der negative dekadische Logarithmus dieser Größe, der als *Extinktion* oder *dekadische Absorption* bekannt ist. Dessen absolute Differenz

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_l - E_r = (\kappa_l - \kappa_r) 2k_v d \lg e && \text{mit Gl. A.9} \\ &= (\varepsilon_l - \varepsilon_r) c d && (2.2) \end{aligned}$$

oder relative Differenz

$$\frac{\Delta E}{\bar{E}} = \frac{E_l - E_r}{(E_l + E_r)/2} = 2 \frac{\varepsilon_l - \varepsilon_r}{\varepsilon_l + \varepsilon_r} \quad (2.3)$$

wird als zirkularer Dichroismus angegeben. Es ist leicht zu sehen, dass die zweite Beziehung unabhängig von der Schichtdicke und, sofern keine Grundabsorption durch ein Lösungsmittel oder ähnliches gegeben ist, auch unabhängig von der Konzentration des Stoffes⁵ ist.

2.2.2.2 Elliptizität

In Gl. A.6 ist gezeigt, dass eine linear polarisierte Welle als Superpositionierung zweier zirkular polarisierter Wellen aufgefaßt werden kann, die dieselbe Amplitude haben, sich aber im Drehsinn unterscheiden.

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{a}_r \exp[i(\mathbf{k}_r \mathbf{r} - \omega t)] + \mathbf{a}_l \exp[i(\mathbf{k}_l \mathbf{r} - \omega t)] \quad a_r = a_l = a$$

Unterscheiden sich die Absorptionsindizes κ_r und κ_l eines Mediums, so ist die Welle nach dem Durchqueren einer Schichtdicke d nicht mehr zirkular sondern elliptisch polarisiert.

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) &= \mathbf{a}_r \exp[-\kappa_r k_v d] \exp[i n_r k_v d] \exp[i(\mathbf{k}_v(\mathbf{r} - \hat{\mathbf{k}}_v d) - \omega t)] \\ &\quad + \mathbf{a}_l \exp[-\kappa_l k_v d] \exp[i n_l k_v d] \exp[i(\mathbf{k}_v(\mathbf{r} - \hat{\mathbf{k}}_v d) - \omega t)] \end{aligned}$$

⁵ Wenn es nicht sinnvoll ist, Konzentrationen anzugeben, kann die zusammengefaßte Größe $\varepsilon' = \varepsilon c$, die eine größere Allgemeingültigkeit hat, verwendet werden.

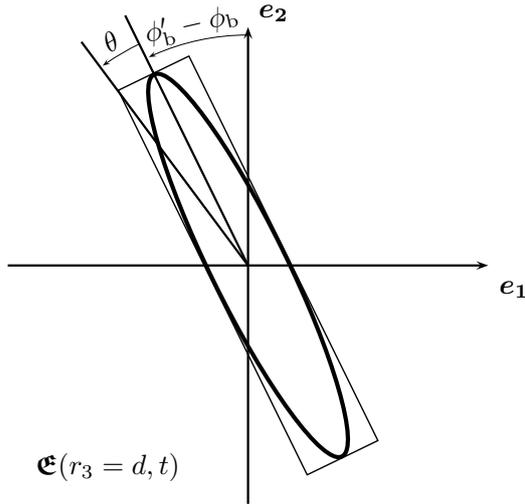


ABB. 2.1: Schematische Darstellung des elektrischen Feldes einer Welle nach dem Passieren eines optisch aktiven Mediums.

Eingestrahlt wird eine linear polarisierte Welle, deren Polarisationsebene mit der durch \mathbf{e}_2 und \mathbf{e}_3 aufgespannten Ebene identisch ist. Durch unterschiedliche Brechungsindizes $n_{r/1}$ kommt es zu einer Drehung der langen Halbachse der Ellipse um $\phi'_b - \phi_b$ nach Gl. 2.6. Die Elliptizität θ wird durch die unterschiedlichen Absorptionsindizes $\kappa_{r/1}$ hervorgerufen.

Zur Beschreibung, der sich nun wieder im Vakuum ausbreitenden Welle ist es vorteilhaft, neue Amplitudenvektoren zu definieren, die den Einfluß der durchquerten Materie enthalten:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{a}'_r &= \mathbf{a}_r \exp[-\kappa_r k_v d] \exp[i n_r k_v d] \\
 &= a \exp[i(\phi_0 - \phi_b)] \begin{pmatrix} 1 \\ i \\ 0 \end{pmatrix} \exp[-\kappa_r k_v d] \exp[i n_r k_v d] \\
 &= a'_r \exp[i(\phi'_0 - \phi'_b)] \begin{pmatrix} 1 \\ i \\ 0 \end{pmatrix} \\
 \mathbf{a}'_l &= \mathbf{a}_l \exp[-\kappa_l k_v d] \exp[i n_l k_v d] \\
 &= a \exp[i(\phi_0 + \phi_b)] \begin{pmatrix} 1 \\ -i \\ 0 \end{pmatrix} \exp[-\kappa_l k_v d] \exp[i n_l k_v d] \\
 &= a'_l \exp[i(\phi'_0 + \phi'_b)] \begin{pmatrix} 1 \\ -i \\ 0 \end{pmatrix}
 \end{aligned}$$

mit

$$a'_{r/1} = a \exp[-\kappa_{r/1} k_v d] \quad (2.4)$$

$$\phi'_0 = \phi_0 + \frac{\pi d}{\lambda} (n_r + n_l) \quad (2.5)$$

$$\phi'_b = \phi_b + \frac{\pi d}{\lambda} (n_l - n_r) \quad (2.6)$$

Die Ebene, in der die lange Halbachse des elliptisch polarisierten Lichts liegt ist um $\phi'_b - \phi_b$ gegen die Polarisationsebene des eingestrahlt linear polarisierten Lichts gedreht. Diese Drehung ist ausschließlich auf die unterschiedlichen Ausbreitungsgeschwindigkeiten der beiden zirkular polarisierten Wellen zurückzuführen und soll hier nicht weiter interessieren.

Der Einfluß der Absorptionsindizes ist in den Beträgen der Amplitudenvektoren $a_{r/1}'$ zu finden.

Ein Vektor, dessen x -Komponente gerade der langen Halbachse der Ellipse $a_1' + a_r'$ und dessen y -Komponente der kurzen Halbachse $a_1' - a_r'$ entspricht, beschreibt die Ellipse bis auf den Winkel $\phi_b' - \phi_b$. Seine Länge ist abhängig von der Amplitude der eingestrahlten Welle und der Gesamtabsorption. Der Winkel θ (vgl. Abb. 2.1) beschreibt die »Öffnung« der Ellipse und ist ein Maß für den relativen Unterschied in den Absorptionskoeffizienten. Er wird Elliptizität genannt und liegt im Bereich von $\pm\pi/4$. Die extremalen Werte werden bei der totalen Absorption einer der beiden zirkular polarisierten Wellen erreicht $\kappa_{r/1} \rightarrow \infty$, wobei in diesem Fall unabhängig von der Größe des zweiten Absorptionsindex $\kappa_{l/r}$ der 45° -Winkel erreicht wird.

Offensichtlich gilt für die Elliptizität

$$\theta = \arctan \frac{a_1' - a_r'}{a_1' + a_r'},$$

dabei kann über Gl. 2.4 und Gl. A.8 der durch eine Messung nicht direkt zugängliche Betrag des Amplitudenvektors durch die Transmission ersetzt werden $a_{r/1}' = a \sqrt{T_{r/1}}$. Die Amplitude a der eingestrahlten Welle kürzt sich dann aus der Gleichung heraus.

$$\theta = \arctan \frac{\sqrt{T_1} - \sqrt{T_r}}{\sqrt{T_1} + \sqrt{T_r}} = \arctan \frac{\sqrt{\bar{T} + \Delta T/2} - \sqrt{\bar{T} - \Delta T/2}}{\sqrt{\bar{T} + \Delta T/2} + \sqrt{\bar{T} - \Delta T/2}}$$

Im zweiten Schritt wurde die mittlere Transmission $\bar{T} = (T_1 + T_r)/2$ und die Differenztransmission $\Delta T = T_1 - T_r$ eingeführt. Unter der Annahme, dass die Differenztransmission wesentlich kleiner als die mittlere Transmission ist, können die Wurzel-Terme in TAYLOR-Reihen entwickelt werden, die nach dem Glied 1. Ordnung abgebrochen werden.

$$\begin{aligned} \mathbf{TR} : \quad \sqrt{\bar{T} \pm \Delta T/2} \Big|_{\bar{T}} &= \sqrt{\bar{T}} \pm \frac{\Delta T}{4\sqrt{\bar{T}}} + \mathcal{O}((\Delta T/2)^2) \\ \mathbf{TR} : \quad \arctan x \Big|_0 &= 0 + x + \mathcal{O}(x^2) \\ \theta &\simeq \arctan \frac{\Delta T}{4\bar{T}} \simeq \frac{\Delta T}{4\bar{T}} \end{aligned} \quad (2.7)$$

Der Zusammenhang zwischen der Elliptizität und der Differenzabsorption ergibt sich, wenn letztere als Funktion der Transmissionen ausdrückt wird:

$$\Delta E = E_l - E_r = \lg \frac{T_l}{T_r} = \lg \frac{\bar{T} + \Delta T/2}{\bar{T} - \Delta T/2} = \lg \left(1 + \frac{\Delta T}{\bar{T} - \Delta T/2} \right)$$

Auch hier soll wieder $\Delta T \ll \bar{T}$ gelten, so dass der Logarithmus in einer TAYLOR-Reihe entwickelt werden kann:

$$\mathbf{TR} : \quad \lg \left(1 + \frac{\Delta T}{\bar{T} - \Delta T/2} \right) \Big|_1 = 0 + \frac{1}{\ln 10} \frac{\Delta T}{\bar{T} - \Delta T/2} + \mathcal{O} \left(\left(\frac{\Delta T}{\bar{T} - \Delta T/2} \right)^2 \right)$$

Weiterhin gilt $\bar{T} - \Delta T/2 \simeq \bar{T}$, womit sich

$$\theta = \frac{\ln 10}{4} \Delta E = \frac{\pi d}{\lambda} \Delta \kappa \quad (2.8)$$

$$\theta = \frac{\ln 10}{4} \frac{180}{\pi} \Delta E \quad (2.9)$$

ergibt. Die beiden Gleichungen unterscheiden sich lediglich in der Einheit von θ , welches einmal im Bogenmaß (rad) und einmal im Winkelmaß ($^\circ$) angegeben ist.

Bei den Messungen des zirkularen Dichroismus von elektronischen Anregungen (eCD) wird häufig die Elliptizität angegeben, während beim zirkularen Dichroismus von Schwingungsübergängen (VCD) ausschließlich die Differenzabsorption benutzt wird.

Eine weitere häufig zu findende Größe ist die *komplexe Rotatorstärke* $\tilde{\rho}$. Sie ergibt sich bei der Weiterverfolgung des Ansatzes von Gl. 2.4-2.6. Wird der Betrag der Amplituden beibehalten und sowohl die Absorption, als auch der Einfluß der Brechungsindizes in komplexen Phasen zusammen gefaßt, ergibt sich

$$\mathbf{a}'_{r/l} = a_{r/l} \exp[\imath(\tilde{\phi}'_0 \mp \tilde{\phi}'_b)] \begin{pmatrix} 1 \\ \pm \imath \\ 0 \end{pmatrix},$$

wobei $\tilde{\phi}'_b = \phi_b + \frac{\pi d}{\lambda}(\tilde{n}_l - \tilde{n}_r)$ ist. Als komplexe Rotatorstärke ist die auf die Schichtdicke d bezogene Änderung von ϕ_b definiert.

$$\tilde{\rho} = \frac{\tilde{\phi}'_b - \phi_b}{d} = \frac{\pi}{\lambda}(\tilde{n}_l - \tilde{n}_r) \simeq \frac{\alpha + \imath\theta}{d} \quad (2.10)$$

Um auf den Term der rechten Seite zu kommen, sind die Definition des komplexen Brechungsindex $\tilde{n} = n + \imath\kappa$ sowie Gl. 2.1 und 2.8 verwendet worden.

2.2.3 Zusammenhang zwischen der optischen Rotationsdispersion und dem zirkularen Dichroismus

Bisher wurden die optische Rotationsdispersion und der zirkulare Dichroismus als voneinander unabhängige physikalische Erscheinungen beschrieben. Wird nach dem physikalischen Ursprung des Absorptionskoeffizienten κ und des Brechungsindex n von Materie gesucht, ist jedoch festzustellen, dass diese Größen einen direkten Zusammenhang besitzen.

Wie z. B. in KLEINS *Optik*^[17] oder dem schon etwas betagten, nichts desto trotz jedoch hervorragendem *Lehrbuch der Optik* von P. DRUDE^[18] nachlesen ist, kann von einer elektromagnetischen Welle durchquerte Materie als eine Ansammlung punktförmiger bipolarer Oszillatoren, deren physikalische Repräsentationen freie Elektronen, verschiebbare Elektronen oder oszillierende Molekülfragmente sind, beschrieben werden.

Ohne an dieser Stelle auf die mathematischen Details einzugehen, führt der obige Ansatz zu folgenden Überlegungen: Das elektrische Wechselfeld der Strahlung wird auf die Oszillatoren eine sich (periodisch) ändernde Kraft ausüben wodurch diese zur Schwingung angeregt werden. Bei der Beschreibung der Wellenausbreitung mit Hilfe der MAXWELLSchen Gleichungen (Tab. 2.1) ist zu sehen, dass im Gegensatz zu der Ausbreitung elektromagnetischer Wellen im Vakuum, jetzt neben den Verschiebungsstromdichten $\varepsilon \dot{\mathbf{E}}$ auch Leitungsstromdichten \mathbf{j} zu berücksichtigen sind, deren Ursprung in den oszillierenden Dipolen zu finden ist. Als Lösung der MAXWELLSchen Gleichungen wird u. a. eine komplexe Dielektrizitätsfunktion $\varepsilon_r = \varepsilon/\varepsilon_0$ erhalten, die mit dem komplexen Brechungsindex und der magnetischen Permeabilität über $\tilde{n}^2 = \mu/\mu_0 \varepsilon_r$ zusammenhängt. Offensichtlich ist es möglich, für ein gegebenes Modell der Materie, den komplexen Brechungsindex als Funktion der Wellenlänge zu bestimmen. Weiterhin ist es jedoch ausreichend, den Brechungsindex oder den Absorptionsindex über das gesamte Spektrum zu kennen, um die jeweils fehlende Indexfunktion zu

bestimmen. Dies erfolgt mittels der so genannten KRAMERS-KRONIG-Transformation.^[19, 20]

$$\Re\{\varepsilon_r(\omega)\} = 1 + \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty d\omega' \frac{\omega' \Im\{\varepsilon_r(\omega')\}}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (2.11a)$$

$$\Im\{\varepsilon_r(\omega)\} = -\frac{2\omega}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty d\omega' \frac{\Re\{\varepsilon_r(\omega')\} - 1}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (2.11b)$$

Das \mathcal{P} bedeutet hierbei, dass der CAUCHY-Hauptwert⁶ des Integrales verwendet werden soll, wodurch die Integration über die Singularität bei $\omega' = \omega$ vermieden wird.

Durch Umformung der KRAMERS-KRONIG-Transformationen werden Funktionen erhalten, die den Zusammenhang der Spektren des Absorptionsindex und des Brechungsindex direkt enthalten:

$$n(\omega) = 1 + \frac{2\omega}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty d\omega' \frac{\kappa(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (2.11c)$$

$$\kappa(\omega) = -\frac{2\omega^2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty d\omega' \frac{n(\omega')}{\omega'(\omega'^2 - \omega^2)} \quad (2.11d)$$

Aus diesen Gleichungen wird offensichtlich, dass auch die Differenzen der Indizes für links und rechts zirkular polarisierte Strahlung Δn und $\Delta \kappa$ auf dieselbe Art und Weise miteinander zusammenhängen, mit dem Unterschied, dass (in Gl. 2.11c) das absolute Glied bei der Differenzbildung verschwindet.

Interessanter ist jedoch die direkte Berechnung der Rotation aus der Elliptizität und

⁶ $\mathcal{P} \int_a^b dx f(x) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \int_a^{c-\varepsilon} dx f(x) + \int_{c+\varepsilon}^b dx f(x) \quad a \leq c \leq b$

TAB. 2.1: Die MAXWELLSchen Gleichungen

$\nabla \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \rho/\varepsilon$	Der Fluss des elektrischen Feldes durch eine geschlossene Oberfläche ist proportional zu der durch diese Oberfläche eingeschlossenen Ladung.
$\nabla \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = 0$	Der Fluss des magnetischen Feldes durch eine geschlossene Oberfläche ist Null (d. h. es existieren keine magnetischen Monopole).
$\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\dot{\mathbf{B}}(\mathbf{r}, t)$	Die Zirkulation des elektrischen Feldes entlang einer geschlossenen Kurve ist gleich der Abnahme des magnetischen Flusses durch die so umschlossene Fläche.
$\nabla \times \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \mu \varepsilon \dot{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, t) + \mu \mathbf{j}$	Die Zirkulation des magnetischen Feldes entlang einer geschlossenen Kurve ist proportional zu der Summe aus dem Strom und dem Verschiebungsstrom durch die umschlossene Fläche.

vice versa, auf die aus der Verwendung der Gleichungen 2.1 und 2.8 folgt:

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega^2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty d\omega' \frac{\theta(\omega')}{\omega'(\omega'^2 - \omega^2)} \quad (2.12a)$$

$$\alpha(\lambda) = \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty d\lambda' \frac{\lambda' \theta(\lambda')}{\lambda^2 - \lambda'^2} \quad (2.12b)$$

$$\theta(\omega) = -\frac{2\omega^3}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty d\omega' \frac{\alpha(\omega')}{\omega'^2(\omega'^2 - \omega^2)} \quad (2.13a)$$

$$\theta(\lambda) = -\frac{2}{\pi\lambda} \mathcal{P} \int_0^\infty d\lambda' \frac{\lambda'^2 \alpha(\lambda')}{\lambda^2 - \lambda'^2} \quad (2.13b)$$

Diese Transformationen enthalten zwei wichtige Aussagen: Zum ersten besagen sie, dass es keine optische Rotationsdispersion geben wird, wenn kein zirkularer Dichroismus existiert, da dann das Argument des Integrals in Gl. 2.12 Null ist, zum anderen beinhalten sie aber auch, dass die Rotationsdispersion auch in spektral weit von dem verursachenden Absorptionsbanden entfernten Regionen existiert. Letzteres ermöglicht die Untersuchung des zirkularen Dichroismus von Chromophoren, deren Absorptionsfrequenzen experimentell nicht direkt zugänglich sind.

Da auch die Drehwinkelmessungen niemals über das volle Spektrum erfolgen können, wurden eine Reihe von Näherungsgleichungen entwickelt, denen gemeinsam ist, dass sie die Rotationsdispersion in partielle Drehungen zerlegen, die wiederum auf eine einzelne optisch aktive Bande des Absorptionsspektrums zurückzuführen sind. Die totale Drehung ergibt sich als Summe über die partiellen Drehungen aller Absorptionsbanden. Besonders häufig wurde für die Auswertung von Rotationsspektren die DRUDE-Gleichung, die sich für Absorptionsbanden mit der Form von einer δ -Funktion ergibt (vgl. Gl.2.12b⁷)

$$\alpha = \sum_i \frac{R_i^{(D)}}{\lambda^2 - \lambda_i^2}$$

und die CHANDRASEKHAR-Gleichung

$$\alpha = \sum_i \frac{R_i^{(C)} \lambda^2}{(\lambda^2 - \lambda_i^2)^2}$$

verwendet. Hierbei korrelieren die R_i mit den Elliptizitäten der i -ten Absorptionsbande, während λ_i die Lage des Absorptionsmaximums ist. Ausführlichere Diskussionen dieser Beschreibungen der Rotationsdispersion sind u. a. bei HELLER^[21] und VYŠÍN^[22] zu finden.

Der Zusammenhang zwischen dem zirkularen Dichroismus und der Rotationsdispersion für den molekularen Fall mit einer optisch aktiven Absorptionsbande ist in Abb. 2.2 noch einmal schematisch dargestellt. Da der zirkulare Dichroismus direkt mit der Absorption von Strahlung zusammenhängt, kann auch nur innerhalb von Absorptionsbanden ein Signal erwartet werden. Je nach Vorzeichen der Elliptizität einer Bande wird von einem positiven bzw. negativen COTTON-Effekt^[23] gesprochen. Wie aus der Abbildung ersichtlich, ist die Rotationsdispersion auch fern der Absorptionsbande ungleich Null und somit messbar.

⁷ $\int dx \delta(x - x_0) f(x) = f(x_0)$

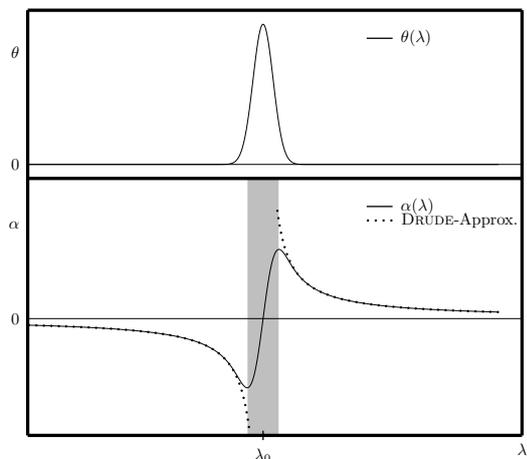


ABB. 2.2: Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen der Elliptizität (oben) und der Rotationsdispersion (unten). Bei dem hier dargestellten positiven COTTON-Effekt gibt es innerhalb der Absorptionsbande eine positive Elliptizität. Licht mit einer kleineren Wellenlänge, als λ_0 wird um einen negativen Winkel gedreht, bei einer größeren Wellenlänge um einen positiven Winkel. Der grau hinterlegte Bereich, in dem die Rotationsdispersion ihr Vorzeichen ändert, wird als anomale Dispersion bezeichnet, der monotone Bereich als normale Dispersion. Gepunktet ist die Beschreibung der Rotationsdispersion dargestellt, wie sie durch die DRUDE-Gleichung erhalten wird. Wie man sieht, versagt diese Beschreibung im Bereich der Absorptionsbande.

Außerhalb des grau hinterlegten Bereichs der Rotationsdispersion findet sich für diese ein streng monotoner Verlauf, der mit zunehmendem λ fallend für einen positiven COTTON-Effekt und steigend für einen negativen ist. Diesen Bereich wird *normale Dispersion* genannt. Innerhalb der Absorptionsbande findet ein Vorzeichenwechsel des Drehwinkels statt. Diesen, in der Graphik grau hinterlegten Bereich, erhält die Bezeichnung *intrinsische anomale Dispersion*, die es zu jedem optisch aktiven Übergang gibt. Sofern es mehrere optisch aktive Absorptionsbanden gibt, kann es neben der intrinsischen anomalen Dispersion weitere Gebiete geben, in denen sich das Vorzeichen des Drehwinkels umkehrt (*apparente anomale Dispersion*). Diese entstehen durch die Überlagerung mehrerer partieller Drehungen und können durch eine sorgfältige Auswertung der Spektren von intrinsischen anomalen Dispersionen unterschieden werden^[21]. Es ist der Darstellung weiterhin zu entnehmen, dass die DRUDESche Gleichung die intrinsische anomale Dispersion nicht beschreibt, was ebenso für die CHANDRASEKHAR-Gleichung zutrifft. Eine Erweiterung der Formalismen auf die nicht transparenten Gebiete des Spektrums wurde von MOFFITT^[24] vorgestellt.

2.3 Modellierung von VCD-Spektren Supramolekularer Systeme durch Kopplung von Übergangsdipolmomenten

Für die quantenmechanische ab-initio Berechnung von VCD-Spektren⁸ wird der so genannte Anisotropiefaktor,

$$g = \frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} = \frac{4R}{D} = \frac{4\Im\{\boldsymbol{\mu}\boldsymbol{m}\}}{|\boldsymbol{\mu}|^2}$$

der, wie schon KUHN feststellte, besser Dissymmetriefaktor heißen sollte, verwendet. Hierbei ist R die Rotatorstärke, D die Dipolstärke, $\boldsymbol{\mu}$ das elektrische Dipolübergangsmoment und \boldsymbol{m} das magnetische Dipolübergangsmoment. Ein Überblick über diesen quantenmechanischen Ansatz ist zum Beispiel bei NAFIE^[26] zu finden. Derartige Rechnungen implizieren

⁸ Die quantenmechanischen Grundlagen der Beschreibung optischer Aktivität geht auf Rosenfeld^[25] zurück.

eine detaillierte Kenntnis des zu beschreibenden Moleküls inklusive seiner elektronischen Struktur und sollen im Folgenden nicht als »Modellierung« verstanden werden. Der Begriff der Modellierung soll in der vorliegenden Arbeit verwendet werden, wenn die tatsächlichen molekularen Strukturen durch Abstraktion auf wesentlich einfachere Modellsysteme zurückgeführt werden. Diese Vereinfachungen sind notwendig, um zwischenmolekulare Wechselwirkungen für unter Umständen wenig geordnete Systeme einer größeren Zahl von Molekülen beschreiben zu können.

Die bereits angesprochene Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und Materie läßt sich durch die Auffassung der Materie als Ansammlung von bipolaren Oszillatoren beschreiben. Die Bewegungen der Oszillatoren müssen dabei so erfolgen, dass die MAXWELLSchen Gleichungen (vgl. Tab. 2.1) zu jeder Zeit erfüllt sind.

Für die Modellierung von Wechselwirkungen, zur Beschreibung der optischen Aktivität gibt es zwei grundlegend verschiedene Ansätze. Zum einen kann gefordert werden, dass die Bahnkurven der Oszillatoren selbst chiral sind. DRUDE hat das erste Modell zur Beschreibung optischer Aktivität aufgestellt, indem er forderte, dass sich Ladungen auf einer helikalen Bahn vor und zurück bewegen^[18]. Dieses Modell konnte mit den von DRUDE eingeführten Näherungen molekulare chiroptische Effekte erklären, eine genauere Analyse von KUHN^[27] zeigte jedoch, dass ohne spezielle Näherungen mit diesem Modell keine optische Aktivität zu erklären ist. Ein anderer Weg ist die Einführung von chiralen Potentialen für die Oszillatoren.

Die zweite Möglichkeit der Modellierung besteht in der Annahme, dass jeder Oszillator für sich achiral ist. Durch eine chirale Anordnung der Oszillatoren, die in spezifischer Form miteinander in Wechselwirkung treten, können ORD- und CD-Effekte beschrieben werden.

Das einfachste Beispiel hierfür ist das Modell der Kopplung degenerierter Oszillatoren, wie es auf KUHN^[28-32] zurückgeht und u. a. mit der Theorie der schwach gekoppelten Oszillatoren von CHANDRASEKHAR^[33] präzisiert wurde. Für die Beschreibung der optischen Aktivität kristalliner Systeme sind von VYŠÍN et al.^[34-36] ausführliche und ergänzende Behandlungen des Modells der gekoppelten Oszillatoren anhand quantenmechanischer Rechnungen erfolgt. Aber auch eine Abhandlung zur klassischen Beschreibung entstammt von VYŠÍN^[37]. Auch die optische Aktivität vibrionischer Übergänge wurde mit diesem Modell beschrieben^[38, 39]. Der angenommene Mechanismus der Kopplung beruht in der Regel auf einer dynamischen Dipol-Dipol-Kopplung, also der Kopplung von Übergangsdipolmomenten.

Die zweite etablierte Methode zur Beschreibung chiroptischer Eigenschaften von Modellen mehrere Oszillatoren ist das Excitonen-Modell. Es wurde von MOFFITT^[40] eingeführt, von TINOCO weiterentwickelt^[41, 42] und erfreut sich seitdem großer Beliebtheit. Der theoretische Hintergrund des Excitonen-Modells beruht auf der Beschreibung der Wellenfunktion des angeregten Zustandes als Linearkombination angeregter Konfigurationsfunktionen. Die Konfigurationsfunktionen ergeben sich aus dem Grundzustand, indem die Wellenfunktion eines Oszillators durch die Wellenfunktion des angeregten Oszillators ersetzt wird.

2.3.1 Klassisches Modell der Kopplung von Übergangsdipolmomenten

Es ist ein häufig anzutreffendes Phänomen, dass der Schwingungszirkuldichroismus von einzelnen Molekülen in Lösung, bzw. von Monomeren wesentlich kleiner ist als der einer kondensierten Phase bzw. eines Polymers. Am größten ist dieser Effekt, wenn es zur spontanen Ausbildung chiraler Phasen aus achiralen Molekülen kommt.

Nicht nur die Ursache der Ausbildung chiraler supramolekularer Strukturen, sondern

auch die daraus resultierende optische Aktivität ist in intermolekularen Wechselwirkungen zu suchen.

Im Folgenden soll gezeigt werden, dass das Modell der gekoppelten Oszillatoren, beruhend auf der dynamischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung, einen grundsätzlichen Beitrag zur optischen Aktivität beschreibt. Das Modell soll insofern erweitert werden, dass seine Anwendbarkeit nicht auf degenerierte Oszillatoren beschränkt bleibt. Weiterhin soll es sich möglichst einfach auf größere Ensembles von Molekülen anwenden lassen ohne auf hochgeordnete Systeme begrenzt zu sein. Die Beschreibung von Schwingungsspektren mit klassischen Kraftfeldern auf der Basis der WILSONSchen FG-Matrixmethode^[43] wird bis heute erfolgreich angewendet. Im Gegensatz zu elektronischen Übergängen können quantenmechanische Effekte meistens vernachlässigt werden, da die schwingenden Atome und Atomgruppen eine hinreichend große Masse besitzen. Effekte auf Grund der Verschiebung von Elektronen, die nur mit quantenmechanischen Methoden zufrieden stellend beschrieben werden können, lassen sich in klassischen Kraftfeldern durch geschickte Parametrisierung erfassen. Das Ergebnis ist eine gute Beschreibung von Eigenschaften, wie der Schwingungsspektren, während insbesondere subatomare Eigenschaften, wie lokale Elektronendichten nicht hinreichend genau wiedergegeben werden können. Es ist also davon auszugehen, dass die Auswirkung supramolekularer Chiralität auf den Schwingungszirkulardichroismus im Rahmen einfacher Modelle mit Hilfe der klassischen Physik hinreichend gut beschrieben werden kann.

Das einfachste Modell eines schwingungsfähigen Moleküls besteht aus zwei Punktmassen m_1 und m_2 , die durch ein abstand-abhängiges, isotropes Potential $V(\mathbf{r}_{1,2})$ aneinander gekoppelt sind. Bei der Potentialfunktion kann es sich beispielsweise um eine MORSE-Potential, ein LENNARD-JONES-Potential oder ein Potential, das sich aus quantenmechanischen Rechnungen ergeben hat, handeln. Unabhängig davon kann für kleine Auslenkungen \mathbf{R} aus dem Gleichgewichtsabstand \mathbf{r}_0 die Potentialfunktion durch eine TAYLOR-Reihe ersetzt werden, die nach dem quadratischen Glied abgebrochen wird.

$$\mathbf{TR} : \quad V(\mathbf{r}_0 + \mathbf{R})|_{\mathbf{R}=\mathbf{0}} = a + bR + \frac{c}{2}R^2 + \mathcal{O}(R^3)$$

Ohne Beschränkung der Allgemeinheit (o. B. d. A.) kann der energetische Nullpunkt so gewählt werden, dass er mit dem Minimum der Potentialkurve bei $\mathbf{R} = \mathbf{0}$ zusammenfällt, woraus folgt, dass das konstante Glied der TAYLOR-Reihe selbst Null ist. Im Gleichgewichtsabstand wirken per Definition keine inneren Kräfte auf das Molekül, der negative Gradient der Potentialfunktion muss folglich verschwinden $-\nabla V(\mathbf{r}_{1,2})|_{\mathbf{r}_{1,2}=\mathbf{r}_0} = \mathbf{0}$, was nur erfüllt ist, wenn auch das lineare Glied der Potentialfunktion verschwindet.

Die Aufstellung der NEWTONSchen Bewegungsgleichung unter Einführung der reduzierten Masse $m_r = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ ergibt eine Gleichung, die der des harmonischen Federpendels entspricht:

$$m_r \ddot{\mathbf{R}} = -\nabla V(\mathbf{r}_{1,2}) = -c \mathbf{R} \tag{2.14}$$

Hierbei ist der Entwicklungskoeffizient c gerade die Federkonstante. Wie allgemein bekannt, besagt diese Differentialgleichung zweiter Ordnung, dass das beschriebene Molekül mit einer ihm eigenen Kreisfrequenz $\omega_{\text{eig}} = \sqrt{c/m_r}$ und einer beliebigen⁹, aber im Allgemeinen von Null verschiedenen Amplitude schwingt.

⁹ Eine beliebige Schwingungsamplitude ist bei der quantenmechanischen Betrachtungen eines einzelnen Oszillators nicht möglich. Für ein Ensemble vieler Oszillatoren ist die mittlere Energie eines Moleküls jedoch wieder unquantelt.

Eine Erweiterung des Molekülmodells, durch die Einführung einer Ladung q am Ort der Masse m_1 und einer Ladung $-q$ am Ort der Masse m_2 führt zu einem Molekularen Dipol, mit dem Dipolmoment $\boldsymbol{\mu} = q \mathbf{r}_{1,2}$. Dieses Dipolmoment erlaubt die Kopplung der Bewegung an externe elektromagnetische Felder. Neben der rüctreibenden Kraft aufgrund des Bindungspotentials sind nun auch Lorentzkräfte

$$\mathbf{F}_L = \mathbf{F}_\mathfrak{E} + \mathbf{F}_\mathfrak{B} = q \boldsymbol{\mathfrak{E}} + q \dot{\mathbf{R}} \times \boldsymbol{\mathfrak{B}} \quad (2.15)$$

zu berücksichtigen. Handelt es sich bei dem elektrischen Feld und der magnetischen Induktion um die Felder einer elektromagnetischen Welle im Vakuum, so sind ihre Beträge mit der Lichtgeschwindigkeit über $c \boldsymbol{\mathfrak{B}} = \boldsymbol{\mathfrak{E}}$ verknüpft, womit sich für das Verhältnis der Beträge der Kraftvektoren

$$\frac{F_\mathfrak{B}}{F_\mathfrak{E}} \leq \frac{\dot{R}}{c}$$

ergibt. Der Einfluß der magnetischen Induktion kann also gegenüber dem des elektrischen Feldes vernachlässigt werden, solange die maximale Geschwindigkeit der Oszillation viel kleiner ist, als die Lichtgeschwindigkeit. Unter dieser Näherung und der Annahme, dass das elektrische Wechselfeld alle Zeit parallel zum Dipolmoment ausgerichtet ist, ergibt sich für die Bewegungsgleichung

$$\begin{aligned} m_r \ddot{R}(t) &= -c R(t) + q \boldsymbol{\mathfrak{E}}(t) \\ \boldsymbol{\mathfrak{E}}(t) &= \boldsymbol{\mathfrak{E}}_0 \sin(\omega_{\text{ext}} t) \end{aligned}$$

mit der Lösung

$$R(t) = R_{\text{eig}} \sin(\omega_{\text{eig}} t + \phi) + \frac{\boldsymbol{\mathfrak{E}}_0}{m_r (\omega_{\text{eig}}^2 - \omega_{\text{ext}}^2)} \sin(\omega_{\text{ext}} t).$$

Es handelt sich um eine Überlagerung der freien (ungezwungenen) Schwingung des Moleküls mit seiner Eigenfrequenz und einer erzwungenen Schwingung mit der Frequenz der anregenden elektromagnetischen Welle. Die Phase der erzwungenen Schwingung ist identisch mit der der Erregerwelle und ihre Amplitude ist frequenzabhängig und um so größer, je ähnlicher die Frequenz der anregenden Welle und die Eigenfrequenz des Moleküls ist. Insbesondere wird die Amplitude unendlich, wenn beide Frequenzen identisch sind. Dieses Phänomen ist als Resonanzkatastrophe bekannt. In diesem Bereich sind die bisherigen Herleitungen nicht mehr anwendbar, da zum einen die Entwicklung der Potentialfunktion der Bindung in eine TAYLOR-Reihe, die nach endlich vielen Gliedern abgebrochen wird, nicht mehr sinnvoll ist, zum anderen kann die Wechselwirkung mit der magnetischen Induktion nicht vernachlässigt werden, wenn die Geschwindigkeit, mit der sich die Atome bewegen, zu groß wird.

Ein Ausweg findet sich in der Einführung eines energiedissipierenden Terms in die Bewegungsgleichung. Im hier vorliegenden Fall wurde ein Bremssterm gewählt, der der STOKESSchen Reibung entspricht

$$\mathbf{F}_b = -b \dot{\mathbf{R}}. \quad (2.16)$$

Diese Dissipation sollte jedoch nicht als Reibung interpretiert werden. Der Term repräsentiert zum einen die radiative Energieabgabe aufgrund der Oszillation der Ladungen, die wie

in HEITLERS *Quantentheorie der Strahlung*^[44] nachgelesen werden kann, proportional zu \ddot{R} ist, und für harmonische Schwingungen somit auch proportional zu \dot{R} . Weiterhin steht diese Dämpfung für alle anderen Prozesse der Desaktivierung von schwingungsangeregten Zuständen.

Die stationäre Lösung der sich ergebenden Bewegungsgleichung

$$m_r \ddot{R} = -b \dot{R} - c R + q \mathfrak{E}(t)$$

lautet für $b^2 < 4 m_r c$ und ein harmonisches elektrisches Feld¹⁰:

$$R(t) = R_0 \sin(\omega_{\text{ext}} t + \phi) \quad (2.17)$$

$$R_0 = \frac{\mathfrak{E}_0}{\sqrt{m_r^2 (\omega_{\text{ext}}^2 - \omega_{\text{eig}}^2)^2 + b^2 \omega_{\text{ext}}^2}}$$

$$\phi = \arctan \frac{b \omega_{\text{ext}}}{m(\omega_{\text{ext}}^2 - \omega_{\text{eig}}^2)}.$$

Ein bipolarer gedämpfter Oszillator schwingt immer mit der Frequenz der Erregerwelle, wobei seine Schwingungsamplitude als Funktion der Kreisfrequenz der Erregerwelle $R_0(\omega_{\text{ext}})$ eine LORENTZfunktion ist, wie es auch nach quantenmechanischen Überlegungen zu erwarten wäre, wenn es nur einen Relaxationsweg für die angeregten Oszillatoren gibt, über den sie in einer Relaxationskinetik erster Ordnung in den Grundzustand zurückkehren können.

Die maximale Amplitude

$$R_0(\omega_{\text{ext}}^*) = \frac{2 m_r \mathfrak{E}_0}{b^2 \sqrt{4 m_r^2 \omega_{\text{eig}}^2 - b^2}}$$

bei

$$\omega_{\text{ext}}^* = \sqrt{\omega_{\text{eig}}^2 - b^2/(2 m_r^2)}$$

ist in jedem Fall eine positive und endliche Größe.

Wird nach den bisherigen Überlegungen mit Gl. 2.17 das Dipolmoment des Oszillators in einem externen elektromagnetischen Wechselfeld formuliert

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\mu} &= q \mathbf{r}_{1,2} = q \mathbf{r}_0 + q \mathbf{R} \\ &= q \mathbf{r}_0 + q \mathbf{R}_0 \cos(\omega_{\text{ext}} t) \\ &= \boldsymbol{\mu}_0 + \boldsymbol{\mu}_t \cos(\omega_{\text{ext}} t), \end{aligned} \quad (2.18)$$

findet man, dass sich dieses aus einem rein statischen Anteil $\boldsymbol{\mu}_0$ und einem oszillierenden Anteil $\boldsymbol{\mu}_t \cos(\omega_{\text{ext}} t)$ zusammengesetzt ist.

Wie unter anderem in WILSONS Buch zur Schwingungsspektroskopie^[43] nachzulesen ist, lassen sich alle Schwingungen komplizierterer Moleküle in so genannte *Normalschwingungen* zerlegen, die dadurch charakterisiert sind, dass alle Atome des Moleküls mit einer festen

¹⁰ Wenn $b^2 < 4 m c$ gilt, handelt es sich um eine unterkritische Dämpfung, die im Folgenden ausschließlich behandelt werden soll.

Frequenz, der zur Normalschwingung gehörigen Eigenfrequenz, und der gleichen Phase schwingen. Wird die Gleichgewichtslage des i -ten Atoms mit $\mathbf{r}_{i,0}$ und die Amplitude seiner Oszillation bei der j -ten Normalschwingung mit $\mathbf{R}_{i,j}$ bezeichnet, so kann das Dipolmoment $\boldsymbol{\mu}$ des Moleküls nach

$$\begin{aligned}\boldsymbol{\mu} &= \sum_i q_i \{ \mathbf{r}_{i,0} + \mathbf{R}_{i,j} \sin(\omega_j t) \} \\ &= \sum_i q_i \mathbf{r}_{i,0} + \sin(\omega_j t) \sum_i q_i \mathbf{R}_{i,j} \\ &= \boldsymbol{\mu}_0 + \boldsymbol{\mu}_{t,j} \sin(\omega_j t)\end{aligned}\tag{2.19}$$

berechnet werden. Im Unterschied zur Gl. 2.18 ist ω_j hier die Eigenschaft des Moleküls und nicht die einer externen Störung. Die aus einem Kraftfeld gewonnenen Normalschwingungen können genutzt werden, um mehratomige Moleküle durch eine Reihe von Ersatzoszillatoren darzustellen, die eine Eigenfrequenz von $\omega_{\text{eig}} = \omega_j$ haben und ein Übergangsdipolmoment, dass mit $\boldsymbol{\mu}_{t,j}$ korreliert, womit alle bisherigen Überlegungen, sowie die folgenden auf mehratomige Moleküle übertragen werden können.

Bis hierher wurde der Einfluss eines externen elektromagnetischen Strahlungsfeldes auf die Bewegung eines bipolaren Oszillators beschrieben, mit dem Resultat, dass der Oszillator eine harmonische Schwingung ausführt. Andererseits muss durch die Oszillation von Ladungen nach den MAXWELLSchen Gleichungen (Tab. 2.1) eine elektromagnetische Welle emittiert werden. Für die Beschreibung der Radiation eines Oszillators reicht es, den schwingenden Anteil des Dipols aus Gl. 2.18 zu betrachten, aus dem sich die Ladungsdichte $\rho(\mathbf{r}, t)$ und die Stromdichte $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ ableitbar ist. Wird der schwingende Dipol als eine ruhende Ladung $-q$ im Ursprung des Koordinatensystems und eine oszillierende Ladung $+q$ am Ort \mathbf{R} aufgefasst, ergibt sich:

$$\begin{aligned}\rho(\mathbf{r}, t) &= -q \delta(|\mathbf{r}|) + q \delta(|\mathbf{r} - \mathbf{R}(t)|) \\ \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) &= q \dot{\mathbf{R}}(t) \delta(|\mathbf{r} - \mathbf{R}(t)|),\end{aligned}$$

wobei $\delta(x)$ die DIRACsche Stoßfunktion¹¹ ist. Für $\mathbf{R}_0 \rightarrow \mathbf{0}$ beschreibt dies gerade den HERTZschen Dipol, dessen Lösung der MAXWELLSchen Gleichungen z. B. in SOMMERFELDS *Vorlesungen über Theoretische Physik* ^[45] oder sehr ausführlich im Skript über *Einfachste Strahlungsprobleme* von HENDRIK VAN HEES^[46] zu finden ist.

$$\begin{aligned}\mathfrak{B}_H &= \frac{q \mathbf{r} \times \mathbf{R}_0}{4 \pi c \varepsilon} \left\{ \frac{k^2}{r^2} \cos(k r - \omega_{\text{ext}} t) - \frac{k}{r^3} \sin(k r - \omega_{\text{ext}} t) \right\} \\ \mathfrak{E}_H &= \frac{q}{4 \pi \varepsilon r^3} \left\{ \left[\left(\frac{3}{r^2} - k^2 \right) \mathbf{r}(\mathbf{r} \mathbf{R}_0) - (k^2 r^2 - 1) \mathbf{R}_0 \right] \cos(k r - \omega_{\text{ext}} t) \right. \\ &\quad \left. + \left[\frac{k}{r} \mathbf{r}(\mathbf{r} \mathbf{R}_0) - k r \mathbf{R}_0 \right] \sin(k r - \omega_{\text{ext}} t) \right\}\end{aligned}$$

11

$$\delta(x) = \begin{cases} 0 & : x \neq 0 \\ \infty & : x = 0 \end{cases} \qquad \int dx f(x) \delta(x - x_0) = f(x_0)$$

Das elektrische Feld und die magnetische Induktion beschreiben retardierende Kugelwellen mit einer großen Amplitude in der Ebene, deren Normale mit der Oszillationsrichtung des Dipols zusammenfällt. In Richtung der Oszillation des Dipolmoments wird dagegen keine Energie abgestrahlt.

Die Feldgleichungen können unter der Voraussetzung, dass der Abstand \mathbf{r} vom Dipol wesentlich kleiner als die Wellenlänge ist ($r k \ll 1$), in einer Nahfeldnäherung vereinfacht werden, wobei das retardierende Verhalten verschwindet und eine instantane Ausbreitung des Dipolfeldes beschrieben wird. Unter Ausnutzung, dass die aktuelle Auslenkung des Oszillators aus seiner Gleichgewichtslage $\mathbf{R}(t) = \mathbf{R}_0 \cos(\omega_{\text{ext}} t)$ und seine Geschwindigkeit $\dot{\mathbf{R}}(t) = -\omega_{\text{ext}} \mathbf{R}_0 \sin(\omega_{\text{ext}} t) = -2\pi c k \mathbf{R}_0 \sin(\omega_{\text{ext}} t)$ beträgt,

$$\mathfrak{B}_H = \frac{q}{8\pi\epsilon c^2 r^2} \hat{\mathbf{r}} \times \dot{\mathbf{R}} \quad (2.20a)$$

$$\mathfrak{E}_H = \frac{q}{4\pi\epsilon r^3} (3\hat{\mathbf{r}}(\hat{\mathbf{r}} \mathbf{R}) - \mathbf{R}) \quad (2.20b)$$

ist ersichtlich, dass es sich bei dem elektrischen Feld um ein quasistationäres Feld des Dipols handelt und das Magnetfeld verschwindet, wenn der Dipol ruht.

Über die soeben beschriebenen Nahfelder eines Oszillators i , koppelt dieser an die Bewegung eines Oszillators j über LORENTZkräfte analog Gl. 2.15¹²

$${}^j F_H = q_j \mathfrak{E}_{H,i}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i, t) + q_j \dot{\mathbf{R}}_j \times \mathfrak{B}_{H,i}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i, t). \quad (2.21)$$

Im Folgenden soll verlangt werden, dass der i -te Oszillator ausschließlich in Richtung $\boldsymbol{\mu}_{t,i}$ aus Gl. 2.19 schwingt, also sowohl seine Auslenkung aus der Gleichgewichtslage \mathbf{R}_i , als auch der Geschwindigkeitsvektor $\dot{\mathbf{R}}_i$ parallel zu $\boldsymbol{\mu}_{t,i}$ ist. In diesem Fall können alle Vektorgleichungen in skalare Gleichungen umgeformt werden, indem statt der Kraftvektoren selbst ihre Projektion auf den Vektor des Übergangsdipolmoments verwendet werden.

Die Gleichungen für die rücktreibende Kraft aufgrund des Bindungspotentials und die Dämpfung ergibt sich aus Gl. 2.14 und 2.16 in trivialer Weise:

$${}^i F_c = -c_i R_i \quad (2.22)$$

$${}^i F_b = -b_i \dot{R}_i \quad (2.23)$$

Die Erregerwelle möge sich o. B. d. A. in $+z$ -Richtung fortpflanzen, so dass für eine rechts bzw. links zirkular polarisierte Welle nach Gl. A.5

$$\mathfrak{E}_{r,l} = \mathfrak{E}_0 \begin{pmatrix} \cos(kz - \omega t) \\ \mp \sin(kz - \omega t) \\ 0 \end{pmatrix}$$

gilt. Die Orientierung des Oszillators in dem so festgelegten Koordinatensystem lässt sich mit zwei Winkeln beschreiben (vgl. Abb. 2.3). Der Winkel bezüglich der $x - y$ -Ebene soll mit θ_i bezeichnet werden, der der Projektion des Oszillators in diese Ebene bezüglich der x -Achse mit φ_i

$$\boldsymbol{\mu}_{t,i} = \mu_{t,i} \begin{pmatrix} \cos \varphi_i \sin \theta_i \\ \sin \varphi_i \sin \theta_i \\ \cos \theta_i \end{pmatrix}$$

¹²Ein linker oberer Index an einer physikalischen Größe wird ab hier für die Bezeichnung des Oszillators verwendet, für den diese Größe gilt.

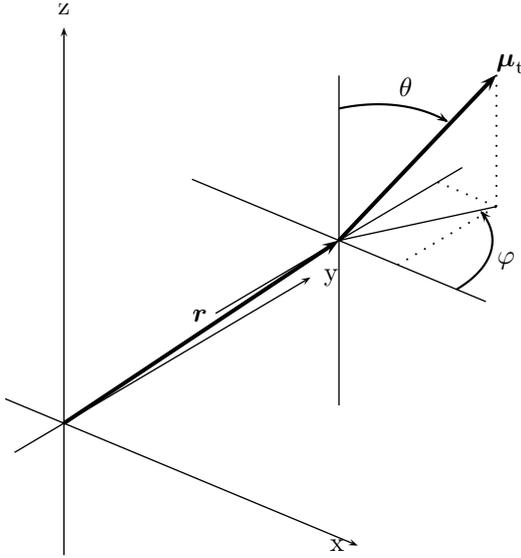


ABB. 2.3: Schematische Darstellung der Position und der Orientierung eines Oszillators. Der Ortsvektor \mathbf{r} beschreibt die Lage des Oszillators im Raum relativ zum Koordinatenursprung, der Vektor $\boldsymbol{\mu}_t$ die Richtung und die Amplitude des oszillierenden Anteils des Dipolmoments. $\boldsymbol{\mu}_t$ lässt sich mit Hilfe der Winkel θ und φ , sowie seiner Länge μ_t in Polarkoordinaten als $\boldsymbol{\mu}_t = (\mu_t, \varphi \pi/2 - \theta)^T$ darstellen.

Wenn sich der Oszillator bei $(x_i, y_i, z_i)^T$ befindet, ergibt sich, nach Gl. 2.15 für die LORENTZKRAFT des externen Feldes auf den Oszillator

$$\begin{aligned} {}^i F_L &= q_i \hat{\boldsymbol{\mu}}_{t,i} \boldsymbol{\mathcal{E}}_{r/1} \\ &= q_i \boldsymbol{\mathcal{E}}_0 [\cos \varphi_i \sin \theta_i \cos(k z_i - \omega t) \mp \sin \varphi_i \sin \theta_i \sin(k z_i - \omega t)] \\ &= q_i \boldsymbol{\mathcal{E}}_0 \sin \theta_i \cos(k z_i \pm \varphi_i - \omega t). \end{aligned} \quad (2.24)$$

Hierbei ist zu beachten, dass die durch das externe zirkular polarisierte Feld auf einen Oszillator wirkende Kraft keinen chiralen Anteil besitzt. Der Unterschied zwischen rechts und links zirkular polarisierter Strahlung macht sich einzig in einer Phasenverschiebung bemerkbar.

Die Kraft, mit der ein Oszillator j an einen Oszillator i über die HERTZFelder ankoppelt, lässt sich nach Gl. 2.20 und 2.21 als

$${}^i F_{H,j} = \frac{q_i q_j}{4 \pi \varepsilon r_{i,j}^3} (3 (\hat{\boldsymbol{\mu}}_{t,i} \hat{\mathbf{r}}_{i,j})(\hat{\mathbf{r}}_{i,j} \hat{\boldsymbol{\mu}}_{t,j}) - \hat{\boldsymbol{\mu}}_{t,i} \hat{\boldsymbol{\mu}}_{t,j}) R_j$$

schreiben, ein Ausdruck der äquivalent zu einer statischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung ist. Es lässt sich leicht zeigen, dass die Kopplungskraft unabhängig von der Orientierung von $\hat{\mathbf{r}}_{i,j}$ ist und nur von der relativen Orientierung der Dipole zueinander abhängt. Wird der Abstandsvektor der Dipole in analoger Weise zu den Dipolmomenten als

$$\mathbf{r}_{1,2} = r_{1,2} \hat{\mathbf{r}}_{1,2} \quad \hat{\mathbf{r}}_{1,2} = \begin{pmatrix} \cos \varphi_r \sin \theta_r \\ \sin \varphi_r \sin \theta_r \\ \cos \theta_r \end{pmatrix}$$

beschrieben, so gibt es eine Rotationsmatrix

$$\boldsymbol{\Psi} = \begin{pmatrix} \cos \varphi_r \cos \theta_r & \sin \varphi_r \cos \theta_r & -\sin \theta_r \\ -\sin \varphi_r & \cos \varphi_r & 0 \\ \cos \varphi_r \sin \theta_r & \sin \varphi_r \sin \theta_r & \cos \theta_r \end{pmatrix},$$

die $\hat{r}_{1,2}$ auf die z -Achse dreht

$$\Psi \hat{r}_{1,2} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Diese Matrix kann für eine Koordinatentransformation verwendet werden. Es ergibt sich unter Verwendung von

$$\mu'_{t,i} = \Psi \mu_{t,i} = \mu_{t,i} \begin{pmatrix} \cos \varphi'_i \sin \theta'_i \\ \sin \varphi'_i \sin \theta'_i \\ \cos \theta'_i \end{pmatrix}$$

$${}^iF_{H,j} = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon r_{i,j}^3} (2 \cos \theta'_i \cos \theta'_j - \cos(\varphi'_i - \varphi'_j) \sin \theta'_i \sin \theta'_j) R_j. \quad (2.25)$$

Schlußendlich gilt für die zu lösende NEWTONsche Bewegungsgleichung von N gekoppelten Oszillatoren:

$$m_i \ddot{R}_i = {}^iF_c + {}^iF_b + {}^iF_L + \sum_{\substack{j=0 \\ j \neq i}}^N {}^iF_{H,j} \quad (2.26)$$

2.3.2 Einordnung des Modells und seine Grenzen

Bei den im letzten Unterkapitel vorgestellten Differentialgleichungen handelt es sich nicht um eine geschlossene Lösung der MAXWELLSchen Gleichungen. Vielmehr wurde die Wechselwirkung zwischen dem Strahlungsfeld und der als Ansammlung von bipolaren Oszillatoren aufgefaßten Materie als kleine Störung beschrieben, die aus zwei Teilen besteht. Einerseits wurde die Antwort eines Oszillators auf ein lokales elektrisches Feld, das sich additiv aus dem Strahlungsfeld einer elektromagnetischen Welle und aus den elektrischen Feldern der umgebenden Oszillatoren zusammensetzt beschrieben, andererseits werden die elektromagnetischen Felder, die ein Oszillator erzeugt als Nahfeldnäherung der Felder eines HERTZschen Dipols im Vakuum beschrieben. Insbesondere ist es nicht Ziel der folgenden Ausführungen mit diesem Modell die elektrische oder magnetische Permeabilität des Mediums zu beschreiben, obgleich dies prinzipiell möglich wäre, wie in Abschnitt 2.2.3 schon angedeutet.

Da jede Theorie nur solange gut ist, wie ihre Grenzen bekannt sind, soll nun auf die modellbedingten Limitierungen eingegangen werden. Um eine möglichst einfache Beschreibung des Schwingungszirkulardichroismus zu erhalten, soll der Wellenvektor \mathbf{k} als reelle Größe betrachtet werden, d. h. die Dämpfung des elektromagnetischen Strahlungsfeldes beim Durchqueren der Probe wird vernachlässigt. Diese Näherung ist nur solange sinnvoll, wie die Bewegungsenergie der Oszillatoren klein im Vergleich zur Energie der Strahlung ist, was zu den schon diskutierten kleinen Auslenkungen aus der Gleichgewichtslage und der Einordnung des Modells als Ansatz kleiner Störungen übereinstimmt.

Die Einführung der Nahfeldnäherungen für die Felder des HERTZschen Dipols können als unkritisch angesehen werden, da der Schwingungszirkulardichroismus im Wellenlängenbereich des Infrarotlichtes, also in der Größenordnung von $10^1 \mu\text{m}$, zu finden ist. Ist die Näherung bis zu einer Entfernung von einem Zehntel der Wellenlänge sinnvoll, entspricht dies einem Volumen von 10^{12}Å^3 . Problematischer ist es, die Normalschwingungen eines Moleküls durch einen HERTZschen Dipol zu beschreiben. Die vorgestellten Lösungen setzen voraus, dass die Entfernung zum Dipol r , für die das elektromagnetische Feld beschrieben wird, groß im Vergleich zur Schwingungsamplitude des Oszillators ist. Für Schwingungen, an denen sich sehr große Teile des Moleküls beteiligen, kann es daher sinnvoll sein, jedes Atom oder zumindest bestimmte Molekülregionen durch einen HERTZschen Oszillator zu beschreiben, wobei dann gefordert werden muss, dass alle Oszillatoren, die zu einer Normalschwingung gehören, synchron und in Phase schwingen. Einen analogen Ansatz verfolgte BRAUNER^[47, 48] zur Verbesserung der Beschreibung von Schwingungsspektren von Proteinen, indem er intramolekulare dynamische Dipol-Dipol-Kopplungen mit berücksichtigte.

Die Beschränkung auf Oszillationen entlang des Dipolübergangsmoments, also die Vernachlässigung von Torsionsschwingungen der Oszillatoren gegeneinander, führt zu kleinen Frequenzverschiebungen der Absorptionsbanden, die jedoch vernachlässigt werden können, da die Frequenz dieser Torsionsschwingungen wesentlich kleiner ist, als die gewöhnlicher Normalschwingungen.

Die Überlagerung mehrerer (entarteter) Normalschwingungen, führt in der Regel zu ellipsoiden Auslenkungen der Atome aus ihrer Ruhelage. Über die so entstehenden Ringströme und die daraus resultierenden magnetischen Dipolmomente ist eine Kopplung der Schwingungen an das Magnetfeld der erregenden Strahlung möglich. Dieser Effekt kann im Allgemeinen vernachlässigt werden, da die Kopplung an das magnetische Feld, wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, wesentlich schwächer ist, als die an das elektrische Feld. Weiterhin ist dieser Beitrag zum Zirkulardichroismus ein molekularer Beitrag, also ein Beitrag, der seinen Ursprung nicht in der Chiralität einer Überstruktur hat¹³ und fällt somit aus dem Anwendungsbereich des vorgestellten theoretischen Ansatzes.

Das Modell vernachlässigt die optische Rotationsdispersion. Wie in Abs. 2.2.3 beschrieben, läßt sich das ORD-Spektrum bei der vollständigen Kenntnis des CD-Spektrums durch eine KRAMERS-KRONIG-Transformation berechnen. In Gl. 2.24 wird jedoch schon ein Wellenvektor benötigt, der für rechts und links zirkular polarisierte Strahlung als gleich angenommen wird. Die sich daraus ergebende Limitierung, dass die Phasendifferenz zwischen einer rechts und einer links zirkular polarisierten Welle sehr klein sein sollte ($\Delta k r_{i,j} \ll 2\pi$), ist im Rahmen des Modells kein zusätzlicher Zwang, da $r_{i,j} \ll \lambda$ gilt und der Unterschied im Brechungsindex nicht wesentlich größer 1 ist.

Die wichtigste Einschränkung des Modells ist die Kopplung an sich achiraler Oszillatoren ausschließlich über dynamische Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. Andere Kopplungen beispielsweise intramolekular über Atombindungen oder via intra- oder intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen werden nicht berücksichtigt, wodurch das Modell insbesondere für die Beschreibung supramolekularer Systeme prädestiniert ist. Aber auch für die Beschreibung von VCD-Spektren von Proteinen lassen sich mit analogen Modellen qualitativ gute Vorhersagen erzielen^[49], während, wie BOUR^[39] und KEIDERLING gezeigt haben, diese Modelle bei Molekülen versagen, in denen die Kopplung über Bindungen einen großen

¹³ Es ist möglich, dass dieser magnetische Anteil eines VCD-Spektrums durch supramolekulare Strukturen verstärkt wird. Solche Effekte werden jedoch nicht durch die Theorie beschrieben.

Beitrag zum Zirkulardichroismus liefern.

2.4 Methoden zur Lösung der Differentialgleichungen des Modells

Für die Vorhersage von VCD-Spektren müssen die Differentialgleichungen des Modells der gekoppelten Oszillatoren für vorgegebene Geometrien¹⁴ gelöst werden. In diesem Abschnitt sollen dazu drei unterschiedliche Verfahren vorgestellt werden. Für einfache Geometrien können die Gleichungen analytisch gelöst werden, was einen tiefen Einblick in die prinzipielle Lösungsstruktur erlaubt. Für größere und kompliziertere Ensembles von Oszillatoren bietet sich eine numerische Integration auf der Basis der Molekulardynamik an. Diese Methode ist sehr rechenaufwendig, bietet jedoch den Vorteil, dass auch mit anharmonischen Potentialen gerechnet werden kann. Als Drittes solle eine matrixbasierte Methode vorgestellt werden, mit deren Hilfe die vollständigen Trajektorien der Oszillatoren effizient berechnet werden können.

Die Integration der NEWTONschen Bewegungsgleichung ergibt die Trajektorien der Oszillatoren, aus welchen auf zwei Wegen Absorptionsspektren berechnen werden können. Bei den Molekulardynamiksimulationen wurde während der Entwicklung des Programms die mittlere aus dem Strahlungsfeld absorbierte Leistung $\langle P_L \rangle = \langle F_L \dot{R} \rangle$ verfolgt. Zur Kontrolle wurde auch die mittlere emittierte Leistung $\langle P_b \rangle = \langle F_b \dot{R} \rangle$ bestimmt. Die Summe beider Leistungen ist Null, wenn sich das System im Gleichgewicht mit dem Strahlungsfeld befindet.

Aufgrund der Wahl eines Modells mit punktförmigen Dipolen und einem Dämpfungsglied, ist die Gesamtenergie der Oszillatoren ohne die Einwirkung eines äußeren Feldes Null, woraus sich schließen lässt, dass die mittlere Energie der Oszillatoren ein Maß für die Absorption ist. Hierbei kann die Energie in drei Beiträge aufgeteilt werden:

- die kinetische Energie $\langle T \rangle$ der Oszillatoren
- die potentielle Energie $\langle V \rangle$ der Oszillatoren aufgrund ihrer Auslenkung aus dem Gleichgewicht
- die potentielle Energie $\langle U \rangle$ der Oszillatoren aufgrund ihrer Wechselwirkung untereinander.

Es gelten die folgenden Beziehungen für diese Energien

$$\langle T \rangle = \sum_i \frac{m_i}{2} \langle \dot{R}_i^2 \rangle \quad (2.27a)$$

$$\langle V \rangle = \sum_i \frac{c_i}{2} \langle R_i^2 \rangle \quad (2.27b)$$

$$\langle U \rangle = \sum_i \sum_{j>i} \frac{q_i q_j}{4 \pi \epsilon r_{i,j}^3} [3 (\hat{\mu}_{t,i} \hat{r}_{i,j}) (\hat{\mu}_{t,j} \hat{r}_{i,j}) - \hat{\mu}_{t,i} \hat{\mu}_{t,j}] \langle R_i R_j \rangle \quad (2.27c)$$

¹⁴ Unter Geometrie der Oszillatoren sei im Folgenden deren relative Positionierung und Orientierung, sowie die Orientierung des Oszillatorensambles zur einfallenden Lichtwelle verstanden.

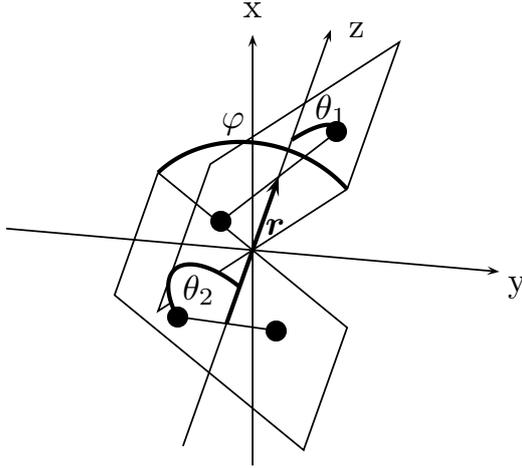


ABB. 2.4: Darstellung der Geometrie zweier Oszillatoren. O. B. d. A. liegen die Oszillatoren bei $\pm r/2$ auf der z -Achse. Die Ebenen die sie mit der z -Achse aufspannen, sind um $\pm\varphi/2$ aus der x - z -Ebene herausgedreht. Die Winkel $\theta_{1/2}$ bezeichnen die Orientierung der Oszillatoren in dieser Ebene.

2.4.1 Analytische Lösungen einfachster Geometrien

2.4.1.1 Modell binärer degenerierter Oszillatoren

Als Erstes soll die Lösung des Differentialgleichungssystems 2.26 für zwei identische Oszillatoren vorgestellt werden. Wie in Abb. 2.4 dargestellt, sollen sich die Oszillatoren auf der z -Achse mit dem Abstand $\pm r/2$ vom Koordinatenursprung befinden. Für das Übergangsdipolmoment gilt:

$$\mu_{t,i/j} = \mu_{t,0} \begin{pmatrix} \cos(\varphi/2) \sin \theta_{i/j} \\ \pm \sin(\varphi/2) \sin \theta_{i/j} \\ \cos \theta_{i/j} \end{pmatrix}$$

Hierzu wurde das Koordinatensystem so gewählt, dass die durch die Oszillationsrichtung und die z -Achse aufgespannte Ebenen symmetrisch zur x - z -Ebene geneigt sind. Die Kopplungskraft ergibt sich nach Gl. 2.25 zu

$${}^{i/j}F_H = \frac{q^2}{4\pi\epsilon r^3} (2 \cos \theta_i \cos \theta_j - \cos \varphi \sin \theta_i \sin \theta_j) R_{j/i}.$$

Pflanzt sich die elektromagnetische Welle in $+z$ -Richtung fort, so ergibt sich nach Gl. 2.24 für die Kraft der Erregerwelle auf die Oszillatoren

$$\begin{aligned} {}^{i/j}F_L &= q \mathfrak{E}_0 \sin \theta_{i/j} \cos[\pm(kr + \varphi)/2 - \omega t] \\ {}^{i/j}F_L &= q \mathfrak{E}_0 \sin \theta_{i/j} \cos[\pm(kr - \varphi)/2 - \omega t]. \end{aligned}$$

Die linken unteren Indizes stehen hierbei für rechts bzw. links zirkular polarisierte Strahlung.

Das zu lösende Differentialgleichungssystem lautet für rechts bzw. links zirkular polarisierte Strahlung:

$$\begin{aligned} m\ddot{R}_i &= -c R_i - b \dot{R}_i + \frac{q^2}{4\pi\epsilon r^3} (2 \cos \theta_i \theta_j - \cos \varphi \sin \theta_i \cos \theta_j) R_j \\ &\quad + q \mathfrak{E}_0 \sin \theta_i \cos[(kr \pm \varphi)/2 - \omega t] \quad (2.28a) \end{aligned}$$

$$m\ddot{R}_j = -c R_j - b \dot{R}_j + \frac{q^2}{4\pi\epsilon r^3} (2 \cos \theta_i \theta_j - \cos \varphi \sin \theta_i \cos \theta_j) R_i + q \mathfrak{E}_0 \sin \theta_i \cos[-(k r \pm \varphi)/2 - \omega t] \quad (2.28b)$$

Durch Einführung des Vektors $\mathbf{z} = (R_i, \dot{R}_i, R_j, \dot{R}_j)^T$ und zur Vereinfachung folgender reduzierter Größen

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{c}{m} & \beta &= \frac{b}{m} \\ \gamma_{i/j} &= \frac{q \mathfrak{E}_0}{m} \sin \theta_{i/j} & \Omega_{r/l} &= \frac{k r}{2} \pm \frac{\varphi}{2} = \frac{\pi r}{\lambda} \pm \frac{\varphi}{2} \\ \delta &= \frac{q^2}{4\pi\epsilon m r^3} (2 \cos \theta_i \cos \theta_j - \cos \varphi \sin \theta_i \sin \theta_j) \end{aligned}$$

läßt sich das Gleichungssystem im Matrixschreibweise als

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{z}} &= \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ -\alpha & -\beta & \delta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ \delta & 0 & -\alpha & -\beta \end{pmatrix} \mathbf{z} + \begin{pmatrix} 0 \\ \gamma_i \cos(\Omega_{r/l} - \omega t) \\ 0 \\ \gamma_j \cos(-\Omega_{r/l} - \omega t) \end{pmatrix} \\ &= \mathbf{A} \mathbf{z} + \mathbf{g} \end{aligned}$$

formulieren und, wie im Anhang A.2 angegeben, lösen. Es sei darauf hingewiesen, dass $\Omega_{r/l}$ der einzige chirale Term in diesen Gleichungen ist.

Die Eigenwerte ε und Eigenvektoren $\mathbf{\Lambda}$ der Matrix \mathbf{A} berechnen sich zu:

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} -\frac{\beta}{2} - \sqrt{\frac{\beta^2}{4} - (\alpha + \delta)} \\ -\frac{\beta}{2} + \sqrt{\frac{\beta^2}{4} - (\alpha + \delta)} \\ -\frac{\beta}{2} - \sqrt{\frac{\beta^2}{4} - (\alpha - \delta)} \\ -\frac{\beta}{2} + \sqrt{\frac{\beta^2}{4} - (\alpha - \delta)} \end{pmatrix} \quad \mathbf{\Lambda} = \begin{pmatrix} -1 & -1 & 1 & 1 \\ -\varepsilon_1 & -\varepsilon_2 & \varepsilon_3 & \varepsilon_4 \\ 1 & 1 & 1 & 1 \\ \varepsilon_1 & \varepsilon_2 & \varepsilon_3 & \varepsilon_4 \end{pmatrix}$$

Die Transformation des Störvektors \mathbf{g} ergibt

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{g}} &= \mathbf{\Lambda}^{-1} \mathbf{g} = \begin{pmatrix} \frac{\gamma_i - \gamma_j}{2 \sqrt{\beta^2 - a(\alpha + \delta)}} \\ \frac{\gamma_j - \gamma_i}{2 \sqrt{\beta^2 - a(\alpha + \delta)}} \\ \frac{\gamma_i + \gamma_j}{2 \sqrt{\beta^2 - a(\alpha - \delta)}} \\ \frac{\gamma_i - \gamma_j}{2 \sqrt{\beta^2 - a(\alpha - \delta)}} \end{pmatrix} \cos \Omega_{r/l} \cos(\omega t) + \begin{pmatrix} \frac{\gamma_i + \gamma_j}{2 \sqrt{\beta^2 - a(\alpha + \delta)}} \\ \frac{\gamma_i + \gamma_j}{2 \sqrt{\beta^2 - a(\alpha + \delta)}} \\ \frac{\gamma_j - \gamma_i}{2 \sqrt{\beta^2 - a(\alpha - \delta)}} \\ \frac{\gamma_i - \gamma_j}{2 \sqrt{\beta^2 - a(\alpha - \delta)}} \end{pmatrix} \sin \Omega_{r/l} \sin(\omega t) \\ &= \tilde{\mathbf{g}}_c \cos(\omega t) + \tilde{\mathbf{g}}_s \sin(\omega t) \end{aligned}$$

und mit $\boldsymbol{\xi} = \mathbf{\Lambda}^{-1} \mathbf{z}$ ergibt sich als diagonalisiertes Problem

$$\dot{\boldsymbol{\xi}} = \mathbf{I} \varepsilon \boldsymbol{\xi} + \tilde{\mathbf{g}}_c \cos(\omega t) + \tilde{\mathbf{g}}_s \sin(\omega t).$$

Die homogenen Lösungen dieser vier Eigenwertgleichungen ergeben sich auf triviale Art

$$\xi_{\text{H},k} = C_k \exp[\varepsilon_k t] \quad \forall k \in \{1, 2, 3, 4\}.$$

Da der Störvektor harmonisch in t ist, kann auch die partikuläre Lösung einfach gefunden werden

$$\xi_{\text{P},k} = \mathcal{A}_k \sin(\omega t) + \mathcal{B}_k \cos(\omega t) \quad \forall k \in \{1, 2, 3, 4\}$$

mit

$$\mathcal{A}_k = \frac{\omega \tilde{g}_{\text{c},k} - \varepsilon_k \tilde{g}_{\text{s},k}}{\varepsilon_k^2 + \omega^2}$$

$$\mathcal{B}_k = -\frac{\varepsilon_k \tilde{g}_{\text{c},k} + \omega \tilde{g}_{\text{s},k}}{\varepsilon_k^2 + \omega^2}.$$

Aus der allgemeinen Lösung

$$\xi_k = \xi_{\text{H},k} + \xi_{\text{P},k}$$

$$= C_k \exp[\varepsilon_k t] + \frac{\omega \tilde{g}_{\text{c},k} - \varepsilon_k \tilde{g}_{\text{s},k}}{\varepsilon_k^2 + \omega^2} \sin(\omega t) - \frac{\varepsilon_k \tilde{g}_{\text{c},k} + \omega \tilde{g}_{\text{s},k}}{\varepsilon_k^2 + \omega^2} \cos(\omega t)$$

kann durch Rücktransformation $\mathbf{z} = \mathbf{\Lambda} \boldsymbol{\xi}$ die gesuchte Lösung erhalten werden, die sich unter Einführung von

$${}^i\mathbf{\Gamma}_{\text{s}} = \begin{pmatrix} -\mathcal{A}_1 \\ -\mathcal{A}_2 \\ \mathcal{A}_3 \\ \mathcal{A}_4 \end{pmatrix} \quad {}^i\mathbf{\Gamma}_{\text{c}} = \begin{pmatrix} -\mathcal{B}_1 \\ -\mathcal{B}_2 \\ \mathcal{B}_3 \\ \mathcal{B}_4 \end{pmatrix}$$

$${}^j\mathbf{\Gamma}_{\text{s}} = \begin{pmatrix} \mathcal{A}_1 \\ \mathcal{A}_2 \\ \mathcal{A}_3 \\ \mathcal{A}_4 \end{pmatrix} \quad {}^j\mathbf{\Gamma}_{\text{c}} = \begin{pmatrix} \mathcal{B}_1 \\ \mathcal{B}_2 \\ \mathcal{B}_3 \\ \mathcal{B}_4 \end{pmatrix}$$

zu

$$\mathbf{z} = \begin{pmatrix} \sin(\omega t) \sum_{k=1}^4 {}^i\mathbf{\Gamma}_{\text{s},k} + \cos(\omega t) \sum_{k=1}^4 {}^i\mathbf{\Gamma}_{\text{c},k} - \sum_{k=1}^2 C_k \exp[\varepsilon_k t] + \sum_{k=3}^4 C_k \exp[\varepsilon_k t] \\ \sin(\omega t) \sum_{k=1}^4 \varepsilon_k {}^i\mathbf{\Gamma}_{\text{s},k} + \cos(\omega t) \sum_{k=1}^4 \varepsilon_k {}^i\mathbf{\Gamma}_{\text{c},k} - \sum_{k=1}^2 \varepsilon_k C_k \exp[\varepsilon_k t] + \sum_{k=3}^4 \varepsilon_k C_k \exp[\varepsilon_k t] \\ \sin(\omega t) \sum_{k=1}^4 {}^j\mathbf{\Gamma}_{\text{s},k} + \cos(\omega t) \sum_{k=1}^4 {}^j\mathbf{\Gamma}_{\text{c},k} - \sum_{k=1}^4 C_k \exp[\varepsilon_k t] \\ \sin(\omega t) \sum_{k=1}^4 \varepsilon_k {}^j\mathbf{\Gamma}_{\text{s},k} + \cos(\omega t) \sum_{k=1}^4 \varepsilon_k {}^j\mathbf{\Gamma}_{\text{c},k} - \sum_{k=1}^4 \varepsilon_k C_k \exp[\varepsilon_k t] \end{pmatrix}$$

ergibt.

Wie es aufgrund eines klassischen Modells zu erwarten ist, gibt es eine von den Startbedingungen ($C_1 \cdots C_4$) abhängige Einschwingphase. Bei einer unterkritischen Dämpfung ist wegen $\Re\{\varepsilon_i\} = -\beta/2$ ersichtlich, dass es sich um eine transiente Oszillation handelt,

deren Frequenz unabhängig von der Frequenz der Erregerwelle ist und die um so schneller abklingt, je größer der Quotient aus dem Reibungskoeffizient und der reduzierten Masse ist.

Bei der Beschreibung molekularer Vorgänge kommt dem Einschwingverhalten keine Bedeutung zu. Es ist ein Artefakt des Modells auf den Grundlagen der klassischen Physik. Diesem Umstand wird Rechnung getragen, indem die stationäre Lösung des Differentialgleichungssystems untersucht wird, bei der die Exponentialglieder entfallen. Sie ist, wie man leicht sieht, unabhängig von der Wahl der Startbedingungen.

Für die stationäre Lösung gilt o. B. d. A.

$$z_{\text{stat}}(t) = z_{s,0} \sin(\omega t) + z_{c,0} \cos(\omega t),$$

wobei die beiden Amplitudenvektoren $z_{s/c,0}$ zeitunabhängig sind. Befindet sich das System mit dem externen Strahlungsfeld im Gleichgewicht schwingen die Oszillatoren mit der selben Frequenz wie die Erregerwelle und haben einen konstanten Phasenwinkel zu dieser. Im Gegensatz zu Normalschwingungen sind die relativen Phasenverschiebungen der Oszillatoren untereinander im Allgemeinen verschieden von Null.

Für die Diskussion der spektralen Eigenschaften sollen die mittleren Energien nach Gl. 2.27 berechnet werden. Die kinetische und die potentielle Energie aufgrund der Auslenkung der Oszillatoren aus der Ruhelage (im folgenden nur noch als »potentielle Energie« bezeichnet) setzen sich additiv aus den Energien der einzelnen Oszillatoren zusammen, woraus folgt, dass die mittleren Energien des Gesamtsystems jeweils gleich der Summe der mittleren Energien der einzelnen Oszillatoren ist.

Bevor Formeln für die Energien der Oszillatoren gefunden werden, sollen noch einige Zusammenhänge zwischen den Koeffizienten Γ gegeben werden, die sich aus ihrer Definition ergeben:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 {}^i\Gamma_{s,1} + \varepsilon_2 {}^i\Gamma_{s,2} &= -\varepsilon_1 {}^j\Gamma_{s,1} - \varepsilon_2 {}^j\Gamma_{s,2} = -\omega({}^i\Gamma_{c,1} + {}^i\Gamma_{c,2}) = \omega({}^j\Gamma_{c,1} + {}^j\Gamma_{c,2}) \\ \varepsilon_3 {}^i\Gamma_{s,3} + \varepsilon_4 {}^i\Gamma_{s,4} &= \varepsilon_3 {}^j\Gamma_{s,4} + \varepsilon_4 {}^j\Gamma_{s,4} = -\omega({}^i\Gamma_{c,3} + {}^i\Gamma_{c,4}) = -\omega({}^j\Gamma_{c,3} + {}^j\Gamma_{c,4}) \\ \varepsilon_1 {}^i\Gamma_{c,1} + \varepsilon_2 {}^i\Gamma_{c,2} &= -\varepsilon_1 {}^j\Gamma_{c,1} - \varepsilon_2 {}^j\Gamma_{c,2} = \omega({}^i\Gamma_{s,1} + {}^i\Gamma_{s,2}) = -\omega({}^j\Gamma_{s,1} + {}^j\Gamma_{s,2}) \\ \varepsilon_3 {}^i\Gamma_{c,3} + \varepsilon_4 {}^i\Gamma_{c,4} &= \varepsilon_3 {}^j\Gamma_{c,4} + \varepsilon_4 {}^j\Gamma_{c,4} = \omega({}^i\Gamma_{s,3} + {}^i\Gamma_{s,4}) = \omega({}^j\Gamma_{s,3} + {}^j\Gamma_{s,4}) \\ ({}^i\Gamma_{s,1} + {}^i\Gamma_{s,2})^2 + ({}^i\Gamma_{c,1} + {}^i\Gamma_{c,2})^2 &= \frac{\gamma_i^2 + \gamma_j^2 - 2\gamma_i\gamma_j \cos(2\Omega_{r/l})}{4((\omega^2 - \alpha - \delta)^2 + \omega^2\beta^2)} \\ ({}^i\Gamma_{s,3} + {}^i\Gamma_{s,4})^2 + ({}^i\Gamma_{c,3} + {}^i\Gamma_{c,4})^2 &= \frac{\gamma_i^2 + \gamma_j^2 + 2\gamma_i\gamma_j \cos(2\Omega_{r/l})}{4((\omega^2 - \alpha + \delta)^2 + \omega^2\beta^2)} \end{aligned}$$

Die kinetische Energie der Oszillatoren ergibt sich zu:

$$\frac{2}{m} T_{i/j} = \dot{R}_{i/j}^2 = \left[\sin(\omega t) \sum_{k=1}^4 \varepsilon_k {}^{i/j}\Gamma_{s,k} + \cos(\omega t) \sum_{k=1}^4 \varepsilon_k {}^{i/j}\Gamma_{c,k} \right]^2$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{2} \left(\left[\sum_{k=1}^4 \varepsilon_k^{i/j \Gamma_{s,k}} \right]^2 + \left[\sum_{k=1}^4 \varepsilon_k^{i/j \Gamma_{c,k}} \right]^2 \right) + \sin(2\omega t) \left[\sum_{k=1}^4 \varepsilon_k^{i/j \Gamma_{s,k}} \right] \left[\sum_{k=1}^4 \varepsilon_k^{i/j \Gamma_{c,k}} \right] \\
&\quad + \frac{1}{2} \cos(2\omega t) \left(\left[\sum_{k=1}^4 \varepsilon_k^{i/j \Gamma_{c,k}} \right]^2 - \left[\sum_{k=1}^4 \varepsilon_k^{i/j \Gamma_{s,k}} \right]^2 \right)
\end{aligned}$$

Es ist nicht weiter erstaunlich, dass die kinetische Energie, die proportional dem Quadrat der Oszillationsgeschwindigkeit ist, selbst oszilliert und ihre Periode halb so groß ist, wie die Oszillationsperiode der Oszillatorgeschwindigkeit. Die mittlere kinetische Energie $\langle T \rangle$ ergibt sich durch die Integration über eine volle Periode $t_P = \pi/\omega$, wobei die letzten beiden Glieder verschwinden und nur der zeitlich konstante Teil übrig bleibt. Unter Verwendung der oben gezeigten Beziehungen der Koeffizienten läßt sich der Mittelwert weiter vereinfachen

$$\frac{2}{m} \langle T_{i/j} \rangle = \frac{\omega^2}{2} \left\{ \left[\mp \sum_{k=1}^2 i\Gamma_{c,k} - \sum_{k=3}^4 i\Gamma_{c,k} \right]^2 + \left[\pm \sum_{k=1}^2 i\Gamma_{s,k} + \sum_{k=3}^4 i\Gamma_{s,k} \right]^2 \right\}.$$

Bei der Berechnung der mittleren Gesamtenergie $\langle T \rangle = \langle T_i \rangle + \langle T_j \rangle$ kann zur weiteren Vereinfachung die Beziehung $(A+B)^2 + (A-B)^2 = 2(A^2 + B^2)$ verwendet werden, womit sich

$$\begin{aligned}
\frac{2}{m} \langle T \rangle &= \omega^2 [(i\Gamma_{c,1} + i\Gamma_{c,2})^2 + (i\Gamma_{c,3} + i\Gamma_{c,4})^2 + (i\Gamma_{s,1} + i\Gamma_{s,2})^2 + (i\Gamma_{s,3} + i\Gamma_{s,4})^2] \\
&= \omega^2 \left\{ \frac{\gamma_i^2 + \gamma_j^2 - 2\gamma_i\gamma_j \cos(2\Omega_{r/1})}{4((\omega^2 - \alpha - \delta)^2 + \omega^2\beta^2)} + \frac{\gamma_i^2 + \gamma_j^2 + 2\gamma_i\gamma_j \cos(2\Omega_{r/1})}{4((\omega^2 - \alpha + \delta)^2 + \omega^2\beta^2)} \right\}
\end{aligned}$$

ergibt. Wie zu erwarten war, resultieren aus der Kopplung der beiden Oszillatoren zwei Schwingungsmodi, die durch einen linken unteren Index voneinander unterschieden werden sollen.

$$\langle T \rangle = \langle {}_1T \rangle + \langle {}_2T \rangle$$

$$\langle {}_1T \rangle = \frac{\omega^2}{(\omega^2 - \alpha - \delta)^2 + \omega^2\beta^2} \frac{m \left(\gamma_i^2 + \gamma_j^2 - 2\gamma_i\gamma_j \cos(2\Omega_{r/1}) \right)}{8} \quad (2.29a)$$

$$\langle {}_2T \rangle = \frac{\omega^2}{(\omega^2 - \alpha + \delta)^2 + \omega^2\beta^2} \frac{m \left(\gamma_i^2 + \gamma_j^2 + 2\gamma_i\gamma_j \cos(2\Omega_{r/1}) \right)}{8} \quad (2.29b)$$

Die Kreisfrequenz ω_{\max} , bei der die kinetische Energie maximal wird, ergibt sich durch die Maximierung des linken Faktors¹⁵.

$${}_1/2\omega_{\max} = \sqrt{\alpha \pm \delta} \quad (2.30)$$

Es ergibt sich also eine symmetrische Aufspaltung in ω^2 bezüglich der ungekoppelten Oszillatoren. Wie man leicht sieht, ist der Vorfaktor der mittleren kinetischen Energien bei $\omega = \omega_{\max}$ gerade β^{-2} .

¹⁵ Die Abhängigkeit $\Omega_{r/1}$ von der Kreisfrequenz kann aufgrund der Nahfeldnäherung vernachlässigt werden, da $d \cos(2\Omega_{r/1})/d\omega = -r/c \sin(2\Omega_{r/1})$ ist.

Bisher wurden die kinetischen Energien der Oszillatoren in einem rechts oder links zirkular polarisierten Strahlungsfeld formuliert. Von größerer praktischer Bedeutung ist ihre Energie in einem unpolarisierten elektromagnetischen Wechselfeld $\langle T \rangle^\Sigma$ und die Differenz der Energien $\langle T \rangle^\Delta$ der Oszillatoren zwischen links und rechts zirkular polarisierter Einstrahlung. Diese beiden Größen können aus der linearen Superpositionierung der Gl. 2.29 für die beiden Polarisationszustände erhalten werden und sind ein Maß für das IR-Spektrum und das Differenzspektrum.

$$\begin{aligned} \langle {}_{1/2}T \rangle^\Sigma &= \frac{\langle {}_{1/2}T \rangle(\Omega_l) + \langle {}_{1/2}T \rangle(\Omega_r)}{2} \\ &= \frac{m \left(\gamma_i^2 + \gamma_j^2 \mp 2\gamma_i\gamma_j \cos(\varphi) \cos(2\pi r/\lambda) \right)}{8\beta^2} \end{aligned} \quad (2.31)$$

Die beiden Banden im IR-Spektrum haben im Allgemeinen eine unterschiedliche Intensität. Die Summe über beide Energien ergibt jedoch gerade den Wert, der für Energie zweier ungekoppelter Oszillatoren zu erwartet wäre.

$$\begin{aligned} \langle {}_{1/2}T \rangle^\Delta &= \langle {}_{1/2}T \rangle(\Omega_l) - \langle {}_{1/2}T \rangle(\Omega_r) \\ &= \pm \frac{m \gamma_i \gamma_j}{2\beta^2} \sin(\varphi) \sin\left(\frac{2\pi r}{\lambda}\right) \end{aligned} \quad (2.32)$$

Das Differenzspektrum zeigt zwei Banden gleicher Stärke, jedoch mit entgegengesetztem Vorzeichen. Die Banden sind um so stärker, je kleiner der reduzierte Dämpfungsterm β ist und je größer die $\gamma_{i/j}$ sind, die die Projektionen des Übergangsdipolmoments in die Ebene der einfallenden Strahlung darstellen. Sind die Ebenen, die die Oszillatoren mit ihrem Abstandsvektor aufspannen um $\varphi = \pm\pi/2$ gegeneinander verdreht, so ergibt sich die Geometrie größter Chiralität und wie Gl. 2.32 zeigt, ist dann auch das größte Signal im Differenzspektrum zu erwarten. Genau an dieser Stelle entarten die beiden Schwingungsmodi jedoch aufgrund der verschwindenden Kopplung zwischen orthogonal orientierten Oszillatoren. Beide Schwingungsmodi haben den selben Frequenzverlauf und lassen sich somit nicht mehr experimentell unterscheiden. Abb. 2.6 zeigt exemplarisch den Einfluss der Orientierung der Oszillatoren auf das Differenzspektrum.

Der zweite Sinus-Term von Gl. 2.32 wird maximal für $r = \lambda/4$. Dies beschreibt gerade den Abstand, an dem die elektrischen Feldvektoren, die an den Oszillatoren angreifen orthogonal zueinander sind, also die maximale Chiralität des erregenden Welle erreicht wird. Im Rahmen der Nahfeldnäherung ist die Diskussion von $r \sim \lambda/4$ nach Möglichkeit zu vermeiden. Sinnvoller ist es, die Differenzenergie in einer TAYLORreihe zu entwickeln

$$\mathbf{TR} : \quad \left. \langle {}_{1/2}T \rangle^\Delta \right|_{r/\lambda=0} = \pm \frac{m \gamma_i \gamma_j}{2\beta^2} \sin(\varphi) \frac{2\pi r}{\lambda},$$

wodurch ersichtlich wird, dass die Signalamplitude im Differenzspektrums mit steigendem Abstand der Oszillatoren linear zunimmt. Die Aufspaltung von ω^2 um $\pm\delta$ ist andererseits proportional zu r^{-3} , so dass unter Berücksichtigung der Bandenbreite die spektrale Antwort

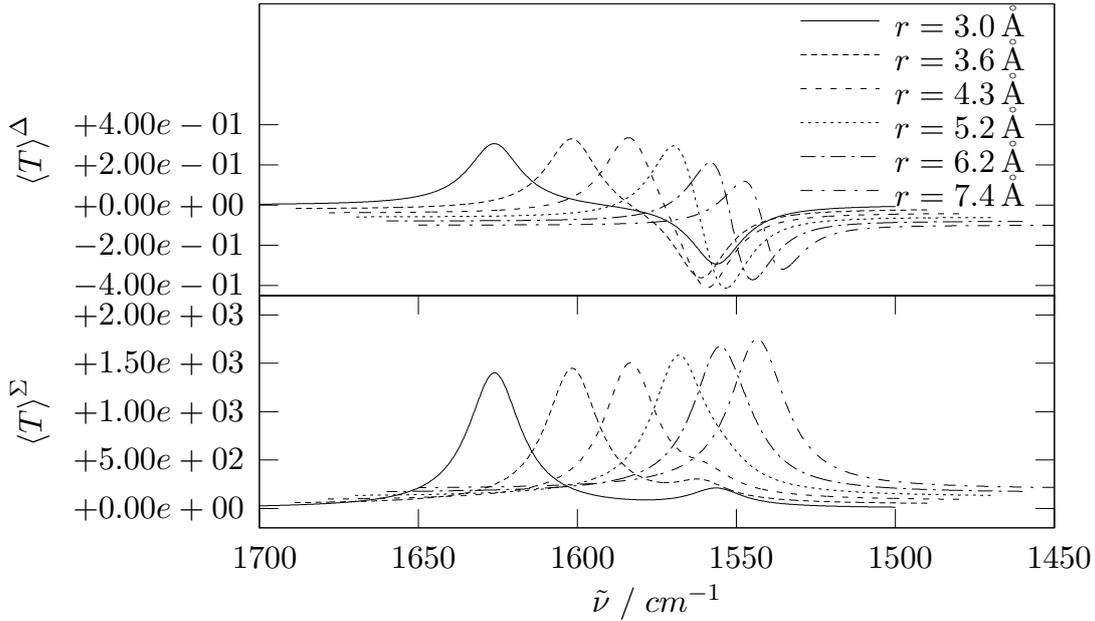


ABB. 2.5: Darstellung des Einflusses des Abstands zweier degenerierter Oszillatoren auf das Summen- und Differenzspektrum der kinetischen Energie. Zur Verdeutlichung des Effektes wurde eine unverhältnismäßig große Kopplung gewählt. Während im Summenspektrum die Information der Kopplung gegenüber der intrinsischen Absorption der Oszillatoren für größer werdende Abstände schnell verschwindet, ist im Differenzspektrum der dispersionsartige Verlauf für alle Abstände deutlich zu erkennen. Weiterhin sieht man, dass das Signal ein Maximum durchläuft. Mit steigendem Abstand nimmt die Differenzamplitude der beiden Schwingungsmodi zu, gleichzeitig nimmt die Aufspaltung ab, was zu einer destruktiven Überlagerung der beiden Differenzsignale führt.

$$\theta_1 = \theta_2 = 90^\circ \quad \varphi = 40^\circ$$

nicht immer weiter anwächst, sondern sich die beiden Banden in der Art überschneiden, dass noch im Gültigkeitsbereich der Nahfeldnäherung die maximalen Energiedifferenzen ein Maximum durchlaufen (vgl. Abb. 2.5).

Die Potentielle Energie ist nach Gl. 2.27b:

$$\frac{2}{c} V_{i/j} = R_{i/j}^2 = \left[\sin(\omega t) \sum_{k=1}^4 i/j \Gamma_{s,k} + \cos(\omega t) \sum_{i=1}^4 i/j \Gamma_{c,k} \right]^2$$

Analog zur Herleitung der kinetischen Energie wird das Quadrat aufgelöst, die mittlere potentielle Energie bestimmt und die $i/j \Gamma$ ersetzt.

$$\frac{2}{c} \langle V_{i/j} \rangle = \frac{1}{2} \left\{ \left[\pm \sum_{k=1}^2 i \Gamma_{c,k} + \sum_{k=3}^4 i \Gamma_{c,k} \right]^2 + \left[\pm \sum_{k=1}^2 i \Gamma_{s,k} + \sum_{k=3}^4 i \Gamma_{s,k} \right]^2 \right\}$$

Die Summe der potentiellen Energien der beiden Oszillatoren ergibt sich zu

$$\begin{aligned} \frac{2}{c} \langle V \rangle &= \frac{2}{c} (\langle V_i \rangle + \langle V_j \rangle) \\ &= \frac{\gamma_i^2 + \gamma_j^2 - 2\gamma_i \gamma_j \cos(2\Omega_{r/l})}{4((\omega^2 - \alpha - \delta)^2 + \omega^2 \beta^2)} + \frac{\gamma_i^2 + \gamma_j^2 + 2\gamma_i \gamma_j \cos(2\Omega_{r/l})}{4((\omega^2 - \alpha + \delta)^2 + \omega^2 \beta^2)}, \end{aligned}$$

was bis auf den fehlenden Faktor ω^2 mit der kinetischen Energie übereinstimmt. Somit kann auch die potentielle Energie in die Energie der zwei Schwingungsmodi zerlegt werden.

$$\langle V \rangle = \langle {}_1V \rangle + \langle {}_2V \rangle$$

$$\langle {}_1V \rangle = \frac{1}{(\omega^2 - \alpha - \delta)^2 + \omega^2 \beta^2} \frac{c \left(\gamma_i^2 + \gamma_j^2 - 2\gamma_i\gamma_j \cos(2\Omega_{r/1}) \right)}{8} \quad (2.33a)$$

$$\langle {}_2V \rangle = \frac{1}{(\omega^2 - \alpha + \delta)^2 + \omega^2 \beta^2} \frac{c \left(\gamma_i^2 + \gamma_j^2 + 2\gamma_i\gamma_j \cos(2\Omega_{r/1}) \right)}{8} \quad (2.33b)$$

Die Kreisfrequenz, bei der die mittlere potentielle Energie der beiden Modi maximal wird, ist:

$${}_{1/2}\omega_{\max} = \sqrt{\alpha \pm \delta - \frac{\beta^2}{2}} \quad (2.34)$$

Für die potentielle Energie beider Oszillatoren in einem unpolarisierten Strahlungsfeld ergibt sich bei diesen Frequenzen

$$\left\langle {}_{1/2}V \right\rangle^{\Sigma} = \frac{c \left(\gamma_i^2 + \gamma_j^2 \mp 2\gamma_i\gamma_j \cos(\varphi) \cos(2\pi r/\lambda) \right)}{8\beta^2 (\alpha \pm \delta - \beta^2/4)} \quad (2.35)$$

und für die Differenz der potentiellen Energien zwischen der Anregung mit links und mit rechts zirkular polarisierter Strahlung

$$\left\langle {}_{1/2}V \right\rangle^{\Delta} = \pm \frac{c\gamma_i\gamma_j}{2\beta^2 (\alpha \pm \delta - \beta^2/4)} \sin(\varphi) \sin\left(\frac{2\pi r}{\lambda}\right). \quad (2.36)$$

Mit Ausnahme eines Faktors, sind die spektralen Anteile der potentiellen und der kinetischen Energie zum IR- und zum Differenzspektrum gleich. Eine nochmalige Diskussion des Ergebnisses kann also an dieser Stelle entfallen.

Die Wechselwirkungsenergie nach Gl. 2.27c für eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung vereinfacht sich in sofern, als dass die Doppelsumme verschwindet, da nur zwei Dipole betrachtet werden.

$$\frac{U}{m\delta} = R_i R_j = \left[\sin(\omega t) \sum_{k=1}^4 i\Gamma_{s,k} + \cos(\omega t) \sum_{k=1}^4 i\Gamma_{c,k} \right] \left[\sin(\omega t) \sum_{k=1}^4 j\Gamma_{s,k} + \cos(\omega t) \sum_{k=1}^4 j\Gamma_{c,k} \right]$$

Durch Integration über eine volle Periode läßt sich die mittlere Wechselwirkungsenergie bestimmen, bei der wieder die oszillierenden Anteile entfallen. Unter Ersetzung der $j\Gamma$ ergibt sich

$$\frac{\langle U \rangle}{m\delta} = \frac{1}{2} \left\{ \left(\sum_{k=1}^4 i\Gamma_{s,k} \right) \left(-\sum_{k=1}^2 i\Gamma_{s,k} + \sum_{k=3}^4 i\Gamma_{s,k} \right) + \left(\sum_{k=1}^4 i\Gamma_{c,k} \right) \left(-\sum_{k=1}^2 i\Gamma_{c,k} + \sum_{k=3}^4 i\Gamma_{c,k} \right) \right\},$$

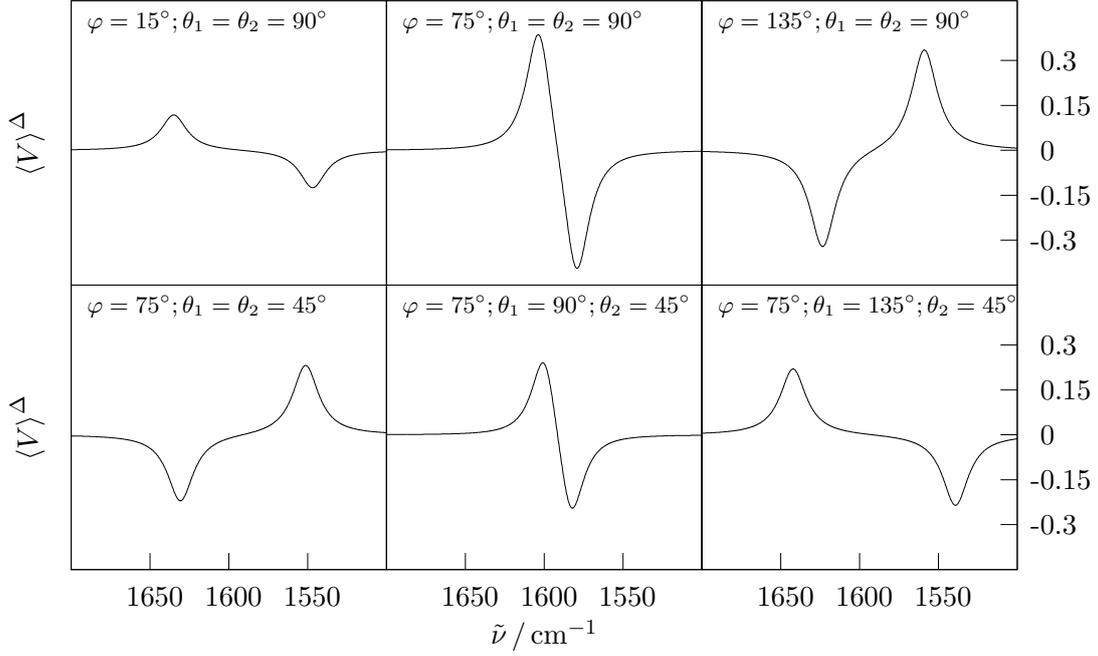


ABB. 2.6: Darstellung des Einflusses der Orientierung zweier degenerierter Oszillatoren auf das Differenzspektrum der potentiellen Energie. Zur Verdeutlichung des Effektes wurde wieder eine unverhältnismäßig große Kopplung gewählt. Das komplexe Zusammenspiel der drei Winkel φ , θ_1 und θ_2 bei konstantem Oszillatorabstand von 3 \AA ist deutlich an den Änderungen der Aufspaltung, der Differenzintensitäten sowie deren Vorzeichen zu erkennen.

also Ausdrücke der Form $(A + B)(A - B) = A^2 - B^2$, was sich weiter vereinfacht zu

$$\langle U \rangle = \langle {}_1U \rangle + \langle {}_2U \rangle$$

$$\langle {}_1U \rangle = -\frac{m \delta}{8} \frac{\gamma_i^2 + \gamma_j^2 - 2\gamma_i \gamma_j \cos(2\Omega_{r/l})}{(\omega^2 - \alpha - \delta)^2 + \omega^2 \beta^2} \quad (2.37a)$$

$$\langle {}_2U \rangle = \frac{m \delta}{8} \frac{\gamma_i^2 + \gamma_j^2 + 2\gamma_i \gamma_j \cos(2\Omega_{r/l})}{(\omega^2 - \alpha + \delta)^2 + \omega^2 \beta^2}. \quad (2.37b)$$

Die Frequenz bei der die Wechselwirkungsenergie zwischen den Oszillatoren maximal wird, ist dieselbe, wie für die potentielle Energie. In einem unpolarisierten Strahlungsfeld ist die mittlere Wechselwirkungsenergie bei ω_{\max}

$$\langle {}_{1/2}U \rangle^\Sigma = \mp \frac{m \delta \left(\gamma_i^2 + \gamma_j^2 \pm 2\gamma_i \gamma_j \cos(\varphi) \cos(2\pi r/\lambda) \right)}{8 \beta^2 (\alpha \pm \delta - \beta^2/4)}. \quad (2.38)$$

Die Kopplungsenergie ist im Vergleich zu den beiden anderen Anteilen der Gesamtenergie klein, da der Kopplungsparameter δ klein ist. Weiterhin liefert ein Schwingungsmodus einen positiven Beitrag zur Gesamtenergie und der andere einen negativen.

Für die Differenz der Wechselwirkungsenergie bei rechts bzw. links zirkular polarisiertem Strahlungsfeld ergibt sich:

$$\langle 1/2U \rangle^\Delta = -\frac{m \delta \gamma_i \gamma_j}{4 \beta^2 (\alpha \pm \delta - \beta^2/4)} \sin(\varphi) \sin\left(\frac{2 \pi r}{\lambda}\right) \quad (2.39)$$

Bei beiden Schwingungsmodi liefert die Wechselwirkungsenergie einen Beitrag zum Differenzspektrum, dessen Vorzeichen gleich ist.

Zusammenfassend kann für das degenerierte Oszillatörpärchen gesagt werden, dass durch die Kopplung zwei Schwingungsmodi entstehen, deren quadratische Zentralfrequenz symmetrisch zu der Frequenz der ungekoppelten Oszillatoren aufspaltet. Diese Aufspaltung nimmt mit der dritten Potenz des Abstandes der Oszillatoren ab. Die Bandenstärken im IR-Spektrum sind im allgemeinen Fall unterschiedlich. Der Hauptanteil des Differenzspektrums lässt sich durch die Betrachtung der potentiellen und der kinetischen Energie beschreiben. Beide liefern ein sogenanntes *konservatives Spektrum*, das aus einer positiven und einer negativen Bande besteht, welche dieselbe absolute integrale Intensität haben. Der Beitrag der dynamischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung zur Gesamtenergie ist sehr klein, liefert aber einen Beitrag zum Differenzspektrum mit zwei Banden gleichen Vorzeichens.

2.4.1.2 Modell binärer Oszillatoren mit unterschiedlichen Konstanten c des Bindungspotentials

In kondensierten fluiden Phasen liegt der Hauptbeitrag zur Bandenverbreiterung in IR-Spektren in der unterschiedlichen chemischen Umgebung der Moleküle. Die Wechselwirkungen mit Nachbarmolekülen, seien es Lösungsmittelmoleküle, Reaktionspartner oder Moleküle der gleichen Spezies, sind auf der molekularen Skala durch variierende Paarabstände nicht homogen und verursachen Verschiebungen in der Absorptionsfrequenz der Normalschwingungen. Während Änderungen des Übergangsdipolmoments nicht die Lage einer Absorptionsbande, sondern ihre Stärke beeinflussen, führen Änderungen der reduzierten Masse oder der Konstante für des Bindungspotentials nach $\omega_{\text{eig}} = \sqrt{c/m}$ zu einer Verschiebung der Absorptionsfrequenz der Normalschwingungen.

Die Untersuchung des Verhaltens von Oszillatoren mit unterschiedlicher Eigenfrequenz ist das Ziel der zweiten angeführten analytischen Lösung. Es wird im Folgenden ein Pärchen von Oszillatoren beschrieben, die sich ausschließlich in ihrem Bindungspotential unterscheiden. Die Erkenntnisse können direkt auf Oszillatoren übertragen werden, die sich ausschließlich in ihre reduzierten Masse unterscheiden – bei der Betrachtung der mathematischen Struktur der kinetischen Energie und der potentiellen Energie eines harmonischen Pendels, wird ersichtlich, dass der Einfluss der Kraftkonstante c auf die potentielle Energie mit dem der reduzierten Masse auf die kinetische Energie korrespondiert.

Die Geometrie der Oszillatoren lässt sich wieder über die in Abb. 2.4 veranschaulichten Größen beschreiben. Die NEWTONschen Bewegungsgleichungen sind für das Modell der degenerierten Oszillatoren analog zu Gl. 2.28. Es muss nur die allgemeine Kraftkonstante c durch die speziellen $c_{i/j}$ ersetzt werden, aus denen sich die reduzierten Kraftkonstanten

$$\alpha_{i/j} = \frac{c_{i/j}}{m}$$

ergeben. Das zu lösende Differentialgleichungssystem ist in Matrixschreibweise folglich

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{z}} &= \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ -\alpha_i & -\beta & \delta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ \delta & 0 & -\alpha_j & -\beta \end{pmatrix} \mathbf{z} + \begin{pmatrix} 0 \\ \gamma_i \cos(\Omega_{r/1} - \omega t) \\ 0 \\ \gamma_j \cos(-\Omega_{r/1} - \omega t) \end{pmatrix} \\ &= \mathbf{A} \mathbf{z} + \mathbf{g}. \end{aligned}$$

Für die Eigenwerte ε und Eigenvektoren $\mathbf{\Lambda}$ zu \mathbf{A} ergibt sich:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \begin{pmatrix} -\frac{\beta}{2} - \sqrt{\frac{\rho_-}{4}} \\ -\frac{\beta}{2} + \sqrt{\frac{\rho_-}{4}} \\ -\frac{\beta}{2} - \sqrt{\frac{\rho_+}{4}} \\ -\frac{\beta}{2} + \sqrt{\frac{\rho_+}{4}} \end{pmatrix} & \mathbf{\Lambda} &= \begin{pmatrix} \tau_1 & \tau_1 & \tau_2 & \tau_2 \\ \tau_1 \varepsilon_1 & \tau_1 \varepsilon_2 & \tau_2 \varepsilon_3 & \tau_2 \varepsilon_4 \\ 1 & 1 & 1 & 1 \\ \varepsilon_1 & \varepsilon_2 & \varepsilon_3 & \varepsilon_4 \end{pmatrix} \\ \rho_{\pm} &= \beta^2 - 2 \left(\alpha_i + \alpha_j \pm \sqrt{(\alpha_i - \alpha_j)^2 + 4\delta^2} \right) \\ \tau_{1/2} &= \frac{\alpha_j - \alpha_i \pm \sqrt{(\alpha_i - \alpha_j)^2 + 4\delta^2}}{2\delta} \end{aligned}$$

Die Transformation des Störvektors \mathbf{g} mit der Inversen der Eigenvektormatrix ergibt:

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{g}} &= \mathbf{\Lambda}^{-1} \mathbf{g} = \tilde{\mathbf{g}}_c \cos(\omega t) + \tilde{\mathbf{g}}_s \sin(\omega t) \\ \frac{\tilde{\mathbf{g}}_c}{\cos \Omega_{r/1}} &= \begin{pmatrix} \frac{-\gamma_j \zeta_+ - 2\gamma_i \delta}{\eta_-} \\ \frac{\gamma_j \zeta_+ + 2\gamma_i \delta}{\eta_-} \\ \frac{\gamma_j \zeta_- + 2\gamma_i \delta}{\eta_-} \\ \frac{-\gamma_j \zeta_- - 2\gamma_i \delta}{\eta_+} \\ \frac{\eta_+}{\eta_+} \end{pmatrix} & \frac{\tilde{\mathbf{g}}_s}{\sin \Omega_{r/1}} &= \begin{pmatrix} \frac{\gamma_j \zeta_+ - 2\gamma_i \delta}{\eta_-} \\ \frac{-\gamma_j \zeta_+ + 2\gamma_i \delta}{\eta_-} \\ \frac{-\gamma_j \zeta_- + 2\gamma_i \delta}{\eta_-} \\ \frac{\gamma_j \zeta_- - 2\gamma_i \delta}{\eta_+} \\ \frac{\eta_+}{\eta_+} \end{pmatrix} \\ \eta_{\pm} &= 2 \sqrt{(\alpha_i - \alpha_j)^2 + 4\delta^2} \sqrt{\rho_{\pm}} \\ \zeta_{\pm} &= \alpha_i - \alpha_j \pm \sqrt{(\alpha_i - \alpha_j)^2 + 4\delta^2}. \end{aligned}$$

Das mit $\boldsymbol{\xi} = \mathbf{\Lambda}^{-1} \mathbf{z}$ diagonalisierte DGS hat exakt dieselbe Form, wie im Fall der degenerierten Oszillatoren

$$\dot{\boldsymbol{\xi}} = \mathbf{I} \boldsymbol{\xi} + \tilde{\mathbf{g}}_c \cos(\omega t) + \tilde{\mathbf{g}}_s \sin(\omega t)$$

und somit auch dieselbe Lösung

$$\xi_k = C_k \exp[\varepsilon_k t] + \frac{\omega \tilde{g}_{c,k} - \varepsilon_k \tilde{g}_{s,k}}{\varepsilon_k^2 + \omega^2} \sin(\omega t) - \frac{\varepsilon_k \tilde{g}_{c,k} + \omega \tilde{g}_{s,k}}{\varepsilon_k^2 + \omega^2} \cos(\omega t).$$

Um auch die Struktur des Lösungsvektors $\mathbf{z} = \mathbf{\Lambda} \boldsymbol{\xi}$ beizubehalten, werden die folgenden Koeffizientenvektoren definiert:

$$\begin{aligned}
 {}^i\mathbf{\Gamma}_s &= \begin{pmatrix} \tau_1 \frac{\omega \tilde{g}_{c,1} - \varepsilon_1 \tilde{g}_{s,1}}{\varepsilon_1^2 + \omega^2} \\ \tau_1 \frac{\omega \tilde{g}_{c,2} - \varepsilon_2 \tilde{g}_{s,2}}{\varepsilon_2^2 + \omega^2} \\ \tau_2 \frac{\omega \tilde{g}_{c,3} - \varepsilon_3 \tilde{g}_{s,3}}{\varepsilon_3^2 + \omega^2} \\ \tau_2 \frac{\omega \tilde{g}_{c,4} - \varepsilon_4 \tilde{g}_{s,4}}{\varepsilon_4^2 + \omega^2} \end{pmatrix} & {}^i\mathbf{\Gamma}_c &= \begin{pmatrix} \tau_1 \frac{\varepsilon_1 \tilde{g}_{c,1} + \omega \tilde{g}_{s,1}}{\varepsilon_1^2 + \omega^2} \\ \tau_1 \frac{\varepsilon_2 \tilde{g}_{c,2} + \omega \tilde{g}_{s,2}}{\varepsilon_2^2 + \omega^2} \\ \tau_2 \frac{\varepsilon_3 \tilde{g}_{c,3} + \omega \tilde{g}_{s,3}}{\varepsilon_3^2 + \omega^2} \\ \tau_2 \frac{\varepsilon_4 \tilde{g}_{c,4} + \omega \tilde{g}_{s,4}}{\varepsilon_4^2 + \omega^2} \end{pmatrix} \\
 {}^j\mathbf{\Gamma}_s &= \begin{pmatrix} \frac{\omega \tilde{g}_{c,1} - \varepsilon_1 \tilde{g}_{s,1}}{\varepsilon_1^2 + \omega^2} \\ \frac{\omega \tilde{g}_{c,2} - \varepsilon_2 \tilde{g}_{s,2}}{\varepsilon_2^2 + \omega^2} \\ \frac{\omega \tilde{g}_{c,3} - \varepsilon_3 \tilde{g}_{s,3}}{\varepsilon_3^2 + \omega^2} \\ \frac{\omega \tilde{g}_{c,4} - \varepsilon_4 \tilde{g}_{s,4}}{\varepsilon_4^2 + \omega^2} \end{pmatrix} & {}^j\mathbf{\Gamma}_c &= \begin{pmatrix} \frac{\varepsilon_1 \tilde{g}_{c,1} + \omega \tilde{g}_{s,1}}{\varepsilon_1^2 + \omega^2} \\ \frac{\varepsilon_2 \tilde{g}_{c,2} + \omega \tilde{g}_{s,2}}{\varepsilon_2^2 + \omega^2} \\ \frac{\varepsilon_3 \tilde{g}_{c,3} + \omega \tilde{g}_{s,3}}{\varepsilon_3^2 + \omega^2} \\ \frac{\varepsilon_4 \tilde{g}_{c,4} + \omega \tilde{g}_{s,4}}{\varepsilon_4^2 + \omega^2} \end{pmatrix}
 \end{aligned}$$

Damit läßt sich die stationäre Lösung als

$$\mathbf{z}_{\text{stat}} = \begin{pmatrix} \sin(\omega t) \sum_{k=1}^4 {}^i\mathbf{\Gamma}_{s,k} + \cos(\omega t) \sum_{k=1}^4 {}^i\mathbf{\Gamma}_{c,k} \\ \sin(\omega t) \sum_{k=1}^4 \varepsilon_k {}^i\mathbf{\Gamma}_{s,k} + \cos(\omega t) \sum_{k=1}^4 \varepsilon_k {}^i\mathbf{\Gamma}_{c,k} \\ \sin(\omega t) \sum_{k=1}^4 {}^j\mathbf{\Gamma}_{s,k} + \cos(\omega t) \sum_{k=1}^4 {}^j\mathbf{\Gamma}_{c,k} \\ \sin(\omega t) \sum_{k=1}^4 \varepsilon_k {}^j\mathbf{\Gamma}_{s,k} + \cos(\omega t) \sum_{k=1}^4 \varepsilon_k {}^j\mathbf{\Gamma}_{c,k} \end{pmatrix}$$

schreiben. Aus den auf Seite 29 schon für die degenerierten Oszillatoren ausgeführten Gründen, wurden die transienten Oszillationen aus der allgemeinen Lösung eliminiert. Übrig bleibt, analog zu dem Ergebnis des degenerierten Oszillatorpärchens eine harmonische Schwingung der Oszillatoren mit der Frequenz der Erregerwelle und einer von Null verschiedenen Phasenverschiebung der Oszillatoren untereinander.

Bevor die mittlere Energie der Oszillatoren in Abhängigkeit von der Frequenz und der Polarisation des erregenden Strahlungsfeldes untersucht werden soll, seien noch einige, für die folgenden Rechnungen wichtige, Zusammenhänge zwischen den verwendeten Größen aufgeführt, die sich auf triviale, jedoch sehr langwierige Weise aus den aufgeführten Definitionen ergeben.

$$\begin{aligned}
i/j\Gamma_{s,1} &= \frac{\pm\gamma_{i/j}\zeta_{\mp}(\omega\cos\Omega_{r/1}\mp\varepsilon_1\sin\Omega_{r/1}) - 2\gamma_{j/i}\delta(\omega\cos\Omega_{r/1}\pm\varepsilon_1\sin\Omega_{r/1})}{\eta_-(\varepsilon_1^2 + \omega^2)} \\
i/j\Gamma_{s,2} &= \frac{\mp\gamma_{i/j}\zeta_{\mp}(\omega\cos\Omega_{r/1}\mp\varepsilon_2\sin\Omega_{r/1}) + 2\gamma_{j/i}\delta(\omega\cos\Omega_{r/1}\pm\varepsilon_2\sin\Omega_{r/1})}{\eta_-(\varepsilon_2^2 + \omega^2)} \\
i/j\Gamma_{s,3} &= \frac{\mp\gamma_{i/j}\zeta_{\pm}(\omega\cos\Omega_{r/1}\mp\varepsilon_3\sin\Omega_{r/1}) + 2\gamma_{j/i}\delta(\omega\cos\Omega_{r/1}\pm\varepsilon_3\sin\Omega_{r/1})}{\eta_+(\varepsilon_3^2 + \omega^2)} \\
i/j\Gamma_{s,4} &= \frac{\pm\gamma_{i/j}\zeta_{\pm}(\omega\cos\Omega_{r/1}\mp\varepsilon_4\sin\Omega_{r/1}) - 2\gamma_{j/i}\delta(\omega\cos\Omega_{r/1}\pm\varepsilon_4\sin\Omega_{r/1})}{\eta_+(\varepsilon_4^2 + \omega^2)}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
i/j\Gamma_{c,1} &= \frac{\gamma_{i/j}\zeta_{\mp}(\omega\sin\Omega_{r/1}\pm\varepsilon_1\cos\Omega_{r/1}) \pm 2\gamma_{j/i}\delta(\omega\sin\Omega_{r/1}\mp\varepsilon_1\cos\Omega_{r/1})}{\eta_-(\varepsilon_1^2 + \omega^2)} \\
i/j\Gamma_{c,2} &= \frac{-\gamma_{i/j}\zeta_{\mp}(\omega\sin\Omega_{r/1}\pm\varepsilon_2\cos\Omega_{r/1}) \mp 2\gamma_{j/i}\delta(\omega\sin\Omega_{r/1}\mp\varepsilon_2\cos\Omega_{r/1})}{\eta_-(\varepsilon_2^2 + \omega^2)} \\
i/j\Gamma_{c,3} &= \frac{-\gamma_{i/j}\zeta_{\pm}(\omega\sin\Omega_{r/1}\pm\varepsilon_3\cos\Omega_{r/1}) \mp 2\gamma_{j/i}\delta(\omega\sin\Omega_{r/1}\mp\varepsilon_3\cos\Omega_{r/1})}{\eta_+(\varepsilon_3^2 + \omega^2)} \\
i/j\Gamma_{c,4} &= \frac{\gamma_{i/j}\zeta_{\pm}(\omega\sin\Omega_{r/1}\pm\varepsilon_4\cos\Omega_{r/1}) \pm 2\gamma_{j/i}\delta(\omega\sin\Omega_{r/1}\mp\varepsilon_4\cos\Omega_{r/1})}{\eta_+(\varepsilon_4^2 + \omega^2)}
\end{aligned}$$

$$\left. \begin{aligned}
\varepsilon_1 i/j\Gamma_{s,1} + \varepsilon_2 i/j\Gamma_{s,2} &= -\omega \left(i/j\Gamma_{c,1} + i/j\Gamma_{c,2} \right) \\
\varepsilon_3 i/j\Gamma_{s,3} + \varepsilon_4 i/j\Gamma_{s,4} &= -\omega \left(i/j\Gamma_{c,3} + i/j\Gamma_{c,4} \right) \\
\varepsilon_1 i/j\Gamma_{c,1} + \varepsilon_2 i/j\Gamma_{c,2} &= \omega \left(i/j\Gamma_{s,1} + i/j\Gamma_{s,2} \right) \\
\varepsilon_3 i/j\Gamma_{c,3} + \varepsilon_4 i/j\Gamma_{c,4} &= \omega \left(i/j\Gamma_{s,3} + i/j\Gamma_{s,4} \right)
\end{aligned} \right\} \quad (2.40a)$$

$$\begin{aligned}
\sum_{k \in \{c,s\}} \left(i/j\Gamma_{k,1} + i/j\Gamma_{k,2} \right)^2 &= \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2 \left(4\gamma_{j/i}^2 \delta^2 + \gamma_{i/j}^2 \zeta_{\mp}^2 \mp 4\gamma_i \gamma_j \delta \zeta_{\mp} \cos(2\Omega_{r/1}) \right)}{\eta_-^2 (\varepsilon_1^2 + \omega^2)(\varepsilon_2^2 + \omega^2)} \\
&\stackrel{!}{=} \frac{i/j}{2}\mathcal{A} = \frac{4\gamma_{j/i}^2 \delta^2 + \gamma_{i/j}^2 \zeta_{\mp}^2 \mp 4\gamma_i \gamma_j \delta \zeta_{\mp} \cos(2\Omega_{r/1})}{4((\alpha_i - \alpha_j)^2 + 4\delta^2)(\varepsilon_1^2 + \omega^2)(\varepsilon_2^2 + \omega^2)} \quad (2.40b)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&\sum_{o \in \{i,j\}} \sum_{k \in \{c,s\}} ({}^o\mathsf{T}_{k,1} + {}^o\mathsf{T}_{k,2})^2 \\
&= \frac{\sqrt{(\alpha_i - \alpha_j)^2 + 4\delta^2} (\gamma_i^2 + \gamma_j^2) + (\alpha_i - \alpha_j)(\gamma_j - \gamma_i) + 4\gamma_i \gamma_j \delta \cos(2\Omega_{r/1})}{2\sqrt{(\alpha_i - \alpha_j)^2 + 4\delta^2} \left\{ \omega^2 \beta^2 + \left[\omega^2 + \frac{1}{2} \left(\sqrt{(\alpha_i - \alpha_j)^2 + 4\delta^2} - (\alpha_i + \alpha_j) \right) \right]^2 \right\}} \quad (2.40c)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sum_{k \in \{c,s\}} \left({}^{i/j}\Gamma_{k,3} + {}^{i/j}\Gamma_{k,4} \right)^2 &= \frac{(\varepsilon_3 - \varepsilon_4)^2 \left(4\gamma_{j/i}^2 \delta^2 + \gamma_{i/j}^2 \zeta_{\pm}^2 \mp 4\gamma_i \gamma_j \delta \zeta_{\pm} \cos(2\Omega_{r/1}) \right)}{\eta_+^2 (\varepsilon_3^2 + \omega^2)(\varepsilon_4^2 + \omega^2)} \\ &\stackrel{!}{=} \frac{1}{j} \mathcal{A} = \frac{4\gamma_{j/i}^2 \delta^2 + \gamma_{i/j}^2 \zeta_{\pm}^2 \mp 4\gamma_i \gamma_j \delta \zeta_{\pm} \cos(2\Omega_{r/1})}{4((\alpha_i - \alpha_j)^2 + 4\delta^2)(\varepsilon_3^2 + \omega^2)(\varepsilon_4^2 + \omega^2)} \end{aligned} \quad (2.40d)$$

$$\begin{aligned} \sum_{o \in \{i,j\}} \sum_{k \in \{c,s\}} ({}^o\Gamma_{k,3} + {}^o\Gamma_{k,4})^2 &= \frac{\sqrt{(\alpha_i - \alpha_j)^2 + 4\delta^2} (\gamma_i^2 + \gamma_j^2) - (\alpha_i - \alpha_j)(\gamma_j - \gamma_i) - 4\gamma_i \gamma_j \delta \cos(2\Omega_{r/1})}{2\sqrt{(\alpha_i - \alpha_j)^2 + 4\delta^2} \left\{ \omega^2 \beta^2 + \left[\omega^2 - \frac{1}{2} \left(\sqrt{(\alpha_i - \alpha_j)^2 + 4\delta^2} + (\alpha_i + \alpha_j) \right) \right]^2 \right\}} \end{aligned} \quad (2.40e)$$

$$\begin{aligned} \sum_{k \in \{c,s\}} {}^i\Gamma_{k,1} {}^i\Gamma_{k,3} + {}^i\Gamma_{k,2} {}^i\Gamma_{k,3} + {}^i\Gamma_{k,1} {}^i\Gamma_{k,4} + {}^i\Gamma_{k,2} {}^i\Gamma_{k,4} \\ = - \sum_{k \in \{c,s\}} {}^j\Gamma_{k,1} {}^j\Gamma_{k,3} + {}^j\Gamma_{k,2} {}^j\Gamma_{k,3} + {}^j\Gamma_{k,1} {}^j\Gamma_{k,4} + {}^j\Gamma_{k,2} {}^j\Gamma_{k,4} \\ = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\prod_{k=1}^2 (\varepsilon_k^2 + \omega^2)} + \frac{1}{\prod_{k=3}^4 (\varepsilon_k^2 + \omega^2)} - \frac{4\delta^2 + (\alpha_i - \alpha_j)^2}{\prod_{k=1}^4 (\varepsilon_k^2 + \omega^2)} \right) \\ \cdot \left(\frac{(\gamma_i^2 - \gamma_j^2)\delta^2 + \gamma_i \gamma_j \delta (\alpha_i - \alpha_j) \cos(2\Omega_{r/1})}{(\alpha_i - \alpha_j)^2 + 4\delta^2} \right) \\ - \frac{\gamma_i \gamma_j \delta \beta \omega}{4 \prod_{k=1}^4 (\varepsilon_k^2 + \omega^2)} \sin(2\Omega_{r/1}) \end{aligned} \quad (2.40f)$$

$$0 = {}^i\Gamma_{c,m} {}^i\Gamma_{c,n} + {}^i\Gamma_{s,m} {}^i\Gamma_{s,n} + {}^j\Gamma_{c,m} {}^j\Gamma_{c,n} + {}^j\Gamma_{s,m} {}^j\Gamma_{s,n} \quad \text{für } m \in \{1, 2\} \wedge n \in \{3, 4\} \quad (2.40g)$$

$$\begin{aligned} \sum_{k \in \{c,s\}} ({}^i\Gamma_{k,1} + {}^i\Gamma_{k,2}) ({}^j\Gamma_{k,1} + {}^j\Gamma_{k,2}) &\stackrel{!}{=} \mathcal{B}_{12} \\ &= \frac{2\delta \left[\sqrt{(\alpha_i - \alpha_j)^2 + 4\delta^2} (\gamma_i^2 + \gamma_j^2) - (\alpha_i - \alpha_j)(\gamma_i^2 - \gamma_j^2) + 4\gamma_i \gamma_j \delta \cos(2\Omega_{r/1}) \right]}{4((\alpha_i - \alpha_j)^2 + 4\delta^2)(\varepsilon_1^2 + \omega^2)(\varepsilon_2^2 + \omega^2)} \end{aligned} \quad (2.40h)$$

$$\begin{aligned}
& \sum_{k \in \{c,s\}} ({}^i\Gamma_{k,3} + {}^i\Gamma_{k,4}) ({}^j\Gamma_{k,3} + {}^j\Gamma_{k,4}) \stackrel{!}{=} \mathcal{B}_{34} \\
& = - \frac{2\delta \left[\sqrt{(\alpha_i - \alpha_j)^2 + 4\delta^2} (\gamma_i^2 + \gamma_j^2) + (\alpha_i - \alpha_j) (\gamma_i^2 - \gamma_j^2) - 4\gamma_i \gamma_j \delta \cos(2\Omega_{r/l}) \right]}{4((\alpha_i - \alpha_j)^2 + 4\delta^2) (\varepsilon_3^2 + \omega^2) (\varepsilon_4^2 + \omega^2)} \quad (2.40i)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \sum_{k \in \{c,s\}} \left(\sum_{l=1}^2 {}^i\Gamma_{k,l} \right) \left(\sum_{l=3}^4 {}^j\Gamma_{k,l} \right) + \left(\sum_{l=3}^4 {}^i\Gamma_{k,l} \right) \left(\sum_{l=1}^2 {}^j\Gamma_{k,l} \right) \\
& = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\prod_{k=1}^2 (\varepsilon_k^2 + \omega^2)} + \frac{1}{\prod_{k=3}^4 (\varepsilon_k^2 + \omega^2)} - \frac{(\alpha_i - \alpha_j)^2 + 4\delta^2}{\prod_{k=1}^4 (\varepsilon_k^2 + \omega^2)} \right) \\
& \quad \cdot \left(\frac{(\gamma_i^2 - \gamma_j^2)(\alpha_i - \alpha_j)\delta + \gamma_i \gamma_j (\alpha_i - \alpha_j)^2 \cos(2\Omega_{r/l})}{(\alpha_i - \alpha_j)^2 + 4\delta^2} \right) \\
& \quad - \frac{4\gamma_i \gamma_j \omega \beta (\alpha_i - \alpha_j)}{\prod_{k=1}^4 (\varepsilon_k^2 + \omega^2)} \sin(2\Omega_{r/l}) \quad (2.40j)
\end{aligned}$$

Die kinetische Energie kann analog zur Berechnung bei den degenerierten Oszillatoren mit Hilfe von Gl. 2.40a so geschrieben werden, dass sie nur eine Funktion der Koeffizienten Γ ist.

$$\begin{aligned}
\frac{2}{m} T &= \dot{R}_i^2 + \dot{R}_j^2 = \sum_{o \in \{i,j\}} \left[\cos(\omega t) \sum_{k=1}^4 \varepsilon_k {}^o\Gamma_{c,k} + \sin(\omega t) \sum_{k=1}^4 \varepsilon_k {}^o\Gamma_{s,k} \right]^2 \\
\frac{2}{m} \langle T \rangle &= \frac{\omega^2}{2} \left[\left(\sum_{k=1}^4 {}^i\Gamma_{s,k} \right)^2 + \left(\sum_{k=1}^4 {}^i\Gamma_{c,k} \right)^2 + \left(\sum_{k=1}^4 {}^j\Gamma_{s,k} \right)^2 + \left(\sum_{k=1}^4 {}^j\Gamma_{c,k} \right)^2 \right]
\end{aligned}$$

Durch Quadrieren und Vereinfachen der Summen heben sich 16 der 40 Glieder gegenseitig nach Gl. 2.40g auf. Der Rest kann nach Gl. 2.40c und 2.40e zusammengefasst werden, wobei wieder zwei Schwingungsmodi unterschieden werden können.

$$\langle {}_1T \rangle = \frac{m\omega^2}{8} \frac{\sqrt{(\alpha_i - \alpha_j)^2 + 4\delta^2} (\gamma_i^2 + \gamma_j^2) - (\alpha_i - \alpha_j) (\gamma_j - \gamma_i) - 4\gamma_i \gamma_j \delta \cos(2\Omega_{r/l})}{\sqrt{(\alpha_i - \alpha_j)^2 + 4\delta^2} \left\{ \omega^2 \beta^2 + \left[\omega^2 - \frac{1}{2} \left(\sqrt{(\alpha_i - \alpha_j)^2 + 4\delta^2} + (\alpha_i + \alpha_j) \right) \right]^2 \right\}} \quad (2.41a)$$

$$\langle {}_2T \rangle = \frac{m\omega^2}{8} \frac{\sqrt{(\alpha_i - \alpha_j)^2 + 4\delta^2} (\gamma_i^2 + \gamma_j^2) + (\alpha_i - \alpha_j) (\gamma_j - \gamma_i) + 4\gamma_i \gamma_j \delta \cos(2\Omega_{r/l})}{\sqrt{(\alpha_i - \alpha_j)^2 + 4\delta^2} \left\{ \omega^2 \beta^2 + \left[\omega^2 + \frac{1}{2} \left(\sqrt{(\alpha_i - \alpha_j)^2 + 4\delta^2} - (\alpha_i + \alpha_j) \right) \right]^2 \right\}} \quad (2.41b)$$

Die Kreisfrequenzen, bei denen die mittlere kinetische Energie maximal wird, berechnet sich zu

$${}_{1/2}\omega_{\max} = \sqrt{\frac{(\alpha_i + \alpha_j) \pm \sqrt{(\alpha_i - \alpha_j)^2 + 4\delta^2}}{2}}, \quad (2.42)$$

wobei der frequenzabhängige Faktor zur mittleren Energie wieder den maximalen Wert β^{-2} annimmt.

Die Energien können wieder in einen Summenanteil, der die Antwort des Systems auf ein unpolarisiertes Strahlungsfeld angibt, und eine Differenzenergie, für den Unterschied zwischen der Antwort auf ein links und ein rechts zirkular polarisiertes Strahlungsfeld unterteilt werden. Hierfür findet sich

$$\langle {}_{1/2}T \rangle^{\Sigma} = \frac{m}{8\beta^2} \left[\gamma_i^2 + \gamma_j^2 \mp \frac{(\alpha_i - \alpha_j)(\gamma_j - \gamma_i) + 4\gamma_i\gamma_j\delta\cos\varphi\cos(2\pi r/\lambda)}{\sqrt{(\alpha_i - \alpha_j)^2 + 4\delta^2}} \right] \quad (2.43)$$

$$\langle {}_{1/2}T \rangle^{\Delta} = \pm \frac{\gamma_i\gamma_j\delta\sin\varphi\sin(2\pi r/\lambda)}{\beta^2\sqrt{(\alpha_i - \alpha_j)^2 + 4\delta^2}}. \quad (2.44)$$

Wie man leicht sieht, gehen die Formeln für $\alpha_i - \alpha_j \rightarrow 0$ in die Gleichungen 2.30, 2.31 und 2.32 der degenerierten Oszillatoren über.

Die Entwicklung der Differenzenergie für kleine δ in einer TAYLOR-Reihe, die für

$$\left| \frac{\delta}{\alpha_i - \alpha_j} \right| < \frac{1}{2}$$

das CAUCHY-Kriterium für die Konvergenz einer Reihe¹⁶ erfüllt, liefert

$$\begin{aligned} \mathbf{TR} : \quad \langle {}_{1/2}T \rangle^{\Delta} \Big|_{\delta=0} &= \pm \frac{m\gamma_i\gamma_j}{\beta^2} \sin\varphi \cos\left(\frac{2\pi r}{\lambda}\right) \left[\frac{\delta}{\alpha_i - \alpha_j} - 2\left(\frac{\delta}{\alpha_i - \alpha_j}\right)^3 \right. \\ &\quad \left. + 6\left(\frac{\delta}{\alpha_i - \alpha_j}\right)^5 - \mathcal{O}\left(\frac{\delta^7}{(\alpha_i - \alpha_j)^7}\right) \right]. \end{aligned}$$

Das prinzipielle Verhalten der kinetischen Energie folgt dem der kinetischen Energie des Modells mit degenerierten Oszillatoren. Insbesondere ist ihr Beitrag zum Differenzspektrum wieder konservativer Natur, die beiden Schwingungsmodi erzeugen also Banden mit unterschiedlichem Vorzeichen aber gleichem Betrag. Mit zunehmendem Unterschied in den reduzierten Kraftkonstanten α nimmt die Kopplung der beiden Oszillatoren ab. Das IR-Spektrum geht folglich in ein Spektrum mit zwei Banden bei den Eigenfrequenzen der ungekoppelten Oszillatoren über und das Differenzspektrum entbehrt dann selbstverständlich jeglicher Bande. In Abb. 2.7 ist dieses Verhalten graphisch dargestellt.

Die potentielle Energie ergibt sich jetzt nicht mehr vollständig analog zu den Gleichungen für das degenerierte Oszillatorpärchen, da berücksichtigt werden muss, dass die

¹⁶ Das hinreichende, aber nicht notwendige CAUCHY-Kriterium lautet: Eine unendliche Reihe $f = \sum_{k=1}^{\infty} a_k$ ist konvergent, wenn eine Zahl N existiert, so dass für alle $n \geq N$ gilt $|a_n|^{1/n} \leq q < 1$.

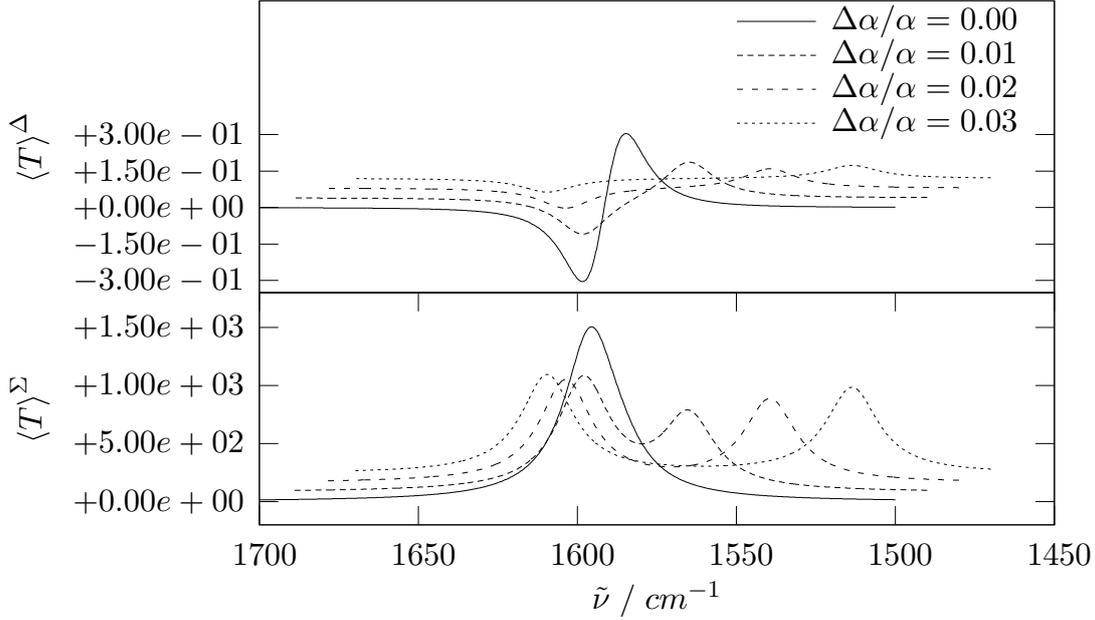


ABB. 2.7: Die Abbildung zeigt den Einfluss des Unterschiedes in Kraftkonstanten auf das Summen- und Differenzspektrum der kinetischen Energie der Oszillatoren. Die Oszillatoren stehen senkrecht auf ihrer Verbindungsachse und sind um 40° gegeneinander verdreht. Ihre Masse ist 1 u und die Bandenmaxima liegen symmetrisch um 1600 cm^{-1} . Mit zunehmendem Unterschied in den Kraftkonstanten nimmt die Kopplung der Oszillatoren ab und das Differenzsignal wird kleiner.

Kraftkonstanten der Bindung nicht mehr dieselben sind.

$$\frac{2}{c_{i/j}} V_{i/j} = R_{i/j}^2 = \cos(\omega t) \sum_{k=1}^4 i/j \Gamma_{c,k} + \sin(\omega t) \sum_{k=1}^4 i/j \Gamma_{s,k}$$

$$\begin{aligned} \frac{2}{c_{i/j}} \langle V_{i/j} \rangle &= \frac{1}{2} \sum_{k \in \{c,s\}} \left(i/j \Gamma_{k,1} + i/j \Gamma_{k,2} \right)^2 + \frac{1}{2} \sum_{k \in \{c,s\}} \left(i/j \Gamma_{k,3} + i/j \Gamma_{k,4} \right)^2 \\ &\quad \sum_{k \in \{c,s\}} \left(i/j \Gamma_{k,1} i/j \Gamma_{k,3} + i/j \Gamma_{k,1} i/j \Gamma_{k,4} + i/j \Gamma_{k,2} i/j \Gamma_{k,3} + i/j \Gamma_{k,2} i/j \Gamma_{k,4} \right) \end{aligned}$$

Die ersten beiden Summen traten in ihrer generellen Form schon in der letzten Rechnung auf, die dritte Summe ist insofern neu, als dass sie bei unterschiedlichen Kraftkonstanten der Oszillatoren einen nicht verschwindenden Beitrag zur Gesamtenergie liefert. In der Struktur dieser Summe (Gl. 2.40f) fällt ein $\sin(2\Omega_{T/1})$ -Term auf, der prinzipiell neu in der Lösungsstruktur der Differentialgleichungen ist. Wird der Einfluss eines solchen Terms auf das Differenzspektrum betrachtet, so ergibt sich, dass die Änderung der Händigkeit des Oszillatörpärchens durch den Übergang von φ auf $-\varphi$ das Vorzeichen des Spektrums ändert. Die zweite Möglichkeit die Chiralität des Oszillatorensembles umzukehren, ihre Positionen unter Beibehaltung der Orientierung zu vertauschen, führt jedoch zu keiner Änderung im Differenzspektrum. Die Erklärung dieses merkwürdigen Verhaltens liegt in der untersuchten Geometrie, die sich aus der Orientierung und Positionierung der

Oszillatoren *und* der Einfallsrichtung der Strahlung ergibt. Wird nach der Antwort des selben Oszillatorpärchen auf eine Erregerwelle, die entlang der $-z$ -Richtung läuft, also aus der entgegengesetzten Richtung zu den bisherigen Betrachtungen kommt, gefragt, so kann schnell festgestellt werden, dass nach Gl. A.5, 2.24 und 2.28 der Unterschied in dem zu lösenden Differentialgleichungssystem in einer Änderung des Vorzeichens von $\Omega_{r/1}$ liegt. Für Terme der Form $\cos(2\Omega_{r/1})$ hat dies keine Auswirkung, da sie symmetrisch in $\Omega_{r/1}$ sind. Die in $\Omega_{r/1}$ antisymmetrischen $\sin(2\Omega_{r/1})$ -Terme ändern hingegen ihr Vorzeichen. Unter Berücksichtigung, dass es keine sinnvolle Möglichkeit gibt, bei dem Oszillatorpärchen vorne und hinten festzulegen, muss über die somit äquivalenten Geometrien gemittelt werden. Dadurch verschwindet das Sinusglied, während der Rest der Lösungsstruktur unverändert bleibt.

Das erste Glied von Gl.2.4of unterteilt sich wieder in zwei Teile für die beiden schon diskutierten Schwingungsmodi sowie einem zusätzlichen Glied, das sich keiner der beiden Schwingungsmodi zuordnen lässt, da es zwei Extrema besitzt, deren Lagen mit denen der schon bekannten Schwingungsmodi übereinstimmen. Glieder dieser Struktur werden im Folgenden als *Schwingungsmischmodi* bezeichnet und erhalten zur Kennzeichnung in Formeln als linken unteren Index ein $\rangle m \langle$.

Werden alle Glieder wieder entsprechend ihrer Zugehörigkeit zu den Schwingungsmodi zusammengefasst, ergibt sich:

$$\frac{2 \langle i/jV \rangle}{c_{i/j}} = \frac{2 \langle i/jV \rangle}{c_{i/j}} + \frac{2 \langle i/jV \rangle}{c_{i/j}} + \frac{2 \langle i/jV \rangle}{c_{i/j}}$$

$$\langle i/jV \rangle = \frac{i}{1/2} \mathcal{A} \pm \frac{j}{1/2} \mathcal{B}$$

$${}_1\mathcal{B} = \frac{\gamma_i^2 \delta^2 - \gamma_j^2 \delta^2 + \gamma_i \gamma_j \delta (\alpha_i - \alpha_j) \cos(2\Omega_{r/1})}{2 ((\alpha_i - \alpha_j)^2 + 4\delta^2) \left\{ \omega^2 \beta^2 + \left[\omega^2 - \frac{1}{2} \left(\sqrt{(\alpha_i - \alpha_j)^2 + 4\delta^2} + (\alpha_i + \alpha_j) \right) \right]^2 \right\}}$$

$${}_2\mathcal{B} = \frac{\gamma_i^2 \delta^2 - \gamma_j^2 \delta^2 + \gamma_i \gamma_j \delta (\alpha_i - \alpha_j) \cos(2\Omega_{r/1})}{2 ((\alpha_i - \alpha_j)^2 + 4\delta^2) \left\{ \omega^2 \beta^2 + \left[\omega^2 + \frac{1}{2} \left(\sqrt{(\alpha_i - \alpha_j)^2 + 4\delta^2} - (\alpha_i + \alpha_j) \right) \right]^2 \right\}}$$

Aus den Definitionen der \mathcal{A} 2.40d und 2.40b ist ersichtlich, dass die Summe aller Kosinus-Glieder eines Schwingungsmodus die Struktur

$$\langle i/jV \rangle_{\cos(2\Omega_{r/1})} = x (c_i - c_j) \mp y (c_i + c_j)$$

hat. Mit einem von Null verschiedenen x könnten nicht-konservative Differenzspektren, also Spektren, deren positive Bande eine andere Amplitude hat als die negative, vorhergesagt werden. Zumindest bei der hier untersuchten Oszillatargeometrie werden die Beiträge der \mathcal{A} -Terme durch den der \mathcal{B} -Terme aufgewogen.

Die potentielle Energie formuliert sich zu

$$\langle {}_1V \rangle = \frac{4\delta^2(\gamma_i^2 c_j + \gamma_j^2 c_i) + \gamma_i^2 c_i \zeta_+^2 + \gamma_j^2 c_j \zeta_-^2 + 4(\gamma_i^2 - \gamma_j^2)(c_i - c_j) - 4\sqrt{(\alpha_i - \alpha_j)^2 + 4\delta^2} \gamma_i \gamma_j \delta(c_i + c_j) \cos(2\Omega_{r/l})}{16((\alpha_i - \alpha_j)^2 + 4\delta^2) \left\{ \omega^2 \beta^2 + \left[\omega^2 - \frac{1}{2} \left(\sqrt{(\alpha_i - \alpha_j)^2 + 4\delta^2} + (\alpha_i + \alpha_j) \right) \right]^2 \right\}} \quad (2.45a)$$

$$\langle {}_2V \rangle = \frac{4\delta^2(\gamma_i^2 c_j + \gamma_j^2 c_i) + \gamma_i^2 c_i \zeta_-^2 + \gamma_j^2 c_j \zeta_+^2 + 4(\gamma_i^2 - \gamma_j^2)(c_i - c_j) + 4\sqrt{(\alpha_i - \alpha_j)^2 + 4\delta^2} \gamma_i \gamma_j \delta(c_i + c_j) \cos(2\Omega_{r/l})}{16((\alpha_i - \alpha_j)^2 + 4\delta^2) \left\{ \omega^2 \beta^2 + \left[\omega^2 + \frac{1}{2} \left(\sqrt{(\alpha_i - \alpha_j)^2 + 4\delta^2} - (\alpha_i + \alpha_j) \right) \right]^2 \right\}} \quad (2.45b)$$

$$\langle {}_mV \rangle = \frac{(c_j - c_i) \left((\gamma_i^2 - \gamma_j^2) \delta^2 + \gamma_i \gamma_j \delta(\alpha_i - \alpha_j) \cos(2\Omega_{r/l}) \right)}{4 \prod_{k=1}^4 (\varepsilon_k^2 + \omega^2)}. \quad (2.45c)$$

Bei den Frequenzen der maximalen potentiellen Energie der beiden Schwingungsmodi

$${}_{1/2}\omega_{\max} = \sqrt{\frac{(\alpha_i + \alpha_j) - \beta^2 \pm \sqrt{(\alpha_i - \alpha_j)^2 + 4\delta^2}}{2}} \quad (2.46)$$

ergibt sich für das Differenzspektrum

$$\langle {}_{1/2}V \rangle^\Delta = \pm \frac{\gamma_i \gamma_j \delta(c_i + c_j) \sin(2\pi r/\lambda) \sin \varphi}{\sqrt{(\alpha_i - \alpha_j)^2 + 4\delta^2} \beta^2 \left(\alpha_i + \alpha_j - \beta^2/2 \pm \sqrt{(\alpha_i - \alpha_j)^2 + 4\delta^2} \right)} \quad (2.47a)$$

$$\langle {}_mV \rangle^\Delta = \frac{\gamma_i \gamma_j \delta(\alpha_i - \alpha_j)(c_j - c_i) \sin(2\pi r/\lambda) \sin \varphi}{2 \prod_{k=1}^4 (\varepsilon_k^2 + \omega^2)}. \quad (2.47b)$$

Der zuletzt aufgeführte Beitrag des Mischmodus ist klein, unterscheidet sich jedoch von denen der anderen Schwingungsmodi dadurch, dass er nicht konservativ ist.

Die Wechselwirkungsenergie ergibt im zeitlichen Mittel

$$\begin{aligned} \frac{\langle U \rangle}{m\delta} &= \langle R_i R_j \rangle \\ &= \frac{1}{2} \sum_{k \in \{c,s\}} \left\{ \left(\sum_{l=1}^2 i\Gamma_{k,l} \right) \left(\sum_{l=1}^2 j\Gamma_{k,l} \right) + \left(\sum_{l=3}^4 i\Gamma_{k,l} \right) \left(\sum_{l=3}^4 j\Gamma_{k,l} \right) \right. \\ &\quad \left. + \left(\sum_{l=1}^2 i\Gamma_{k,l} \right) \left(\sum_{l=3}^4 j\Gamma_{k,l} \right) + \left(\sum_{l=3}^4 i\Gamma_{k,l} \right) \left(\sum_{l=1}^2 j\Gamma_{k,l} \right) \right\}, \end{aligned}$$

wobei die einzelnen Glieder schon in den Gl. 2.40h-2.40j gegeben sind. Wie im vorherigen Paragraphen erläutert, entfällt der Sinus-Term aus Gl. 2.40j, wenn über die Antworten des Systems auf eine elektromagnetische Welle aus $+z$ und aus $-z$ -Richtung gemittelt wird. Das in derselben Gleichung auftauchende Glied mit ω^{-8} ist wieder dem Schwingungsmischmodus zuzuordnen und wird gesondert behandelt. Die restlichen Glieder lassen sich analog zur bisherigen Vorgehensweise zwei Schwingungsmodi zuordnen.

$$\langle {}_1U \rangle = \frac{m\delta}{2} \left(\mathcal{B}_{34} + \frac{2(\gamma_i^2 - \gamma_j^2)(\alpha_i - \alpha_j)\delta + \gamma_i \gamma_j (\alpha_i - \alpha_j)^2 \cos(2\Omega_{r/l})}{((\alpha_i - \alpha_j)^2 + 4\delta^2)} \left\{ \omega^2 \beta^2 + \left[\omega^2 + \frac{1}{2} \left(\sqrt{(\alpha_i - \alpha_j)^2 + 4\delta^2} - (\alpha_i + \alpha_j) \right) \right]^2 \right\} \right) \quad (2.48a)$$

$$\langle {}_2U \rangle = \frac{m\delta}{2} \left(\mathcal{B}_{12} + \frac{2(\gamma_i^2 - \gamma_j^2)(\alpha_i - \alpha_j)\delta + \gamma_i \gamma_j (\alpha_i - \alpha_j)^2 \cos(2\Omega_{r/l})}{((\alpha_i - \alpha_j)^2 + 4\delta^2)} \left\{ \omega^2 \beta^2 + \left[\omega^2 - \frac{1}{2} \left(\sqrt{(\alpha_i - \alpha_j)^2 + 4\delta^2} + (\alpha_i + \alpha_j) \right) \right]^2 \right\} \right) \quad (2.48b)$$

$$\langle {}_mU \rangle = \frac{m\delta}{8} \frac{(c_j - c_i) \left((\gamma_i^2 - \gamma_j^2)(\alpha_i - \alpha_j)\delta + \gamma_i \gamma_j (\alpha_i - \alpha_j)^2 \cos(2\Omega_{r/l}) \right)}{\prod_{k=1}^4 (\varepsilon_k^2 + \omega^2)} \quad (2.48c)$$

Für die Differenzenergien bei maximaler Schwingungsamplitude gilt

$$\langle {}_{1/2}U \rangle^\Delta = \frac{m\delta \gamma_i \gamma_j ((\alpha_i - \alpha_j)^2 + 2\delta^2)}{((\alpha_i - \alpha_j)^2 + 4\delta^2) \beta^2 \left(\alpha_i + \alpha_j - \beta^2/2 \pm \sqrt{(\alpha_i - \alpha_j)^2 + 4\delta^2} \right)} \cdot \sin\left(\frac{2\pi r}{\lambda}\right) \sin\varphi \quad (2.49a)$$

$$\langle {}_mU \rangle^\Delta = \frac{m\delta}{4} \frac{\gamma_i \gamma_j (\alpha_i - \alpha_j)^2 (c_j - c_i)}{\prod_{k=1}^4 (\varepsilon_k^2 + \omega^2)} \sin\left(\frac{2\pi r}{\lambda}\right) \sin\varphi, \quad (2.49b)$$

wobei im Gegensatz zur Lösung für die potentielle Energie der aus den »Kreuztermen« stammende Anteil $(\alpha_i - \alpha_j)^2$ nicht verschwindet und den Anteil der Kopplungsenergie am Dichroismus erhöht. Der Beitrag des Mischmodus ist auch hier von nicht konservativer Struktur und trägt, wie in Abschnitt 2.4.4 gezeigt wird, wesentlich zur Kopplungsenergie bei.

2.4.1.3 Zusammenfassung

Die Ergebnisse der beiden vorgestellten analytischen Lösungen zweier Oszillatoren zeigen, dass für Kopplungen, die klein gegenüber der rücktreibenden Kraft sind, zwei Schwingungs-

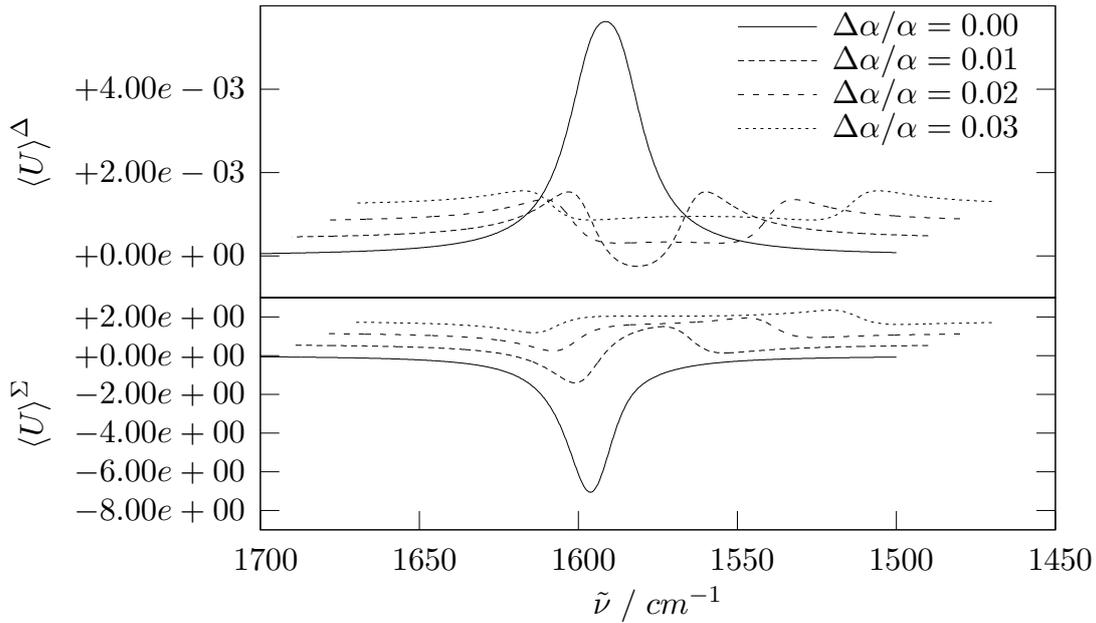


ABB. 2.8: Die Abbildung zeigt den Einfluss des Unterschiedes in Kraftkonstanten auf das Summen- und Differenzspektrum der Wechselwirkungsenergie der Oszillatoren. Die Geometrie des Oszillatortörpärchens ist die selbe, wie in Abb. 2.7

modi auftreten, deren Absorptionsbanden im Allgemeinen bei unterschiedlichen Frequenzen ihr Maximum erreichen. Aufgrund des eingeführten Dämpfungsgliedes bewegen sich die Oszillatoren immer mit der Frequenz der Erregerwelle, jedoch mit zueinander unterschiedlichen Phasen.

Der Unterschied in der Antwort der Oszillatoren auf rechts und links zirkular polarisierte Strahlung lässt sich in die beiden konservativen Anteile der kinetischen und potentiellen Energie sowie den nicht konservativen Beitrag der Wechselwirkungsenergie zerlegen.

Die Verschiebung der Maxima der beiden resultierenden Schwingungsmodi gegenüber denen der ungekoppelten Oszillatoren nimmt mit steigendem Abstand der Oszillatoren aufgrund der geringer werdenden Kopplung mit der dritten Potenz von r ab. Im Gegensatz dazu nehmen die maximalen Differenzenergien etwa linear mit steigendem Abstand zu, da die Chiralität des Erregerfeldes mit zunehmendem Abstand zunimmt.

2.4.2 Matrixbasierte Lösungsmethode für kompliziertere Geometrien

2.4.2.1 Theorie

Im Folgenden soll das Differentialgleichungssystem Gl. 2.26 mit einem matrixbasierten Verfahren gelöst werden, wobei das Ergebnis keine Linienspektren sind, sondern die Gleichungen inklusive der Dämpfungsterme und der damit verbundenen Linienverbreiterung ausgewertet werden.

Ein grundlegendes Ergebnis analytischer Lösungen für die Bewegung gedämpfter harmonischer Oszillatoren im externen Wechselfeld ist die Existenz einer statischen Lösung, die unabhängig von den Startbedingungen ist und bei der sich die Oszillatoren mit der Frequenz des erregenden Feldes und einer zeitlich festen Phasenverschiebung bewegen. Werden die

transienten Oszillationen vernachlässigt, so läßt sich o. B. d. A. für die Bewegung eines Oszillators der Ansatz

$$\mathbf{R}_i = \mathbf{R}_{0,i} \cos(\omega t + \alpha_i) = \mathbf{R}_{0,i} (\cos \alpha_i \cos(\omega t) - \sin \alpha_i \sin(\omega t))$$

machen. Hierbei sind die Amplitude $\mathbf{R}_{0,i}$ und die Phase α_i Parameter der Lösung. Ihre Bestimmung ergibt die vollständige Beschreibung der Trajektorie des Oszillators.

Aus dem Lösungsansatz ergeben sich auf triviale Weise Beziehungen für die Geschwindigkeit und die Beschleunigung des Oszillators

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{R}}_i &= -\omega \mathbf{R}_{0,i} \sin(\omega t + \alpha_i) = -\omega \mathbf{R}_{0,i} (\cos \alpha_i \sin(\omega t) + \sin \alpha_i \cos(\omega t)) \\ \ddot{\mathbf{R}}_i &= -\omega^2 \mathbf{R}_{0,i} \cos(\omega t + \alpha_i) = -\omega^2 \mathbf{R}_{0,i} (\cos \alpha_i \cos(\omega t) - \sin \alpha_i \sin(\omega t)) . \end{aligned}$$

Somit können auch die Kraftgleichungen 2.22-2.25 in harmonischer Weise formuliert werden, wobei wieder die Beschränkung der Oszillation auf die Richtung $\boldsymbol{\mu}_{t,i}$ berücksichtigt werden soll:

$${}^i F_c = -c_i R_{0,i} (\cos \alpha_i \cos(\omega t) - \cos \alpha_i \cos(\omega t)) \quad (2.50a)$$

$${}^i F_b = -b_i \omega R_{0,i} (\cos \alpha_i \sin(\omega t) + \sin \alpha_i \cos(\omega t)) \quad (2.50b)$$

$${}^i F_L = q_i \mathfrak{E}_0 \sin \theta_i (\cos(k z_i \pm \varphi_i) \cos(\omega t) + \sin(k z_i \pm \varphi_i) \sin(\omega t)) \quad (2.50c)$$

$${}^i F_{H,j} = \underbrace{\frac{q_i q_j}{4 \pi \varepsilon r_{i,j}^3} (3(\hat{\boldsymbol{\mu}}_{t,i} \hat{\mathbf{r}}_{i,j})(\hat{\mathbf{r}}_{i,j} \hat{\boldsymbol{\mu}}_{t,j}) - \hat{\boldsymbol{\mu}}_{t,i} \hat{\boldsymbol{\mu}}_{t,j})}_{\delta'_{i,j}} R_{0,j} (\cos \alpha_j \cos(\omega t) - \sin \alpha_j \sin(\omega t)) \quad (2.50d)$$

Wird weiterhin berücksichtigt, dass $\sin(\omega t)$ und $\cos(\omega t)$ zueinander orthogonale Funktionen sind, so zerfällt das zu lösende DGS 2.26

$$m_i \ddot{R}_i - {}^i F_c - {}^i F_b - \sum_{j \neq i} {}^i F_{H,j} = {}^i F_L$$

durch einen Koeffizientenvergleich in zwei Teile.

$\sin(\omega t)$:

$$(+\omega^2 m_i - c_i) R_{0,i} \sin \alpha_i + \delta'_{i,j} R_{0,j} \sin \alpha_j - \omega b_i R_{0,i} \cos \alpha_i = q_i \mathfrak{E}_0 \sin \theta_i \sin(k z_i \pm \varphi_i) \quad (2.51a)$$

$\cos(\omega t)$:

$$(-\omega^2 m_i + c_i) R_{0,i} \cos \alpha_i - \delta'_{i,j} R_{0,j} \cos \alpha_j - \omega b_i R_{0,i} \sin \alpha_i = q_i \mathfrak{E}_0 \sin \theta_i \cos(k z_i \pm \varphi_i) \quad (2.51b)$$

Die Beschreibung der Trajektorie eines Oszillators mit $R_{0,i}$ und α_i ist eine Beschreibung in Polarkoordinaten. Eine Transformation in kartesische Koordinaten ergibt mit $\mathcal{A}_{s,i} = R_{0,i} \sin \alpha_i$ und $\mathcal{A}_{c,i} = R_{0,i} \cos \alpha_i$, Größen, wie sie im Koeffizientenvergleich auftreten. Wird weiterhin $\Phi_{s,i} = q_i \mathfrak{E}_0 \sin \theta_i \sin(k z_i \pm \varphi_i)$ und $\Phi_{c,i} = q_i \mathfrak{E}_0 \sin \theta_i \cos(k z_i \pm \varphi_i)$ eingeführt, so lassen sich alle Koeffizientenvergleiche für ein Ensemble mit n Oszillatoren in einer $(2n \times 2n)$ Matrix zusammenfassen.

$$\begin{pmatrix} \Phi_{c,1} \\ \vdots \\ \Phi_{c,n} \\ \Phi_{s,1} \\ \vdots \\ \Phi_{s,n} \end{pmatrix} = \left(\begin{array}{c|c} \text{diag}(c_i - \omega^2 m_i) - \delta' & -\text{diag}(\omega b_i) \\ \hline -\text{diag}(\omega b_i) & -(\text{diag}(c_i - \omega^2 m_i) - \delta') \end{array} \right) \begin{pmatrix} \mathcal{A}_{c,1} \\ \vdots \\ \mathcal{A}_{c,n} \\ \mathcal{A}_{s,1} \\ \vdots \\ \mathcal{A}_{s,n} \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{\Phi} = \mathbf{M} \mathbf{A} \tag{2.52}$$

Die Matrix δ' beschreibt die Wechselwirkung der Oszillatoren untereinander. Ihre Diagonalelemente sind per Definition Null, alle anderen Elemente der Matrix sind $\delta'_{i,j}$ (vgl. Gl. 2.50d). Die Eigenwerte der Matrix $\text{diag}(c_i/m_i) - \text{diag}(m_i^{-1}) \delta$, die das Oszillatorsystem ohne Dämpfung und externe Felder beschreibt, sind eine sehr gute Näherung für die quadratischen Frequenzen, bei denen die n unterschiedlichen Schwingungsmodi ihre Maxima haben.

Der gesuchte Vektor \mathbf{A} ergibt sich für eine beliebige Frequenz ω durch linksseitiges Multiplizieren der Gleichung 2.52 mit der Inversen der Matrix \mathbf{M}

$$\mathbf{A} = \mathbf{M}^{-1} \mathbf{\Phi}$$

Da somit die vollständige Trajektorie jedes Oszillators bekannt ist, können die Energien und Differenzenergien nach Gl. 2.27 berechnet werden und die spektrale Antwort des Systems auf rechts und links zirkular polarisierte Erregerwellen bestimmt werden.

2.4.2.2 Die Software cov

Basierend auf der soeben vorgestellten Lösungsmethode wurde die Software *cov* entwickelt, die es erlaubt, für gegebene Geometrien von Oszillatoren VCD-Spektren mit dem Modell der gekoppelten Oszillatoren vorherzusagen. In diesem Unterabschnitt wird die Nutzung der Software beschrieben, während im Folgenden die Umsetzung erläutert ist.

Voraussetzung für die Lauffähigkeit von *cov* ist eine *Kornshell*, *GNU Octave*^[5] im Standardsuchpfad und *Gnuplot*^[50], sofern graphische Ausgaben gewünscht sind. Test und Entwicklung von *cov* fanden unter *OpenBSD 3.8*^[2] mit *GNU Octave 2.1.71* und *Gnuplot 4.0* statt. Die Verwendung von *cov* auf anderen unixoiden Systemen sollte keine Schwierigkeit bereiten, unter *Microsoft Windows* wäre *Cygwin*^[51] zu empfehlen.

Bei *cov* handelt es sich um eine konsole-orientierte Anwendung, die keine graphische Umgebung voraussetzt, sofern auf die Darstellung der Spektren verzichtet wird. Eine Übersicht über die zur Verfügung stehenden Parameter und Optionen wird durch den Befehl `cov --help` angezeigt. Sowohl die Eingabe der Geometrie, als auch die Ausgabe des Ergebnisses kann über Dateien, oder über die Standardein- und -ausgabe erfolgen, so dass *cov* als Filter verwendet werden kann.

Die Beschreibung des Oszillatorensembles erfolgt in einer neunspaltigen CSV-Datei, die je eine Zeile zur Beschreibung eines Oszillators enthält. Die ersten drei Spalten legen die Position des Oszillators in kartesischen Koordinaten in Einheiten von μm fest. Die Wahl der Einheit resultiert zum einen darin, dass sie mit der intern verwendeten Basiseinheit der Länge übereinstimmt (vgl. Unterabs. 2.4.2.3), zum anderen bietet sich so eine grobe

Kontrolle, ob die Oszillatorgeometrie im Sinne der Nahfeldnäherung konsistent mit dem Modell ist.

Die nächste Spalte enthält die oszillierende Ladung q des HERTZschen Dipols in Einheiten der Elementarladung. Spalte 5 und 6 beschreiben die Richtung der Oszillation des Dipols mit den Winkeln θ und φ in Grad, wie in Abb. 2.3 Seite 22 dargestellt. Anschließend folgt die reduzierte Masse der Oszillatoren in atomaren Masseeinheiten u , die Wellenzahl des Maximums der Absorptionsbande des ungekoppelten Oszillators in cm^{-1} und als letztes die Breite dieser Bande bei halber Höhe ebenfalls in cm^{-1} .

Alle Werte können in wissenschaftlicher Notation gegeben werden, Leerzeichen innerhalb von Werten sind jedoch nicht zugelassen.

Ist die Geometrie des Oszillatorensambles in einer Datei beschrieben, kann diese mit der Option `-f Geometriedatei` eingelesen werden. Fehlt die Option `-f`, erwartet `cov` die Daten auf der Standardeingabe.

Das Ergebnis der Rechnung wird wieder im CSV-Format ausgegeben. Dies erfolgt auf die Standardausgabe, wenn die Eingabe über die Standardeingabe erfolgt oder die Option `-o -` angegeben ist. Wenn die Eingabe aus einer Datei gelesen wird, erfolgt die Ausgabe in eine Datei mit dem gleichen Namensstamm und der Endung `.res` oder in eine Datei, deren Namen mit der Option `-o Ausgabedatei` angegeben wurde. Die Ausgabedatei enthält in sieben Spalten die spektrale Antwort des Oszillatorsystems auf rechts und links zirkular polarisierte Strahlung. Die erste Spalte enthält die Wellenzahl der anregenden Radiation in cm^{-1} . Anschließend kommen die Anteile der kinetischen, der potentiellen und der Kopplungsenergie jeweils erst zum Summen- und dann zum Differenzspektrum, wie sie analog schon für die analytischen Lösungen definiert wurden. Die Energie ist in willkürlichen Einheiten aufgetragen. Sie skaliert linear mit der Amplitude des erregenden elektrischen Wechselfeldes.

Die Option `-g` erlaubt es, die berechneten Spektren in einer »Dia-Show« mit *Gnuplot* anzeigen zu lassen, wobei die Wartezeit zwischen dem Wechsel der Anzeige mit `-w` Sekunden in Sekunden angegeben werden kann.

Der zu berechnende spektrale Bereich und die spektrale Auflösung können mit `-s Start`, `-e Ende` und `-i Inkrement` festgelegt werden, wobei alle Angaben Wellenzahlen in cm^{-1} sind. Alternativ kann die Option `-E` verwendet werden. In diesem Fall wird kein Spektrum berechnet, sondern die Summen- und Differenzintensitäten werden für die Eigenfrequenzen des gekoppelten System, die sich unter Vernachlässigung der Dämpfungs- und Erregungsterme ergeben, berechnet. Es handelt sich hierbei jedoch nicht um die Energien eines einzelnen Schwingungsmodus, sondern um die Überlagerung aller Schwingungsmodi bei der entsprechenden Frequenz. Sofern die berechneten Linien im Vergleich zu ihrer Halbwertsbreite eng benachbart liegen, führt eine FOURIER-Entfaltung in der üblichen Form folglich nicht zu einem korrekten Spektrum.

`cov` bietet die Möglichkeit Spektren zu berechnen, die eine Mittelung über mehrere Orientierungen des Oszillatorensambles bezüglich der einfallenden Lichtwelle darstellen. Hierzu dient die Option `-R Rotationsdatei`. Bei der *Rotationsdatei* handelt es sich um eine vierspaltige CSV-Datei, deren ersten drei Spalten einen Einheitsvektor in kartesischen Koordinaten bilden, der die Rotationsachse angibt. Die vierte Spalte enthält den Winkel, um den rotiert werden soll, in Grad. Für jede Zeile in dieser Datei wird das Oszillatorensamble erst rotiert und anschließend ein Spektrum für den Einfall der elektromagnetischen Welle aus $-z$ -Richtung berechnet. Alle Spektren werden intern gemittelt und der Mittelwert am Ende exportiert. Alle Rotationen addieren sich, so dass das System beispielsweise

durch eine vier malige Rotation um 90° um die y -Achse in sich selbst überführt wird. Besteht ein Superensemble von Oszillatoren aus einer Sammlung von Oszillatorenensembles deren Orientierung isotrop bezüglich der einfallenden Erregerwelle ist, so wäre eine einfache Näherung des Problems, das Spektrum eines Ensembles zu berechnen, wobei dieses so rotiert wird, dass ein Punkt $(0, 0, 1)^T$ nach allen Rotationen die Eckpunkte eines *platonischen Körpers* beschreibt. Da diese Körper eine Kugel regelmäßig parkettieren, ergibt sich auf diese Weise die bestmögliche Beschreibung des isotropen Systems für die gegebene Anzahl von Rotationen.

Die letzte, noch nicht diskutierte Option von `cov` ist `-r εr`, womit die relative Dielektrizitätskonstante als Kontinuumsgröße angegeben werden kann.

Erweiterungen des CSV-Formats ergeben sich aus der Interpretation der Rotationsdatei bzw. der Datei, die die Oszillatorgeometrie beschreibt, durch *Octave*. Der Inhalt dieser Dateien wird als Beschreibung einer Matrix an *Octave* übergeben. Damit werden Leerzeilen automatisch ignoriert, ebenso Kommentare, die durch ein `#` eingeleitet werden und bis zum Zeilenende gehen. Es ist möglich, mehrere Zeilen zu einer einzelnen logischen Zeile zu verbinden, indem man eine Zeile mit mindestens einem Leerzeichen, gefolgt von einem Backslash abschließt. Weiterhin ist es möglich, Variablen zu definieren oder auf *Octave*-Funktionen zuzugreifen. Ist der folgende Abschnitt Inhalt einer Rotationsdatei, so werden vier Spektren berechnet und gemittelt.

```
0 , 1 , 0 , 0
0 , 1 , 0 , 90
0 , 1 , 0 , 90
0 , 1 , 0 , 90
```

Erst wird ein Spektrum für die Orientierung des Systems, wie sie in der Geometriedatei angegeben ist, berechnet, anschließend drei Spektren nach einer Rotation von jeweils 90° um die y -Achse. Diese Angaben lassen sich durch die Einführung des Rotationsvektors `ry` vereinfachen zu:

```
ry=[0 , 1 , 0 ] , 0
ry , 90
ry , 90
ry , 90
```

und mit der *Octave*-Funktion `ones(3,1)`, die den Spaltenvektor $(1, 1, 1)^T$ erzeugt, weiter zu:

```
ry=[0 , 1 , 0 ] , 0
ones(3,1) * [ry , 90]
```

Letzteres ist besonders hilfreich, wenn über sehr viele Orientierungen gemittelt werden soll.

Bei der Wahl der Variablennamen darf es nicht zu Konflikten mit den durch *Octave* verwendeten Namen oder den Namen der Routinen von `cov` kommen.

2.4.2.3 Implementierung von `cov`

Die matrixbasierte Methode zur Lösung der Differentialgleichungen wurde in *GNU Octave*^[5] implementiert. Hierbei handelt es sich um eine, im Rahmen der GPL freie, *Matlab*-artige,

numerische Programmiersprache, die besonders auf das Lösen von linearen Gleichungssystemen ausgelegt ist. Für graphische Ausgaben wurde die Standardschnittstelle zu *Gnuplot*^[50] genutzt. Die Steuerung der Octave-Skripte erfolgt über das Korn-Shell Skript *cov*, das eine möglichst transparente und einfache Schnittstelle zu dem Benutzer sein soll. Die Routinen zur Prüfung auf fehlerhafte Eingaben sind auf ein Minimum beschränkt, wodurch der Umfang der Skripte klein bleibt und Fehler unter Umständen erst von *Octave* gemeldet werden.

Statt des Gleichungssystems 2.52 löst *cov* ein Gleichungssystem, das aus der linksseitigen Multiplikation von 2.52 mit $\text{diag}(m_i^{-1})$ hervorgeht und denselben Lösungsvektor \mathcal{A} besitzt.

Die linksseitige Multiplikation von \mathbf{M} ergibt eine Matrix, deren Elemente quadratischen Kreisfrequenzen entsprechen. Die Kraftkonstante c_i , geteilt durch die reduzierte Masse m_i eines Oszillators ergibt, seine zum Quadrat erhobene Eigenfrequenz $\omega_{\text{eig},i}$ für einen freien Oszillator.

$$\mathbf{\Omega}_{\text{eig}} = \text{diag}(c_i/m_i) = \text{diag}(\omega_{\text{eig},i}^2)$$

Wie aus Gl. 2.30 und 2.42 ersichtlich ist, beschreibt die durch die reduzierte Masse geteilten Kopplungsparameter $\delta'_{i,j}/m_i$ die Verschiebung der Absorptionsmaxima aufgrund der Kopplung gegenüber den Eigenfrequenzen der freien Oszillatoren.

$$\mathbf{\Omega}_{\delta} = \text{diag}(m_i^{-1}) \delta$$

Die Betrachtung der kinetischen Energie eines gedämpften Oszillators in einem harmonischen Wechselfeld ergibt nach Gl. 2.17

$$\langle T \rangle \propto \frac{\omega^2}{m^2 (\omega^2 - \omega_{\text{eig}}^2)^2 + b^2 \omega^2}$$

mit einem maximalen Wert von b^{-2} bei der Eigenfrequenz des Oszillators ω_{eig} . Die Hälfte dieses Wertes wird bei Kreisfrequenzen von

$$\omega_{1/2} = \sqrt{\omega_{\text{eig}}^2 + \left(\frac{b}{2m}\right)^2} \pm \frac{b}{2m},$$

woraus folgt, dass die Halbwertsbreite einer Absorptionsbande gerade b/m ist

$$\mathbf{\Omega}_{\text{hw}} = \text{diag}(b_i/m_i).$$

Auf der linken Seite von 2.52 wird ein gestrichener Vektor Φ' eingeführt, der die Multiplikation von Φ mit $\text{diag}(m_i^{-1})$ symbolisieren soll. Damit lautet das zu lösende Gleichungssystem:

$$\begin{pmatrix} \Phi'_{c,1} \\ \vdots \\ \Phi'_{c,n} \\ \Phi'_{s,1} \\ \vdots \\ \Phi'_{s,n} \end{pmatrix} = \left(\begin{array}{c|c} \mathbf{\Omega}_{\text{eig}} - \mathbf{I}\omega^2 - \mathbf{\Omega}_{\delta} & -\omega \mathbf{\Omega}_{\text{hw}} \\ \hline -\omega \mathbf{\Omega}_{\text{hw}} & -(\mathbf{\Omega}_{\text{eig}} - \mathbf{I}\omega^2 - \mathbf{\Omega}_{\delta}) \end{array} \right) \begin{pmatrix} \mathcal{A}_{c,1} \\ \vdots \\ \mathcal{A}_{c,n} \\ \mathcal{A}_{s,1} \\ \vdots \\ \mathcal{A}_{s,n} \end{pmatrix}$$

cov — Berechnung von VCD-Spektren mit dem Modell gekoppelter Oszillatoren

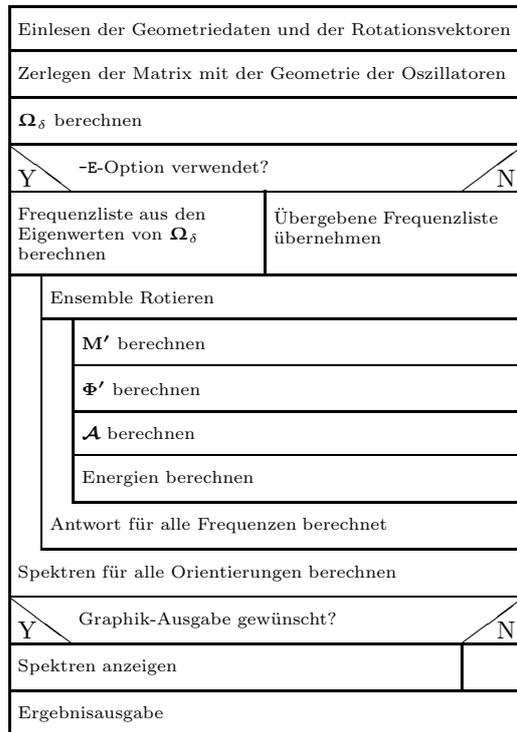


ABB. 2.9: Darstellung des groben Programmablaufs von *cov* mit Hilfe eines NASSI-SCHNEIDERMAN-Diagramms.

Intern verwendet *cov* einen Satz von »Basiskoordinaten«, die, um numerische Instabilitäten durch sehr große oder kleine Zahlen zu vermeiden, so gewählt wurden, dass der Betrag aller Rechengrößen möglichst um 1 liegt. Die Basiseinheit der Länge wurde zu $1 \mu\text{m}$ gewählt. Die Basiseinheit der Zeit von $3.33 \cdot 10^{-15} \text{s}$ wurde so gewählt, dass sich für die Lichtgeschwindigkeit gerade $c = 1$ ergibt. Weiterhin wurde die Elementarladung von $1.60 \cdot 10^{-19} \text{C}$ als Ladungseinheit definiert und die atomare Masse mit $1.66 \cdot 10^{-27} \text{kg}$ übernommen.

In Abb. 2.9 ist der Programmfluß von *cov* in Form eines NASSI-SCHNEIDERMAN-Diagramms skizziert. Zu Beginn wird eine Liste mit Rotationsvektoren an Octave übergeben. Wurde die Option `-R Rot-Datei` verwendet, so wird diese Liste *Rot-Datei* entnommen, andernfalls enthält die Liste nur einen Eintrag mit einer Drehung von 0° um die z -Achse. Die Beschreibung der Geometrie des Oszillatorensembles, die entweder aus einer mit der Option `-f` spezifizierten Datei oder von der Standardeingabe gelesen wird, wird durch die Unterroutine `couple_split` zerlegt und in globalen Variablen gespeichert. Die ersten drei Spalten, die die Positionen der Oszillatoren enthalten, werden in eine Matrix `_R` kopiert. Die nächsten drei Spalten, die Ladung und Orientierung der Oszillationsrichtung eines Oszillators enthalten, werden in kartesische Koordinaten umgerechnet und in der Matrix `_hertz` gespeichert. Die reziproken Werte der reduzierten Masse werden in einen Vektor `_rezM` geschrieben. Die letzten beiden Spalten enthalten Wellenzahlen in cm^{-1} , die durch die Multiplikation mit 10^{-4}cm in Basiseinheiten und anschließend über die Beziehung $\omega = 2\pi c \tilde{\nu}$ in Kreisfrequenzen umgerechnet werden. Wie schon erwähnt, ist die Lichtgeschwindigkeit in Basiseinheiten $c = 1$. Die Halbwertsbreite der Absorptionsbanden

```

76  # create interaction matrix
    for thisOsz1=1 : nOsz
        for thisOsz2=thisOsz1+1 : nOsz
            distVec = R(thisOsz1,:)-R(thisOsz2,:);
            dist    = sqrt(distVec * distVec');
81      if(1e-6 > dist)
                Output(thisOsz1 ,thisOsz2) = 0;
                Output(thisOsz2 ,thisOsz1) = 0;
                continue;
            endif
86      distVec /= dist; # unity vector
            Output(thisOsz1, thisOsz2) = 3 * distVec * hertz(thisOsz1,:)' ;
            Output(thisOsz1, thisOsz2) *= distVec * hertz(thisOsz2,:)' ;
            Output(thisOsz1, thisOsz2) -= hertz(thisOsz1,:) * hertz(thisOsz2,:)' ;
            Output(thisOsz1, thisOsz2) /= dist^3 ;
91      Output(thisOsz2, thisOsz1) = Output(thisOsz1, thisOsz2); # symmetric >
                matrix
        endfor
    endfor

    # mass weighting
96  Output = diag(rezM) * Output;
        LST. 2.1: Die Berechnung der Matrix  $\mathbf{\Omega}_\delta$  erfolgt in couple_mkMatr.m

```

der ungekoppelten Oszillatoren wird in dem Vektor `_halfWidth` und die quadrierte Eigenfrequenz in `_omegaNull` gespeichert.

Die Matrix mit den Kopplungstermen $\mathbf{\Omega}_\delta$ ist nur von der relativen Orientierung und Positionierung der Oszillatoren untereinander abhängig und invariant gegenüber einer Rotation des gesamten Systems. Daraus folgt, dass diese Matrix nur einmal für die Simulation berechnet werden muss. Dies erfolgt in der Unteroutine `couple_mkMatr` und ist in Lst. 2.1 aufgeführt. Statt der Einheitsvektoren $\hat{\boldsymbol{\mu}}_{i,i}$ werden gleich die mit der Ladung des HERTZschen Dipols multiplizierten Vektoren aus der Liste `herz` verwendet. Da die Matrix δ symmetrisch ist, ist es ausreichend, die Hälfte ihrer Koeffizienten $\delta_{i,j}$ zu berechnen, und $\delta_{j,i}$ diesen gleich zusetzen. Nachdem in der doppelten `for`-Schleife alle Koeffizienten $\delta_{i,j}$ berechnet wurden, wird durch die linksseitige Multiplikation mit $\text{diag}(m_i^{-1})$ $\mathbf{\Omega}_\delta$ berechnet. In einem letzten nicht, im Listing angegebenen Schritt wird die Matrix in das Basiseinheitensystem umgerechnet. Hierzu ist eine Multiplikation mit

$$\frac{e^2}{4 \cdot 10^{-6} \text{m} \pi \epsilon u c^2} = \frac{1.55 \cdot 10^{-12}}{\epsilon_r}$$

erforderlich. In Zeile 81 wird überprüft, ob der Abstand zweier Oszillatoren einen kritischen Wert unterschreitet. In diesem Fall wird der Koeffizient für die Dipol-Dipol-Wechselwirkung Null gesetzt. Durch diesen Trick ist es möglich, mehrere Oszillatoren am selben Ort zu platzieren, um z. B. mehrere Normalschwingungen eines kleinen Moleküls in einer ausgedehnten supramolekularen Struktur zu beschreiben.

Nachdem die Matrix $\mathbf{\Omega}_\delta$ berechnet wurde, wird eine Liste `_omega` erstellt. Diese Liste enthält die Kreisfrequenzen der anregenden elektromagnetischen Welle, für die die mittleren Energien des Systems im stationären Zustand berechnet werden sollen. Wurde `cov` mit der Option `-E` aufgerufen, so ergibt sich diese Liste aus der Wurzel der Eigenwerte der Matrix

```

M(1:nOsz      , 1:nOsz      ) = diag(omegaNull-freq(thisFreq)^2) - >
      delta;
M(nOsz+1:2*nOsz, nOsz+1:2*nOsz) = -M(1:nOsz, 1:nOsz);
M(1:nOsz      , nOsz+1:2*nOsz) = -diag(halfWidth) * freq(thisFreq);
143 M(nOsz+1:2*nOsz, 1:nOsz      ) = M(1:nOsz, nOsz+1:2*nOsz);
# end creating M-Matrix

# begin creating vector Phi with excitation terms
# the amplitude of the exciting wave is assumed to be one
148 # this doesn't change the general solution but only scales the
# energies
temp2(:,1) = freq(thisFreq) * R(:,3); # phase angle due to the z->
      position
      # of the oscillator
temp2(:,2) = temp2(:,1) - exAmp(:,2); # phase angle due to the >
      orientation
153 temp2(:,1) += exAmp(:,2);
Phi(1:nOsz,1)=exAmp(:,1) .* cos(temp2(:,1));
Phi(1:nOsz,2)=exAmp(:,1) .* cos(temp2(:,2));
Phi(nOsz+1:2*nOsz,1)=exAmp(:,1) .* sin(temp2(:,1));
Phi(nOsz+1:2*nOsz,2)=exAmp(:,1) .* sin(temp2(:,2));
158 # end creating vector with excitation terms

LST. 2.2: Die Berechnung der Matrix  $\mathbf{M}'$  und des Vektors  $\Phi'$  erfolgt in couple_mkMatr.m

```

$\Omega_{\text{eig}} - \Omega_{\delta}$, die die Eigenfrequenzen des gekoppelten Systems unter Vernachlässigung des Brems- und Anregungsterms sind. Andernfalls ergibt sich die Liste aus dem spektralen Fenster, das mit den Optionen `-s` und `-e` festgelegt wird und dem mit `-i` festgelegten Intervall, das den Abstand der Frequenzen angibt, für die die Energien berechnet werden sollen. Die Umrechnung der vom Nutzer übergebenen Wellenzahlen in cm^{-1} in eine in Basiseinheiten gegebene Kreisfrequenz ist lediglich die Multiplikation mit $2 \cdot 10^{-4} \pi \text{ cm}$.

Die eigentliche Simulation der Spektren für jede geforderte Orientierung des Oszillatorensembles zur einfallenden Lichtwelle ist in dem *Octave*-Modul `couple_calcAbs.m` implementiert. Für die Berechnung des Vektors Φ' , der die Erregung der Oszillatoren aufgrund des externen Wechselfeldes enthält, wird die Projektion der `_hertz`-Vektoren in die x - y -Ebene in Polarkoordinaten berechnet und in `_exAmp` abgelegt. Für die rechten Seiten von Gl. 2.51 ist φ_i per Definition der so erhaltene Winkel; $q_i \mathcal{E}_0 \sin \theta_i$ ist gerade die Länge des Projektionsvektors, wenn die Amplitude des elektrischen Feldes als 1 angenommen wird. Dies kann o. B. d. A. erfolgen, da die Trajektorien \mathcal{A} linear und somit alle berechneten Energien quadratisch mit \mathcal{E}_0 skalieren.

Die Matrix \mathbf{M}' sowie der Vektor Φ' können, wie in Lst. 2.2 dargestellt, jetzt für jede gewünschte Kreisfrequenz der erregenden Welle berechnet werden. In der Implementierung ist Φ' eine zweispaltige Matrix, die in der ersten Spalte die Werte für eine rechts zirkular polarisierte und in der zweiten Spalte die für die links zirkular polarisierte Erregerwelle enthält. Da die Matrix \mathbf{M}' unabhängig von der Polarisation der Strahlung ist, ist es somit möglich, in einem Schritt die Trajektorien der Oszillatoren für beide Polarisationen zu berechnen, indem Φ' von links mit der Inversen von \mathbf{M}' multipliziert wird. Wie bereits angesprochen, stellt der Ergebnisvektor \mathcal{A} die Trajektorien der Oszillatoren in kartesischen Koordinaten dar. Die Transformation in Polarkoordinaten ergibt die Schwingungsamplituden $R_{0,i}$ und die Phasen α_i der Schwingung bezüglich der Erregerwelle. Die mittleren Energien

lassen sich leicht aus den Trajektorien berechnen. Wie schon im vorhergehenden Abschnitt der analytischen Lösungen, wird auch hier ein linker unterer Index zur Bezeichnung der Polarisation der Erregerwelle verwendet.

$$\begin{aligned}\langle T \rangle^\Sigma &= \omega^2 \frac{\sum_i m_i ({}_l R_{0,i}^2 + {}_r R_{0,i}^2)}{8} \\ \langle T \rangle^\Delta &= \omega^2 \frac{\sum_i m_i ({}_l R_{0,i}^2 - {}_r R_{0,i}^2)}{4} \\ \langle V \rangle^\Sigma &= \frac{\sum_i c_i ({}_l R_{0,i}^2 + {}_r R_{0,i}^2)}{8} \\ \langle V \rangle^\Delta &= \frac{\sum_i c_i ({}_l R_{0,i}^2 - {}_r R_{0,i}^2)}{4}\end{aligned}$$

Für die mittlere Wechselwirkungsenergie ergibt sich nach Gl. 2.27c

$$\begin{aligned}\langle U \rangle &= \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \delta_{i,j} \langle R_{0,i} \cos(\omega t + \alpha_i) R_{0,j} \cos(\omega t + \alpha_j) \rangle \\ &= \frac{1}{4} \sum_i \sum_{j \neq i} \delta_{i,j} R_{0,i} R_{0,j} \cos(\alpha_i - \alpha_j)\end{aligned}$$

und somit

$$\begin{aligned}\langle U \rangle^\Sigma &= \frac{1}{8} \sum_i \sum_{j \neq i} \delta_{i,j} ({}_l R_{0,i} {}_l R_{0,j} \cos({}_l \alpha_i - {}_l \alpha_j) + {}_r R_{0,i} {}_r R_{0,j} \cos({}_r \alpha_i - {}_r \alpha_j)) \\ \langle U \rangle^\Delta &= \frac{1}{4} \sum_i \sum_{j \neq i} \delta_{i,j} ({}_l R_{0,i} {}_l R_{0,j} \cos({}_l \alpha_i - {}_l \alpha_j) - {}_r R_{0,i} {}_r R_{0,j} \cos({}_r \alpha_i - {}_r \alpha_j)) .\end{aligned}$$

Die Berechnung dieser Energien durch *cov* ist in Lst. 2.3 zusammengefaßt. Es wurden möglichst häufig Matrix-Operationen verwendet, da diese von *Octave* besonders effizient behandelt werden.

Die simulierten Spektren für alle Orientierungen des Oszillatorensembles bezüglich der einfallenden Strahlung werden aufaddiert, das Ergebnis zum Schluß durch die Zahl der berechneten Spektren geteilt und zur besseren Vergleichbarkeit verschiedener Simulationen auf die Anzahl der Oszillatoren normiert.

Die Unteroutine *couple_calcAbs* gibt eine Matrix zurück, die die sechs oben aufgeführten Energien in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz enthält. Bei der Verwendung von *cov* mit der Option *-g* werden diese Energien als Spektren gegen die Wellenzahl in cm^{-1} durch *Gnuplot* graphisch dargestellt. Die Ausgabe der simulierten Daten erfolgt in Form einer CSV-Datei, wobei die Energien aufgrund der freien Wählbarkeit von \mathfrak{E}_0 nicht umgerechnet, sondern in willkürlichen Einheiten exportiert werden.

2.4.3 Molekular-Dynamische Analyse des Modells

Die Beschreibung der spektralen Antwort eines Ensembles gekoppelter Oszillatoren im Rahmen der Theorie mit all ihren Näherungen durch die matrixbasierte Methode ist voll-

```

174   rightVal = Amp(:,1)' * ( m .* Amp(:,1));
      # temporary: sum_i m_i A_i,1^2
      leftVal = Amp(:,3)' * ( m .* Amp(:,3));

      # saving sum and difference of kinetic energy
179   # <E> = 1/4 omega^2 * sum_i m_i A_i^2
      OutPut(thisFreq,1) += freq(thisFreq) * freq(thisFreq)/8*(rightVal+
          leftVal);
      OutPut(thisFreq,2) += freq(thisFreq) * freq(thisFreq)/4*(leftVal-
          rightVal);

      # temporary: sum_i c_i A_i,r^2
184   rightVal = Amp(:,1)' * ( c .* Amp(:,1));
      # temporary: sum_i m_i A_i,1^2
      leftVal = Amp(:,3)' * ( c .* Amp(:,3));

      # saving sum and difference of potential energy
189   # <E> = 1/4 * sum_i c_i A_i^2
      OutPut(thisFreq,3) += (rightVal+leftVal)/8;
      OutPut(thisFreq,4) += (leftVal-rightVal)/4;

      # calculation of coupling energy
194   # pair energy is:
      # E = (A * A') ./ delta .* cos(anMatr)
      for thisOsz=1 : nOsz
          anMatr(thisOsz,:) = Amp(thisOsz,2) - Amp(:,2)';
      endfor
199   rightVal = Amp(:,1)' * ( m .* ( (delta .* cos(anMatr)) * Amp(:,1)) );
      for thisOsz=1 : nOsz
          anMatr(thisOsz,:) = Amp(thisOsz,4) - Amp(:,4)';
      endfor
      leftVal = Amp(:,3)' * ( m .* ( (delta .* cos(anMatr)) * Amp(:,3)) );
204   OutPut(thisFreq,5) += (rightVal+leftVal)/8;
      OutPut(thisFreq,6) += (leftVal-rightVal)/4;

```

LST. 2.3: *Berechnung der Beiträge der kinetischen, der potentiellen und der Wechselwirkungsenergie zum Summen- und Differenzspektrum bei der Kreisfrequenz omega in couple_mkMatr.m*

ständig¹⁷ und eine weitere Methode, die Differentialgleichungen zu lösen, eigentlich nicht notwendig. Die im Folgenden vorgestellte numerische Integration der gekoppelten Differentialgleichungen mit einem der Molekular-Dynamik entlehnten Algorithmus, ist als Referenz-Methode zum Testen anderer Lösungsmethoden geeignet, da es sich um einen geradlinigen Lösungsansatz handelt, der ohne zusätzliche Annahmen oder komplizierte mathematische Behandlungen auskommt. Die numerische Gutmütigkeit der Differentialgleichungen erlaubt die Verwendung einfachster Routinen für die Integration.

Wegen der einfachen Implementierung und dem geringen Speicher- und Rechenaufwand wurde der VERLET-Leapfrog-Algorithmus verwendet. Der Algorithmus wurde in ähnlicher Form von VERLET^[52] für molekulardynamische Untersuchungen an LENNARD-JONES-Fluiden verwendet. Wie im VESELY^[53] zu lesen, sind von STØRMER bereits 1905

¹⁷ »vollständig« bedeutet hier, dass für jede, im Rahmen der Theorie sinnvolle, Oszillator-Geometrie die spektrale Antwort berechnet werden kann, und nicht die direkte Vorhersage von spektralen Veränderungen in Abhängigkeit von Geometrieänderungen, wie sie die analytischen Lösungen liefern.

Berechnungen der Bahnen geladener Teilchen in magnetischen Feldern mit diesem Algorithmus erfolgt, mit dem Unterschied, dass zu diesem Zeitpunkt noch alle Rechnungen per Hand durchzuführen waren.

Die Bezeichnung *Leapfrog*- oder im deutschen auch *Bocksprung*-Methode, resultiert aus der Berechnung der Teilchenpositionen \mathbf{r}_t , -geschwindigkeiten \mathbf{v}_t und der Kräfte \mathbf{F}_t zu unterschiedlichen Zeitpunkten t

$$\mathbf{v}_{1/2} = \mathbf{v}_{-1/2} + \frac{\mathbf{F}_0}{m} \Delta t + \mathcal{O}(\Delta t^3) \quad (2.53a)$$

$$\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_0 + \mathbf{v}_{1/2} \Delta t + \mathcal{O}(\Delta t^3). \quad (2.53b)$$

Die Formeln ergeben sich durch die Bildung der symmetrischen finiten Differenzen für Orte und Geschwindigkeiten, wenn diese in einer TAYLOR-Reihe entwickelt werden, die nach dem quadratischen Glied in Δt abgebrochen wird^[53]. Aus den Gleichungen ist ersichtlich, dass für die Berechnung der Geschwindigkeitsänderung in einem Zeitintervall Δt die Kraft, die nach $\Delta t/2$ wirkt, und für die Berechnung der Ortsänderung, die Geschwindigkeit des Teilchens zur Hälfte des Zeitintervalls benötigt wird. Die symmetrischen Differenzen führen zu einer zeitumkehr-invarianten Lösung. Das Verfahren ist im Rahmen eines Anfangswertproblems nicht selbststartend. Für die Berechnung der ersten Geschwindigkeit müsste ein anderes Verfahren herangezogen werden. Da die Abhängigkeit der Lösung von den Anfangswerten nicht von Interesse ist, kann dies entfallen und für $\mathbf{v}_{-1/2}$ und \mathbf{r}_0 prinzipiell beliebige Werte gewählt werden, wobei eine geschickte Wahl der Startbedingungen die Einschwingphase verkürzt.

Aus der Einführung des Dämpfungstermes (Gl. 2.16) resultiert ein geschwindigkeitsabhängiger Teil der wirkenden Kraft. Um diesen Anteil zu einem beliebigen Zeitpunkt $t = 0$ zu berechnen, wird die Geschwindigkeit zu diesem Zeitpunkt benötigt, die sich jedoch nicht aus dem Leapfrog-Algorithmus ergibt. Eine Abschätzung über $\mathbf{v}_0 \approx (\mathbf{v}_{-1/2} + \mathbf{v}_{1/2})/2$ und eine nachträgliche Korrektur der Kraft ist möglich, würde jedoch den Speicheraufwand des Algorithmus um die Hälfte, sowie den Rechenaufwand erhöhen. Weiterhin würde die Komplexität des Algorithmuses erheblich zunehmen. Um dies zu vermeiden, wurden die Dämpfungskräfte für die Geschwindigkeiten einen halben Zeitschritt zu früh berechnet. Streng genommen, handelt es sich somit nicht mehr um einen VERLET-Algorithmus. Die Zeitinvarianz geht verloren, und bei gleich großen Zeitschritten Δt ist ein größerer Fehler der numerischen Integration zu erwarten. Ein Ausweg wäre das Ausweichen auf einen anderen Algorithmus, z. B. den Geschwindigkeits-STØRMER-VERLET-Algorithmus.

2.4.3.1 Implementierung

Neben einigen Simulationsprogrammen für spezielle Geometrien ist eine Anwendung *md_cov* entstanden, die die Beschreibung des Oszillator-Ensembles und der Parameter des gewünschten Spektrums in einer ähnlichen Art wie *cov* akzeptiert. Dieses Programm soll im Folgenden stellvertretend für alle MD-Simulationsprogramme beschrieben werden, da sie sich lediglich in der Art der Beschreibung des Oszillator-Ensembles unterscheiden.

Analog zu *cov* handelt es sich bei *md_cov* um eine konsolenorientierte Anwendung. Sie ist komplett in C geschrieben und sollte auf jedem Betriebssystem, auf dem ein ANSI-C Compiler zur Verfügung steht, übersetzt werden können und lauffähig sein. Entwicklung und Test des Programms sind wieder unter *OpenBSD 3.8*^[2] erfolgt. Als Compiler wurde *gcc 3.3.5*^[54] verwendet.

md_cov — Berechnung von VCD-Spektren mit dem Modell gekoppelter Oszillatoren via MD-Simulationen

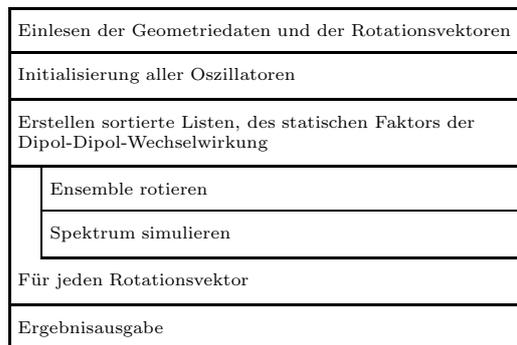


ABB. 2.10: Darstellung des groben Programmablaufs von `md_cov` mit Hilfe eines NASSI-SCHNEIDERMAN-Diagramms.

Der Programmablauf von `md_cov` ist in Abb. 2.10 dargestellt und unterscheidet sich nur unwesentlich von dem von `cov`. Nachdem die CSV-Datei, die die Geometrie des Oszillator-Ensembles beschreibt und keine der auf Seite 50 beschriebenen Erweiterungen enthalten darf, eingelesen wurde, wird eine Struktur initialisiert, die das Oszillatorsystem global beschreibt.

```

/* structure describes simulationsystem */
struct SYSTEM {
81   int nOsz;           /* number of oscillators */
      double Coupl;     /* reciprocal relative dielectric constant */
      hFILTER fKinEn;
      double kinEn;     /* kinetic energy */
      hFILTER fPotEn;
86   double potEn;     /* potential energy */
      hFILTER fCoupEn;
      double coupEn;   /* coupling energy */
      struct OSZ *data;
      double couplCutOff;
91 };

```

Die drei Filter sowie die dazugehörigen `double` Variablen werden zur Bestimmung der mittleren, kinetischen, potentiellen und Wechselwirkungsenergie benötigt und später beschrieben. `nOsz` enthält die Zahl der Oszillatoren des Systems, deren Beschreibung in `data` zu finden ist. Um bei großen Systemen den Rechenaufwand begrenzen zu können, wird in der Variablen `coupleCutOff` der kleinste Wert für $\delta'_{i,j}$ (vgl. Gl. 2.50) gespeichert, bis zu dem die Kopplung berücksichtigt werden soll. Wie im Abschnitt 2.4.4 dargestellt, skaliert der Rechenaufwand durch die Einführung dieser Abbruchbedingung für Systeme mit hinreichend vielen Oszillatoren linear mit der Oszillatorzahl.

Das Element `data` der eben beschriebenen Struktur zeigt auf ein Array, das die Daten der einzelnen Oszillatoren enthält, wobei die schon für die Software `cov` eingeführten Basiskoordinaten genutzt werden.

```

/* structure for one oscillator */
struct OSZ {
59   double koord[3];    /* positional vector */
      double orient[3]; /* orientational vector */
      double rMass;
      double damp;

```

```

    double springConst;
    double Pos;           /* elongation */
64  double Vel;
    double Acc;
    struct WW *NeighborPar; /*
                               ** points to a ordered list which contains
                               ** the prefactor for calculating
69                               ** the dipol interaction
                               */
};

```

Die räumliche Lage der Oszillatoren `koord` kann direkt aus den ersten drei Spalten der CSV-Datei, die die Geometrie des Oszillatorensambles beschreibt, entnommen werden. Der Vektor `orient` enthält in kartesischen Koordinaten die Oszillationsrichtung eines Oszillators. Seine Länge ist gleich der oszillierenden Ladung. In `rMass` wird die reziproke reduzierte Masse der Oszillatoren gespeichert. Die Federkonstante `springConst` ergibt sich aus der Kreisfrequenz der Eigenschwingung der ungekoppelten Oszillatoren als $c = \omega^2 m$, wobei die Umrechnung einer Wellenzahl in cm^{-1} in eine Kreisfrequenz in reziproken Basiszeiteinheiten schon weiter vorne beschrieben wurde. Die Dämpfungskonstante `damp` ergibt sich in ähnlicher Weise durch die Multiplikation der in eine Kreisfrequenz umgerechneten Halbwertsbreite einer Absorptionsbande mit der Masse des Oszillators. Die aktuelle Auslenkung des Oszillators aus der Gleichgewichtslage `Pos`, seine Geschwindigkeit `Vel` und Beschleunigung `Acc` werden mit 0.0 initialisiert und während der Simulation aktualisiert. Das letzte Element der Struktur `NeighborPar` zeigt auf eine nach `val` sortierte Liste,

```

struct WW {
    double val;
    struct OSZ *which;
76  struct WW *next;
};

```

welche die Kopplungskonstanten $\delta'_{i,j}$ enthält. Der Zeiger `which` weist auf den »Partner« der Kopplung und wird benötigt, da nach Gl. 2.50 dessen Auslenkung aus der Gleichgewichtslage für die Kopplungskraft ausschlaggebend ist. Die Listen mit den Wechselwirkungen werden in der Routine `CalcCoupling()` (vgl. B.2.1) berechnet, nachdem die Positions- und Orientierungsvektoren aller HERTZschen Oszillatoren initialisiert wurden.

Für die Orientierung des Oszillatorensambles wird mit Hilfe der Funktion `readRot()` vgl. B.2.2 aus der mit der Option `-R` übergebenen CSV-Datei eine Liste mit Rotationsvektoren eingelesen. Fehlt die Option `-R`, so wird die Voreinstellung übernommen, die eine Rotation von 0° um die z -Achse vorsieht.

Die momentane kinetische, potentielle und die Kopplungsenergie des Gesamtsystems können mit zu Gl. 2.27 analogen Beziehungen zu jedem Simulationsschritt bestimmt werden. Sie werden in der Routine `CalcForce()` (vgl. B.2.1) für jeden Oszillator bzw. für jedes Oszillatorpärchen berechnet und in `system->kinEn`, `system->potEn` und `system->coupEn` aufsummiert. Am Ende der Routine zur Berechnung der momentanen Kräfte, werden die momentanen Energien gefiltert, um die mittleren Energien abzuschätzen.

```

/* filter the energy values */
387 System->kinEn = DO_FILTER(System->fKinEn, System->kinEn, TimeInc);
    System->potEn = DO_FILTER(System->fPotEn, System->potEn, TimeInc);
    System->coupEn = DO_FILTER(System->fCoupEn, System->coupEn, TimeInc);

```

Aufgrund der geordneten Liste, die die konstanten Vorfaktoren für die Berechnung der Kopplungskräfte enthält, gestaltet sich die Berechnung dieser Kräfte besonders einfach.

```

/*
337  ** contribution of coupling
    ** XXX the energy dissipation by this interaction and the hertz radiation
    ** in general is not explicitly considered, so it should be small with
    ** respect to the excitation force and the damping force
*/
342  for (ww=AktOsz->NeighborPar , CoupleForce=0. ;
        NULL != ww ;
        ww=ww->next)
    {
/*
347  ** only respect the largest values of interaction determined by
    ** prefactor
*/
        if (System->couplCutOff > fabs (ww->val))
            break;
352  CoupleForce += ww->val * ww->which->Pos;
        System->coupEn += ww->val * AktOsz->Pos * ww->which->Pos / 2.;
    }

```

Für jeden Oszillator wird die Nachbarschaftsliste solange durchlaufen und die Kopplungskräfte aufaddiert, bis der gespeicherte Abbruchswert unterschritten wird oder das Ende der Liste erreicht ist.

Die Filter sind eine weitgehend transparente Implementierung eines digitalen zeitdiskreten Filtersystems, deren Quelltext im Anhang B.3 gegeben ist. Mit der Funktion `openFilter(FilterTyp)` wird ein neues Filter angelegt und initialisiert. Im Erfolgsfall gibt die Funktion einen Zeiger auf die Filterstruktur zurück, andernfalls `NULL`. Eine Kenntnis über den Aufbau der Filterstruktur ist für die Verwendung des Filter nicht notwendig, jedoch sind die über das Makro `CTL_FILTER` einstellbaren Filtereigenschaften vom jeweiligen Filtertyp abhängig. Das Filtern eines Eingangssignals geschieht über das Makro `DO_FILTER`, welches als Parameter den Zeiger auf eine Filterstruktur, das aktuelle Eingangssignal und die Größe des diskreten Zeitschrittes erwartet. Der Rückgabewert ist das Ausgangssignal des Filters.

Im Folgenden sollen die beiden für `md_cov` implementierten Filtertypen kurz beschrieben werden.

Bei dem Filter `EXP_MID` (vgl. Anh. B.3.3) handelt es sich um einen Tiefpassfilter, der auf der Bildung des exponentiellen Mittelwertes beruht. In zeitkontinuierlicher Form lautet die Filterfunktion

$$\langle s \rangle = \frac{1}{\tau} \int_{-\infty}^0 dt s \exp[t/\tau].$$

Hierbei ist s das zeitabhängige Eingangssignal, während $\langle s \rangle$ das Ausgangssignal ist. Die Wichtung des Signals mit $\exp[t/\tau]$ läßt den Einfluß zeitlich zurückliegender Signale exponentiell abnehmen, woher das Filter seinen Namen erhält. Die charakteristische Filterzeit τ ist dabei gerade die Zeit, für die der Wichtungsfaktor den Wert e^{-1} annimmt. Da der

Wichtungsfaktor erst für unendlich lange zurückliegende Signale Null wird, handelt es sich um ein IIR-Filter. Liegt einmal ein Impuls von $s = 1$ an, gefolgt von einer beliebig langen Zeitspanne mit $s = 0$, so ist die Filterantwort theoretisch immer von Null verschieden.

Die Diskretisierung des Integral mit äquidistanten Zeitschritten Δt ergibt

$$\bar{s}[i] = \frac{\Delta t}{\tau} \sum_{j=-\infty}^0 s[i+j] \exp\left[\frac{j \Delta t}{\tau}\right].$$

Wird die Filterantwort $\bar{s}[i+1]$ in Abhängigkeit von der letzten Filterantwort und dem Eingangssignal beschrieben, so ergibt sich unter der Entwicklung von $\exp[\Delta t/\tau]$ in einer TAYLOR-Reihe für $\Delta t \ll \tau$

$$\begin{aligned} \bar{s}[i+1] &= \bar{s}[i] \exp[\Delta t/\tau] + \frac{\Delta t}{\tau} s[i+1] \\ &= \bar{s}[i] + \frac{\Delta t}{\tau} (s[i+1] - \bar{s}[i]). \end{aligned}$$

Damit genügt es für die Implementierung des Filters einen Wert, das aktuelle Ausgangssignal, zu speichern. Der Rechenaufwand des Filters ist gering, zumal die Division durch τ durch eine Multiplikation mit τ^{-1} ersetzt werden kann, die auf einigen Prozessoren schneller abläuft. Das Filterverhalten kann mittels

```
CTL_FILTER(filter, EXP_MID_TAU, tau)
```

festgelegt werden. Dabei bewirkt eine Vergrößerung der Zeitkonstante τ eine bessere Unterdrückung hoher Frequenzen. Gleichzeitig wird die Antwortzeit des Filters auf eine Signaländerung jedoch erhöht. Oberhalb der Grenzfrequenz $\omega_c = \tau^{-1}$ nimmt die Dämpfung eines mit ω modulierten Eingangssignals um 20 db/dec zu.

Um eine hohe Dämpfung des modulierten Signalanteils bei geringer Antwortzeit des Filters zu erreichen, können mehrere Tiefpassfilter hintereinander geschaltet werden, wodurch sich ein Tiefpassfilter höherer Ordnung ergibt. Dieser Ansatz wurde mit dem Filter FOUR_STAGE (Anh. B.3.4) verfolgt, der die Implementierung von vier hintereinander geschalteten Tiefpassfiltern vom Typ EXP_MID ist. Prinzipiell können mit CTL_FILTER() die Filterkonstanten $\tau_{1...4}$ einzeln eingestellt werden. In den Routinen der MD-Simulation werden aber alle Filterstufen mit demselben τ programmiert.

In Abb. 2.11 sind die Ergebnisse der beiden Filterimplementierungen graphisch miteinander verglichen. Zum Zeitpunkt $t = 0$ sind die Filter so initialisiert, dass ihr Ausgangssignal 0 ist. Es wird ein Eingangssignal der Form $s = \cos(2\pi\nu t)^2$ angelegt, das aus einem statischen Anteil von $s_0 = 0.5$ und einen mit der Frequenz 2ν oszillierenden Anteil von $s_{2\nu} = 0.5 \cos(4\pi\nu t)$ besteht. Ein ideales Tiefpassfilter hätte als Ausgangssignal sofort $\bar{s} = 0.5$. Ein reales Filter hingegen besitzt eine Ansprechzeit, die angibt, wie lange das Filter benötigt, um das Ausgangssignal einzustellen. Weiterhin werden die modulierten Signale nicht vollständig unterdrückt. Das einstufige Filter mit einer Zeitkonstante von $\tau = 16/\nu$, hat eine Grenzfrequenz von $\omega_c = \nu/16$, das modulierte Signal mit der Kreisfrequenz von $\omega = 4\pi\nu$ wird, wie auch theoretisch vorhergesagt, um 23 dB von einer Amplitude von 0.5 auf $2.5 \cdot 10^{-3}$ abgeschwächt. Die einzelnen Stufen des Filters vierter Ordnung haben wesentlich kleinere Zeitkonstanten von je $\tau = 2/\nu$, woraus sich das bessere Ansprechverhalten von etwa $25/\nu$ statt $80/\nu$ ergibt. Weiterhin ist die Unterdrückung des modulierten Signals mit 56 dB wesentlich besser und entspricht der vierfachen Dämpfung der einzelnen Stufe. Um dieselbe Dämpfung bei einem einstufigen Filter zu erreichen, müsste die Zeitkonstante $\tau = 3 \cdot 10^4$ gewählt werden, was zu einem inakzeptablen Ansprechverhalten führen würde.

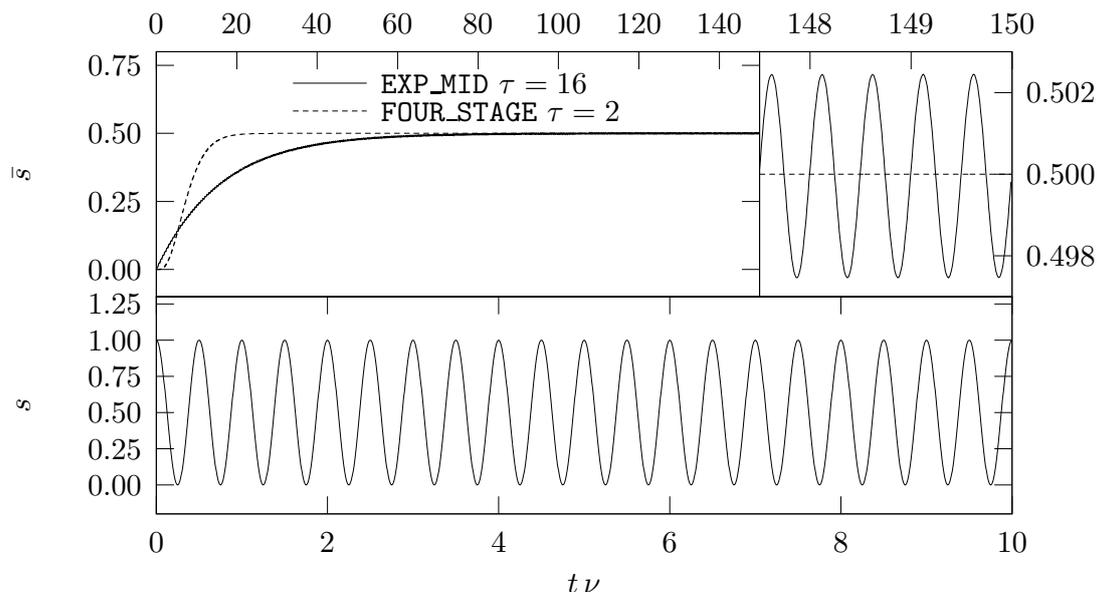


ABB. 2.11: Vergleich des Ansprechverhaltens und der Filtergüte eines exponentiellen Filters und eines vierstufigen Filters. Zum Zeitpunkt $t = 0$ wird ein Eingangssignal $\cos(2\pi\nu t)^2$ eingeschaltet (unteres Diagramm). Das Ansprechverhalten der Filter (oberes linkes Diagramm) unterscheidet sich signifikant. Das vierstufige Filter, bei dem jede Stufe eine Zeitkonstante von $\tau = 2$ hat, benötigt etwa 20 bis 25 Zeiteinheiten, um den korrekten Mittelwert von 0.5 auszugeben, das einstufige Filter mit einer Zeitkonstante von $\tau = 16$ hingegen etwa 80 Zeiteinheiten (5τ). Auch das Dämpfungsverhalten ist, wie dem oberen rechten Diagramm zu entnehmen ist, bei dem vierstufigen Filter besser. Die Amplitude des oszillierenden Signals wird durch das einstufige Filter um 23 dB gedämpft. Bei dem vierstufigen Filter ist die Modulationsamplitude bei $1.3 \cdot 10^{-6}$, was einer Dämpfung von 56 dB entspricht.

MD-Simulation: Wie gerade gezeigt, gibt es eine endlich lange Ansprechzeit der Filter. Weiterhin gibt es aufgrund der Simulation mit Hilfe der Gesetze der klassischen Physik eine Einschwingzeit, die die Oszillatoren benötigen, um den stationären Zustand zu erreichen. Um zu prüfen, ob der stationäre Zustand erreicht wurde, kann die absorbierte und emittierte Leistung der Oszillatoren verfolgt werden. Durch die Multiplikation der Kraft \mathbf{F}_L (Gl. 2.15), die aufgrund der anregenden elektromagnetischen Welle auf einen Oszillator wirkt, mit dem aktuellen Geschwindigkeitsvektor, ergibt sich die absorbierte Leistung des Oszillators, $P_{\text{abs}} = q \mathbf{E} \dot{\mathbf{R}}$. Auf analoge Weise berechnet sich die dissipierte Leistung aus der Kraft, die aus dem Dämpfungsglied (Gl. 2.16) resultiert: $P_{\text{dis}} = -b \dot{\mathbf{R}}^2$. Im stationären Zustand haben beide Leistungen im Mittel denselben Betrag, jedoch das entgegengesetzte Vorzeichen. Entsprechenden Tests wurde `md_cov` während der Programmierung unterzogen, die nötigen Routinen sind jedoch aus dem fertigen Programm entfernt worden.

Um zu vermeiden, dass für jeden zu simulierenden Punkt im Spektrum die Einschwingphase der Oszillatoren und die Antwortzeit der Filter abgewartet werden muss, wird während der Simulation in der Funktion `SpecSim()` die Frequenz des anregenden Wechselfeldes quasi kontinuierlich über das zu simulierende spektrale Fenster durchgestimmt.

```
double deltaT = 2. * TWO_PI / ( STEPS_PER_PERIOD * (startFreq + endFreq));
double deltaNu = deltaT * NU_SHIFT / (10. * tau);

/* sampling */
```

```

653   for(i=0; i<SAMPLE_POINTS; aktFreq+=deltaNu, t+=deltaT)
      {
        period = TWO_PI / aktFreq;
        if(t > period) t -= period; /* avoiding large t */
        if(aktFreq > measFreq) /* collect values */
        {

          /* store values */

          measFreq += freqInc;
          ++i;
669     }

        /* make next simulation step */
        CalcForce (system, t, aktFreq, pol, deltaT);
        LeapFrog (&(system->data[0].Pos), &(system->data[0].Vel), &(system->
          data[0].Acc),
674         deltaT, 1, system->nOsz, sizeof(struct OSZ));
      }

```

Die Größe der Zeitschritte `deltaT` für die MD-Simulation wird so berechnet, dass im Zentrum des spektralen Fensters gerade `STEPS_PER_PERIOD` Schritte für eine Periode benötigt werden. Dieser Wert steht beim Übersetzen des Programms fest und ist in `sim.h` auf 100 gesetzt. Nach jedem Simulationsschritt wird die Frequenz um `deltaNu` erhöht. Das Inkrement ergibt sich aus der mit 10 multiplizierten Filterkonstanten `tau`, die das Fünffache der größten zu simulierenden Periode der anregenden Welle ist, der Größe der Zeitschritte und dem in `sim.h` auf 10^{-4} voreingestellten Wert `NU_SHIFT`. Alle Parameter sind so gewählt, dass sich das System von Oszillatoren praktisch ständig im Gleichgewicht mit dem Strahlungsfeld steht und das Ausgangssignal der Filter seinen Endwert erreicht hat. Das Einschwingverhalten muß nur noch zu Beginn der Simulation berücksichtigt werden. Dies geschieht, indem das zu simulierende spektrale Fenster bei der kleineren Frequenz um 2% erweitert wird.

Wie bereits beschrieben, werden die mittleren Energien des gesamten Oszillatorsystems in der Struktur `system` gespeichert. Das zu simulierende spektrale Fenster wird mit dem im `sim.h` definierten Wert `SAMPLE_POINTS` in 300 Teile zerlegt. Wenn die Frequenz der erregenden Strahlung eine dieser Stützstellen erreicht, werden die mittleren Energien des Systems in eine Tabelle `SpekTab` kopiert, die nach erfolgter MD-Simulation das Spektrum für die Anregung mit links und rechts zirkular polarisierter Strahlung in diskreter Form enthält.

Ist über mehrere Orientierungen des Oszillatorsystems bezüglich der einfallenden Erregerwelle zu mitteln, so werden die mittleren Energien für jede Ausrichtung in `SpekTab` aufaddiert, nur nicht, wenn zwischen zwei Simulationen der Inhalt der Tabelle mit der Funktion `ResetSpekTab()` auf Null zurückgesetzt wird. In der Funktion `SpecOut()` werden aus den in dieser Tabelle gespeicherten Werten die Summen- und Differenzenergien berechnet und gegen die Wellenzahl in cm^{-1} in identischer Form ausgegeben, wie es die Software `cov` handhabt. Hierbei erlaubt der Parameter `scaleFac`, die Ausgabe auf die Anzahl der Oszillatoren des Systems und die Anzahl der aufaddierten Spektren zu normieren.

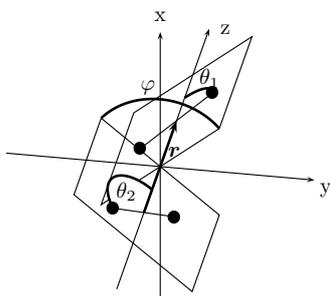
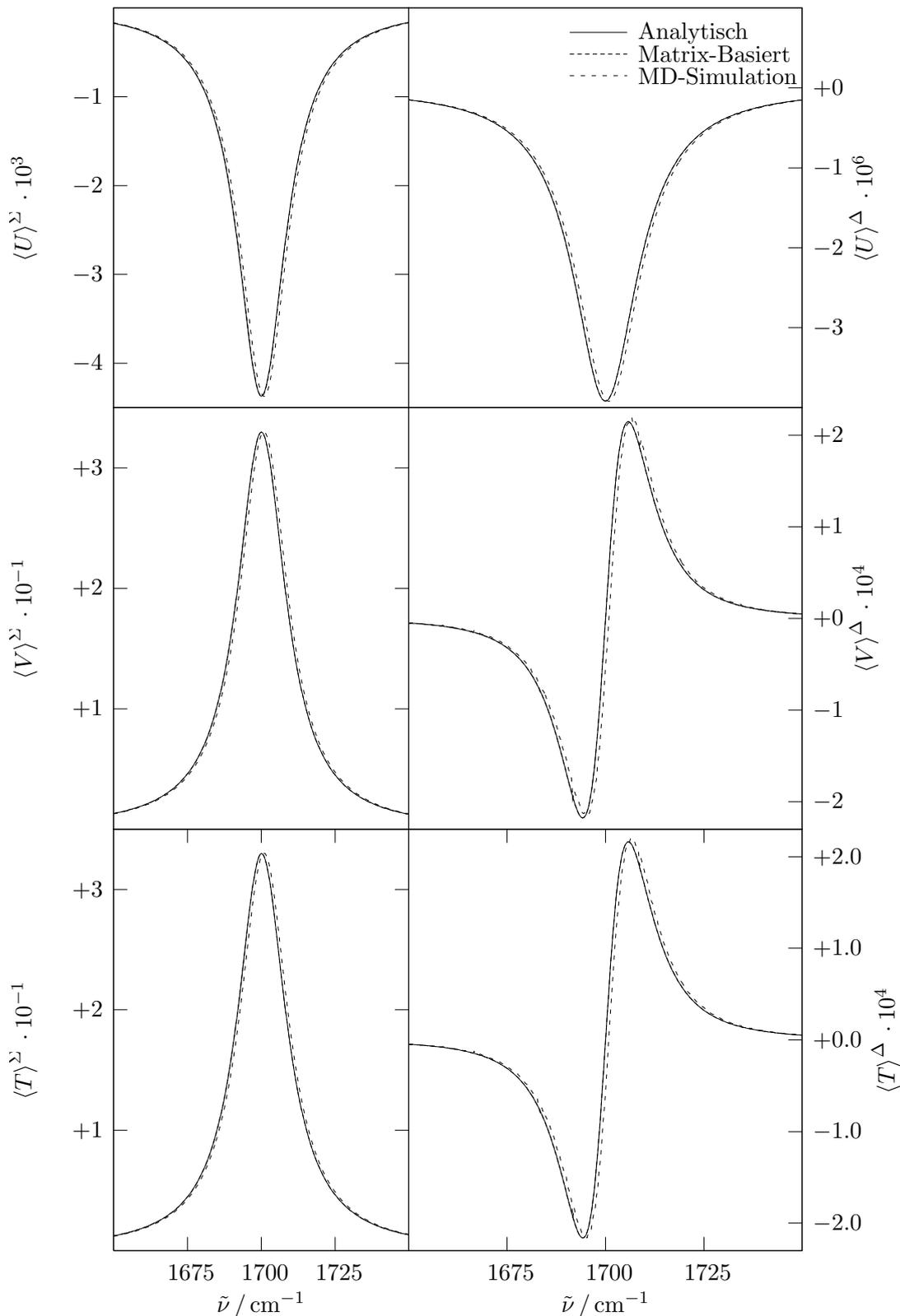


ABB. 2.12: Vergleich der kinetischen (unten), potentiellen (mitte) und Wechselwirkungsenergie (oben) der drei Lösungsmethoden für ein degeneriertes Oszillatorpärchen mit der reduzierten Masse $m = 48 \text{ u}$ und einer zentralen Bandenlage von 1700 cm^{-1} mit einer Halbwertsbreite von 20 cm^{-1} . Die Oszillatoren stehen senkrecht auf der z -Achse ($\theta_1 = \theta_2 = 90^\circ$) mit einem Abstand von $r = 5 \text{ \AA}$ und sind um einen Winkel von $\varphi = 40^\circ$ gegeneinander verdreht. Die analytische Lösung und die Lösung der Matrixmethode sind identisch wodurch die Graphen exakt aufeinander liegen.

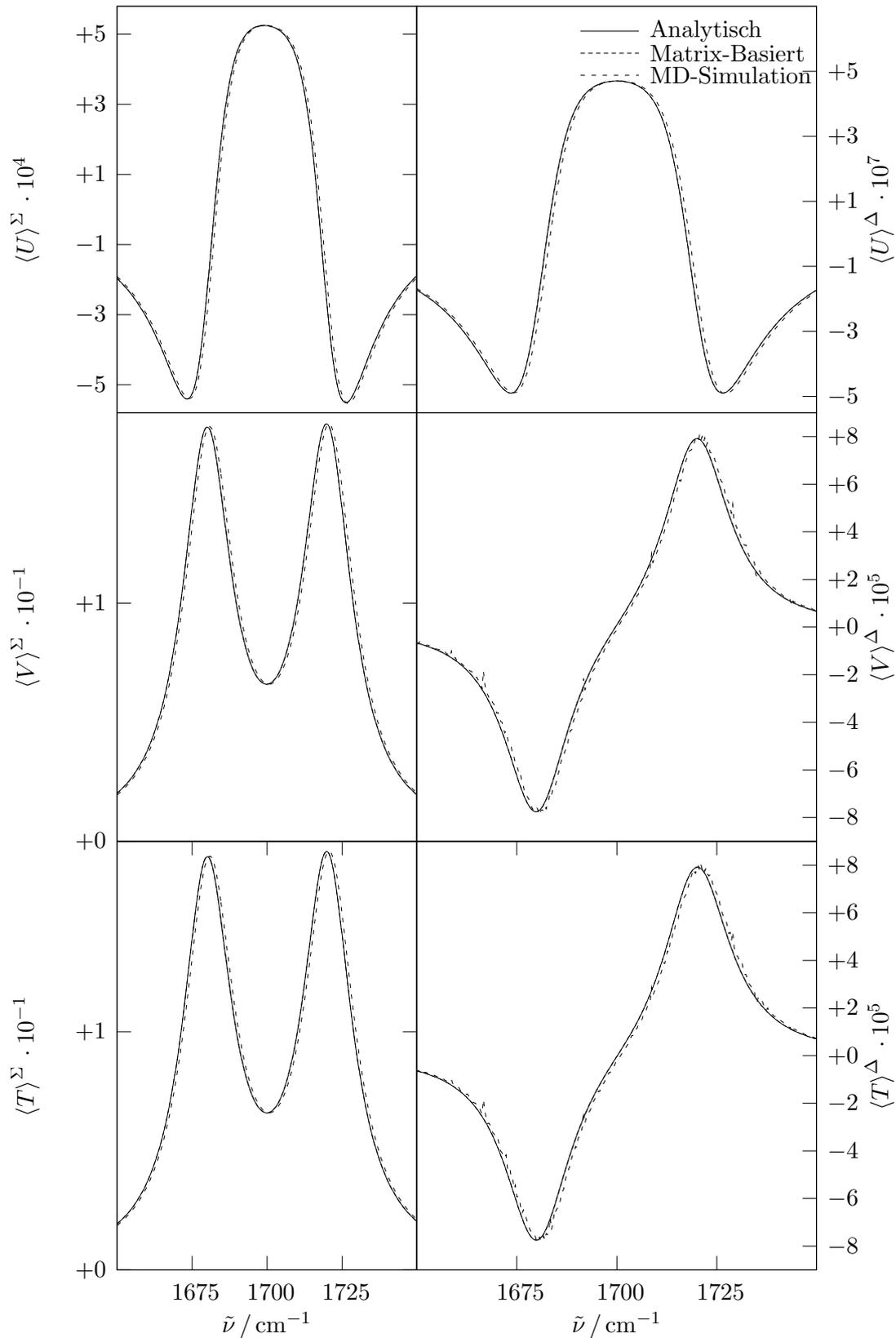


ABB. 2.13: Vergleich der kinetischen (unten), potentiellen (mitte) und Wechselwirkungsenergie (oben) der drei Lösungsmethoden für ein Oszillatorpärchen mit verschiedenen Kraftkonstanten. Die reduzierten Masse beträgt $m = 48 \text{ u}$, die zentrale Bandenlage 1720 cm^{-1} und 1680 cm^{-1} bei einer Halbwertsbreite von 20 cm^{-1} . Die Oszillatoren stehen senkrecht auf der z -Achse mit einem Abstand von 5 \AA und sind um einen Winkel von 40° gegeneinander verdreht. Die analytische Lösung und die Lösung der Matrixmethode sind identisch wodurch die Graphen exakt aufeinander liegen.

2.4.4 Vergleich der Methoden

In den Abbildungen 2.12 und 2.13 sind die Ergebnisse der drei Lösungsmethoden für die unterschiedlichen Energieanteile zur mittleren Energie (links) und zur Differenzenergie (rechts) für die Anregung mit links und rechts zirkular polarisiertem Licht aufgetragen. Da sowohl die analytische, als auch die Matrix basierte Lösungsmethode die Differentialgleichungen für den stationären Zustand exakt lösen, sind die Ergebnisse identisch und die simulierten Banden liegen exakt aufeinander.

Die Spektren aus den MD-Simulationen sind um ca. 0.85 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben. Dies resultiert aus der Faltung des tatsächlichen Spektrums mit der Filterfunktion. Diese Verschiebung ist abhängig vom Wert von `NU_SHIFT`, jedoch aufgrund der Implementierung der MD-Methode nicht von der Wahl der Filterkonstanten τ , solange jede der vier Filterstufen mit derselben Zeitkonstante programmiert wird. Bei den Differenzen der kinetischen und der potentiellen Energie ist ein kleines ›Rauschen‹ bei den MD-Simulationen zu erkennen. Die relativen Differenzen liegen hier in der Größenordnung von 10^{-5} (bei der Wechselwirkungsenergie 10^{-3}), so dass die Energien für die Anregung mit rechts und links zirkular polarisierter Strahlung entsprechend exakt berechnet werden müssen. Soll die MD-Methode für Oszillatorgeometrien mit wesentlich kleineren VCD-Effekten eingesetzt werden, müssen die Filterkonstanten größer gewählt werden, wodurch jedoch auch die Rechenzeit zunimmt.

In Abb. 2.14 ist der Beitrag des Mischmodus (vgl. Seite 43) zur Energie des Systems gezeigt. Während der energetische Anteil des Mischmodus zur kinetischen Energie exakt Null ist, ist er für die potentielle Energie und die Kopplungsenergie von Null verschieden. Für die mittlere potentielle Energie kann der Mischmodus vernachlässigt werden, da sein Beitrag vier Größenordnungen kleiner ist, als die gesamte potentielle Energie. Schon bei der Differenz der potentiellen Energien des Systems für die Anregung mit rechts und links zirkular polarisierter Strahlung steigt der Anteil auf etwa 2% an. Eine Beschreibung der Wechselwirkungsenergie der Oszillatoren ist, wie den beiden oberen Abbildungen zu entnehmen ist, ohne Berücksichtigung des Mischmodus' völlig falsch und kann nur mit der vollständigen Lösung der differentiellen Bewegungsgleichungen adäquat beschrieben werden. An dieser Stelle soll jedoch nochmals angemerkt werden, dass der Beitrag der Kopplungsenergie sowohl zur mittleren, als auch zur Differenzenergie des Systems verglichen mit der potentiellen und kinetischen Energie klein ist, da es sich um schwach gekoppelte Oszillatoren handelt.

In Abb. 2.15 ist das Rechenzeitverhalten für die matrixbasierte und die MD-basierte Berechnung der Spektren gezeigt. Die Rechenzeit ist dabei so skaliert, dass die matrixbasierte Methode für die Berechnung des Spektrums eines Systems mit zwei Oszillatoren eine Zeiteinheit beträgt. Die Rechnungen wurden alle auf einem Pentium IV mit 2.8 GHz und 512 MB unter OpenBSD 3.8 durchgeführt. Auf diesem System entspricht eine Zeiteinheit 2.47 s.

Für die Laufzeituntersuchung wurde eine lineare Anordnung der Oszillatoren gewählt, was prinzipiell zum bestmöglichen Laufzeitverhalten für die MD-Simulationen führt, da die implementierte Abbruchbedingung für die Berechnung der Wechselwirkungskräfte am schnellsten erreicht wird. Es ist zu sehen, dass für eine Abbruchbedingung von $\delta'_{\text{abb}} = 0.3\% \delta'_{\text{max}}$ die Rechenzeit praktisch über den gesamten Bereich linear mit der Zahl der Oszillatoren skaliert. Wird die Abbruchbedingung von 0.3% auf $3 \cdot 10^{-3}\%$ verringert, so steigt die Rechenzeit bis zu einer Systemgröße von etwa 40 Oszillatoren mit einem quadratischen

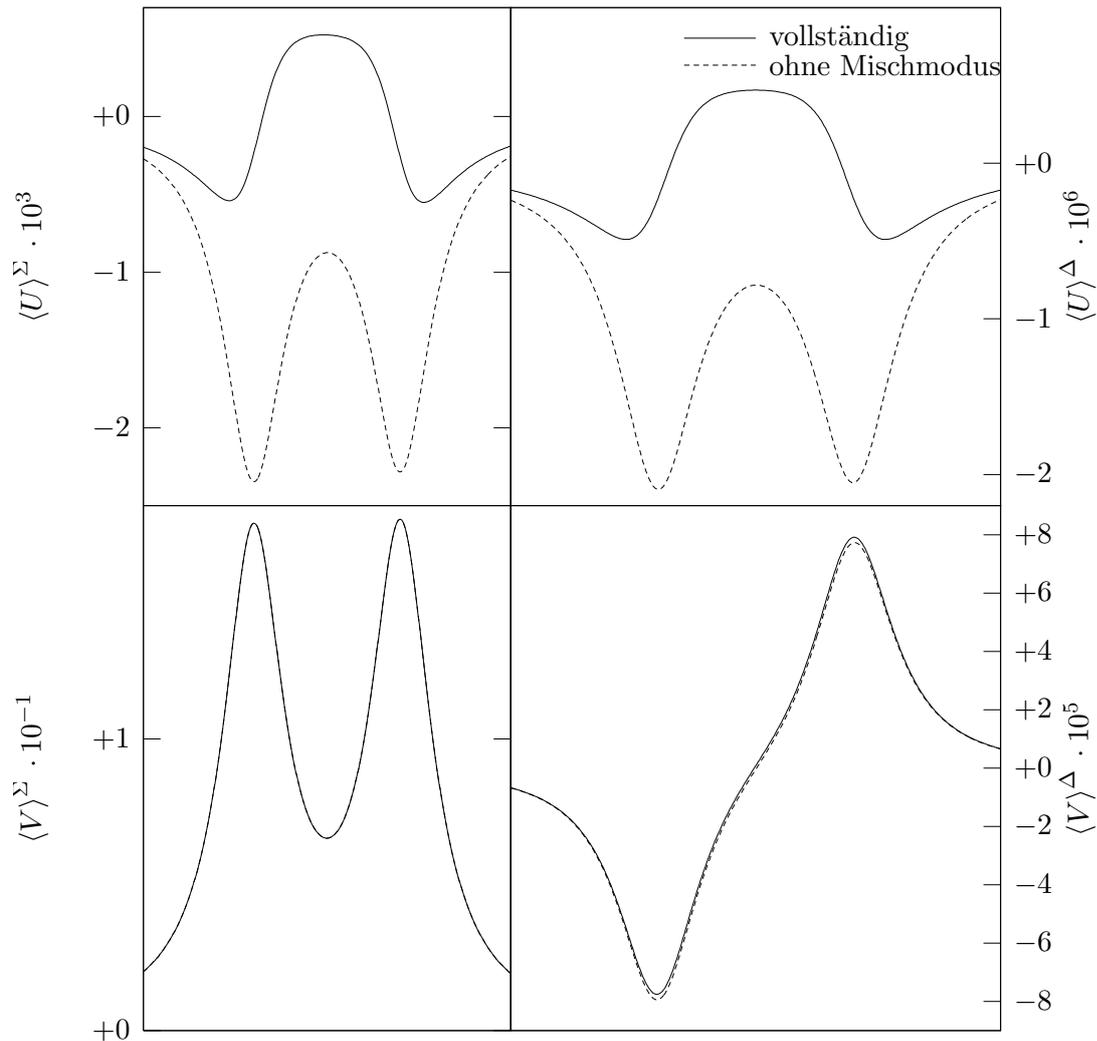


ABB. 2.14: Beitrag des Mischmodus zur potentiellen (unten) und Kopplungsenergie (oben). Veranschaulichung des Fehlers, der die Vernachlässigung des Schwingungsmischmodus (gestrichelte Linie) auf die Berechnung der Spektren gegenüber der vollständigen Lösung (durchgezogene Linie) hat. Die Geometrie der Oszillatoren ist dieselbe, wie in Abb. 2.13.

Verhalten, das dann in eine lineare Abhängigkeit übergeht.

Bei der matrixbasierten Methode erhöht sich die Rechenzeit bei der Verdopplung der Systemgröße von zwei auf vier Oszillatoren lediglich um 15%. Hierfür sind zwei Gründe aufzuführen. Zum einen müssen für die Berechnung zwei Prozesse vom Betriebssystem erzeugt werden, was für kurze Rechenzeiten einen signifikanten Anteil liefert. Zum anderen mußte ein Teil der Rechnung in Form von Schleifen implementiert werden, die von *Octave* weniger effizient behandelt werden als Operationen mit Matrizen. Sehr schön ist das quadratische Laufzeitverhalten gegenüber der Anzahl der Oszillatoren zu sehen, dass durch die Lösung des LGS 2.52 hervorgerufen wird.

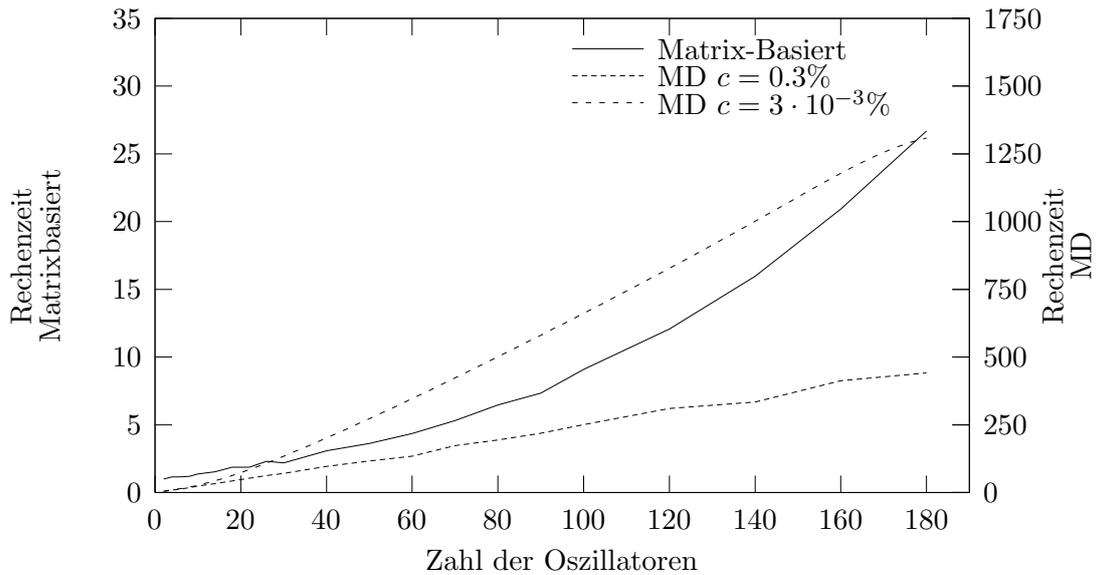


ABB. 2.15: Darstellung des Rechenzeitverhaltens in Abhängigkeit von der Zahl der Oszillatoren für eine lineare Anordnung der Oszillatoren. Alle Werte sind auf die Rechenzeit der matrixbasierten Methode für zwei Oszillatoren normiert. Bei der MD-Methode wurde die Abbruchbedingung für die Vorfaktoren der Dipol-Dipol-Wechselwirkung δ' (sh. S. 58) einmal zu 0.3% und einmal zu $3 \cdot 10^{-3}\%$ des maximalen Wertes δ'_{\max} gewählt. Für optimale Vergleichbarkeit, berechnet die matrixbasierte Methode analog zur MD-Methode Spektren mit 300 Punkten.

Um auch für das Laufzeitverhalten der matrixbasierten Methode für hinreichend große Systeme eine lineare Abhängigkeit von der Anzahl der Oszillatoren zu erreichen, würde die Einführung einer Abbruchbedingung nicht genügen. Zusätzlich müssten für die Lösung des LGSs Algorithmen für schwach besetzte Matrizen herangezogen werden.

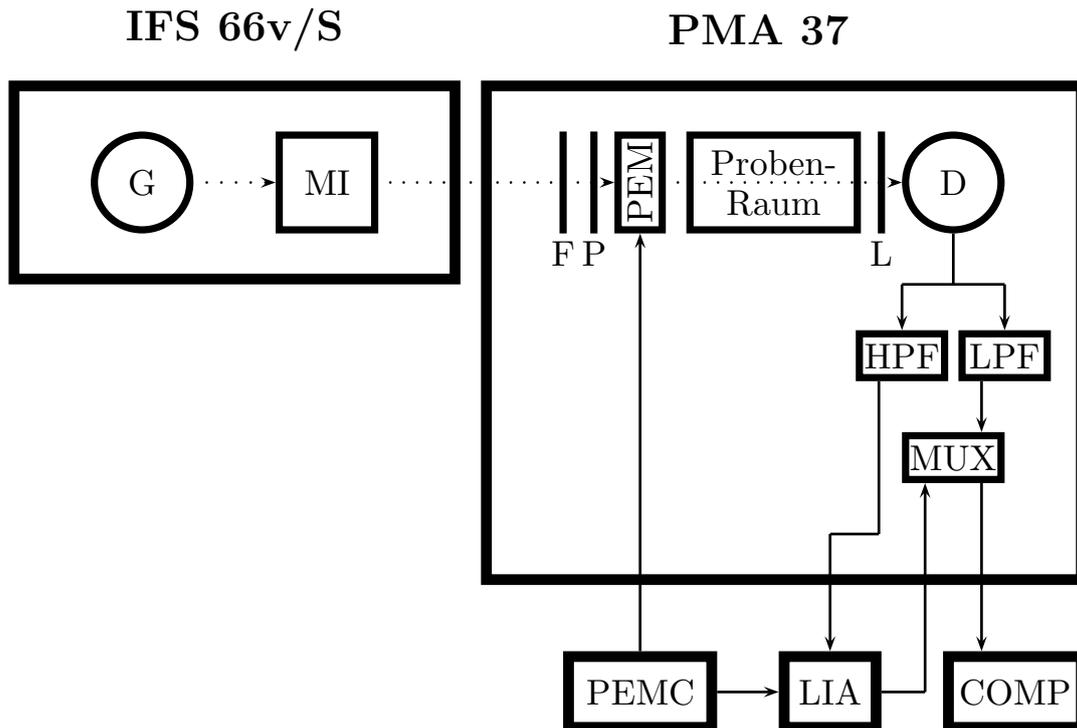
VCD-Spektrometer PMA-37

3

Seit den 70er Jahren des letzten Jahrhunderts sind große Fortschritte in der Entwicklung der Meßtechnik zur Bestimmung des schwingungszirkularen Dichroismus zu verzeichnen, insbesondere durch die Kombination von herkömmlichen FT-IR-Spektrometern mit der Polarisationsmodulation durch photoelastische Modulatoren^[55–57]. Schwierigkeiten bei der Bestimmung der Basisline und der für die FOURIER-Transformation notwendige Phasenkorrektur konnten schrittweise verringert werden^[58–61]. Trotzdem ist die VCD-Spektroskopie noch weit davon entfernt, eine Routine-Meßmethode zu werden.

3.1 Meßapparatur

Die Messung der VCD-Spektren erfolgte an einem PMA-37-Spektrometer der Firma Bruker Optik, wobei ein IFS 66v/S derselben Firma die Strahlungsquelle sowie das MICHELSON-Interferometer enthielt. Das in Abb. 3.1 dargestellte Blockschema der Apparatur ist, wie folgt, zu verstehen: Als Strahlungsquelle dient ein Siliziumkarbit-Globar, der durch einen elektrischen Strom auf eine Temperatur von knapp 1000 K erhitzt wird und nach dem Prinzip des schwarzen Strahlers elektromagnetische Strahlung im Infrarotbereich emittiert. Die Strahlung wird durch ein Spiegelsystem parallelisiert. Durch eine Appatur kann ihre Intensität reduziert werden. Eine erste Modulation der Strahlung erfolgt in einem herkömmlichen MICHELSON-Interferometer. Die Position des beweglichen Spiegels wird über die Interferenz eines Helium-Neon-Lasers kontrolliert, wobei bei jedem Nulldurchgang der Laserintensität ein Meßpunkt aufgenommen wird. Die Spiegelgeschwindigkeit wird so gewählt, dass die Aquisitionsrate 7.5 kHz oder 10 kHz beträgt. Der modulierte IR-Strahl wird über Spiegel aus dem IFS 66v/S Spektrometer ausgekoppelt und in die PMA-37 so eingekoppelt, dass er im Probenraum fokussiert wird. TSANKOV^[61] hat alternative Geometrien des Strahlungsgangs getestet, eine Rücksprache mit der Entwicklungsabteilung von Bruker Optik ergab jedoch, dass für die PMA-37 Einheit der fokussierte Strahlengang optimal ist. Ein KRS 5 Polarisator erzeugt linear polarisiertes Licht, dessen Polarisationsrichtung um 45° gegenüber den ausgezeichneten Achsen des folgenden photoelastischen Modulators



G Siliziumkarbid-Globar

MI MICHELSON-Interferometer

F Optischer Tiefpassfilter

P Polarisator

PEM Optischer Kopf des PEM

D MCT-Detektor

HPF elektronischer Hochpassfilter

LPF elektronischer Tiefpassfilter

MUX Multiplexer

PEMC elektronischer Kopf des PEM

LIA Lock In Amplifier

COMP Computer

ABB. 3.1: Blockschema des PMA-37 inklusive des IFS 66v/S, das die Strahlungsquelle und das Interferometer enthält. Der Weg der Infrarotstrahlung ist durch eine gepunktete Linie gekennzeichnet, elektrische Signale mit durchgezogenen Linien. (Eine genauere Beschreibung befindet sich im Text.)

geneigt ist. Bei dem Modulator PEM-90 der Firma Hinds handelt es sich um einen Zinkselinidkristall von oktaedrischer Grundform. Dieses, normalerweise isotrope Material wird doppelbrechend, wenn es unter mechanischer Spannung steht. Durch Piezoelemente, die vom elektronischen Kopf des photoelastischen Modulators gesteuert werden, wird der Kristall zum Schwingen angeregt, wobei die Frequenz von ca. 37 kHz gerade der Eigenfrequenz des Kristalls entspricht. Der Wechsel zwischen Zug- und Druckspannung resultiert in einer sinoidalen Änderung der Doppelbrechung. Die einfallende elektromagnetische Welle kann in zwei senkrecht aufeinander stehende, linear polarisierte Strahlen aufgeteilt werden, deren Polarisationsrichtung parallel zu den ausgezeichneten Achsen des PEM ist. Die Modulation der Doppelbrechung des Zinkselinds verursacht eine Phasendifferenz zwischen den beiden

Strahlen nach dem Passieren des Kristalls und verursachen somit eine Modulation der Polarisation der resultierenden Strahlung.

Sowohl das MICHELSON-Interferometer, als auch der PEM verursachen eine Modulation der Strahlung. Die Frequenzen dieser Modulationen müssen hinreichend gut separiert sein, wofür ein die Bandbreite des Infrarotspektrums begrenzender optischer Tiefpassfilter vor dem Polarisator positioniert wird. Das Filter beschränkt den spektralen Bereich auf unter 1900 cm^{-1} , eine untere Grenze von ca. 1000 cm^{-1} wird durch Bariumfluorid-Fenster zwischen dem IFS 66v/S und dem PMA-37 verursacht. Nach dem Passieren des Probenraums wird der Infrarotstrahl durch eine Zinkselenidlinse auf einen MCT-Detektor mit einem 1 mm^2 großen Detektorelement fokussiert. Für die optimale Justierung der Linse wird erst das Detektorsignal maximiert, und anschließend die Linse ein kleines Stück weiter von dem Detektor entfernt positioniert. Durch diese Ausrichtung wird die Fläche des Detektors etwas überstrahlt, wodurch weniger Artefakte im VCD-Spektrum auftreten. Eine weitere Ursache von Artefakten im VCD-Spektrum ist die hohe Empfindlichkeit gegenüber Reflektionen der IR-Strahlung in der Apparatur. Um diese Störungen zu minimieren, können die optischen Elemente, an denen Reflektionen auftreten, leicht gegenüber dem Strahlengang geneigt werden, so dass die reflektierte Strahlung nicht auf den Detektor trifft. In Erweiterung zu der Standardausführung des PMA-37 wurde die Möglichkeit geschaffen, den Polarisator unabhängig vom PEM zu neigen. Ebenso brachte die Vergrößerung der Entfernung des optischen Tiefpassfilters zum Polarisator von wenigen Millimetern auf etwa 25 cm eine Verbesserung der Leistungsfähigkeit des Gerätes.

Bei dem MCT-Detektor handelt es sich um einen schmalbandigen D313/6 mit BaF_2 -Fenstern von Infrared Associates, der mit flüssigem Stickstoff auf 77 K gekühlt wird.

Wie HIPPS und CROSBY^[62] gezeigt haben, läßt sich mit diesem prinzipiellen Aufbau sowohl das IR-Spektrum, als auch die Spektren des linearen und zirkularen Dichroismus einer Probe messen. Wird die Modulation durch den PEM als separiert von der durch das MICHELSON-Interferometer betrachtet, so ist das IR-Spektrum gerade das zeitliche Mittel der modulierten Strahlung. Linearer Dichroismus erzeugt Modulationen der Intensität der Infrarotstrahlung mit einem geradzahlig Vielfachen der Modulationsfrequenz des PEM und zirkularer Dichroismus mit ungeradzahlig Vielfachen dieser Frequenz.

Nach einer Vorverstärkung wird das Detektorsignal aufgeteilt. Ein Teil passiert ein Tiefpassfilter und ergibt, wie oben erläutert, das Signal für das IR-Spektrum. Der zweite Teil wird durch einen Hochpass gefiltert, so dass das Gleichstromsignal eliminiert wird. Mit Hilfe eines Lock In Amplifiers SR830 der Firma Stanford Research Systems wird das mit der Frequenz der PEM modulierte Signal phasenempfindlich verstärkt. Hierzu wird die Modulationsfrequenz von dem elektronischen Kopf des PEM als Referenzsignal genutzt. Die Phasenverschiebung des VCD-Signals zur Referenz wird während der Kalibration ermittelt. Der LIA wird mit einer Filtergüte von 24 dB/oct und einer Zeitkonstanten von $30\text{ }\mu\text{s}$ oder $100\text{ }\mu\text{s}$ betrieben. Eine Zeitkonstante von $100\text{ }\mu\text{s}$ erfordert hierbei, dass die Datenaquisitionsrate nicht höher als 7.5 kHz ist.

Das vom LIA intern digital verarbeitete Signal wird wieder in ein analoges Signal überführt und wie das Signal, das das Tiefpassfilter passiert hat, in einen Multiplexer eingespeist. Der Multiplexer schaltet zwischen dem tiefpass-gefiltertem Signal und dem Signal des LIAs so hin und zurück, dass das am Computer aufgezeichnete Interferogramm abwechselnd aus Punkten des IR- und des VCD-Spektrums besteht.

Die Datenaquisition sowie die Berechnung der Spektren durch eine FOURIER-Transformation wird von der Software *Opus* von Bruker Optik durchgeführt. Bei der FOURIER-

Transformation wird eine BLACKMAN-HARRIS 4-Term Apodisierungsfunktion verwendet. Bei dem Infrarotspektrum kommt die MERTZ-Phasenkorrektur zum Einsatz. Für das VCD-Spektrum wird eine Modifikation dieser Phasenkorrektur verwendet, die berücksichtigt, dass in den Differenzspektren sowohl positive, wie auch negative Banden auftreten können, wodurch der Punkt, an dem der bewegliche Spiegel keine Verschiebung gegenüber dem festen aufweist, nicht zwangsweise das größte Detektorsignal hat. Die Phaseninformation wird hierbei nicht dem Interferogramm selbst entnommen, sondern während der Kalibration ermittelt.

3.2 Kalibration

Nach einer sorgfältigen Justierung der kompletten Meßapparatur muss ein Kalibrationspektrum aufgenommen werden. Der primäre Grund liegt in der Größe der CD-Effekte im infraroten Bereich. Die Differenzsignale sind für gewöhnlich um vier bis sechs Zehnerpotenzen kleiner als das Summensignal, wodurch erhebliche Anforderungen gestellt sind, um sie aus einem wesentlich größeren Rauschen herauszufiltern. Durch die phasensensitive Verstärkung mit dem LIA ist es nicht nur möglich eine sehr schmalbandige Verstärkung des Signals mit der Frequenz der Modulation durch den PEM zu erzielen, sondern dieses zusätzlich in zwei orthogonale Anteile zu zerlegen, die gegeneinander eine Phasenverschiebung von 90° besitzen. Es läßt sich zeigen, dass der zirkulare Dichroismus ausschließlich zur Modulation eines der beiden Anteil beiträgt, während der zweite Anteil im Idealfall ausschließlich aus Rauschen besteht^[62]. Um dies zu nutzen, muß die absolute Phase der Signalmodulation zum Referenzsignal des Steuerkopfes des PEMs ermittelt werden. Weiterhin ist die Größe des Differenzsignales nicht nur von der Größe des zirkularen Dichroismus bestimmt, sondern es gibt einen zusätzlichen Faktor von der Form einer Zylinderfunktion, der von der Wellenlänge und der maximalen Doppelbrechung des PEM abhängig ist.

Für die Kalibration wird ein *multiple wavelength plate* (MWP)¹ aus Cadmiumsulfid gefolgt von einem Analysator im Probenraum platziert. Die optische Achse des MWP ist parallel zu einer der ausgezeichneten Achsen des PEM, und der Analysator parallel zum Polarisator ausgerichtet. dass diese Anordnung wie eine Probe mit sehr großen zirkularem Dichroismus wirkt, läßt sich leicht veranschaulichen: Betrachtet wird eine Wellenlänge, bei der das MWP eine Phasenverschiebung von $\lambda/4$ erzeugt. In diesem Fall wird ein zirkular polarisierter Lichtstrahl beim passieren des MWP in einen linear polarisierten überführt, wobei o. B. d. A. rechts zirkular polarisiertes Licht in horizontal linear polarisiertes und links zirkular polarisierte Strahlung in vertikal linear polarisierte Radiation übergeht. Der Analysator läßt in einem Fall die Strahlung zu 100% passieren, im anderen Fall passiert keine IR-Strahlung des Polarisator, was dem maximal möglichen zirkularen Dichroismus entspricht.

Da das scheinbare VCD-Signal bei der Kalibration wesentlich größer als das Rauschen ist, kann die absolute Phase des modulierten Signals bezüglich des Referenzsignals direkt vom LIA bestimmt werden. Aus dem Interferogramm, das sich mit dem Kalibrationssetup ergibt, kann die Phase für die FOURIER-Transformation der VCD-Spektren ermittelt werden.

¹ Optisches Element, dessen lineare Doppelbrechung stark von der Wellenlänge abhängt, so dass bei der Einstrahlung von linear polarisiertem Infrarotlicht im Frequenzband von 1800 cm^{-1} bis 1000 cm^{-1} mit der Polarisationsrichtung 45° zur optische Achse des MWPs die resultierende Strahlung mehrfach die Polarisation zwischen horizontal, links zirkular, vertikal und rechts zirkular wechselt.

Auf die Bestimmung der Phase aus einem Probeninterferogramm selbst muß verzichtet werden, da auch nach dem Mitteln mehrerer Interferogramme der Anteil des Rauschens zu groß für eine akkurate Berechnung ist. Aus dem Kalibrationsspektrum ergibt sich, wie von TSANKOV^[61] beschrieben, eine Kalibrationskurve, die für die korrekte Skalierung und das richtige Vorzeichen des Differenzspektrums benötigt wird.

VCD-Untersuchungen an lamellaren Pha- sen bolaamphiphiler Flüssigkristalle

4

Von ungebrochenem Interesse ist die Untersuchung von geordneten supramolekularen Phasen, deren Ursprung die Selbstaggregation niedermolekularer Verbindungen ist. Das Verständnis solcher Phasen sowie der Prozesse, die für ihre Ausbildung verantwortlich sind, würde ein breites Anwendungsfeld in der Technischen Chemie aber auch in andere Gebieten, wie der Molekularbiologie, Pharmazie und Medizin finden.

Unter den Verbindungen, die in der Volumenphase zur Selbstaggregation neigen, nehmen die thermotropen Flüssigkristalle eine besondere Rolle ein, da sie in Abhängigkeit von ihrem molekularen Aufbau ein breites Feld unterschiedlicher flüssigkristalliner Strukturen ausbilden können, die durch ihre Kombination von Ordnung und Beweglichkeit z. T. interessante Reaktionen auf äußere Einflüsse, wie elektrische oder magnetische Felder, Scherkräfte u. ä. zeigen.

Im Folgenden sollen erste VCD-Untersuchungen an neuen flüssigkristallinen Phasen vorgestellt werden.

4.1 Substanzen

Bei den untersuchten Substanzen, die in Abb. 4.1 und Tab. 4.1 zusammengefaßt, sind handelt es sich um Moleküle, die aus drei unterschiedlichen Blöcken aufgebaut sind. Eine rigide Biphenyleinheit ist in 4,4'-Position mit zwei Glycerolresten substituiert. Die Dioleinheiten besitzen ein asymmetrische Kohlenstoffatom. Sie liegt bei allen untersuchten Substanzen, bis auf S6 und S7, im razemischen Gemisch vor.

Einer der beiden Phenylringe ist zusätzlich an 2 oder 3 Position mit einem der in Abb. 4.1 unten dargestellten Reste substituiert. Diese Reste bestehen aus einem Alkylspacer, der bis auf R6 über eine Etherbrücke mit dem Phenylring verbunden ist und entweder einer Perfluoralkylkette oder einer Silaneinheit.

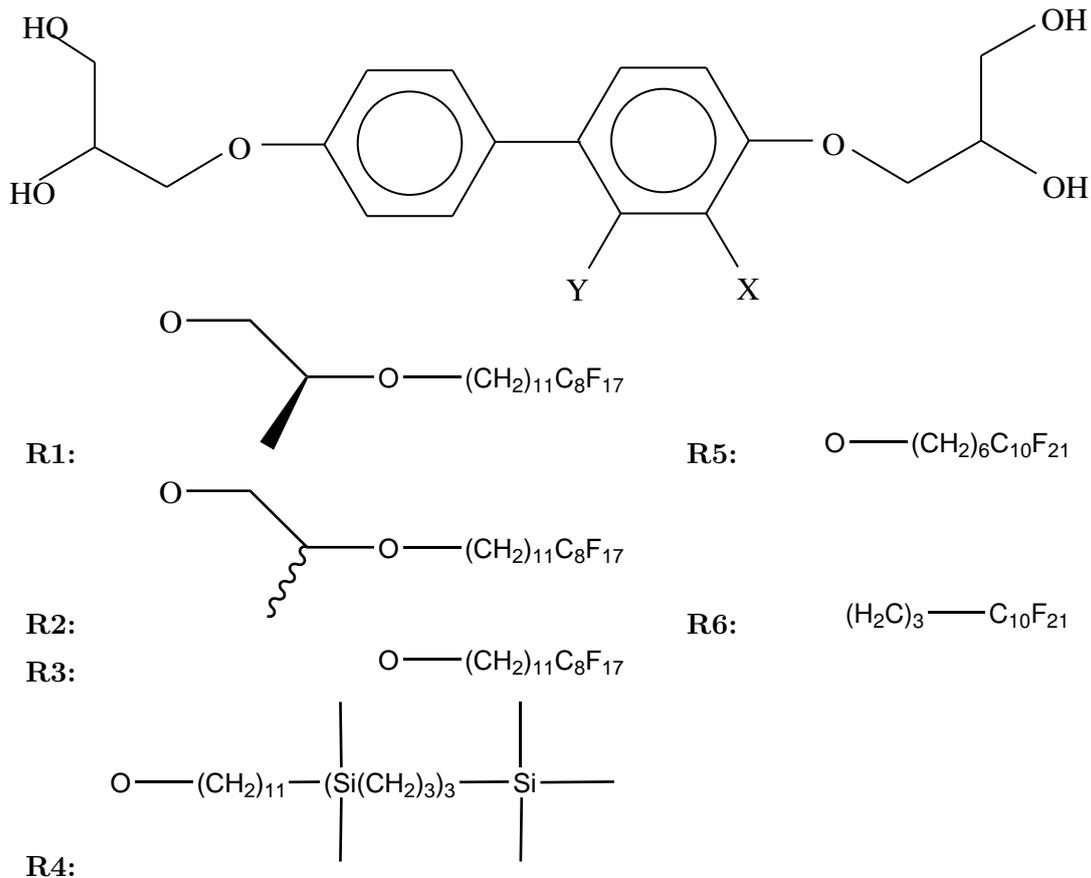


ABB. 4.1: Die untersuchten Substanzen bestehen aus einer Biphenyleinheit mit terminalen Diolgruppen. Einer der Phenylringe ist in 2- oder 3-Position substituiert, wobei die Substituenten R1-R5 als X, R6 in beiden Positionen verwendet wurden.

TAB. 4.1: Verwendete Substanzen und ihre Phasenumwandlungstemperaturen
 Abkürzungen: Col_r=Kolumnar rechteckige, flüssigkristalline Phase Cr=Kristallin Iso=Isotrop
 Lam_A, Lam_N, Lam_{iso}=im Text beschriebene, neuartige, flüssigkristalline Phasen

Substanz	X	Y	Phasenumwandlungstemperaturen in °C
S1 ^a	R1	H	Cr 115 (M 77) Lam _A 130 Lam _N 139 Lam _{iso} 169 Iso
S2	R2	H	Cr 53 Col _r /c2mm 79 M 88 Lam _A 130 Lam _N 138 Lam _{iso} 166 Iso
S3	R3	H	Cr 120 Lam _A 157 Lam _N 158 Lam _{iso} 179 Iso
S4	R4	H	Cr 117 Lam _A 144 Iso
S5	R6	H	Cr 135 Lam _A 152 Lam _N 153 Lam _{iso} 166 Iso
S6 ^b	R5	H	Cr 159 Lam _A 165 Lam _N 166 Lam _{iso} 195 Iso
S7 ^c	R5	H	Cr 97 Lam _A 165 Lam _N 166 Lam _{iso} 195 Iso
S8	H	R5	Cr 113 Lam _A 125 Lam _N 129 Lam _{iso} 174 Iso

^aBei der Mesophase M handelt es sich um eine noch nicht genauer charakterisierte Phase, deren Auftreten bisher ausschließlich durch röntgenographische Messungen belegt werden konnte.

^bDas asymmetrische C-Atom der Dioleinheit am unsubstituierten Phenylring liegt in R-Konfiguration vor, das andere in S-Konfiguration.

^cBeide asymmetrischen C-Atome der Dioleinheiten liegen in R-Konfiguration vor.

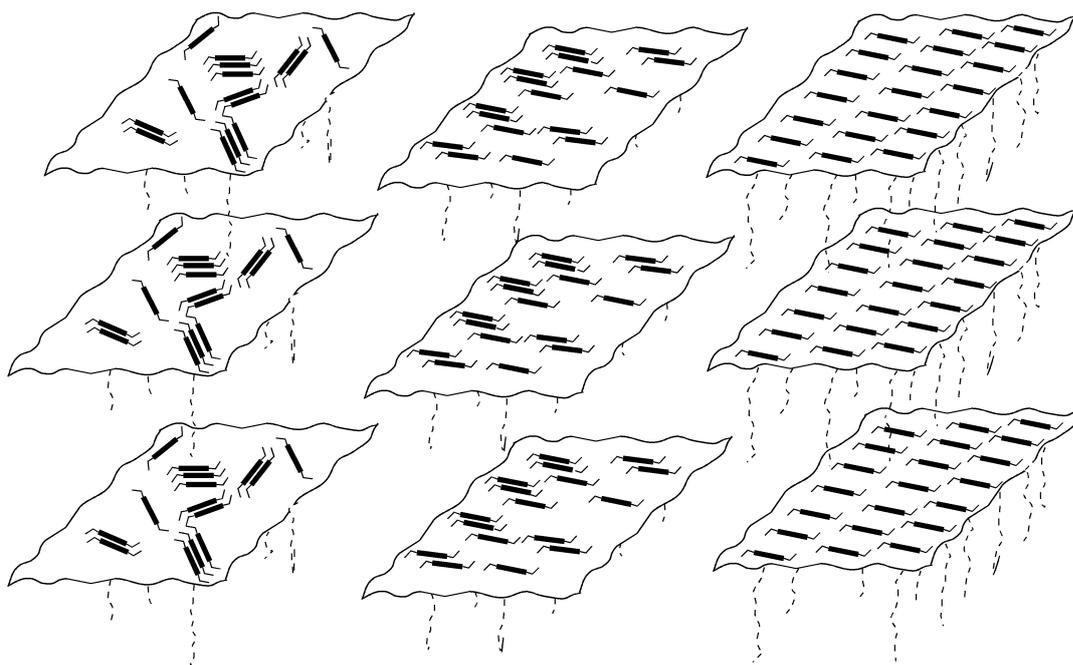


ABB. 4.2: Schematische Darstellung der Struktur lamellarer Phasen^[63].

In allen drei Phasen werden Schichtstrukturen ausgebildet, bei denen sich die Biphenyleinheiten und die Diolgruppen in Ebenen anordnen, die durch die Seitenketten voneinander separiert werden. (a) Lam_{iso} -Phase: Die Orientierung der Biphenyle ist isotrop, nur eine Nahordnung ist vorzufinden. (b) Lam_N -Phase: Es gibt eine Vorzugsrichtung der Orientierung der Biphenyle in der Schichtebene. (c) Lam_A -Phase: Zusätzlich zur Orientierung der Moleküle existiert eine zweidimensionale Ordnung in der Schichtebene.

Alle drei Untereinheiten sind untereinander inkompatibel. Die Perfluorketten bzw. Silanketten mikrosegregieren und die Dioleinheiten bilden ein kooperatives Wasserstoffbrückennetzwerk, das die flüssigkristallinen Phasen bis zu hohen Temperaturen stabilisiert^[63].

Alle Substanzen stammen aus der Arbeitsgruppe von Prof. TSCHERSKE (Organische Chemie der Martin-Luther-Universität). Die meisten von ihnen wurden von Herrn DC PREHM synthetisiert und untersucht.

4.2 Lamellare flüssigkristalline Phasen

Die vorgestellten Substanzen bilden eine neue Klasse von flüssigkristallinen Phasen aus, deren strukturelle Aufklärung noch nicht vollständig abgeschlossen ist. Durch eine Reihe von Untersuchungen konnte jedoch TSCHERSKE et al. für jede der drei neuen Phasen ein Strukturmodell aufstellen^[63, 64], die in Abb. 4.2 dargestellt sind.

Die lamellaren Phasen zeichnen sich durch die Ausbildung von Schichtstrukturen aus, bei der es zur Mikrosegregation zwischen den semiperfluorierten bzw. silanierten Seitenketten und den Biphenylkernen mit den Diolgruppen kommt. In der lamellar-isotropen Phase (Lam_{iso}) gibt es zwischen den Biphenylen nur eine sehr kurzreichweitige Nahordnung, die eine kleine Anzahl von Molekülen in bevorzugt paralleler Ausrichtung anordnet. Über mehr Moleküle gemittelt, ergibt sich eine isotrope Ausrichtung der Biphenyle in der Ebene. Wie

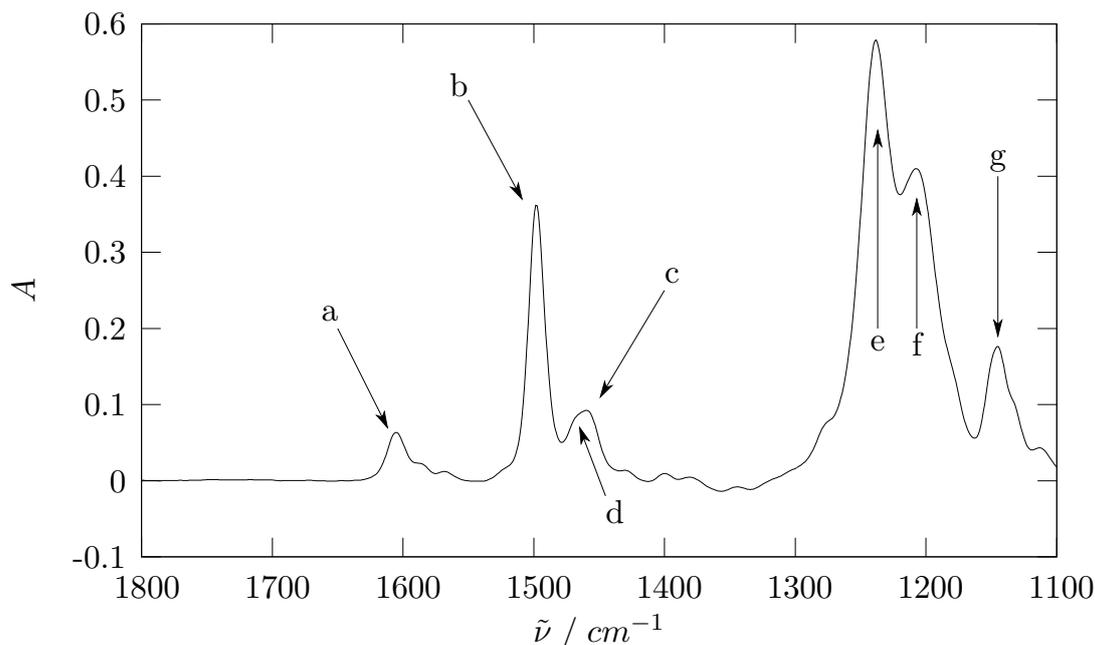


ABB. 4.3: IR-Spektrum von Substanz S1; Die Banden sind den folgenden Schwingungen zuzuordnen: (a,b,c) *in-plane* Deformationsschwingungen der aromatischen Ringe (d) CH₂-Scherenschwingung (e) Aryl-O-Streckschwingung (f) C-F-Streckschwingung (g) Alkyl-O-Streckschwingung.

Messungen des Brechungsindex zeigen, weist die Orientierung der Biphenyle gegenüber der Normalen der Schichtebene eine große Streuung auf^[63]. In der lamellar-nematischen Phase (Lam_N) existiert eine Vorzugsrichtung der Biphenyle in der Schicht, während noch keine Positionsordnung vorhanden ist. Die Lamellar-A-Phase (Lam_A) findet sich zusätzlich eine Positionsordnung der Biphenyleinheiten in der Schicht.

Röntgenmessungen haben gezeigt, dass der Schichtabstand in den drei Phasen praktisch konstant ist.

Untersuchungen des Beitrags der Diolgruppen zu den Phasenumwandlungen^[65] wurden mit einem *IRscope II* der Firma Bruker Optik und einer im Haus für hohe Temperaturen modifizierten beheizbaren Probenzelle *IA599* derselben Firma durchgeführt. Sie haben gezeigt, dass im Wasserstoffbrückennetzwerk keine signifikante Änderung bei den Umwandlungen der lamellaren Phasen untereinander stattfindet.

4.3 VCD-Untersuchungen

Alle VCD-Untersuchungen wurden mit dem oben beschriebenen Spektrometer PMA-37 durchgeführt. Die Zeitkonstante des LIA wurde zu 30 μs gewählt die Datenaquisitionsrate zu 10 kHz. Die maximale Retardation der Strahlung durch den photoeleastischen Modulator betrug λ/4 bei 1600 cm⁻¹. Alle Spektren wurden mit einer Auflösung von 8 cm⁻¹ aufgenommen. Als Probenzelle wurde die modifizierte IA599 der Firma Bruker verwendet. Die Substanzen wurden kapillar zwischen zwei runden Fenstern mit 13 mm Durchmesser und einer Dicke von je 2 mm präpariert. Die kapillare Präparation führt zu Schichtdicken der Probe von 5 – 10 μm. Als Fenstermaterial kam Kalziumfluorid und Silberchlorid, beides kommerziell bei der Firma Korth Kristalle GmbH zu beziehen, zum Einsatz. Messungen

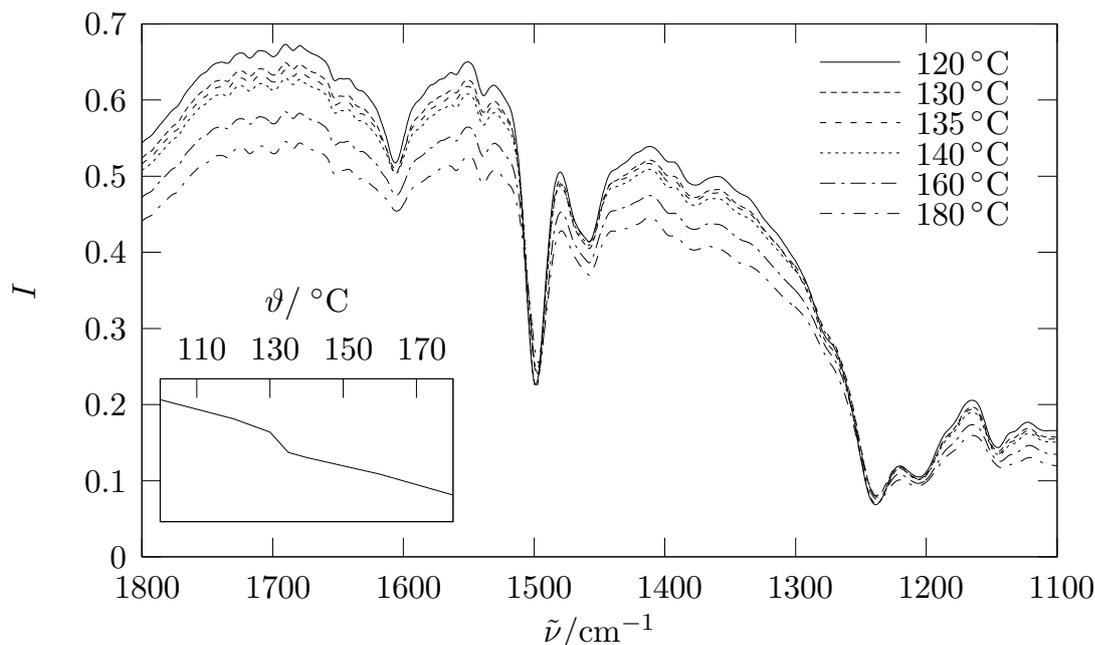


ABB. 4.4: Darstellung der Temperaturabhängigkeit Des IR-Spektrums von S1 (oben) und der integralen Absorptionsintensität der Ringdeformationsschwingung bei 1600 cm^{-1} in willkürlichen Einheiten (unten).

mit den Silberchloridfenster, sowie AFM-Untersuchungen zur Oberflächenbeschaffenheit der polierten IR-Fenster diente dem Ausschluß von chiralitätsinduzierenden Effekten durch Wechselwirkungen mit der Fensteroberfläche.

In Abb. 4.3 ist das IR-Spektrum der Substanz S1 exemplarisch mit einer Zuordnung der wichtigsten Banden dargestellt. Die Lage der Bande für die Aryl-Sauerstoff-Streckschwingung konnte durch den Vergleich der Spektren von Substanz S1 und S5 ermittelt werden. Die Verfolgung der Phasenumwandlung zwischen lamellar isotrop und lamellar nematisch mit Hilfe der IR-Spektroskopie ist möglich, jedoch ist die Interpretation der Ergebnisse schwierig. Die Effekte sind gering, weswegen in Abb. 4.4 (oben) Einkanalspektren dargestellt wurden. Die signifikanteste spektrale Änderung ist die zunehmende integrale Absorption der Ringdeformationsschwingung bei 1600 cm^{-1} mit abnehmender Temperatur und die gleichzeitige Verringerung der Halbwertsbreite dieser Bande. Dieser Befund läßt sich mit der höheren Ordnung in der lamellar nematischen Phase und der damit verbundenen einheitlicheren chemische Umgebung der Phenylringe erklären. Weiterhin ist eine kleine Verschiebung der Absorptionsbande bei 1500 cm^{-1} zu größeren Wellenzahlen bei abnehmender Temperatur zu verzeichnen.

Die molekulare optische Aktivität aller untersuchten Verbindungen ist gering und liegt unterhalb der mit den zur Verfügung stehenden Mitteln erreichbaren Nachweisgrenze. Dies ist in Abb. 4.5 anhand des Spektrums bei 180°C gezeigt, bei dem sich Substanz S1 in der isotropen Phase befindet. Gleiches gilt für alle Substanzen in der lamellar isotropen Phase. Es ist hierbei jedoch nicht zu bestimmen, ob keine chiralen supramolekularen Strukturen entstehen, die Dynamik des flüssigkristallinen Systems so groß ist, dass im zeitlichen Mittel über das Meßintervall die Chiralität durch Konformationsübergänge zu Null gemittelt wird, oder die Größe chiraler Domänen wesentlich kleiner als der Durchmesser des Infrarotstrahls

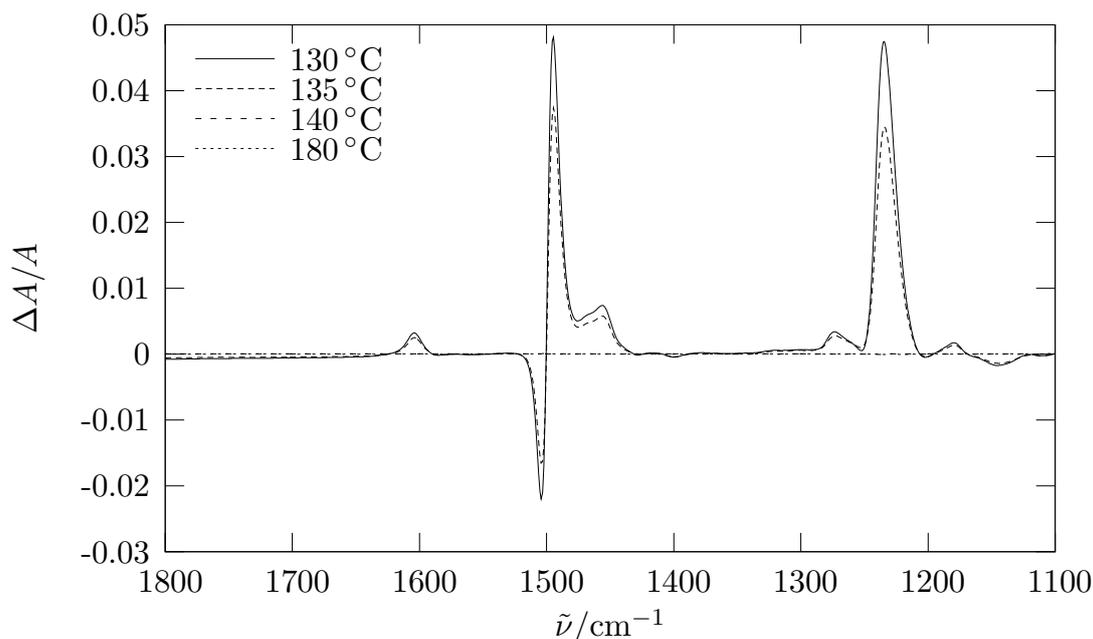


ABB. 4.5: VCD-Spektrum der Substanz S1. Bei 180 °C in der isotropen und bei 140 °C in der lamellar isotropen Phase ist keine optische Aktivität meßbar, in der lamellar nematischen Phase (135 °C und 130 °C) sind sehr große Differenzabsorptionen im VCD-Spektrum zu finden.

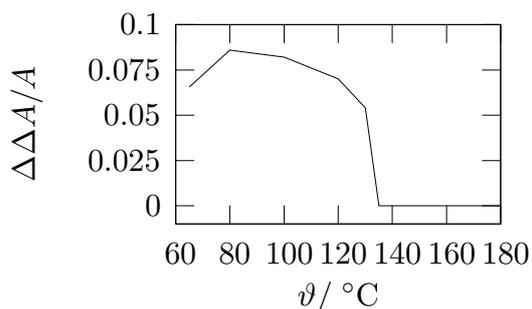


ABB. 4.6: Temperaturabhängigkeit der optischen Aktivität der Substanz S1 am Beispiel der Amplitudendifferenz der dispersionsartigen VCD-Bande bei 1500 cm⁻¹

ist, und räumlich über verschiedene Regionen unterschiedlicher Chiralität gemittelt wird.

Beim Unterschreiten der Phasenumwandlungstemperatur von der lamellar isotropen in die lamellar nematische Phase resultiert, wie Abb. 4.5 verdeutlicht, in der Ausbildung unerwartet großer Differenzabsorptionen. Ein mehrfaches Über- und wieder Unterschreiten der Umwandlungstemperatur führt reversibel zum Verschwinden und wieder Erscheinen der Banden im VCD-Spektrum. Aus der Zuordnung der Banden des IR-Spektrums Abb. 4.3, ist ersichtlich, dass bevorzugt Schwingungen, an denen die Biphenyleinheit beteiligt ist, im VCD-Spektrum wiederzufinden sind, während z. B. der Perfluoralkylsubstituent keine Differenzabsorptionssignal erzeugt. Es ist an dieser Stelle nicht zu klären, ob die Induktion einer bevorzugten Helix in die Kette durch eine 'externe' chirale Umgebung, wie von Monde^[66] beschrieben, nicht stattfindet. Das Fehlen eines VCD-Signals für die Perfluoralkylgruppe läßt jedoch die Vermutung zu, dass die lokale Umgebung dieser Einheiten keine chirale Überstruktur aufweist, sondern sich diese ausschließlich auf die Lamellen beschränkt, in der sich die Biphenylringe organisieren.

Eine temperaturabhängige Auswertung der VCD-Spektren ist in Abb. 4.6 dargestellt

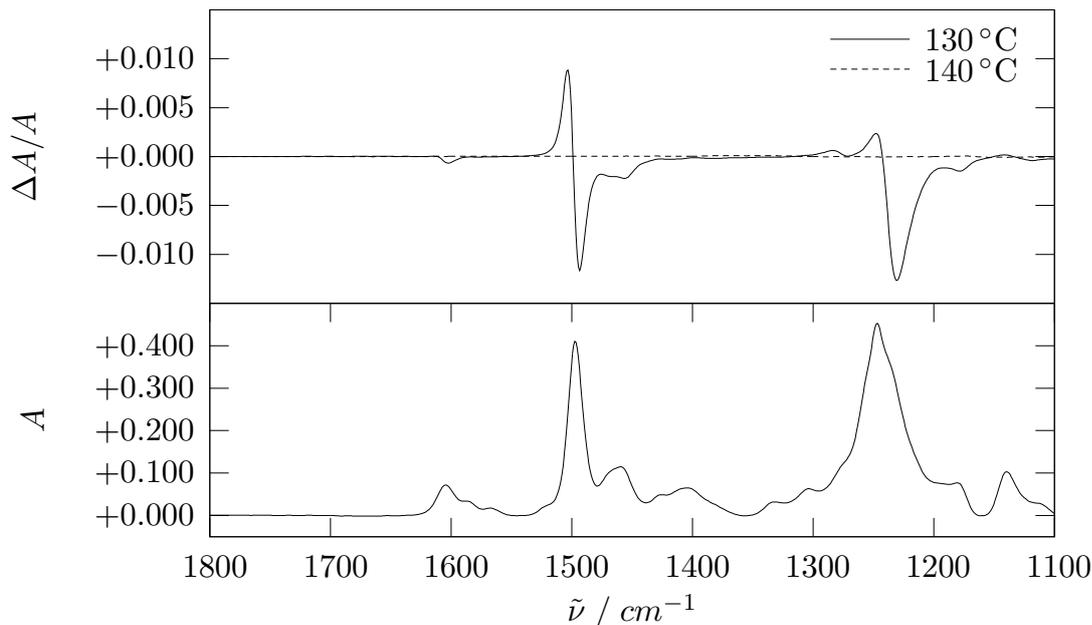


ABB. 4.7: IR-Spektrum (unten) und VCD-Spektrum (oben) von Substanz S4.

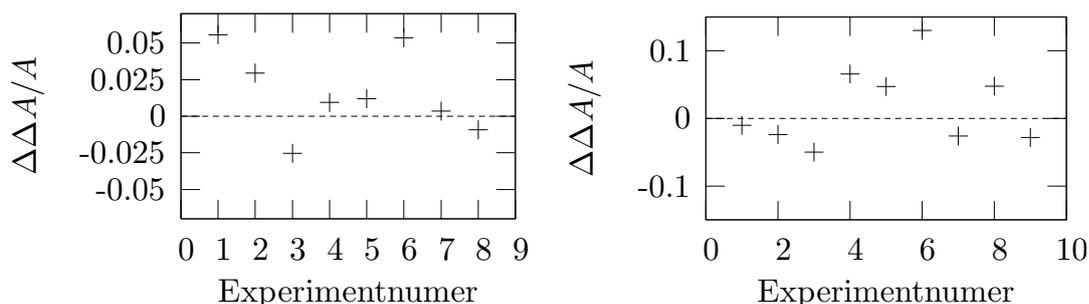


ABB. 4.8: Statistische Untersuchung der VCD-Spektren der Substanzen S1 links und S3 rechts. Aufgetragen ist die Amplitudendifferenz der dispersionsartigen VCD-Bande bei 1500 cm^{-1} . Die Spektren wurden bei 130 °C (S1) bzw. 150 °C und jeweiliger Neupräparation der Probe aufgenommen.

und zeigt innerhalb der lamellar nematischen Phase einen geringen Anstieg der optischen Aktivität mit sinkender Temperatur, was mit einer steigenden Ordnung in der Phase erklärbar ist. Unterhalb von 80 °C nimmt die Intensität des Signals im VCD-Spektrum in Folge einer Kristallisation deutlich ab.

Mit Substanz S4 stand eine Verbindung zur Verfügung, die beim Abkühlen aus der isotropen Phase direkt in die Lam_A -Phase übergeht. VCD-Untersuchungen dieser Verbindung sind in Abb. 4.7 dargestellt und zeigen, dass die Existenz der lamellar isotropen Phase keine Voraussetzung für die Ausbildung einer chiralen supramolekularen Phase für die untersuchten Systeme ist.

Die spontane Ausbildung chiraler Mesophasen aus achiralen Molekülen, wie früher schon z. B. von Kajitani^[67] publiziert, erfordert, dass die Händigkeit der Überstruktur durch einen Zufall bestimmt wird. Um dies zu überprüfen wurden statistische Untersuchungen an der chiralen Substanz S1 und der achiralen Verbindung S3 durchgeführt, deren Ergebnisse in

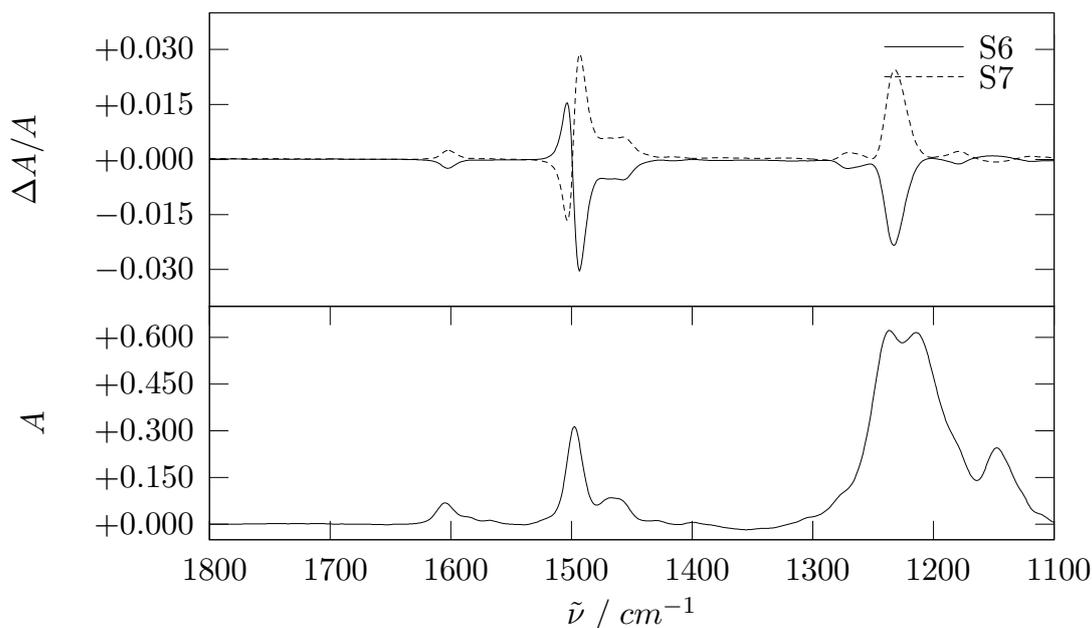


ABB. 4.9: Die IR-Spektren (unten) der beiden Verbindungen S6 und S7 sind identisch; die VCD-Spektrum (oben) weisen keinen signifikanten Unterschied auf, das unterschiedliche Vorzeichen ist Zufall.

Abb. 4.8 dargestellt sind. Hierbei wurden die Proben für jede Messung neu präpariert. Nach einer Äquilibrierung von 15 min in der isotropen Phase, wurden die Verbindungen in die lamellar nematische Phase abgekühlt und die VCD-Spektren aufgenommen. Wie in Abb. 4.8 rechts zu sehen, ist das Vorzeichen des VCD-Spektrums der achiralen Verbindung zufällig. Die unterschiedlichen absoluten optischen Aktivitäten sind vermutlich auf eine Domänenbildung zurückzuführen. Auf Grund der kapillaren Präparationsmethode und der damit verbundenen geringen Schichtdicke können sich größere Domänen vermutlich besser bilden, als bei den Experimenten von PATEL^[63].

Bei der chiralen Substanz ist die Bevorzugung einer Händigkeit der Mesophase zu verzeichnen; der Einfluß des stereogenen Zentrums ist jedoch nicht groß genug, um die Chiralität der supramolekularen Struktur festzulegen.

Der Einfluß der asymmetrischen Kohlenstoffatome der Dioleinheiten auf die Ausbildung der chiralen Phase ist gering. Untersuchungen an den Substanzen S6 und S7 (Abb. 4.9) zeigten keine signifikante Änderung gegenüber S2 oder S3. Dieser Befund passt zu den Ergebnissen der IR-Untersuchungen sowie der identischen Phasenumwandlungstemperaturen der flüssigkristallinen Phasen beider Substanzen.

Die Verbindung S8 unterscheidet sich von der Struktur der anderen Verbindungen durch die Substitution in 2' anstatt in 3' Position der Biphenyleinheit. Das generelle Phasenverhalten ist analog zu den anderen untersuchten Verbindungen. Der charakteristischste Unterschied im VCD-Spektrum dieser Substanz findet sich bei den Ringdeformationsschwingungen mit der Absorptionsbande bei 1600 cm^{-1} . Wie Abb. 4.10 verdeutlicht, zeigt dieses Differenzsignal einen dispersionsförmigen Verlauf, während bei den anderen Verbindungen eine absorptionsähnliche Bande an selber Stelle zu finden ist. Unterhalb von 1300 cm^{-1} liegt im IR-Spektrum eine Totalabsorption vor, weswegen das VCD-Spektrum in diesem

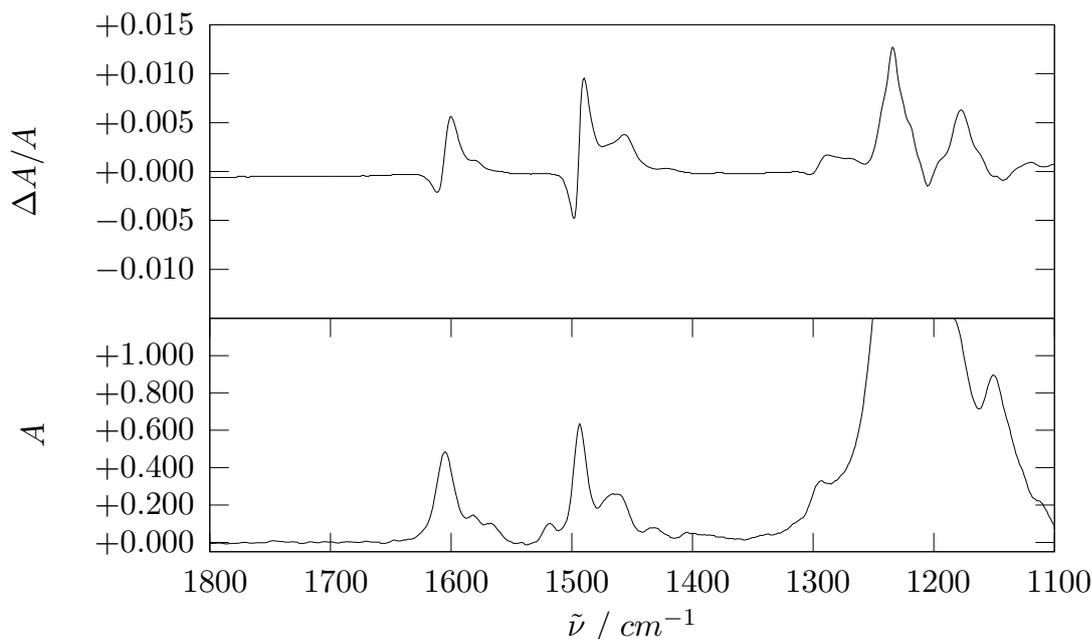


ABB. 4.10: IR-Spektrum (unten) und VCD-Spektrum bei 127 °C (oben) der Verbindung S8

Bereich nicht auswertbar ist.

4.4 Interpretation der VCD-Spektren mit Hilfe des Modells der gekoppelten Oszillatoren

Um die VCD-Spektren mittels des in Kapitel 2 vorgestellten Modells der gekoppelten Oszillatoren zu interpretieren, ist es notwendig, die Moleküle auf ihre, für die Spektren wesentlichen Bestandteile, zu reduzieren und durch ein einfacheres Modellsystem zu ersetzen. Da allen in den VCD-Spektren auftretenden Signalen Schwingungen zuzuordnen sind, an denen der Biphenylkern beteiligt ist, wurde die Modellierung auf diese Einheit beschränkt, wobei alle Substituenten gegen Methoxygruppen ersetzt wurden.

Ein wichtiger potentieller Keim für die beobachtete spontane chirale Induktion ist die Verdrehung der beiden Phenylringe aufgrund der sterischen Wechselwirkung der Substituenten in 2, 2' und 6, 6' Position. Dieser, unter dem Begriff *Atropisomerie* oder Behinderungsisomerie bekannte Effekt, führt zu einer Axialchiralität des Moleküls in seiner stabilsten Konformation. Eine Trennung der Atropisomere ist aufgrund der gewählten Substituenten der Phenylringe nicht möglich. Durch kooperative Effekte ist es jedoch möglich, dass sich Domänen aus Biphenylen gleicher Chiralität bilden. Um diesen Effekt in einfacher Weise modellieren, zu können wurde die Biphenyleinheit weiter in ein Anisol-Molekül und ein Veratrol-Molekül bzw. ein Resorzindimethylethermolekül (RDME) im Falle von Substanz S8 zerlegt.

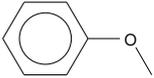
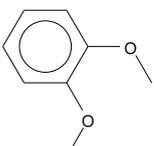
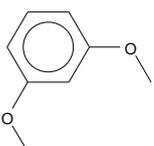
Die relativen Amplituden und die Richtung der Oszillation der HERTZschen Oszillatoren wurden aus den mit *Cerius 4.6*^[1] unter Verwendung des UFF-Valbond 1.1-Kraftfeldes berechneten vektoriellen Dipolübergangsmomente dieser drei Moleküle abgeschätzt und sind in Tab. 4.2 angegeben. Die Absorptionsfrequenzen wurden an die gemessenen Werte angepaßt

und die Halbwertsbreite der Absorptionsbanden wurde für die folgende Modellierung zu 15 cm^{-1} angenommen. Problematisch ist hierbei, dass es sich bei den berechneten Werten grundsätzlich um Daten bezüglich der Moleküle im Vakuum und nicht in der kondensierten Phase handelt.

Die Verdrehung der beiden substituierten Phenylringe im Biphenyl wurde ebenfalls Kraftfeldrechnungen entnommen und beträgt bei der Kombination von Anisol und Veratrol 34.4° und bei der von Anisol und RDME 44.4° . Bei dem Versuch zwei Biphenyle so zu packen, dass es zu einer energetisch günstigen Wechselwirkung kommt, sind zwei Dinge zu beachten. Zum einen kann eine effektive Wechselwirkung nur dann zustande kommen, wenn beide Biphenyle in gleicher Weise verdreht sind, was ein Beispiel für die oben angeführte Kooperativität bei der Bildung chiraler Domänen ist. Zum anderen können die Biphenyle nicht parallel zueinander liegen, sondern sind zueinander geneigt, wobei die Händigkeit der Neigung von der Händigkeit der Atropisomere bestimmt wird. Auch diese Wechselwirkung lässt sich mit Hilfe von Kraftfeldrechnungen abschätzen, wobei sich ein Neigungswinkel von 10° bis 20° zwischen den langen Achsen der Biphenyleinheiten ergibt, wenn zwei Moleküle miteinander interagieren. In kondensierter Phase kann es zu größeren Abweichungen von diesem Winkel kommen, wenn andere Wechselwirkungen dominieren.

Mit diesen Randbedingungen und der zusätzlichen Forderung einer dichten Packung ist es möglich, die VCD-Spektren qualitativ richtig zu modellieren, wobei im vorliegenden Fall ein hierarchisches Modell verwendet wurde. Der Abstand zweier Phenylringe im Biphenyl ist mit 4.3 \AA etwa 40% kleiner als der Abstand zweier nebeneinander liegender Biphenyle,

TAB. 4.2: Amplitudenvektoren der HERTZschen Oszillatoren für Anisol, Veratrol und Resorzindimethylether in atomaren Einheiten, bestimmt mit Cerius 4.6 mit dem UFF-Valbond 1.1 Kraftfeld. Die x -Achse verläuft von links nach rechts und die y -Achse von unten nach oben. Die z -Komponente der hier angegebenen inplane-Ringdeformationsschwingungen ist immer Null.

Molekül	Wellenzahl / cm^{-1}	$\mu_{t,x}$	$\mu_{t,y}$
 Anisol	1620	1.281	-0.270
	1620	-0.0727	-0.830
	1495	1.34	0.236
	1460	0.168	-0.172
 Veratrol	1620	0.341	0.300
	1620	1.257	0.360
	1495	1.603	1.300
	1460	-0.332	-0.495
 RDME	1620	1.255	-0.720
	1620	-0.644	-1.122
	1495	-0.652	0.374
	1460	-0.764	0.439

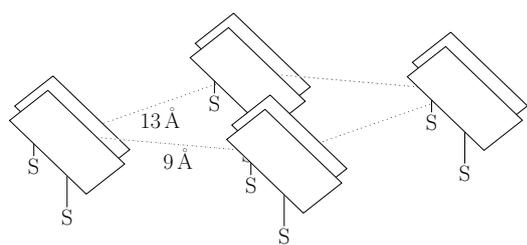


ABB. 4.11: Schematische Darstellung der Anordnung der Biphenyle (angedeutet durch Rechtecke) in der Schicht der lamellaren Phasen ohne Berücksichtigung von Größenverhältnissen. Die Biphenyle sind zur Schichtebene geneigt und bilden Pärchen, so dass die Substituenten (S) an nicht benachbarten Phenylringen lokalisiert sind.

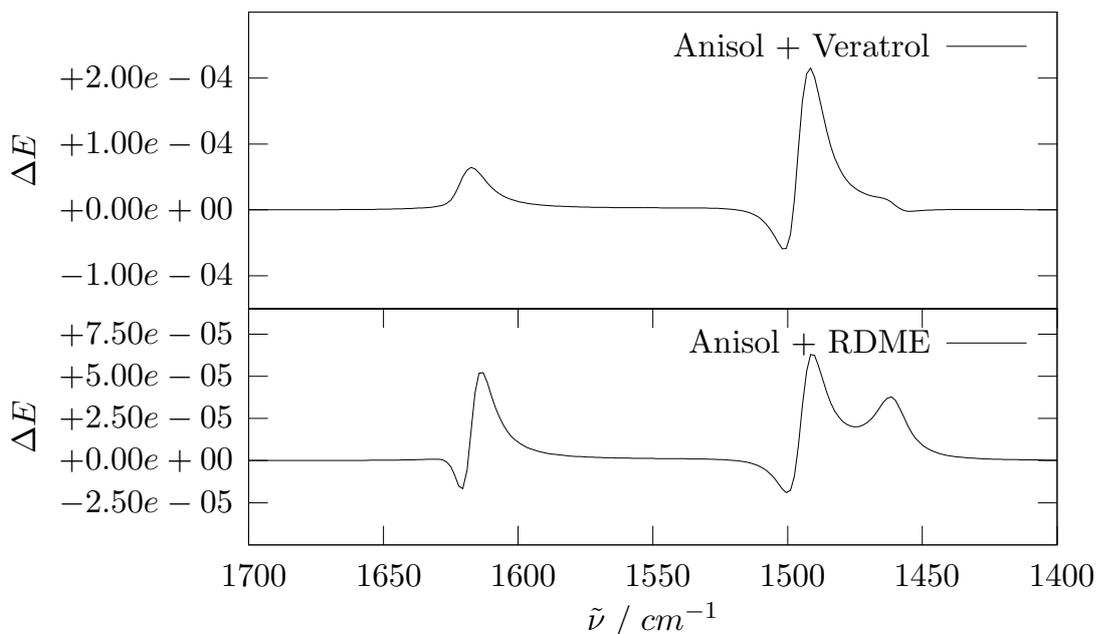


ABB. 4.12: Das Ergebnis der Modellierung der VCD-Spektren für die Kombination von Anisol und Veratrol (oben) kann mit dem Spektrum von Substanz S1 (Abb. 4.5) verglichen werden, die Kombination Anisol und RDME ist mit Substanz S8 (Abb. 4.10) realisiert.

womit sich als nächst größere Struktur ein Pärchen zweier Biphenyle konstruieren lässt. Die Anordnung der Biphenyleinheiten wurde dabei so gewählt, dass jeweils ein substituierter und ein unsubstituierter Phenylring benachbart sind. Für die Kombination Anisol-Veratrol wurden die Biphenyle um 30° , für Anisol-RDME um 45° gegeneinander verdreht. Wie in Abb. 4.11 skizziert, wird die Schicht der lamellaren Phase durch vier Biphenylpärchen in zwei zueinander leicht versetzten Reihen definiert. Zur Schichtnormalen sind Achsen der Biphenyle im Mittel um 120° geneigt. Unter der Annahme, dass die perfluorierten Seitenketten nicht freiwillig mit den diolierten Biphenylen interagieren, beschreibt das Modell bis hier hin die Hälfte einer Lamelle. Die andere Hälfte ergibt sich als nächste Ebene des hierarchischen Modells durch die Rotation der vier Biphenylpärchen um 180° , so dass die Substituenten *S* in Abb. 4.11 nach oben weisen. Ein Abstand der übereinander liegenden Biphenyle von 9 \AA ergibt eine dichte Packung der substituierten Biphenyle. Dreht man die beiden Biphenylschichten im Fall der Kombination von RDME und Anisol um 180° und im Fall der Kombination von Veratrol und Anisol um 0° gegeneinander um ihre gemeinsame Schichtnormale, ergeben sich die in Abb. 4.12 dargestellten Spektren, die das prinzipielle Verhalten der zu modellierenden Substanzen gut wiedergeben. Bei der Kombination von

Anisol und Veratrol ist die Bande bei ca. 1620 cm^{-1} zu groß, ansonsten stimmen Vorzeichen und Relationen der VCD-Simulation mit den gemessenen Spektren überein. Die absolute Größe der Differenzsignale der Simulation sind jedoch, verglichen mit den gemessenen Spektren, prinzipiell zu klein. Dies ist möglicher Weise auf einen kooperativen Effekt in der flüssigkristallinen Phase zurückzuführen, der sich nur durch die Betrachtung eines wesentlich größeren Ausschnitts bei der Modellierung der VCD-Spektren beschreiben läßt.

Ebenso könnte eine Erweiterung des Modells eine verbesserte Beschreibung der Messwerte ergeben. Um der räumlichen Ausdehnung der schwingenden Moleküle Rechnung zu tragen kann jede Normalschwingung anstelle der punktförmigen Dipole mit mehreren kohärent und in Phase schwingenden Punktladungen beschrieben werden. Mit Ausnahme der zusätzlichen Forderung nach der Phasengleichheit kann das in dieser Arbeit beschriebene Modell direkt übernommen werden.

Am Beispiel von Substanz S3 wurden die aus der Simulation der VCD-Spektren gewonnenen Parameter für eine kraftfeld-basierte Analyse der Packung einer lamellaren Phase genutzt, deren Ergebnis graphisch in Abb. 4.13 gegeben ist. Für die Simulation wurde wieder *Cerius 4.6* sowie das UFF-Valbond Kraftfeld verwendet. Dem initialen Modell einer dreidimensionalen Packung der Symmetrie P1 mit vier Molekülen S3 in einer Elementarzelle wurde durch eine NPT-Molekulardynamik-Simulation mit 500 000 Schritten zu einer Femtosekunde bei 300 K die Möglichkeit gegeben, in eine energetisch günstige Konfiguration überzugehen. Dabei kommt es zu einer Mikroseggregation der Perfluoralkylgruppen, die parallel zu Schichtnormalen stehen. Die Biphenyle bleiben gegen die Schichtebene geneigt und, wie in dem Stäbchenmodell zu sehen, pärchenweise beieinander. Die Diolreste der Biphenylringe stabilisieren die Packung durch ein Wasserstoffbrückennetzwerk innerhalb der Schicht, in der die Biphenyle liegen. Die Alkylspacer weisen einen hohen Anteil an gauche-Konformeren auf, erst durch diese Störung der Alkylketten ist eine raumfüllende Packung möglich.

Der Schichtabstand des Modells von 43.8 \AA stimmt in exzellenter Weise mit den Röntgenbefunden von 43.4 \AA von M. PREHM^[68] überein, eine Dichte von 1.2 g cm^{-3} zeigt die gute Raumfüllung und entspricht einer Abschätzung aus den volumengemittelten Dichten der einzelnen Komponenten von 1.17 g cm^{-3} .

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass das Modell der lamellaren Phasen mit den zur Schichtebene geneigten Biphenylen sowohl für die Modellierung einer raumfüllenden dreidimensionalen Packung, als auch für Simulation der VCD-Spektren einen geeigneten Ansatz darstellt und Übereinstimmungen mit einigen Meßergebnissen zeigt. Für eine vollständige Beschreibung ist das Modell jedoch noch zu primitiv, da weder eine Unterscheidung zwischen der Lam_A und der Lam_N möglich ist, noch die mit Sicherheit vorhandene Dynamik in irgend einer Form berücksichtigt wird.

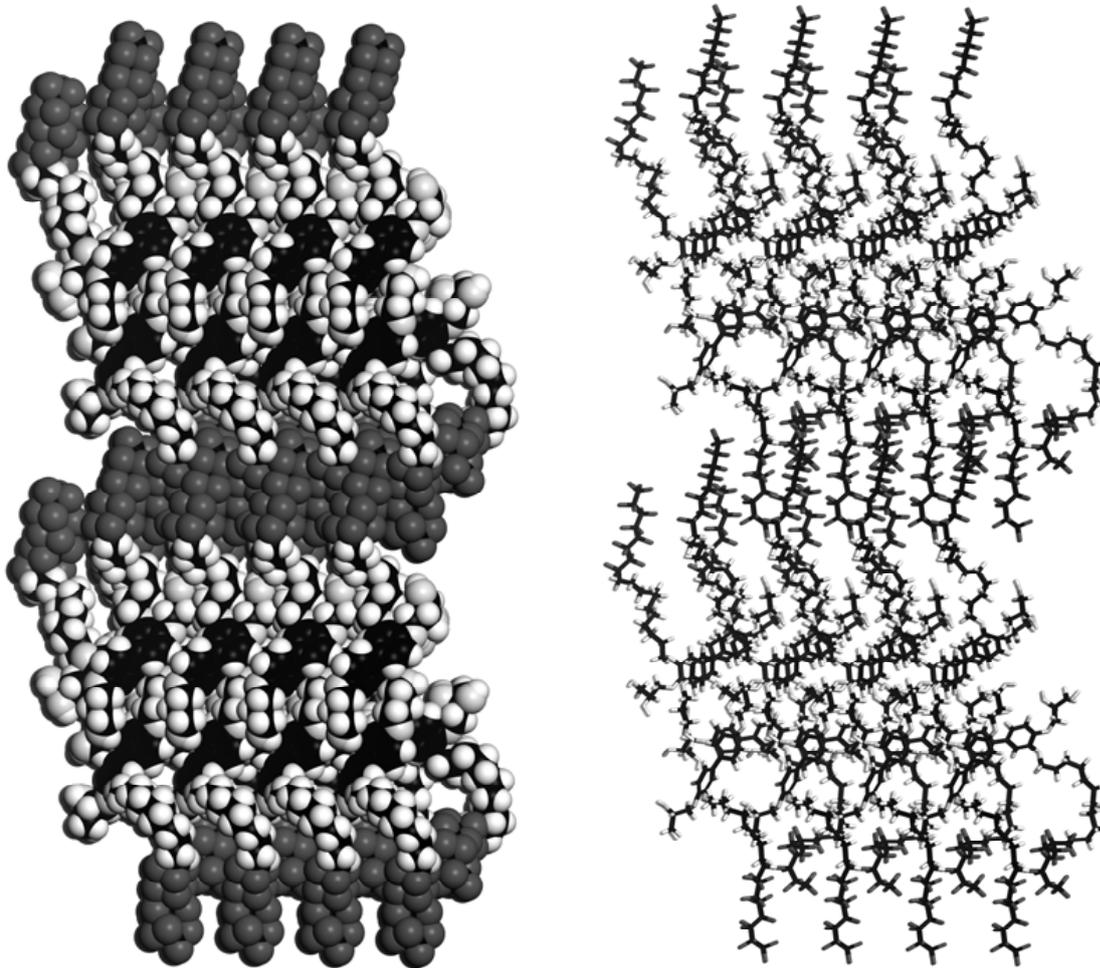


ABB. 4.13: Dreidimensionales Strukturmodell (CPK links und Stäbchenmodell rechts) für die Substanz S3 für die $Lam_{N/A}$ -Phase.

weiß: Wasserstoff schwarz: Kohlenstoff hellgrau: Sauerstoff dunkelgrau: Fluor

Die Perfluorketten sind mikrosegregiert und interkalieren, sie stehen parallel zur Schichtnormalen. Die Alkylspacer haben einen hohen gauche-Anteil wodurch eine dichte Raumpackung ermöglicht wird und sind partiell von der Schicht mit den Biphenyleinheiten separiert. Die über die Diolgruppen wasserstoffbrückenvernetzten Biphenyleinheiten bilden Pärchen, die gegen die Schichtnormale geneigt sind.

Die Schichtdicke dieses einfachen Modells aus vier Molekülen stimmt in exzellenter Weise mit den Röntgenbefunden überein und beträgt 43 Å.

Zusammenfassung und Ausblick

5

In der vorliegenden Arbeit wurde das Modell der gekoppelten Oszillatoren zur Beschreibung des zirkularen Dichroismus aufgegriffen und im Rahmen der klassischen Physik auf den schwingungszirkularen Dichroismus übertragen. Die Kopplung über Nahfelder HERTZscher Oszillatoren erlaubt die Beschreibung des zirkular dichroischen Effektes ohne Berücksichtigung magnetischer Felder und Momente, sondern ausschließlich aufgrund einer ausgedehnten Anordnung der Oszillatoren im erregenden Lichtfeld, was diesen Ansatz für die Beschreibung supramolekularer chiraler Strukturen prädestiniert.

Durch die meines Wissens nach erstmalige Erweiterung des Modells auf Kopplungen nicht entarteter Oszillatoren können VCD-Spektren modelliert werden, die nicht bzw. nicht ausschließlich aus konservativen Anteilen bestehen, deren integrale Differenzabsorption über das gesamte Spektrum also von Null verschieden ist.

Unter Verwendung eines sich aus den analytischen Lösungen ergebenden prinzipiellen Faktors, dass die gekoppelten Oszillatoren aufgrund von Dämpfungskräften im stationären Zustand mit der Frequenz der Erregerwelle und einer für jeden Oszillator festen Phasenverschiebung schwingen, konnte die Lösung des Differentialgleichungssystems der NEWTONschen Bewegungsgleichungen auf die Lösung eines linearen Gleichungssystems reduziert werden.

Mit der Software *cov* wurde das Modell in eine Anwendung integriert, die es erlaubt, VCD-Spektren von Überstrukturen mit geringer Symmetrie zu modellieren, was für die Anwendung auf dynamische, selbstorganisierende Systeme unerlässlich ist. Durch die konsequente Betrachtung des Einflusses der Ausrichtung des Oszillatorensembles zur einfallenden erregenden Lichtwelle ist es mit *cov* möglich, die Auswirkungen der Orientierung einer supramolekularen chiralen Anordnung von Molekülen zu beurteilen.

Die experimentellen Untersuchungen an lamellaren flüssigkristallinen Phasen sind ein Beispiel für die Eignung der VCD-Spektroskopie zur Detektion supramolekularer Chiralität. Wie gezeigt wurde, ist eine Interpretation mit Hilfe des vereinfachenden Modells der gekoppelten Oszillatoren mindestens in qualitativer Weise möglich. Aufgrund der vielfältigen Anordnungsmöglichkeiten der Modelloszillatoren ist der vorgeschlagene theoretische Ansatz

und wahrscheinlich die VCD-Spektroskopie an sich, i. d. R. nicht als alleinige Methode zur Strukturaufklärung geeignet, sondern ermöglicht eine strukturelle Analyse erst im Zusammenspiel mit anderen Methoden und dem chemischen Verständnis des Anwenders. Insbesondere muss darauf hingewiesen werden, dass das Modell der gekoppelten Oszillatoren Spektren für eine gegebene Oszillatorgeometrie vorhersagt, jedoch nicht für ein gegebenes Spektrum die Geometrie bestimmt. Das bedeutet, dass über eine Negativaussage eine Struktur ausgeschlossen werden kann. Eine Positivaussage ist hingegen erst einmal nur als mögliche Struktur zu betrachten, wie aber schon ARTHUR CONAN DOYLE zu schreiben wußte: *When you have excluded the impossible, whatever remains, however improbable, must be the truth.*^[69]

Momentan mangelt es dem Modell noch an einer effizienten Parametrisierung, um aus gegebenen Molekülschwingungen ein Ersatzsystem von HERTZschen Oszillatoren zu generieren. Für die Erstellung entsprechender Datensätze sind Substanzen mit bekannter supramolekularer Struktur erforderlich, deren Strukturparameter möglichst in weiten Bereichen einstellbar sind. Hierfür kämen z. B. Flüssigkristalle in Frage, die cholesterische Phasen ausbilden, bei denen über die Temperatur oder die Zugabe von Fremdschubstanzen die Ganghöhe der helikal gewundenen Vorzugsrichtung der Moleküle eingestellt werden kann.

Eine Erweiterung der Theorie zur Beschreibung ausgedehnter Molekülschwingungen mittels des Ersatzes der punktförmigen Oszillatoren durch eine endliche Zahl kohärent und in Phase schwingender Punktladungen könnte eine bessere Beschreibung der VCD-Spektren insbesondere dann ermöglichen, wenn die Abmessungen des schwingenden Molekülfragments nicht klein gegenüber dem Abstand zum nächsten Nachbarn ist.

Mathematischer Anhang

A

A.1 Ebene Wellen

Im Folgenden soll die elektrische Feldstärke $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ einer elektromagnetischen Strahlung als ebene Vektorwelle in komplexer Form eingeführt werden. Eine physikalische Bedeutung, kommt dabei nur dem Realteil zu, jedoch können alle linearen Vektoroperationen mit der komplexen Größe durchgeführt werden, was häufig zu einer mathematischen Vereinfachung führt.

$$\mathbf{E}_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{a} \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)] \quad \mathbf{k} = \tilde{n} \mathbf{k}_v \quad (\text{A.1})$$

Hierbei ist \mathbf{k}_v der Wellenvektor einer sich im Vakuum ausbreitenden Welle, dessen Betrag gerade die Wellenzahl $k = 2\pi/\lambda$ ist und dessen Richtung die Ausbreitungsrichtung der Welle angibt.

Die Kreisfrequenz ω ist über die Phasengeschwindigkeit c der Welle mit dem Wellenvektor nach $\omega^2 = c^2 \mathbf{k}^2$ verknüpft. Im Vakuum ist die Phasengeschwindigkeit und die Gruppengeschwindigkeit elektromagnetischer Strahlungen gerade die Lichtgeschwindigkeit. Durchquert die Strahlung Materie, so ist die Phasengeschwindigkeit im Allgemeinen eine Funktion der Wellenzahl, ein Effekt, der als Dispersion bezeichnet wird.

$\tilde{n} = n + i\kappa$ ist der komplexe Brechungsindex, der die Wechselwirkung der Strahlung mit Materie beschreibt. Der Realanteil n ist der gewöhnliche Brechungsindex, der die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Welle in Materie c_M mit der Vakuum-Lichtgeschwindigkeit c_v in Verbindung bringt $n c_M = c_v$. Der Imaginärteil κ ist der Absorptionsindex und beschreibt die Schwächung einer elektromagnetischen Welle durch die Wechselwirkung mit Materie. Sein Zusammenhang mit dem, dem Chemiker vertrauteren Extinktionskoeffizienten wird in Abschnitt A.1.1 dargestellt.

Der Amplitudenvektor \mathbf{a} ist ein komplexer Vektor, der sowohl die Amplituden- als auch Phaseninformationen enthält und somit, wie nun gezeigt werden soll, die Polarisation der Lichtwelle festlegt.

Es erweist sich als günstig, \mathbf{a} in einer rechtshändigen orthonormalen Basis $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3$ mit $\mathbf{e}_3 = \hat{\mathbf{k}}$ zu entwickeln:

$$\mathbf{a} = \sum_{i=1}^3 a_i \mathbf{e}_i \quad \text{mit :} \quad a_i = \mathbf{a} \cdot \mathbf{e}_i$$

Da elektromagnetische Wellen Transversalwellen sind, steht der Amplitudenvektor \mathbf{a} senkrecht auf dem Wellenvektor \mathbf{k} , weswegen für den dritten Entwicklungskoeffizienten $a_3 = 0$ gilt. Für die beiden anderen Entwicklungskoeffizienten gilt

$$a_{1/2} = |a_{1/2}| \exp[i\phi_{1/2}],$$

wobei $|a_i|$ die Amplitude des elektrischen Wechselfeldes in der durch \mathbf{e}_i und \mathbf{k} aufgespannten Ebene ist und ϕ_i der dazugehörige Phasenwinkel. Die Entwicklung von \mathbf{r} und \mathbf{k} in derselben Basis führt zu $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} = k r_3$, was auf die allgemein bekannte Formulierung der Wellengleichung entlang \mathbf{e}_3 führt:

$$\begin{aligned} \mathfrak{E}_{1/2} &= a_{1/2} \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)] \\ &= |a_{1/2}| \exp[i(k r_3 - \omega t + \phi_{1/2})] \\ \Re \{ \mathfrak{E}_{1/2} \} &= |a_{1/2}| \cos(k r_3 - \omega t + \phi_{1/2}) \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Es ist sofort ersichtlich, dass es sich um eine planare Welle handeln muss, da \mathfrak{E} nicht von r_1 und r_2 abhängt.

Etwas allgemeiner und ohne \mathbf{k} und \mathbf{r} zu entwickeln, kann das elektrische Feld wie folgt beschrieben werden

$$\mathfrak{E} = |a_1| \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \phi_1)] \mathbf{e}_1 + |a_2| \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \phi_2)] \mathbf{e}_2$$

Ist die Differenz der Phasenwinkel $\phi_2 - \phi_1$ gerade 0 oder π , ergibt sich über die Beziehungen $e^{i0} = 1$ und $e^{i\pi} = -1$ die Beschreibung einer linear polarisierten Welle (vgl. Abb. A.1).

$$\begin{aligned} \mathfrak{E} &= (|a_1| \mathbf{e}_1 \pm |a_2| \mathbf{e}_2) \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \phi_1)] \\ \Re \{ \mathfrak{E} \} &= (|a_1| \mathbf{e}_1 \pm |a_2| \mathbf{e}_2) \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \phi_1) \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

Die Amplitude a und die Polarisationswinkel Φ lassen sich aus dem Amplitudenvektor wie folgt berechnen:

$$a = \sqrt{a_1^* a_1 + a_2^* a_2} \quad (\text{A.4a})$$

$$\Phi = \arctan \frac{|a_2|}{|a_1|} \quad (\text{A.4b})$$

Ist hingegen die Differenz der Phasenwinkel $\pm\pi/2$ und sind die Beträge der Entwicklungskoeffizienten $|a_{1/2}|$ gleich, so kann über die Beziehung $e^{\pm i\pi/2} = \pm i$ gezeigt werden, dass es sich um eine rechts bzw. links zirkular polarisierte Welle handelt

$$\begin{aligned} \mathfrak{E} &= |a_1| \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \phi_1)] (\mathbf{e}_1 \pm i \mathbf{e}_2) \\ \Re \{ \mathfrak{E} \} &= |a_1| \{ \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \phi_1) \mathbf{e}_1 \mp \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \phi_1) \mathbf{e}_2 \}. \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

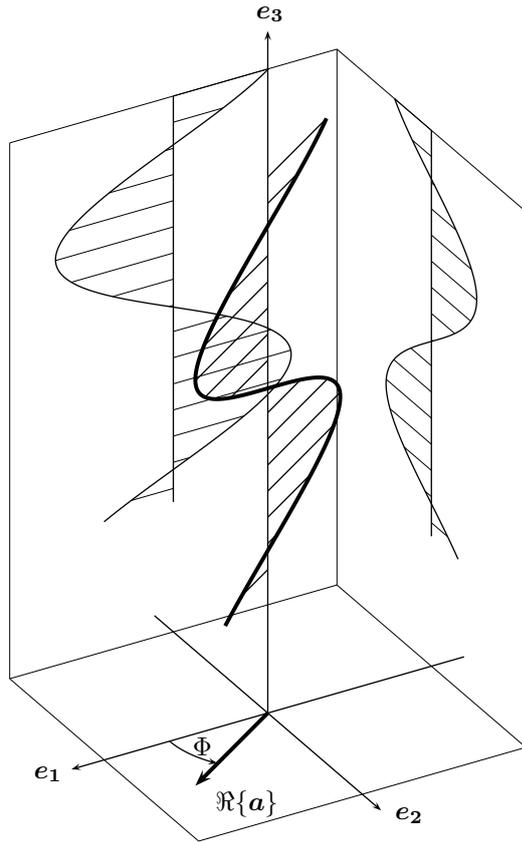


ABB. A.1: Schematische Darstellung einer linear polarisierten Welle ($\phi_1 - \phi_2 \in \{0, \pi\}$). Die Amplitude a berechnet sich nach $a = \sqrt{|a_1|^2 + |a_2|^2}$, der Winkel Φ , der die Polarisationsrichtung angibt über $\Phi = \arctan(|a_2|/|a_1|)$.

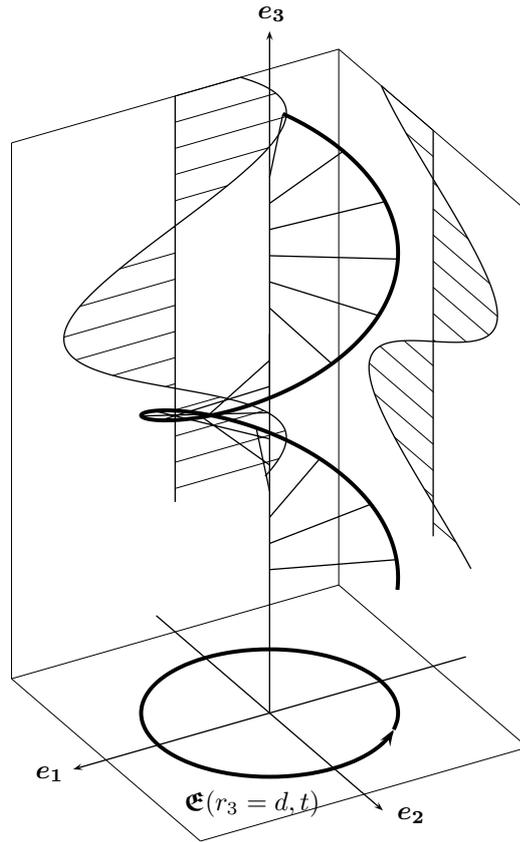


ABB. A.2: Schematische Darstellung einer zirkular polarisierten Welle ($\phi_1 - \phi_2 \in \{\pi/2, 3\pi/2\}$).

Wie in Abb. A.2 dargestellt, ist der Betrag des elektrischen Feldvektors jetzt räumlich und zeitlich konstant, wobei der Vektor selbst an jedem Punkt des Raumes mit der Winkelgeschwindigkeit ω auf einem Kreis des Radius $|\mathbf{a}|$ rotiert.

Elektromagnetische Wellen, die weder linear noch zirkular polarisiert sind, können als Überlagerung einer links und einer rechts zirkular polarisierten Welle aufgefasst werden:

$$\mathbf{a} \exp[i(\mathbf{k} \mathbf{r} - \omega t)] = (\mathbf{a}_r + \mathbf{a}_l) \exp[i(\mathbf{k} \mathbf{r} - \omega t)] \quad (\text{A.6a})$$

mit

$$\mathbf{a}_r = a_r \exp[i(\phi_0 - \phi_b)] \begin{pmatrix} 1 \\ i \\ 0 \end{pmatrix} \quad \mathbf{a}_l = a_l \exp[i(\phi_0 + \phi_b)] \begin{pmatrix} 1 \\ -i \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.6b})$$

Wie in Abb. A.3 gezeigt, beschreibt der elektrische Feldvektor an jedem Punkt des Raumes eine Ellipse mit den Hauptachsen $|\mathbf{a}_r + \mathbf{a}_l|$ und $|\mathbf{a}_r - \mathbf{a}_l|$, die gegen das gewählte Koordinatensystem um ϕ_b verdreht sind und in der von \mathbf{e}_1 und \mathbf{e}_2 aufgespannten Ebene liegen. Die *elliptische Polarisation* ist der allgemeine Fall, der die beiden zuerst besprochenen Polarisierungen als Spezialfälle enthält.

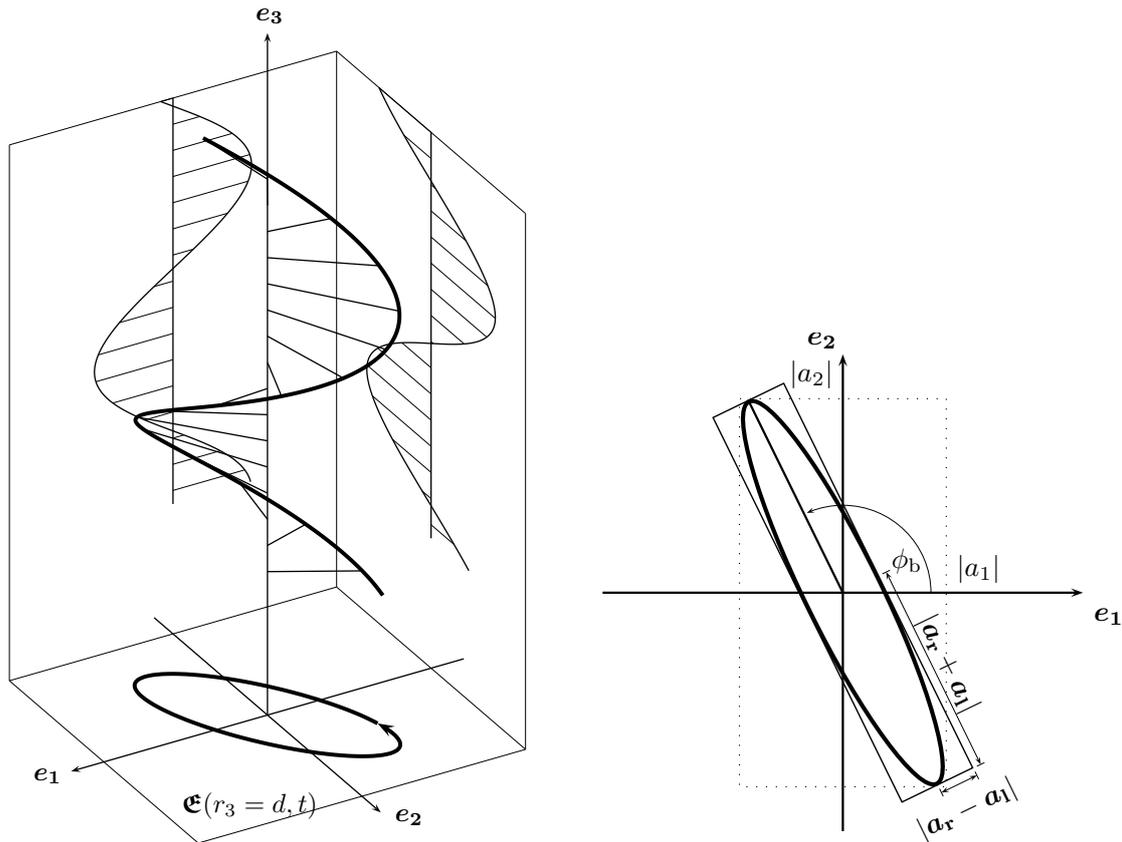


ABB. A.3: Schematische Darstellung einer elliptisch polarisierten Welle, deren lange Halbachse $|\mathbf{a}_r + \mathbf{a}_1|$ um ϕ_b gegen \mathbf{e}_1 gedreht ist.

A.1.1 Intensität einer elektromagnetischen Welle

Der Energiefluß einer elektromagnetischen Welle wird am einfachsten mit Hilfe des POYNTING-Vektors^[70] beschrieben.

$$\mathbf{S} = \Re\{\mathbf{E}\} \times \Re\{\mathbf{H}\}$$

Seine Richtung gibt die Richtung des Energieflusses an, während der Betrag des Vektors die Energie beschreibt, die pro Zeiteinheit eine Einheitsfläche, die parallel zum POYNTING-Vektor ausgerichtet ist, durchströmt.

Als Intensität I (bzw. Intensitätsfeld $\mathcal{J}(\mathbf{r})$) einer monochromatischen Lichtwelle der Kreisfrequenz ω wird der mittlere Betrag des POYNTING-Vektors bezeichnet.

$$\mathcal{J} = |\langle \mathbf{S} \rangle_{2\pi/\omega}|$$

Aus den MAXWELLSchen Gleichungen für quellfreie Felder läßt sich eine Beziehung zwischen der magnetischen Flußdichte \mathfrak{B} und der elektrischen Feldstärke \mathfrak{E} herleiten.

$$\mathfrak{B} = \frac{1}{c} \hat{\mathbf{k}} \times \mathfrak{E}$$

Mit der Beziehung $\mathfrak{H} = \mathfrak{B} \mu_0$ für die magnetische Feldstärke und $c = (\mu_0 \varepsilon_0)^{-1/2}$ läßt sich der POYNTING-Vektor wie folgt schreiben

$$\mathfrak{S} = \frac{1}{\mu_0 c} \Re \{ \mathfrak{E} \} \times \left(\hat{\mathbf{k}} \times \Re \{ \mathfrak{E} \} \right) = c \varepsilon_0 \hat{\mathbf{k}} (\Re \{ \mathfrak{E} \} \Re \{ \mathfrak{E} \}) ,$$

wobei die Tatsache ausgenutzt wurde, dass der Wellenvektor \mathbf{k} immer senkrecht zum elektrischen Feldvektor ausgerichtet ist. Es ist bei der Berechnung des POYNTING-Vektors wichtig, dass für die Multiplikation der Feldvektoren nur der reale Anteil verwendet wird, da es sich hierbei nicht um eine lineare Vektoroperation handelt. Bei der Berechnung des zeitlichen Mittels dieses Vektors kann jedoch die Multiplikation im Komplexen durchgeführt werden, wenn ein Feldvektor konjugiert komplex gewählt wird, womit sich unter Verwendung von Gl. A.1

$$\begin{aligned} \langle \mathfrak{S} \rangle_{2\pi/\omega} &= \frac{c \varepsilon_0}{2} \hat{\mathbf{k}} \Re \{ \mathfrak{E}^* \mathfrak{E} \} = \frac{c \varepsilon_0}{2} \hat{\mathbf{k}} \mathbf{a}^* \mathbf{a} e^{-2\Im \{ \mathbf{k} \} \mathbf{r}} e^{i\Re \{ \mathbf{k} \} \mathbf{r}} e^{-i\Re \{ \mathbf{k} \} \mathbf{r}} e^{-i\omega t} e^{i\omega t} \\ &= \frac{c \varepsilon_0}{2} \hat{\mathbf{k}} |\mathbf{a}|^2 \exp[-2\Im \{ \mathbf{k} \} \mathbf{r}] = \frac{c \varepsilon_0}{2} \hat{\mathbf{k}} |\mathbf{a}|^2 \exp[-2\kappa \mathbf{k}_v \mathbf{r}] \end{aligned}$$

ergibt, und für die Intensität

$$\mathfrak{I} = \frac{c \varepsilon_0}{2} |\mathbf{a}|^2 \exp[-2\kappa \mathbf{k}_v \mathbf{r}]. \quad (\text{A.7})$$

Bewegt sich eine Welle um die Strecke d_k (parallel zu \mathbf{k}_v) durch ein absorbierendes Medium und wird die Lichtintensität zu Beginn mit I_0 und nach dem durchqueren des Mediums mit I_d bezeichnet, so ergibt sich für die Transmission T

$$T = \frac{I_d}{I_0} = \exp[-2\kappa k_v d]. \quad (\text{A.8})$$

Der Vergleich mit dem LAMBERT-BEERSchen Gesetz $\lg I_0/I_d = \varepsilon c d$ zeigt, dass für den Absorptionsindex

$$\kappa = \frac{\ln(10) \varepsilon c}{2 k_v} \quad (\text{A.9})$$

gelten muss¹.

A.2 Lösen linearer Systeme von Differentialgleichungen 1. Ordnung

Eine Differentialgleichung n-ter Ordnung $\partial^n x / \partial t^n = f(x)$ läßt sich einfach auf ein System von Differentialgleichungen 1. Ordnung zurückführen, indem als zusätzliche Variablen die 1-te bis (n-1)-te Ableitungen von x nach t einführt und die *ersten* Ableitungen dieser Variablen betrachtet werden.

Als einfaches Beispiel möge hier die folgenden Schwingungsgleichung

$$\frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = -x$$

¹Es ist zu beachten, dass c hier die Konzentration eines Stoffes ist.

dienen. Als zusätzliche Variable ist die erste Ableitung von x nach t einzuführen. Um im Folgenden auf eine Matrix-Notation zu kommen, werden x und $\dot{x} = \partial x / \partial t$ zu dem Vektor \mathbf{z} zusammengefasst $\mathbf{z} = \begin{pmatrix} x \\ \dot{x} \end{pmatrix}$. Nun kann die obige Gleichung als erste Ableitung von \mathbf{z} nach t dargestellt werden:

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{z} = \begin{pmatrix} \dot{x} \\ -x \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \mathbf{z} = \mathbf{A} \mathbf{z}$$

Das Ergebnis ist ein Satz von Differentialgleichungen erster Ordnung, die untereinander gekoppelt sind.

Nach denselben Überlegungen können lineare Differentialgleichungssysteme n -ter Ordnung als Systeme von gekoppelten Differentialgleichungen 1. Ordnung dargestellt werden, wobei diese im allgemeinen Fall inhomogen sind, also ein von $\mathbf{0}$ verschiedener Störvektor $\mathbf{g}(t)$ existiert.

$$\dot{\mathbf{z}} = \mathbf{A} \mathbf{z} + \mathbf{g}$$

Eine Möglichkeit solche Gleichungssysteme zu lösen, liegt in der Entkoppelung der einzelnen Glieder durch eine Diagonalisierung der Matrix \mathbf{A} .

Für den homogenen Teil des DGSS

$$\dot{\mathbf{z}} = \mathbf{A} \mathbf{z}$$

ist ersichtlich, dass es sich um einen Eigenwertproblem handelt. Mit $\mathbf{\Lambda}$ sei im Folgenden eine Matrix bezeichnet, deren Spalten die Eigenvektoren $\boldsymbol{\lambda}_i$ zu \mathbf{A} sind. Diese Eigenvektoren bilden ein vollständiges orthogonales Basissystem, in dem sich \mathbf{z} entwickeln läßt $\mathbf{z} = \sum_i \xi_i \boldsymbol{\lambda}_i$. Die Entwicklungskoeffizienten ξ_i können wieder in einen Vektor $\boldsymbol{\xi}$ zusammengefaßt werden, womit

$$\mathbf{z} = \mathbf{\Lambda} \boldsymbol{\xi}$$

gilt. Eingesetzt in den homogenen Teil des DGSS ergibt sich

$$\mathbf{\Lambda} \dot{\boldsymbol{\xi}} = \mathbf{A} \mathbf{\Lambda} \boldsymbol{\xi}.$$

Da die einzelnen Spalten von $\mathbf{\Lambda}$ linear unabhängig sind ist die Matrix invertierbar und kann nach $\dot{\boldsymbol{\xi}}$ umgestellt werden

$$\dot{\boldsymbol{\xi}} = \mathbf{\Lambda}^{-1} \mathbf{A} \mathbf{\Lambda} \boldsymbol{\xi}. \tag{A.10}$$

Die Multiplikation der Matrix \mathbf{A} mit ihrem i -ten Eigenvektor $\boldsymbol{\lambda}_i$ ergibt laut Definition eben diesen Eigenvektor, multipliziert mit dem dazugehörigen Eigenwert ε_i :

$$\mathbf{A} \boldsymbol{\lambda}_i = \boldsymbol{\lambda}_i \varepsilon_i.$$

Werden die Eigenwerte wieder in einen Vektor $\boldsymbol{\varepsilon}$ zusammengefasst, läßt sich dies für alle Eigenvektoren in Matrixnotation formulieren

$$\mathbf{A} \mathbf{\Lambda} = \mathbf{\Lambda} \mathbf{I} \boldsymbol{\varepsilon} = \mathbf{\Lambda} \mathbf{D}.$$

Hierbei ist \mathbf{I} die Einheitsmatrix und \mathbf{D} eine Diagonalmatrix, deren Diagonalelemente die Eigenwerte sind.

Mit $\mathbf{\Lambda}^{-1} \mathbf{\Lambda} = \mathbf{I}$ läßt sich damit Gl. A.10 vereinfachen:

$$\dot{\boldsymbol{\xi}} = \mathbf{\Lambda}^{-1} \mathbf{\Lambda} \mathbf{D} \boldsymbol{\xi} = \mathbf{D} \boldsymbol{\xi}$$

Der Übergang von \mathbf{z} zu $\boldsymbol{\xi}$ ist also eine Koordinatentransformation, die die Koeffizientenmatrix \mathbf{A} in eine Diagonalmatrix überführt. Der Wert dieser Transformation liegt in der Tatsache, dass die gekoppelten Differentialgleichungen vollständig entkoppelt werden und das Problem auf die Lösung separater Differentialgleichungen erster Ordnung zurückgeführt worden ist. Dieselbe Transformation entkoppelt auch das inhomogene DGS zu

$$\dot{\boldsymbol{\xi}} = \mathbf{D} \boldsymbol{\xi} + \mathbf{\Lambda}^{-1} \mathbf{g}.$$

Die Lösung eines (gekoppelten) Differentialgleichungssystems n-ter Ordnung läßt sich also in folgende Schritte unterteilen:

1. Aufstellen des gekoppelten Systems von Differentialgleichungen erster Ordnung
2. Berechnung der Eigenvektormatrix $\mathbf{\Lambda}$ und des Eigenwertvektors $\boldsymbol{\varepsilon}$ zur Koeffizientenmatrix \mathbf{A}
3. Transformation in das problemorientierte Koordinatensystem der Eigenvektoren. Die Diagonalmatrix \mathbf{D} ergibt sich von selbst aus den berechneten Eigenwerten, der inhomogene Teil $\tilde{\mathbf{g}} = \mathbf{\Lambda}^{-1} \mathbf{g}$ ist zu berechnen.
4. Lösen der separierten Differentialgleichungen erster Ordnung $\dot{\xi}_i = \varepsilon_i \xi_i + \tilde{g}_i$
5. Rücktransformation in das Ausgangskordinatensystem $\mathbf{z} = \mathbf{\Lambda}^{-1} \boldsymbol{\xi}$

B.1.2 *couple_split.m*: Octave-Skript zum Einlesen der Geometrie des Oszillatorensembles

```

##### couple_split #####>
#####

##
## Author: $Author: leine $
## Last Change: $Date: 2006/07/10 07:01:59 $
4 ## $Id: couple_split.m,v 1.5 2006/07/10 07:01:59 leine >
## Exp $

##
## This function is for splitting a matrix from an >
input CSV geometry file
## it generates the matrices
9 ## R: which describes the position of the >
oszzillators in atomic length
## units
## halfWidth: which describes the half width of the >
bands of uncoupled
## oszzillators in reziprocal atomic time >
units
## omegaNull: contains the squared eigen >
frequencies of the uncoupled
14 ## oszzillators in reciprocal atomic time >
units
## rezM: contains the reziprocal reduced mass of >
the oszzillator in reziprocal
## atomic mass units
## hertz: wich is a vector with the direction of >
the oszillation and
## a length of the charge of the hertz >
oszillator in units of
19 ## elementary charges
## which has already set to be global variables
##
## internaly the script uses atomic units to avoid >
unnecessary numerical
## problems
24 ## - a atomic length unit is one micrometer
## - the atomic time unit in this scripts is the time >
which light needs to
## travel one atomic length unit, so in atomic units >
the velocity of
## light becomes one
##
29 ## Declaration:
## couple_split(SYSTEM)
##
## Input:
## SYSTEM: matrix which contains within 9 columns >
per line a description
34 ## of all oszillators
## SEE 'geom.osz' for an example and the >
description of the columns
##
## Output:
## the global variables described above are setted
39 ##
#####>
#####

function couple_split(SYSTEM)
44 global _omegaNull _rezM _halfWidth _R _hertz
deg2rad=pi/180;

#####>
#####
# begin input validation
49 if ( nargin != 1 )
help couple_split;
error
endif

54 [dummyRows,dummyCols]=size(SYSTEM);
if( ! is_matrix(SYSTEM) || (dummyCols != 9) )
help couple_split;
error
endif

59 # end input validation

#
# the positions must only copied from the CSV-file, >
which is given by the
64 # matrix SYSTEM
#
_R=SYSTEM(:,1:3);

#
69 # the half with \Delta\omega=b/m can be calculated >
from the half width
# in reciprocal centimeters by
# \Delta\omega = \Delta\tilde{\nu} * 2 \pi c
# additionally the result has to be multiplied by
# 100 cm/m * 1e-6 m / c
74 # to get atomic units
#
_halfWidth=SYSTEM(:,9)*2e-4*pi;

#
79 # the eigen frequencies can be calculated from the >
wave number in the
# same way as the hal width
#
_omegaNull=(SYSTEM(:,8)*2e-4*pi).^2;

84 #
# the reduced masses can be copied from SYSTEM
#
_rezM=1 ./ SYSTEM(:,7);

89 #
# the hertz vector can be calculated in a trivial >
way from the charge of the
# hertz oszillator and the oszillation direction
#
_halfertz=[SYSTEM(:,4).*sin(SYSTEM(:,6)*deg2rad).*cos(>
SYSTEM(:,5)*deg2rad),\
94 SYSTEM(:,4).*sin(SYSTEM(:,6)*deg2rad).*sin(>
SYSTEM(:,5)*deg2rad),\
SYSTEM(:,4).*cos(SYSTEM(:,6)*deg2rad)];

return
99 endfunction

```

B.1.3 *couple_rot.m*: Octave-Skript zur Berechnung einer Rotationsmatrix

```

##### couple_rot #####>
#####

##
## Author: $Author: leine $
## Last Change: $Date: 2006/07/10 07:01:59 $
## $Id: couple_rot.m,v 1.2 2006/07/10 07:01:59 leine >
Exp $

6 ##
## This function is for creating a rotation matrix
##
## Declaration:
## Output = couple_rot(A)
11 ##
## Input:
## A is a vector with four elements, where the >
first three builds
## a unit vector which gives the rotational axis >
and the last value
## the rotation angle

16 ##
## Return:
## Output is a 3x3 rotation matrix
##
#####>
#####

21 function Output = couple_rot(A)

# begin input validation

26 if( (!is_vector(A) || (4 != length(A)))
error("couple_rot: A must be a cevtor with four >
elements");

endif

# end input validation

31 c = cos(A(4));

```

```

s = sin(A(4));
t = 1-c;
36 Output=[ c+A(1)^2*t      , A(1)*A(2)*t-A(3)*s , A(2)*A(1)*t+A(2)*s ;
          (1)*A(3)*t+A(2)*s ;
          A(2)*A(1)*t+A(3)*s , c+A(2)^2*t      , A(2)*A(3)*t-A(1)*s ;
          (2)*A(3)*t-A(1)*s ;
41 return
42 endfunction

```

B.1.4 couple_mkMatr.m: Octave-Skript zur Berechnung der Matrix mit den Kopplungstermen

```

##### couple_mkMatr #####
3  ## Author: $Author: leine $
  ## Last Change: $Date: 2006/07/10 07:01:07 $
  ## $Id: couple_mkMatr.m,v 1.5 2006/07/10 07:01:07 leine Exp $
  ##
  ## This function is for creating the interaction matrix for calculating the
  ## eigenfrequencies of the oscillating system with absence of the damping
  ## term and external excitation
  ##
  ## Declaration:
  ## Output = couple_mkMatr(rezM, R, hertz, eps)
13 ##
  ## Inputs:
  ## rezM: vector with the reciprocal masses of the oscillators
  ##        given in atomic mass units
  ## R: matrix, where each row is a positionvector of one oscillator
  ##    given in micro meters
18 ## hertz: matrix, where each row is a orientational vector describing the
  ##        vibrational direction and the length is equal the charge of the
  ##        hertz oscillator in elementary charges
  ## eps: scaling factor which is related to varepsilon_r
23 ##
  ## Return:
  ## OutPut: Matrix
  ##          OutPut = diag(1/m_i) * (d_ij)
  ##          where d_ij are the hertz coupling factors
28 ##          d_ii = 0
  ##          d_ij = q_i q_j / (4 \pi \varepsilon_0 r^3)
  ##          ( 3*(Q_i^0 r^0) (Q_j^0 r^0) - Q_i^0 Q_j^0 )
  ##          r: distancevector of the oscillators i and j
  ##          q: partial charge
33 ##          q*0^0=hertz: Vector describing the direction of oscillation
  ##          and its length gives the charge of the herz dipol
  ##          the output matrix is given in atomic time units, SEE couple_split.m
  ##          for explanation
38 #####
function Output = couple_mkMatr(rezM, R, hertz, eps)
43 # begin input validation
  if ( nargin != 4)
    help couple_mkMatr;
    error
48 endif
  if(! is_vector(rezM) )
    error("couple_mkMatr: m has to be a vector with the same size as c");
53 endif
  nOsz=length(rezM); # getting number of oscillators
  [dummyRows,dummyCols]=size(R);
  if( (!is_matrix(R)) || (nOsz != dummyRows) || (3 != dummyCols) )
58 error("couple_mkMatr: R has to be a matrix if the size [length(rezM),3]");
  endif
  [dummyRows,dummyCols]=size(hertz);
  if( (!is_matrix(hertz)) || (nOsz != dummyRows) || (3 != dummyCols) )
63 error("couple_mkMatr: hertz has to be a matrix if the size [length(rezM),3]");
  endif
  if (! is_scalar(eps))
    error("couple_mkMatr: eps has to be a scalar");
68 endif
  # end input validation
  # allocating memory
  Output=zeros(nOsz,nOsz);
  # create interaction matrix
  for thisOsz1=1 : nOsz
    for thisOsz2=thisOsz1+1 : nOsz
78 distVec = R(thisOsz1,:)-R(thisOsz2,:);
      dist = sqrt(distVec * distVec');
      if(1e-6 > dist)
        Output(thisOsz1 ,thisOsz2) = 0;
        Output(thisOsz2 ,thisOsz1) = 0;
        continue;
83      endif
      distVec /= dist; # unity vector
      Output(thisOsz1, thisOsz2) = 3 * distVec * hertz (thisOsz1,:)' ;
88 Output(thisOsz1, thisOsz2) *= distVec * hertz (thisOsz2,:)' ;
      Output(thisOsz1, thisOsz2) -= hertz(thisOsz1,:) * hertz(thisOsz2,:)' ;
      Output(thisOsz1, thisOsz2) /= dist^3 ;
      Output(thisOsz2, thisOsz1) = Output(thisOsz1, thisOsz2); # symmetric matrix
93   endfor
  endfor
  # mass weighting
  Output = diag(rezM) * Output;
98 #
  # the result up to here must be multiplied with
  #
  #          e^2
  #          -----
103 #          4 \pi \varepsilon_0 (10^-6 m/um)^3 u
  #
  # to get SI units and then with
  # ( 10^-6 m/um / c )^2
108 # to get squared reziprocal time units
  # finally there is a scaling with eps
  #
  Output *= 1.545865735e-12 / eps;
  return
  endfunction

```

B.1.5 *couple_calcAbs.m*: Octave-Skript zur Lösung des LGS und der Berechnung der mittleren Energien

```

##### couple_calcAbs ##### >
#####

## Author: $Author: leine $
## Last Change: $Date: 2006/07/10 07:01:58 $
4 ## $Id: couple_calcAbs.m,v 1.14 2006/07/10 07:01:58 >
   leine Exp $

##
## This function calculates the sum and difference >
   absorption for a given
## list of angular frequencies
9 ##
## Declaration:
## Inputs:
##   freq: vector with angular frequencies in >
   reciprocal atomic time units
14 ##   SEE couple_split.m
##   halfWidth: vector describes the half width of >
   the bands of uncoupled
##   oszillators
##   omegaNull: vector containing the squared eigen >
   frequencies of the
##   uncoupled oszillators in squared reciprocal >
   atomic times units
19 ##   rezM: vector with the reciprocal masses of the >
   oscillator in atomic units
##   R: matrix, where each row is a positionvector >
   of one oscillator
##   in micro meters
##   O: vector which orientation describes the >
   derection of ocillation
##   of a hertz oscillator while the lenght is >
   equal the charge of the
24 ##   oscillator given in elementary charges
##   delta: matrix, which contains the mass weighted >
   interaction coefficients
##   of the hertz oscillators in squared >
   reciprocal atomic time units
##   rotSyst: To avoid orientational effects the >
   meanvalue over different
##   orientations is calculated. rotSyst is a >
   matrix where each line
29 ##   contains as first three elements a unit >
   vector wich is the rotational
##   axis and as fourth and last value the >
   rotation angle
##
## Return:
34 ##   OutPut: Matrix
##   contains in for each frequency a vector >
   with the sum and
##   difference of kinetic energy in the >
   first two columns
##   and sum and difference of potential >
   energy (only due to the
##   springs) in the second two and the >
   coupling energy in the last
39 ##   two
#####
function OutPut = couple_calcAbs(freq, halfWidth, >
   omegaNull, rezM, R, O, delta, rotSyst)
44
   # begin input validation

   if (nargin != 8)
     help couple_calcAbs;
49   error
   endif
   if (! is_vector(freq))
     error("couple_calcAbs: freq has to be a vector") >
     ;
   endif
54   nFreq = length(freq); # count number of >
   datapoints for the spectrum

   if (! is_vector(halfWidth))
     error("couple_calcAbs: halfWidth has to be a >
     vector");
   endif
59   nOsz = length(halfWidth); # number of oscillators

   if( (!is_vector(omegaNull)) || (length(omegaNull) >
     !=nOsz))
     error("couple_calcAbs: omegaNull has to be a >
     vector with the same size as halfWidth") >
     ;
   endif
64
   if( (!is_vector(rezM)) || (length(rezM)!=nOsz) )
     error("couple_calcAbs: rezM has to be a vector >
     with the same size as halfWidth");
   endif
69
   [dummyRows,dummyCols]=size(R);
   if( (!is_matrix(R)) || (nOsz != dummyRows) || (3 >
     != dummyCols) )
     error("couple_calcAbs: R has to be a matrix if >
     the size [length(halfWidth),3]");
   endif
74
   [dummyRows,dummyCols]=size(O);
   if( (!is_matrix(O)) || (nOsz != dummyRows) || (3 >
     != dummyCols) )
     error("couple_calcAbs: O has to be a matrix if >
     the size [length(halfWidth),3]");
   endif
79
   [dummyRows,dummyCols]=size(delta);
   if( (!is_matrix(delta)) || (nOsz != dummyRows) || >
     (nOsz != dummyCols) )
     error("couple_calcAbs: delta has to be a matrix >
     if the size [length(halfWidth),length(>
     halfWidth)]");
   endif
84
   [nRot,dummyCols]=size(rotSyst);
   if( (!is_matrix(rotSyst)) || (4 != dummyCols) )
     error("couple_calcAbs: rotSyst has to be a 4xn >
     Matrix");
   endif
89
   # end input validation

   # allocating memory

94   OutPut = zeros(nFreq, 6);
   M = zeros(2*nOsz, 2*nOsz); # matrix for making >
   coefficient comparison
   Phi = zeros(2*nOsz, 2); # first row right pol. >
   excitation, 2nd left pol.
   exAmp = zeros(nOsz:2); # vector which contains >
   the projections of the
   # transition dipoles in >
   the x-y-plane in >
99   polar
   # koordinates

   Amp = zeros(nOsz,4); # Amplitudes and Phases >
   for right and left circ.
   # excitation
   # / >

104   \
   # | A_1,r a_1,r A_1,l >
   a_1,l |
   # | A_2,r a_2,r A_2,l >
   a_2,l |
   # | ... >

   /
109   # | A_n,r a_n,r A_n,l >
   a_n,l |
   # \ >

   /
   # A_i,j: Amplitude of the >
   ith oscillator >
   for
   # excitation j
   # a_i,j: phase angle ...

114   anMatr = zeros(nOsz,nOsz); # stores (a_i - a_j)

   temp3 = zeros(1,3); # temporary usage
   temp2 = zeros(nOsz,2);

   m = 1 ./ rezM; # vector with masses of the >
   oscillators for internal use
119   c = omegaNull .* m; # vector with the force >
   constants for internal use
   # all memory allocated

   for thisRot=1 : nRot

```

```

124   rMatr = couple_rot(rotSyst(thisRot,:))';
      O = O * rMatr ;
      R = R * rMatr ;

129   #calculating exAmp
      for thisOsz=1 : nOsz
          temp3 = O(thisOsz,:) .* [1,1,0]; # projecion to x
          x-y-plane
          exAmp(thisOsz,:) = kart2pol(temp3(1:2));
      endfor
134   exAmp(:,1) = exAmp(:,1) .* rezM ; # mass weighting

      # calculating spectrum
      for thisFreq=1 : nFreq

139   # begin creating M-Matrix
          M(1:nOsz , 1:nOsz ) = diag(
              omegaNull-freq(thisFreq)^2 - delta;
          M(nOsz+1:2*nOsz, nOsz+1:2*nOsz) = -M(1:nOsz,
              1:nOsz);
          M(1:nOsz , nOsz+1:2*nOsz) = -diag(
              halfWidth) * freq(thisFreq);
          M(nOsz+1:2*nOsz, 1:nOsz ) = M(1:nOsz,
              nOsz+1:2*nOsz);
144   # end creating M-Matrix

          # begin creating vector Phi with excitation
          terms
          # the amplitude of the exciting wave is assumed
          to be one
          # this doesn't change the general solution but
          only scales the
149   # energies
          temp2(:,1) = freq(thisFreq) * R(:,3); # phase
          angle due to the z-position

          # of
          the
          oscillator
          temp2(:,2) = temp2(:,1) - exAmp(:,2); # phase
          angle due to the orientation
          temp2(:,1) += exAmp(:,2);
154   Phi(1:nOsz,1)=exAmp(:,1) .* cos(temp2(:,1));
          Phi(1:nOsz,2)=exAmp(:,1) .* cos(temp2(:,2));
          Phi(nOsz+1:2*nOsz,1)=exAmp(:,1) .* sin(temp2
              (:,1));
          Phi(nOsz+1:2*nOsz,2)=exAmp(:,1) .* sin(temp2
              (:,2));
          # end creating vector with excitation terms

159   # solve the eqn system
          lsg = M\Phi;

          # getting the kartesian like coordinates from
          lsg to Amp
164   Amp(:,1) = lsg(1:nOsz,1);
          Amp(:,2) = lsg(nOsz+1:2*nOsz,1);
          Amp(:,3) = lsg(1:nOsz,2);
          Amp(:,4) = lsg(nOsz+1:2*nOsz,2);

169   # transforming Amp to polar like coordinates
          Amp(:,1:2) = kart2pol(Amp(:,1:2));
          Amp(:,3:4) = kart2pol(Amp(:,3:4));

          # temporary: sum_i m_i A_i, r^2
          rightVal = Amp(:,1)' * ( m .* Amp(:,1));
          # temporary: sum_i m_i A_i, l^2
          leftVal = Amp(:,3)' * ( m .* Amp(:,3));

          # saving sum and difference of kinetic energy
          # <E> = 1/4 omega^2 * sum_i m_i A_i^2
179   OutPut(thisFreq,1) += freq(thisFreq) * freq(
              thisFreq)/8*(rightVal+leftVal);
          OutPut(thisFreq,2) += freq(thisFreq) * freq(
              thisFreq)/4*(leftVal-rightVal);

          # temporary: sum_i c_i A_i, r^2
          rightVal = Amp(:,1)' * ( c .* Amp(:,1));
          # temporary: sum_i m_i A_i, l^2
          leftVal = Amp(:,3)' * ( c .* Amp(:,3));

          # saving sum and difference of potential energy
          # <E> = 1/4 * sum_i c_i A_i^2
189   OutPut(thisFreq,3) += (rightVal+leftVal)/8;
          OutPut(thisFreq,4) += (leftVal-rightVal)/4;

          # calculation of coupling energy
          # pair energy is:
          # E = (A * A') ./ delta .* cos(anMatr)
          for thisOsz=1 : nOsz
              anMatr(thisOsz,:) = Amp(thisOsz,2) - Amp(:,2)
              ' ;
          endfor
194   rightVal = Amp(:,1)' * ( m .* ( delta .* cos(
              anMatr)) * Amp(:,1) );
          for thisOsz=1 : nOsz
              anMatr(thisOsz,:) = Amp(thisOsz,4) - Amp(:,4)
              ' ;
          endfor
          leftVal = Amp(:,3)' * ( m .* ( delta .* cos(
              anMatr)) * Amp(:,3) );
204   OutPut(thisFreq,5) += (rightVal+leftVal)/8;
          OutPut(thisFreq,6) += (leftVal-rightVal)/4;

          endfor # spectrum complete
      endfor # orientations complete

      # scaling by the number of oszillators and sampled
      spectra
      # for easier comparison of different systems
209   OutPut /= nRot * nOsz ;

      return
    endfunction

219   ## converts a list of 2D kartesian coordinates in a
      list
      ## of polar coordinates
      ## !!! NO ERROR CHECKING HERE !!!
      ## XXX is it possible to make the changes in the
      memory of v??
      function OutPut = kart2pol(v)
          # allocating memory
          OutPut = zeros(size(v));

          # calculating r
          OutPut(:,1) = sqrt( v(:,1).*v(:,1) + v(:,2).*v(:,2)
              );

          # calculating phi
          for item=1 : size(v)(1) # for all coordinates in
              list
          224   if (OutPut(item,1) < 1000*eps) # avoid numerical
              instabilities
              continue
          234   endif
              if( v(item,2)<0 )
                  OutPut(item,2) = acos( -v(item,1)/OutPut(item,1)
                      ) - pi;
              else
          239   OutPut(item,2) = acos( v(item,1)/OutPut(item,1)
                      );
              endif
          endfor
          return
      endfunction
244

```

B.2 Quelltexte des Programms `md_cov`

B.2.1 `main.c`: C-Modul mit Routinen zur MD-Simulation der VCD-Spektren

```

1  /*
      ** Author: $Author: leine $
      ** Last Change: $Date: 2006/07/03 08:01:58 $
      **
      ** THIS CODE IS ABSOLUTELY FREE, EVERYBODY CAN TAKE
      PARTS OF IT OR THE
11  ** WHOLE STUFF AND DO WITH IT WHAT HE WANT.
      ** IN CASE OF CHANGES OF THE CODE PLEASE COMMENT THIS
      */
      OR REMOVE MY NAME
      ** FROM THE CODE
      **
      ** I'VE WRITTEN THE CODE TO MY BEST KNOLLEGE BUT THERE
      IS NO WARRENTY
      ** FOR IT AND NO LIABILITY IN CASE OF DAMAGES OF ANY
      KIND

```

```

16  /*
    ** simulation of the absorbtion and vcd spectrum of a
    chiral configuration
    ** of identical harmonic oscillators
    **
    ** the interaction of the oscillators is modelled by a
    near field approximation
    ** of the radiation of hertz oszillators
21  **
    ** the oscillators mass is normed to unity
    ** the forceconstant is set to 1
    ** the damping is represented by viscouse friction
    like behavior
    ** the damping constant is 0.01
26  ** values can be changed in the oscillator structure
    OSZ for each oscillator

    **
    ** the equilibrium distance of the oszillators is zero
    ** the oscillators can only move in one direction,
    this means the model
    ** if used to simulate normal modes;
    ** the neglection of things like torsion
31  ** vibrations leads to a small error
    in the eigen frequencies
    ** only the electric part of the excitation wave is
    considered, the amplitude of
    ** the wave is unity
    ** unit of length is: 1 um
36  **
    ** the choosen integration method is a adapted version
    of the leapfrog algorithm
    ** the forces of the damping term are calculated from
    the wrong velocities

    **
    ** * * * * *
41  ** command line parameters are shown in Usage()
    */

#ifndef lint
46  volatile static const char *ID="$Id: main.c,v 1.35
    2006/07/03 08:01:58 leine Exp $";
#endif

#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
#include <string.h>
51  #include <unistd.h>
#include <math.h>
#include <dlMath.h>

56  #include "Filter.h"
#include "sim.h"

/* Flag values for command line parameters */
#define SET_K 0x0008
#define SET_S 0x0010
61  #define SET_E 0x0020
#define SET_C 0x0040
#define SET_ALL ( SET_K | SET_S | SET_E | SET_C )

66  /* global constants */
const double TWO_PI = 2. * DLM_PI;
static double *SpekTab; /*

    ** stores
    spectrum
    in
    table
    for
    ** the
    ability
    of
141  calculation
    the
71  ** difference
    spectrum

    */
static int binOutput=0; /*
    ** output data in binary form
    (!=0) or as
    ** ascii file
76  */
static double tau; /* saves the timeconstant for
    the filters */

/* funcs */
81  static void CalcCoupling(struct SYSTEM *System);
static void CalcForce (struct SYSTEM *System, double t
    , double nu, int Pol, double TimeInc);
static void CmdErr (char opt, const char *OptVal,
    const char *ProgName);
static void Import (struct OSZ *osz, struct WW *ww);
static int InitFilter(struct SYSTEM *system, double
    lowFreq);
86  static void Usage (const char *ProgName);

int
main (int argc, char *argv[])
{
91  char ch;
int isSet=0; //Flags for command line arguments
struct SYSTEM System;
double StartFreq;
double EndFreq;
96  int i;

/*
** output the commandline for protokol marked as
comment by a leading
** hash sign
101  */
printf("# ");
for(i=0; i<argc; ++i)
    printf(" %s",argv[i]);
printf("\n");

106  /*
** print table header and for binary output the
number of point a one
** spectrum; in ascii files the spectra are
separated by a comment
** Pow: power
111  ** Diff: difference of power of right and left
handed excitation
** Abs: in terms of absorbed energy
** Dis: in terms of dissipated energy
** Coupl: in terms of interactoion energy
*/
if(binOutput)
116  {
    printf("#\\tilde{\\nu}\\tKinLeft\\tPotLeft\\
        tCouplLeft\\tKinRight\\
        \\tPotRight\\tCouplRight\\n");
    printf("#%d points per spectrum\\n",SAMPLE_POINTS);
121  }
else
{
    printf("#\\tilde{\\nu} , T^\\sum , T^\\Delta , V
        ^\\sum , V^\\Delta ,
        "U^\\sum , U^\\Delta\\n");
126  }
}

/*
*****
** Parse Commandline
*****
*/
131  for(ch = getopt(argc, argv, "bc:e:k:s");
    (-1 != ch) && ('?' != ch);
    ch = getopt(argc, argv, "bc:e:k:s:"))
{
    switch (ch)
    {
136  case 'b':
        binOutput=1;
        break;
    case 'c':
        isSet |= SET_C;
        if (1 != sscanf(optarg, "%lf", &System.
            couplCutOff))
            CmdErr(ch, optarg, argv[0]);
        break;
    case 'e':
        isSet |= SET_E;
        if (1 != sscanf(optarg, "%lf", &EndFreq))
            CmdErr(ch, optarg, argv[0]);
        EndFreq *= TWO_PI * 1e-4; /* wavenumber to
            angular frequency */
        break;
    case 'k':
        isSet |= SET_K;
        if (1 != sscanf(optarg, "%lf", &(System.Coupl
            )))
            CmdErr(ch, optarg, argv[0]);
        break;
    case 's':
        isSet |= SET_S;
        if (1 != sscanf(optarg, "%lf", &StartFreq))
            CmdErr(ch, optarg, argv[0]);
        StartFreq *= TWO_PI * 1e-4; /* wavenumber to
            angular frequency */
        break;
    case ':':
        CmdErr(optopt, NULL, argv[0]);
        break;
    }
}

```

```

166     default: Usage(argv[0]);
    }
    }

    if (SET_ALL != (isSet & SET_ALL)) Usage(argv[0]);
    /*
171 ** call external function which parses additional
    command line
    ** parameters if needed
    ** this parameters must added after the last default
    one
    */
176 if(0 != LCmdParse(argc, argv, &System))
    return 1;
    /*
    *****261*
    ** done Commandlineparsing
    *****
    */

181 /*
    ** call external function which knows how to set up
    the system
    */
    if (0 != InitSystem(&System)) return 1;
    if (0 != InitFilter(&System, StartFreq/TWO_PI))
    return 1;
186 CalcCoupling(&System);

    /* allocating memory for spectra */
    if(NULL == (SpekTab=calloc(6*SAMPLE_POINTS, sizeof(
    double))))
191 {
    fprintf(stderr,"to less memory\n");
    return(1);
    }

    /*
196 ** call a external function which orients the system
    with respect to
    ** the incident beam (comming from -z) and then
    calls SimSpec()
    ** this can be done multiple times, eg for getting
    the spectra of different
    ** incident angles
    */
201 Orient(&System, StartFreq, EndFreq);

    return 0;
    }

206

    /*
    ** calculate the time independent prefactor of the
    dipol interaction force
    ** ( 3 (x D_i) (x D_j) - (D_i D_j)) / r^3
211 ** with x: unit vector from ith to jth oszillator
    ** D_i, D_j: orientationsvectors
    ** r: absolut value of distance
    */
    static void
216 CalcCoupling(struct SYSTEM *System)
    {
    struct OSZ *osz1, *osz2;
    struct WW *ww1, *ww2;
    int i,j,k;
221 double dist[3];
    double temp;
    double absDist;
    double largest = 0.;

226 fprintf(stderr,"coupling matrix \n" );

    /* over all pairs with respect to the symmetry */
    for(i=0; i<System->nOsz-1; ++i)
    {
231 fprintf(stderr,"\n");
    for(k=0; k<i; ++k) fprintf(stderr,"\t");
    for(j=i+1; j<System->nOsz; ++j)
    {
236 /* set up the actual pair */
    osz1 = System->data+i;
    osz2 = System->data+j;

    /* initialize structures for interaction
    parameters */
    if ( NULL == (ww1=(struct WW*)malloc(sizeof(
    struct WW)))
241 || NULL == (ww2=(struct WW*)malloc(sizeof(
    struct WW)))
    )
    {
    fprintf(stderr,"To less memory\n");
    exit(1);
    }
    }
    }

246 ww1->which = osz2;
    ww2->which = osz1;

    /*
    ** calculate interaction prefactor
    */
251 sMatSub(osz2->koord, osz1->koord, 3, 1, dist);
    absDist = Euklid(dist, 3);
    /* make unit vector of distance */
    for(k=0; k<3; ++k) dist[k] /= absDist;
256 /* calculating x D_i */
    sMatMult(dist, osz1->orient, 3, 1, 1, &temp);
    ww1->val = 3. * temp;

    /* calculating x D_j */
    sMatMult(dist, osz2->orient, 3, 1, 1, &temp);
    ww1->val *= temp;

    /* calculating D_i D_j */
266 sMatMult(osz1->orient, osz2->orient, 3, 1, 1, &
    temp);
    ww1->val -= temp;

    /* dividing by r^3 */
    ww1->val /= absDist * absDist * absDist;
271 /* The coupling constant reflects the charges
    and the dielectric
    ** constant,
    ** XXX the last one could be distance dependend,
    but not in this model
    ** convert to atomic units */
276 ww1->val *= System->Coupl * 1.545865735e-12;

    /* copy the value */
    ww2->val = ww1->val;
    fprintf(stderr,"\t%f",ww1->val);
281 if (fabs(ww1->val) > largest)
    largest = fabs(ww1->val);

    /* importing the structures in a ordered list */
    Import (osz1,ww1);
286 Import (osz2,ww2);
    }
    }
    fprintf(stderr,"\n");

291 /* set the cut off value for calculation */
    System->couplCutOff = largest * System->couplCutOff;
    }

296

    /*
    ** Calculates the forces (weighted by the reciprocal
    mass which means
    ** by one)
    **
301 ** energy consideration
    ** spring force converts potential energy in kinetic
    energy vice versus
    ** coupling term transfers energy between the
    oscillators
    ** damp term is energy dissipation
306 ** excitation term is energy assimilation
    **
    ** t: time
    ** omega: angular frequency of the excitation
    radiation
    ** Pol: left or right circular polarized light
311 */
    static void
    CalcForce (struct SYSTEM *System, double t, double
    omega, int Pol, double TimeInc)
    {
    struct OSZ *AktOsz;
    struct WW *ww;
    double E_field[2]; /* vector of the electric
    field; zero in Z-direction */
    double TrigArg; /* argument of the
    trigonometric functions */
    double ExtForce;
    double CoupleForce;
321

    /* collect all momentan energies and filter after
    the loop */
    System->coupleEn=System->kinEn=System->potEn=0.;

    /* calculation the forces on eache oszillator */
326 for (AktOsz = System->data;
    AktOsz->System->data < System->nOsz;
    ++AktOsz)
    {
    /*

```

```

331  ** contribution of the 'spring'
    ** spring constant is one
    */
    AktOsz->Acc = -AktOsz->springConst * AktOsz->Pos;
336  /*
    ** contribution of coupling
    ** XXX the energy dissipation by this interaction >
    and the hertz radiation
    ** in general is not explicitly considered, so it >
    should be small with
    ** respect to the excitation force and the >
    damping force
341  */
    for (ww=AktOsz->NeighborPar , CoupleForce=0. ;
        NULL != ww ;
        ww=ww->next)
346  {
    /*
    ** only respect the largest values of >
    interaction determined by
    ** prefactor
    */
    if (System->couplCutOff > fabs(ww->val))
351     break;
    CoupleForce += ww->val * ww->which->Pos;
    System->coupEn += ww->val * AktOsz->Pos * ww->
        which->Pos / 2.;
356  }
    AktOsz->Acc += CoupleForce;

    /*
    ** contribution of damping term
    ** XXX wrong velocity due to the leapfrog >
    algorithm!
361  */
    AktOsz->Acc -= AktOsz->damp * AktOsz->Vel;

    /*
    ** contribution of excitation
    ** the plain electromagnetic wave propagate in z->
    direction
    ** the argument of the trigonometric functions 2*>
    pi*nuxt + 2pi*z/lambda
    ** can be reformulated to omega*(z/c - t) where the >
    velocity of light is
    ** normalized to 1
371  */
    TrigArg = omega * (AktOsz->koord[Z] - t);
    E_field[X] = cos(TrigArg);
    if (POL_RIGHT == Pol)
        E_field[Y] = -sin(TrigArg);
376  else
        E_field[Y] = sin(TrigArg);
    sMatMult(E_field, AktOsz->orient, 2, 1, 1, &>
        ExtForce);
    AktOsz->Acc += ExtForce;
    System->potEn += AktOsz->Pos * AktOsz->Pos * >
        AktOsz->springConst / 2.;
381  System->kinEn += AktOsz->Vel * AktOsz->Vel / (>
        AktOsz->rMass * 2. );
    AktOsz->Acc *= AktOsz->rMass;
}

/* filter the energy values */
386  System->kinEn = DO_FILTER(System->fKinEn, System->>
    kinEn, TimeInc);
    System->potEn = DO_FILTER(System->fPotEn, System->>
    potEn, TimeInc);
    System->coupEn = DO_FILTER(System->fCoupEn, System->>
    coupEn, TimeInc);
}

391  /*
    ** gives a specific information about the error in the >
    command line arguments
    ** and calls Usage()
    */
396  static void
    CmdErr (char opt, const char *OptVal, const char >
        ProgName)
    {
    if (NULL != OptVal)
        fprintf(stderr, "Bad argument '%s' for -%c\n\n", >
            OptVal, opt);
401  else
        fprintf(stderr, "-%c seems not to have an argument >
            ", opt);
        Usage(ProgName);
    }

406  /*
    ** imports the structure ww with interaction >
    parameters in the
    ** list of osz
    ** osz->Neighbor is a sorted (!) list
    */
411  static void
    Import (struct OSZ *osz, struct WW *ww)
    {
    struct WW *comp;
416  /* is the list empty? */
    if (NULL == osz->NeighborPar)
    {
    osz->NeighborPar = ww;
    ww->next = NULL;
    return;
421  }

    /* ww->val largest value? */
426  if (fabs(osz->NeighborPar->val) < fabs(ww->val))
    {
    ww->next = osz->NeighborPar;
    osz->NeighborPar = ww;
    return;
431  }

    comp = osz->NeighborPar;
    /* search for lowest entry wich is larger than ww->>
    val or end of list */
    while (NULL != comp->next)
436  {
    if (fabs(comp->next->val) <= fabs(ww->val))
        break;
    comp = comp->next;
441  }
    ww->next = comp->next;
    comp->next = ww;
}

446  /*
    ** opens 4stage filters which are used for calculating >
    the power outputs
    */
    static int
451  InitFilter (struct SYSTEM *system, double lowFreq)
    {
    tau = 5. / lowFreq; /* damping the oscillation aprox>
        56dB at the lowest frq
        ** more higher freqs since tau >
        becomes larger than 2T >
        */
456  if (NULL == (system->fKinEn=openFilter(FOUR_STAGE)))
        return -1;
    if (0 != CTL_FILTER(system->fKinEn, >
        FOUR_STAGE_TAU_ALL, &tau))
    {
    CLOSE_FILTER(system->fKinEn);
    return -1;
461  }

    if (NULL == (system->fPotEn=openFilter(FOUR_STAGE)))
    {
    CLOSE_FILTER(system->fKinEn);
    return -1;
466  }

    if (0 != CTL_FILTER(system->fPotEn, >
        FOUR_STAGE_TAU_ALL, &tau))
    {
    CLOSE_FILTER(system->fKinEn);
    CLOSE_FILTER(system->fPotEn);
    return -1;
471  }

    if (NULL == (system->fCoupEn=openFilter(FOUR_STAGE)))
    {
    CLOSE_FILTER(system->fKinEn);
    CLOSE_FILTER(system->fPotEn);
    return -1;
481  }

    if (0 != CTL_FILTER(system->fCoupEn, >
        FOUR_STAGE_TAU_ALL, &tau))
    {
    CLOSE_FILTER(system->fKinEn);
    CLOSE_FILTER(system->fPotEn);
    CLOSE_FILTER(system->fCoupEn);
    return -1;
486  }

    return 0;
491  }

    /*
    ** Allocates memory to hold all information of the >

```

```

        System
    */
496 int
MemAlloc(struct SYSTEM *System)
{
    int i;
    struct OSZ *aktOsz;
501 if (NULL == (System->data = (struct OSZ *)calloc(
        System->nOsz, sizeof(struct OSZ))))
    {
        fprintf(stderr, "Can't allocate Memory\n");
        return 1;
506 }

    /*
    ** initializing reziprocal masses and damping terms
    and spring constants for
    ** older module which don't use it
511 */
    for(i=0, aktOsz=System->data;
        i < System->nOsz;
        ++i, ++aktOsz)
516 {
        aktOsz->rMass = 1.;
        aktOsz->damp = DAMP;
        aktOsz->springConst = SPRING_CONST;
    }

521 return 0;
}

526 /*
** rotates the whole System at a angle of phi around
the rotation axis axis
**
** axis: points to a 3D unity vector
*/
531 void
rotSystem(struct SYSTEM *System, double *axis, double
phi)
{
    double R[9]={0.}; /* rotation matrix */
    double t,c,s;
    struct OSZ *aktOsz;
536 int i,j;
    double res[3];

    /* create the rotation matrix
    ** /
    **
    **      | c + a_1^2 t      a_1 a_2 t - a_3 s |
    **      | a_1 a_3 t + a_2 s |
    **      |
    **
    **      | a_2 a_1 t + a_3 s      c + a_2^2 t |
    **      | a_2 a_3 t - a_1 s |
    **      |
546 **      | a_3 a_1 t - a_2 s      a_3 a_2 t + a_1 s |
    **      | c + a_3^2 t      |
    **      |
    ** /
    ** with:
    ** c = cos(phi)      s = sin(phi)      t = 1-c
    ** a_i elements of axis vector
551 */
    c=cos(phi);
    s=sin(phi);
    t=1-c;
    *R = c + axis[X] * axis[X] * t;
    *(R+1) = axis[X] * axis[Y] * t - axis[Z] * s;
    *(R+2) = axis[X] * axis[Z] * t + axis[Y] * s;
    *(R+3) = axis[X] * axis[Y] * t + axis[Z] * s;
    *(R+4) = c + axis[Y] * axis[Y] * t;
    *(R+5) = axis[Y] * axis[Z] * t - axis[X] * s;
    *(R+6) = axis[X] * axis[Z] * t - axis[Y] * s;
561 *(R+7) = axis[Y] * axis[Z] * t + axis[X] * s;
    *(R+8) = c + axis[Z] * axis[Z] * t;
    /* end of creating rotation matrix */

566 /*
** doing the rotation by multiplying the position
and orientation vectors
** with the matrix
*/
571 for(i = 0, aktOsz=System->data;
    i < System->nOsz;
    ++i, ++aktOsz)
    {
        sMatMult(R,aktOsz->koord, 3, 3, 1, res);
576 for(j=0; j<3; ++j)
            aktOsz->koord[j]=res[j];
        sMatMult(R,aktOsz->orient, 3, 3, 1, res);
581 for(j=0; j<3; ++j)
            aktOsz->orient[j]=res[j];
    }

    /*
586 ** Calculates a spectrum and outputs the result
** and sets SpekTab to zero
*/
    void
    SimSpec (struct SYSTEM *system, double startFreq,
double endFreq)
591 {
        SpecSim(system, startFreq, endFreq);
        SpecOut(startFreq/(TWO_PI * 1e-4), endFreq/(TWO_PI *
1e-4), 1.);
        ResetSpekTab();
596 }

    /*
    ** Simulated the spectrum by an simple kind of MD
    **
601 ** preconditioning is done by starting the simulation
at a frequency
** same 'points' before the first data point with a
quasi continuous
** change in the excitation frequency
**
** the filtered answer of the system is saved every
freqInc, getting
606 ** a spectrum with SAMPLE_POINTS data points
**
** two spectra are stored in a table for right and
left handed excitation
** radiation - this is done for a easier caclulation
of the difference spectra
** of ascii output
611 **
** all timesteps deltaT are of equal lenght, so the
calculated
** frequency window should not become lage against the
absolute
** frequency
** ANNOTATION: there is no addatpion of deltaT to
the frequency
616 ** excitation radiation due to the leapfrog
algorithm, which is for uniform
** timesteps (?)
**
** the change of frequency per time should be equal
ore less
** freqInc divided by ten times tau
621 */
    void
    SpecSim (struct SYSTEM *system, double startFreq,
double endFreq)
    {
        double freqInc = (endFreq - startFreq) / (double)
SAMPLE_POINTS;
626
    } /*
    ** adapted for giving STEPS_PER_PERIOD
integrationsteps at the central
** frequency
*/
631 double deltaT = 2. * TWO_PI / ( STEPS_PER_PERIOD * (
startFreq + endFreq));
    double deltaNu = deltaT * NU_SHIFT / (10. * tau);
    double aktFreq;
    double measFreq;
    double t,period;
636 int pol,i,idx;

    /* POL_RIGHT==0 POL_LEFT==1 */
641 for(pol=POL_RIGHT; pol<=POL_LEFT; ++pol)
    {
        measFreq = startFreq;

646 /*
** precondition by starting the simulation 6
points before the
** first data point
*/
        aktFreq = startFreq - 6. * freqInc;
651 /* sampling */
        for(i=0; i<SAMPLE_POINTS; aktFreq+=deltaNu, t+=

```

```

        deltaT)
    {
        period = TWO_PI / aktFreq;
        if(t > period) t -= period; /* avoiding large t */
656  if(aktFreq > measFreq) /* collect values */
        {
            if(isinf(system->kinEn) || isnan(system->kinEn)
                )
            {
                fprintf(stderr, "terminated due to numerical
                instabilities\n");
661  exit(1);
            }
            idx = 3 * (1-pol);
            *(SpekTab+6*i+idx) += system->kinEn; /*
            first three colums for */
            *(SpekTab+6*i+idx+1) += system->potEn; /*
            left circular polarized */
666  *(SpekTab+6*i+idx+2) += system->coupleEn; /*
            light last three->right */
            measFreq += freqInc;
            ++i;
        }

671  /* make next simulation step */
        CalcForce (system, t, aktFreq, pol, deltaT);
        LeapFrog (&(system->data[0].Pos), &(system->data[0].Vel),
                &(system->data[0].Acc),
                deltaT, 1, system->nOsz, sizeof(struct
                OSZ));
676  }
    }

/*
681  ** outputs the spectrum, where the range in
        wavenumbers
        ** is given as
        ** startNu, endNu
        ** both in cm^-1
686  ** the spectral data are scaled by scaleFac
        */
        void
        SpecOut(double startNu, double endNu, double scaleFac)
        {
691  double aktFreq = startNu;
        double freqInc = (endNu - startNu) / (double)
                SAMPLE_POINTS;
        int i, j;
        double val;

696  /* output the data against the wave number in cm^-1 */
        if(!binOutput) /* ascii output */
        {
            printf("#begin spectrum\n");
            for(i=0; i<SAMPLE_POINTS; ++i, aktFreq+=freqInc)
701  {
                printf("%e , ", aktFreq);
                /* kinetic energy */
                printf("%e , %e , ", (*(SpekTab+6*i) + *(SpekTab
                +6*i+3)) * scaleFac / 2,
                (*(SpekTab+6*i) - *(SpekTab
                +6*i+3)) * scaleFac
                );
706  /*potential energy */
                printf("%e , %e , ", (*(SpekTab+6*i+1) + *(
                SpekTab+6*i+4)) * scaleFac / 2,
                (*(SpekTab+6*i+1) - *(
                SpekTab+6*i+4)) * scaleFac);
            }
        }
        else /* output in binary format */
716  {
            for(i=0; i<SAMPLE_POINTS; ++i, aktFreq+=freqInc)
            {
                write(STDOUT_FILENO, &aktFreq, sizeof(double));
                for(j=0; j<6; ++j)
721  {
                    val=*(SpekTab+6*i+j) * scaleFac;
                    write(STDOUT_FILENO, &val, sizeof(double));
                }
            }
726  fflush(stdout);
        }

/*
731  ** zeros out the content of SpekTab
        ** assumes that (double) 0.
        ** consists of 0-bytes
        */
        void
736  ResetSpekTab(void)
        {
            /* reinitialize SpekTab */
            bzero(SpekTab, sizeof(double)*6*SAMPLE_POINTS);
        }

/*
741  ** Command line help
        ** never returns
        */
        static void
746  Usage(const char *ProgName)
        {
            fprintf(stderr, "Usage: %s [-b] -n OszCnt -k Coup -c
            CutOff -s Freq -e Freq\n", ProgName);
751  fprintf(stderr, "\t-t-b: data output is in
            binary format\n");
            fprintf(stderr, "\tOszCnt: number of oszillators (
            integer)\n");
            fprintf(stderr, "\t must be at least 1\n");
            fprintf(stderr, "\tCoup: reciprocal relative
            dielectric constant\n");
            fprintf(stderr, "\t (float)\n");
756  fprintf(stderr, "\tCuOff: Couplings between
            oszillators less than\n");
            fprintf(stderr, "\t CutOff times larges
            Coupling constant\n");
            fprintf(stderr, "\t are neglected (float)\n");
            fprintf(stderr, "\tFreg: start and end frequency
            for the spectrum\n");
            fprintf(stderr, "\t the spectrum has always
            300 sample points\n");
761  exit(1);
        }
    }

```

B.2.2 *md_cov.c*: Einlesen der Geometrie eines Oszillatorensembles aus CSV-Daten

```

/*
13  ** Author: $Author: leine $
3  ** Last Change: $Date: 2006/07/03 08:35:19 $
**
** THIS CODE IS ABSOLUTELY FREE, EVERYBODY CAN TAKE
PARTS OF IT OR THE
** WHOLE STUFF AND DO WITH IT WHAT HE WANT.
** IN CASE OF CHANGES OF THE CODE PLEASE COMMENT THIS
OR REMOVE MY NAME
8  ** FROM THE CODE
**
** I'VE WRITTEN THE CODE TO MY BEST KNOLLEGE BUT THERE
IS NO WARRENTY
** FOR IT AND NO LIABILITY IN CASE OF DAMAGES OF ANY
KIND
*/
13
/*
** this is one of the most simple structures to
simulate
**
18  ** two oscillators tilded at phi around their
conection vector
** and tilded at theta1 and theta2 with respect to
this axis
** the oscillators have the distance dist
**
** this module is for testing the integration routines
and for demonstrating
23  ** the conception of setting up a simulation system
*/

```

```

#ifndef lint
volatile static const char *ID="$Id: md_cov.c,v 1.6 2006/07/03 08:35:19 leine Exp $";
#endif

#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
#include <unistd.h>
#include <math.h>
#include <dlMath.h>

#include "sim.h"
#include "CSV.h"

/* location of data in the CSV file */
#define CSV_X 0
#define CSV_Y 1
#define CSV_Z 2
#define CSV_E 3
#define CSV_PHI 4
#define CSV_THETA 5
#define CSV_M 6
#define CSV_OMEGA 7
#define CSV_HALF 8
#define CSV_LINE_SIZE 9

static FILE *inGeom=stdin;
static double _rot[4]={0., 0., 1., 0.};
static struct CSVDATA stdRot={_rot, 4, 1};
static struct CSVDATA *rotations = &stdRot;

static int LUsage(void);
static int readRot(const char *fName);

/*
** initializes positional and orientational data of
the system data
*/
int InitSystem (struct SYSTEM *System)
{
struct OSZ *aktOsz;
struct CSVDATA *csv;
unsigned i;
double *val;
double phi, theta;
double omega;

if ( (NULL == (csv = readCsv(inGeom))) || (9 != csv->
cols) )
return 1;
fclose(inGeom);

System->nOsz = csv->rows;
if (MemAlloc(System))
return 1;

/*
** initialize the oscillator properties by
interpreting the
** CSV data
*/
for(i=0, aktOsz=System->data, val=csv->d;
i<csv->rows;
++i, ++aktOsz, val+=CSV_LINE_SIZE)
{
aktOsz->koord[X] = val[CSV_X];
aktOsz->koord[Y] = val[CSV_Y];
aktOsz->koord[Z] = val[CSV_Z];

phi = DEG2RAD(val[CSV_PHI]);
theta = DEG2RAD(val[CSV_THETA]);
aktOsz->orient[X] = val[CSV_E] * cos(phi) * sin(theta);
aktOsz->orient[Y] = val[CSV_E] * sin(phi) * sin(theta);
aktOsz->orient[Z] = val[CSV_E] * cos(theta);

aktOsz->rMass = 1 / val[CSV_M];

omega = val[CSV_OMEGA] * TWO_PI * 1e-4;
aktOsz->springConst = omega * omega * val[CSV_M];

omega = val[CSV_HALF] * TWO_PI * 1e-4;
aktOsz->damp = omega * val[CSV_M];
}

/* data not longer needed */
free(csv->d);
free(csv);
return 0;
}

/*
** parses the command line for special
** arguments only used in this modul
** this arguments must be the last one at the command
line
**
** additional parameters:
** -f geomFile for reading the ensemble geometrie
not from stdin
** -R rotFile for specific orientations of the
system
**
** return values
** 0 if all ok
** -1 if error occurred
*/
int LCmdParse(int argc, char* argv[], struct SYSTEM *system)
{
#define EXT_OPT "bc:ek:n:s:"
#define INT_OPT "f:R:"

int ch;

optreset = 1;
optind = 1;

for(ch = getopt(argc, argv, EXT_OPT INT_OPT);
(-1 != ch) && ('?' != ch);
ch = getopt(argc, argv, EXT_OPT INT_OPT))
{
switch (ch)
{
case 'b':
case 'c':
case 'e':
case 'k':
case 'n':
case 's':
/* this options are already parsed by the main
modul
** please ensure that the options are
synchronized with the main module*/
break;
case 'f':
if(NULL == (inGeom=fopen(optarg, "r")))
{
fprintf(stderr, "Can't open file %s\n", optarg);
return(1);
}
break;
case 'R':
if(readRot(optarg))
return 1;
break;
default: return (LUsage());
}
}
return 0;
}

/*
** giving special hints about using this modul
** returning always -1
*/
static int LUsage(void)
{
fprintf(stderr, "special Options: [-f geomFile] [-R rotFile]\n");
fprintf(stderr, "\tgeomFile CSV-File containing the
geometry data\n");
fprintf(stderr, "\t if not given it is read
from stdin\n");
fprintf(stderr, "\trotFile CSV file describing the
orientations of the system\n");
fprintf(stderr, "\t with respect to the
incident wave from which the
mean value is calculated"
);

return -1;
}

/*
** orientates the sample with respect to the incident
beam
** which is a plane wave propagating in z-Direction
**
** starting the simulation after that
*/
void
Orient(struct SYSTEM *system, double startFreq, double

```

```

        endFreq)                                ->nOsz));
198 {
    double axis[3]; /* axis for rotation */
    unsigned i;
    double *thisRot;

203 /* averaging over all orientations */
    for(i=0, thisRot=rotations->d ;
        i<rotations->rows ;
        ++i, thisRot+=4)
    {
208 /* copy the rotation axis */
        axis[X]=*thisRot;
        axis[Y]=*(thisRot+1);
        axis[Z]=*(thisRot+2);
        /* rotate */
213 rotSystem(system, axis, DEG2RAD(*(thisRot+3)));
        /* get one spectrum */
        SpecSim(system, startFreq, endFreq);
    }

218 SpecOut(startFreq/(TWO_PI * 1e-4), endFreq/(TWO_PI *
        1e-4),
        1./((double)(rotations->rows) * (double)(system)

```

```

    }
223 int readRot(const char *fName)
    {
        FILE *rotFile;

        if(NULL == (rotFile=fopen(fName, "r")))
228 {
            fprintf(stderr, "Cant open file %s\n", fName);
            return 1;
        }

233 rotations = readCsv(rotFile);

        fclose(rotFile);

238 if( (NULL == rotations) || (4 != rotations->cols) )
            return 1;

        return 0;
    }

```

B.3 Implementierung der Filter-Routinen für *md_cov*

B.3.1 *Filter.h*: Deklaration der Schnittstelle

```

/*
** Author: $Author: leine $
** Last Change: $Date: 2006/01/08 15:00:51 $
4 ** $Id: Filter.h,v 1.4 2006/01/08 15:00:51 leine Exp $
**
** THIS CODE IS ABSOLUTELY FREE, EVERYBODY CAN TAKE
  PARTS OF IT OR THE
** WHOLE STUFF AND DO WITH IT WHAT HE WANT.
** IN CASE OF CHANGES OF THE CODE PLEASE COMMENT THIS
  OR REMOVE MY NAME
9 ** FROM THE CODE
**
** I'VE WRITTEN THE CODE TO MY BEST KNOLLEGE BUT THERE
  IS NO WARRENTY
** FOR IT AND NO LIABILITY IN CASE OF DAMAGES OF ANY
  KIND
14 */
#ifndef __FILTER_H__
#define __FILTER_H__

19 #ifndef FILTER_ROUTINES
typedef struct FILTFUNC* hFILTER; /* filter handler */
#endif
typedef int FiltType;

24 /* filter types */
#define EXP_MID 1
#define FOUR_STAGE 2

/* defines of targets for ctl-functions */
29 #define EXP_MID_TAU 1
/* usable as bitmask */
#define FOUR_STAGE_TAU1 0x01
#define FOUR_STAGE_TAU2 0x02
#define FOUR_STAGE_TAU3 0x04
34 #define FOUR_STAGE_TAU4 0x08
#define FOUR_STAGE_TAU_ALL 0x0F

/*
39 ** FILTFUNC contains pointer to the filter routines
** this structure must be the first element in each
** FILTER structure
*/
44 struct FILTFUNC {
    void (*close) (hFILTER);
    int (*ctl) (hFILTER, int, void *);
    /* XXXX is this the most general case? using aktVal
      and Dt? */
    double (*doFilt) (hFILTER, double, double);
    void (*reset) (hFILTER);
49 };

/*
** warpper defines for executing filter functions
** avoiding double usage of hFilter
54 ** hFilter->close(hFilter);
** becomes
** CLOSE_FILTER(hFilter);
*/
#define CLOSE_FILTER(hFilt) ((hFilt)->close(hFilt))
59 #define CTL_FILTER(hFilt, target, value) ((hFilt)->ctl((
hFilt), (target), (value)))
#define DO_FILTER(hFilt, aktVal, timeDiff) ((hFilt)->
doFilt(hFilt), (aktVal), (timeDiff)))
#define RESET_FILTER(hFilt) ((hFilt)->reset(hFilt))

64 hFILTER openFilter (FiltType type);

69 #endif /* __FILTER_H__ */

```

B.3.2 *Filter.c*: Implementierung einer Liste von Filtern und der Funktion zum öffnen eines Filters

```

/*
** Author: $Author: leine $
** Last Change: $Date: 2006/01/08 13:38:26 $
4 **
** THIS CODE IS ABSOLUTELY FREE, EVERYBODY CAN TAKE
  PARTS OF IT OR THE
** WHOLE STUFF AND DO WITH IT WHAT HE WANT.
** IN CASE OF CHANGES OF THE CODE PLEASE COMMENT THIS
  OR REMOVE MY NAME
9 ** FROM THE CODE
**
** I'VE WRITTEN THE CODE TO MY BEST KNOLLEGE BUT THERE
  IS NO WARRENTY
** FOR IT AND NO LIABILITY IN CASE OF DAMAGES OF ANY
  KIND
14 */
/*
** here is a mostly transparent implementation
** of filterroutines
*/

```

```

19 #ifndef lint
    volatile static const char *ID="$Id: Filter.c,v 1.4 2006/01/08 13:38:26 leine Exp $";
    #endif
24 #include <stdlib.h>
    #include "Filter.h"
    /* adding declarations for open functions */
    #define ADD_OPEN_DECL(name) hFILTER name##_open(void)
29 ADD_OPEN_DECL(EXP_MID);
    ADD_OPEN_DECL(FOUR_STAGE);
    /*
    ** declaration of the different filters
    */
34 #define ADD_FILTER(name) {name,name##_open}
    #define END_FILTER {0,NULL}
    struct FILTERS {
        FiltType type;
39 hFILTER (*open)(void);
    };
    struct FILTERS filters[]={
44 ADD_FILTER(EXP_MID),
        ADD_FILTER(FOUR_STAGE),
        END_FILTER
    };
    /*
    ** this function trys to open a new instance of
    ** the specified filter
    **
    ** return values
    ** NULL if FiltType is illegal or the open routine
    ** of the filter failed
    ** a filter handler else
    */
59 hFILTER openFilter(FiltType type)
    {
        struct FILTERS *aktFilt;
        for(aktFilt=filters; aktFilt->type; ++aktFilt)
64 {
            if(aktFilt->type==type)
                return aktFilt->open();
        }
69 return NULL;
    }

```

B.3.3 *ExpMid.c*: Implementierung eines Tiefpassfilters, mit der Methode der exponentiellen Mittelung

```

    /*
    ** Author: $Author: leine $
    ** Last Change: $Date: 2006/01/08 14:01:19 $
    **
    ** THIS CODE IS ABSOLUTELY FREE, EVERYBODY CAN TAKE
    ** PARTS OF IT OR THE
    ** WHOLE STUFF AND DO WITH IT WHAT HE WANT.
    ** IN CASE OF CHANGES OF THE CODE PLEASE COMMENT THIS
    ** OR REMOVE MY NAME
    ** FROM THE CODE
    **
    ** I'VE WRITTEN THE CODE TO MY BEST KNOWLEDGE BUT THERE
    ** IS NO WARRENTY
    ** FOR IT AND NO LIABILITY IN CASE OF DAMAGES OF ANY
    ** KIND
    */
    /*
    *****
    ** simple lowpass filter implementet by exponential
    ** averagin
    **
    ** the function
    **
    **          /0
    **          |
    ** <m> = 1/tau | dt m(t) exp[t/tau]
    **          |
    **          -infy
    **
    ** is aproximatet by a algorithm using discret time
    ** steps Dt
    **
    ** <m(i+1)> = <m(i)> + Dt/tau ( m(i+1) - <m(i)> )
    *****
    */
30 #ifndef lint
    volatile static const char *ID="$Id: ExpMid.c,v 1.3 2006/01/08 14:01:19 leine Exp $";
    #endif
35
    /* For korrekt typedefs */
    #define FILTER_ROUTINES
40 typedef struct ThisFilter* hFILTER;
    #include <stdlib.h>
    #include "Filter.h"
45
    struct ThisFilter {
        struct FILTFUNC funcs; /* must be the first
        element! */
        double rTau; /* reciprocal time constant */
        double mean; /* saves <m> */
50 };
    /*
    ** closes the filter and frees the memory
    */
55 ** the filter handler becomes invalid
    **
    ** arguments:
    ** this: filter handler
    */
60 static void _Close(hFILTER this)
    {
        free(this);
    }
65
    /*
    ** set internal values of the filter
    **
    ** arguments:
    ** this: filter handler
    ** target: constant describes what value should be
    ** set
    **
    ** leagal Values are
    ** EXP_MID_TAU
    **
    ** value: pointer to new value
    **
    ** return:
    ** 0 if every thin ok
    ** -1 else
    */
70
    static int _Ctl(hFILTER this, int target, void * value)
    {
80 {
        if(EXP_MID_TAU == target)
        {
            this->rTau = 1. / *(double*)value;
            return 0;
        }
85 return -1;
    }
90
    /*
    ** calculates the next filter output
    ** the filter routines are discrete ones
    ** after the time interval Dt the aktual Value aktVal
    ** and internal variables gives the new state
    **
    ** arguments:
    ** this: filter handler
    ** aktVal: aktual Value to filter
    ** Dt: time since last value
    **
    ** return:
    ** filtered value
    */
100 static double _Do(hFILTER this, double aktVal, double Dt)
    {
        this->mean += Dt * this->rTau * ( aktVal - this->
        mean );
        return this->mean;
    }
110
    /*

```

```

** resets the filter
** sets mean to 0
**
** arguments:
115 ** filter: filter handler
*/
static void _Reset(hFILTER this)
{
120   this->mean = 0.;
}

/*
** allocates memory
** and initializes the filter
125 **
** return:
** handler to the filter if ok
** NULL else
130 */
hFILTER EXP_MID_open(void)
{
135   hFILTER f;
   struct FILTFUNC *thisFuncs;
   if(NULL != (f=(hFILTER)malloc(sizeof(struct ThisFilter))))
   {
       thisFuncs = (struct FILTFUNC*) f;
       thisFuncs->close = _Close;
       thisFuncs->ctl = _Ctl;
       thisFuncs->doFilt = _Do;
       thisFuncs->reset = _Reset;

       f->rTau=1.; /* arbitrary but resonable */
       thisFuncs->reset(f);

       return f;
   }
   /* error handling */
   return NULL;
150 }

```

B.3.4 *FourStage.c*: Implementierung eines vierstufigen Tiefpassfilters, wobei jede Stufe ein Tiefpassfilter mit Exponentieller Mittelung ist

```

/*
** Author: $Author: leine $
** Last Change: $Date: 2006/01/08 15:00:51 $
**
5 ** THIS CODE IS ABSOLUTELY FREE, EVERYBODY CAN TAKE
  PARTS OF IT OR THE
  WHOLE STUFF AND DO WITH IT WHAT HE WANT.
  IN CASE OF CHANGES OF THE CODE PLEASE COMMENT THIS
  OR REMOVE MY NAME
  FROM THE CODE
**
10 ** I'VE WRITTEN THE CODE TO MY BEST KNOWLEDGE BUT THERE
  IS NO WARRANTY
  FOR IT AND NO LIABILITY IN CASE OF DAMAGES OF ANY
  KIND
*/

15 /*
** Here is the implementation of a four stage filter
** where each stage is a EXP_MID filter
**
** each filter can have its own tau
20 */

#ifdef lint
volatile static const char *ID="$Id: FourStage.c,v 1.4
2006/01/08 15:00:51 leine Exp $";
#endif

25 /* for korrekt typedefs */
#define FILTER_ROUTINES
typedef struct ThisFilter* hFILTER;

30 #include <stdlib.h>
#include "Filter.h"

#define CNT_STAGES 4

35 struct ThisFilter {
   struct FILTFUNC funcs; /* must be the first
   element! */
   struct FILTFUNC *stage[CNT_STAGES];
};

40 /*
** closes the filter and frees the memory
** the filter handler becomes invalid
**
45 ** arguments:
** this: filter handler
*/
static void _Close(hFILTER this)
{
50   int i;
   for( i=0; i<CNT_STAGES; ++i)
       this->stage[i]->close((hFILTER)this->stage[i]);
   free(this);
55 }

/*
** set internal values of the filter
**
60 ** arguments:
** this: filter handler
** target: constant describes what value should be
set
**
** legal values are
65 ** FOUR_STAGE_TAU[1-4]
** which canbe combined via binary 'or'
** or FOUR_STAGE_TAU_ALL
** which have to be equal to
** FOUR_STAGE_TAU1 | FOUR_STAGE_TAU2 |
FOUR_STAGE_TAU3 |
FOUR_STAGE_TAU4
70 ** value: pointer to new value
** return:
** 0 if every thin ok
** -1 else
*/
75 static int _Ctl(hFILTER this, int target, void * value)
{
   int i;
   int bitmask;
   int ret;
80   for(i=0,bitmask=1;
       i < CNT_STAGES;
       ++i, bitmask = bitmask << 1)
   {
       if(target & bitmask)
       {
           ret=this->stage[i]->ctl((hFILTER)this->stage[i],
           EXP_MID_TAU, value);
           if(0 != ret)
               return -1;
           target &= ~bitmask;
       }
       if (target)
           return -1;
95   }
   return 0;
}

/*
100 ** calculates the next filter output
** the filter routines are discrete ones
** after the time interval Dt the aktual Value aktVal
** and internal variables gives the new state
**
** arguments:
105 ** this: filter handler
** aktVal: aktual Value to filter
** Dt: time since last value
** return:
** filtered value
110 */
static double _Do(hFILTER this, double aktVal, double Dt)
{
115   double val=aktVal;
   int i;

   for(i=0; i<CNT_STAGES; ++i)
       val=this->stage[i]->doFilt((hFILTER)this->stage[i],
       val, Dt);
   return val;
120 }

```

```

125  /*
    ** resets the filter to a defined state
    ** reset all filter stages
    **
    ** arguments:
    ** filter: filter handler
    */
130  static void _Reset(hFILTER this)
    {
        int i;
        for(i=0; i<CNT_STAGES; ++i)
            this->stage[i]->reset((hFILTER)this->stage[i]);
135  }

    /*
    ** allocates memory and initializes filter recursive
    **
    ** returns a filter handler if ok
    ** NULL else
    */
140  hFILTER FOUR_STAGE_open(void)
    {
145      hFILTER f;
        struct FILTFUNC *thisFuncs;
        int i,j;

150      if(NULL != (f=(hFILTER)malloc(sizeof(struct
            ThisFilter))))
        {
            thisFuncs = (struct FILTFUNC*) f;
            thisFuncs->close = _Close;
            thisFuncs->ctl = _Ctl;
155          thisFuncs->doFilter = _Do;
            thisFuncs->reset = _Reset;

            for(i=0; i<CNT_STAGES; ++i)
            {
160                if(NULL == (f->stage[i]=(struct FILTFUNC*)
                    openFilter(EXP_MID)))
                {
                    for(j=0; j<i; ++j)
                        f->stage[j]->close((hFILTER)f->stage[j]);
                    free(f);
165                    return NULL;
                }
            }
            thisFuncs->reset(f);

170          return f;
        }
        /* error handling */
        return NULL;
    }

```

Literaturverzeichnis

- [1] Cerius. <http://www.accelrys.com>
- [2] OpenBSD. <http://www.openbsd.org/>
- [3] WOLF, Jürgen: *C von A bis Z*. 2006. – ISBN 3-898-42643-2
- [4] WOLF, Jürgen: *Linux-Unix-Programmierung*. 2005. – ISBN 3-898-42749-8
- [5] GNU Octave. <http://www.gnu.org/software/octave/>
- [6] Wikipedia. <http://de.wikipedia.org>
- [7] ZHONG, Wenxin ; MIRIAM, Gulotta ; GOSS, Dixie J. ; DIEM, Max: DNA Solution Conformation via Infrared Circular Dichroism: Experimental and Theoretical Results for B-Family Polymers. In: *Biochem.* **29** (1990), S. 7485-7491
- [8] BOSE, K. ; POLAVARAPU, Prasad L.: Vibrational circular dichroism of monosaccharides. In: *Carbohydr.Res.* **172** (1999), S. 172-183
- [9] FREEDMAN, Teresa B. ; NAFIE, Laurence A. ; KEIDERLING, Timothy A.: Vibrational Optical Activity of Oligopeptides. In: *Biopol.* **37** (1995), S. 265-279
- [10] KEIDERLING, Timothy A. ; SILVA, R.A.F.D. ; YODER, Gorm ; DUKOR, Rina K.: Vibrational Circular Dichroism Spectroscopy of Selected Oligopeptide Conformations. In: *Bioorganic & Medical Chemistry* **7** (1999), S. 133-141
- [11] NARAYANAN, Usha ; KEIDERLING, T.A.: Coupled Oscillator Interpretation of the Vibrational Circular Dichroism of Several Dicarboxyl-Containing Steroids. In: *J.Am.Chem.Soc.* **105** (1983), S. 6406-6411
- [12] NARAYANA, Usha ; KEIDERLING, T.A. ; BONORA, G.M. ; TONIOLO, C.: Vibrational Circular Dichroism of Polypeptides. IV. Film Studies of L-Alanine Homo-oligopeptides. In: *Biopol.* **24** (1985), S. 1257-1263
- [13] PANCOSKA, Petr ; YASUI, Sritana C. ; KEIDERLING, Timothy: Enhanced Sensitivity to Conformation in Various Proteins. Vibrational Circular Dichroism Results. In: *Biochem.* **28** (1989), S. 5917-5923

- [14] SEN, A.C. ; KEIDERLING, T.A.: Vibrational Circular Dichroism of Polypeptides. III. Film Studies of Several α -Helical and β -Sheet Polypeptides. In: *Biopol.* **23** (1984), S. 1533–1545
- [15] URBANOVÁ, Marie ; KEIDERLING, Timothy A. ; PANČOŠKA, Petr: Conformational study of some milk proteins. Comparison of the results of electronic circular dichroism and vibrational circular dichroism. In: *Bioelectrochemistry and Bioenergetics* **41** (1996), S. 77–80
- [16] YODER, Gorm ; KEIDERLING, Timothy A. ; FORMAGGIO, Fernando ; CRISMA, Marco ; CLAUDIO, Toniolo ; KAMPHUIS, Johan: Helical Screw Sense of Homo-Oligopeptides of C α -Methylated α -Amino Acids as Determined with Vibrational Circular Dichroism. In: *Tetrahedron Asymm.* **6** (1995), S. 687–690
- [17] KLEIN, Miles V. ; FURTAK, Thomas E.: *Optik*. Springer-Verlag, 1988. – ISBN 3-540-18911-4
- [18] DRUDE, Paul: *Lehrbuch der Optik*. Verlag von S. Hirzel, Leipzig, 1912
- [19] KRAMERS, H.A.: Some remarks on the theory of absorption and refraction of X-rays. In: *Nature* **117** (1926), S. 775–778
- [20] KRONIG, R. De L.: On the Theory of Dispersion of X-Rays. In: *J.Opt.Soc.Am.* **12** (1926), S. 547–558
- [21] HELLER, W.: Evaluation of Rotatory Dispersion Data Outside of the Range of Intrinsic Anomalous Dispersion. In: *J.Phys.Chem.* **62** (1958), S. 1569–1574
- [22] VYŠÍN, Vratislav ; VYŠÍN, Ivo: Optical Rotatory Dispersion of α -Quartz. In: *Acta Univ. Palacki Olomouc, Physica* **36** (1997), S. 1–13
- [23] COTTON, M.A.: Recherches sur l'absorption et la dispersion de la lumière par les milieux doués du pouvoir rotatoire. In: *Ann.Chim.Phys.* **8** (1896), S. 347–432
- [24] MOFFITT, William ; MOSCOWITZ, Albert: Optical Activity in Absorbing Media. In: *J.Chem.Phys.* **30** (1959), S. 648–660
- [25] ROSENFELD, L.: Quantenmechanische Theorie der natürlichen optischen Aktivität von Flüssigkeiten und Gasen. In: *Z.Phys.A* **52** (1928), S. 161–174
- [26] NAFIE, Laurence A.: Infrared and Raman Vibrational Optical Activity: Theoretical and Experimental Espects. In: *Annu.Rev.Phys.Chem.* **48** (1997), S. 357–386
- [27] KUHN, Werner: Über die DRUDESche Theorie der optischen Aktivität. In: *Z.Phys.Chem.* **B20** (1933), S. 325–332
- [28] KUHN, Werner: The physical significance of optical rotatory power. In: *Transaction of the Faraday Society* **26** (1930), S. 293–308
- [29] KUHN, Werner ; BEIN, Karl: Beschaffenheit und räumliche Ausdehnung des Streuomentes bei optisch aktiven Molekülen. In: *Z.Phys.Chem.* **22** (1933), S. 406–422

- [30] KUHN, Werner: Optische Drehung und Zirkulardichroismus sowie Absorbtion und Refraktion in Lösung. In: *Z.Phys.Chem.* **30** (1935), S. 356–378
- [31] KUHN, Werner: Eigenschaften, Konfiguration und Korrelation der Unterschiede im Verhalten optisch aktiver Stoffe. In: *Angew.Chem.* **68** (1956), S. 93–103
- [32] KUHN, Werner: Optical Rotatory Power. In: *Annu.Rev.Phys.Chem.* **9** (1958), S. 417–438
- [33] CHANDRASEKHAR, S.: Optical Rotatory Dispersion of Crystals. In: *Proc.Royal Soc.London A* **259** (1961), S. 531
- [34] VYŠÍN, Ivo ; ŘÍHA, Jan: The Revised Quantum Mechanical Theory of the Optical Activity of Crystals. In: *Acta Univ. Palacki Olomouc, Physica* **37** (1998), S. 1–10
- [35] VYŠÍN, Ivo ; SVÁČKOVÁ, Kamila: Final Generalization of the Three Coupled Oscillators Model in the Crystal Optical Activity. In: *Acta Univ. Palacki Olomouc, Physica* **38** (1999), S. 1–12
- [36] VYŠÍN, Ivo: VYSAG II – An Application Software for Processing and Interpretation of Crystalline Optical Activity Experimental Data. In: *Acta Univ. Palacki Olomouc, Physica* **40-41** (2001–2002), S. 23–39
- [37] VYŠÍN, V.: Optical Rotatory Dispersion and Circular Dichroism of Crystals. In: *Opt.Comm.* **1** (1970), S. 307–310
- [38] HOLZWARTH, G. ; CHABAY, Ilan: Optical Activity of Vibrational Transitions: A Coupled Oscillator Modell. In: *J.Chem.Phys.* **57** (1972), S. 1632–1635
- [39] BOUR, Petr ; KEIDERLING, Timothy A.: Computational Evaluation of the Coupled Oscillator Model in the Vibrational Circular Dichroism of Selected Small Molecules. In: *J.Am.Chem.Soc.* **114** (1992), S. 9100–9105
- [40] MOFFITT, William: Optical Rotatory Dispersion of Helical Polymers. In: *J.Chem.Phys.* **25** (1956), S. 467–478
- [41] TINOCO, Ignacio J.: Optical and Other Electronic Properties of Polymers. In: *J.Chem.Phys.* **33** (1960), S. 1332–1338
- [42] TINOCO, Ignacio J.: The Exciton Contribution to the Optical Rotation of Polymers. In: *Rad.Res.* **20** (1963), S. 133–139
- [43] WILSON, E. Bright J. ; DECIUS, J.C. ; CROSS, Paul C.: *Molecular Vibrations - The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*. Dover edition. Dover Publications Inc, 1980. – ISBN 0-486-63941-X
- [44] HEITLER, W.: *The Quantum Theory of Radiation*. 1970
- [45] SOMMERFELD, Arnold: *Vorlesungen über Theoretische Physik: Elektrodynamik*. Bd. 3. Akademische Verlagsgesellschaft Geest &Portig K.-G., 1961
- [46] VAN HEES, Hendrik. Einfachste Strahlungsprobleme. <http://theory.gsi.de/~vanhees/faq/hertz/hertz.html>

- [47] BRAUNER, Joseph W. ; DUGAN, Christine ; MENDELSON, Richard: ^{13}C Isotope Labeling of Hydrophobic Peptides. Origin of the Anomalous Intensity Distribution in the Infrared Amid I Spectral Region of β -Sheet Structures. In: *J.Am.Chem.Soc.* **122** (2000), S. 677–683
- [48] BRAUNER, Joseph W. ; FLACH, Carol R. ; MENDELSON, Richard: A Quantitative Reconstruction of the Amide I Contour in the IR Spectra of Globular Proteins: From Structure to Spectrum. In: *J.Am.Chem.Soc.* **109** (2005), S. 101–109
- [49] BOUR, Petr ; KEIDERLING, Timothy A.: Ab Initio Modeling of Amide I Coupling in Antiparallel β -Sheets and the Effect of ^{13}C Isotopic Labeling on Infrared Spectra. In: *J.Phys.Chem.B* **109** (2005), S. 5348–5357
- [50] Gnuplot. <http://www.gnuplot.info/>
- [51] Cygwin. <http://www.cygwin.com/>
- [52] VERLET, Loup: Computer „Experiments“ on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. In: *Phys.Rev.* **159** (1967), S. 98–103
- [53] VESELY, Franz J.: *Computational Physics; Einführung in die Computative Physik*. WUV Universitätsverlag, 1993. – ISBN 3-85114-122-9
- [54] GNU Compiler Collection. <http://gcc.gnu.org/>
- [55] LONG, Fujin ; FREEDMAN, Teresa B. ; TAGUE, Thomas J. ; NAFIE, Laurence A.: Step-Scan Fourier Transform Vibrational Circular Dichroism Measurements in the Vibrational Region above 2000 cm^{-1} . In: *Applied Spectroscopy* **51** (1997), S. 508–511
- [56] WANG, Baoliang ; KEIDERLING, Timothy A.: Rotational Zeeman effect in carbon monoxide as determined by magnetic vibrational circular dichroism. In: *J.Chem.Phys.* **98** (1993), S. 903–911
- [57] NAFIE, Laurence A. ; FREEDMAN, Teresa B.: Vibrational Circular Dichroism: An Incisive Tool for Stereochemical Applications. In: *Enantiomers* **3** (1998), S. 283–297
- [58] LIPP, Elmer D. ; NAFIE, Laurence A.: Fourier Transform Infrared Vibrational Circular Dichroism: Improvements in Methodology and Mid-Infrared Spectral Results. In: *Applied Spectroscopy* **38** (1984), S. 20–26
- [59] MALON, Petr ; KEIDERLING, Timothy A.: A Solution to the Artifact Problem in Fourier Transform Vibrational Circular Dichroism. In: *Applied Spectroscopy* **42** (1988), S. 32–38
- [60] YOO, K. ; CROATTO, Paul V. ; WANG, Baoliang ; KEIDERLING, A.: A Method for the Determination of the Zero-Path-Difference Position in a Fourier Transform Infrared Spectrometer: Application to Magnetic Vibrational Circular Dichroism. In: *Applied Spectroscopy* **45** (1991), S. 231–236
- [61] TSANKOV, D. ; EGGIMANN, T. ; H., Wieser: Alternative Design for Improved FT-IR/VCD Capabilities. In: *Applied Spectroscopy* **49** (1995), S. 132–138

- [62] HIPPS, K.W. ; CROSBY, G.A.: Applications of the Photoelastic Modulator to Polarization Spectroscopy. In: *J.Phys.Chem.* **83** (1979), S. 555–562
- [63] PATHEL, Neha M. ; SYED, Ishtiaque M. ; ROSENBLATT, Charles ; PREHM, Marko ; TSCHERSKE, Carsten: Possible structures for the lamellar-isotropic (Lam-I) and lamellar-nematic (Lam-N) liquid crystalline phases. In: *Liquid Crystals* **32** (2005), S. 55–61
- [64] PREHM, Marko ; CHENG, Xiao H. ; DIELE, Sigmar ; DAS, Malay K. ; TSCHERSKE, Carsten: New Liquid Crystalline Phases with Layerlike Organization. In: *J.Am.Chem.Soc.* **124** (2002), S. 12072–12073
- [65] CHENG, Xiaohong ; PREHM, Marko ; DAS, Malay K. ; KAIN, Jens ; BAUMEISTER, Ute ; DIELE, Siegmur ; LEINE, Dag ; BLUME, Alfred ; TSCHERSKE, Carsten: Calamitic Bolaamphiphiles with (Semi)Perfluorinated Lateral Chains: Polyphilic Block Molecules with New Liquid Crystalline Phase Structures. In: *J.Am.Chem.Soc.* **125** (2003), S. 10977–10996
- [66] MONDE, Kenji ; MIURA, Nobuaki ; HASHIMOTO, Mai ; TANIGUCHI, Tohru ; INABE, Tamotsu: Conformational Analysis of Chiral Helical Perfluoroalkyl Chains by VCD. In: *J.Am.Chem.Soc.* **128** (2006), S. 6000–6001
- [67] KAJITANI, Takashi ; MASU, Hyuma ; KOHMOOTO, Shigeo ; YAMAMOTO, Makoto ; YAMAGUCHI, Kentaro ; KISHIKAWA, Keiki: Generation of a Chiral Mesophase by Achiral Molecules: Absolute Chiral Induction in the Smectic C Phase of 4-Ictyloxyphenyl 4-Octyloxybenzoate. In: *J.Am.Chem.Soc.* **127** (2005), S. 1124–1125
- [68] PREHM, Marko: *Komplexe Mesostrukturen polyphiler Blockmoleküle*. Halle, Martin-Luther-Universität Halle/Wittenberg, Diss., 2006
- [69] DOYLE, Arthure C.: *The Adventure of the Beryl Coronet / Sherlock Holmes*. 1892
- [70] JELITTO, Rainer J.: *Theoretische Physik 3 – Elektrodynamik*. Bd. 3. Aula-Verlag Wiesbaden, 1985. – ISBN 3-89104-568-9

Sachverzeichnis

A

Absorptionsindex, 91
anomale Dispersion, 15
Atropisomerie, 83

B

Brechungsindex, 7
Brechzahl, 7

C

CD, 9
CHANDRASEKHAR-Gleichung, 14
chiroptische Meßmethoden, 7
COTTON-Effekt, 14, 15
cov (Anwender), 48
cov (Implementierung), 50

D

Differenzabsorption, 9
Drehwinkel, 8
DRUDE-Gleichung, 14

E

elliptisch polarisierte Welle, 93
Elliptizität, 9
Excitonen-Modell, 16

G

gekoppelte Oszillatoren, 16

H

HERTZscher Dipol, 20

K

komplexe Rotatorstärke, 12
komplexer Brechungsindex, 91
konservatives Spektrum, 35
KRAMERS-KRONIG-Transformation, 13

L

linear polarisierte Welle, 92

M

molekulare Drehung, 8

N

Nahfeldnäherung, 21
normale Dispersion, 15
Normalschwingung, 19

O

optische Rotations-Dispersion, *siehe*

ORD

ORD, 7

P

Polarimetrie, 8
POYNTING-Vektor, 94

S

Schwingungsmischmodus, 43, 67
spezifischer Drehwinkel, 8

V

VERLET-Leapfrog, 56

Z

zirkular polarisierte Welle, 92

Tabellarischer Lebenslauf

Name: Leine
Vorname: Dag
Geburtsdatum: 18. 06. 1976
Eltern: Jörg Leine; Diplom-Biologe
Christel Leine, geb. Bollack; MTA
Familienstand: ledig

1983 – 1991: Besuch der Polytechnischen Oberschule Hanns Eisler, Halle
1991 – 1995: Besuch des mathematisch, naturwissenschaftlichen Gymnasiums Georg-Cantor, Halle
1995: Abitur; Notendurchschnitt 1.1
1995 – 1996: Wehrdienst im ABC-Abwehrbattailon 7 der Krisenreaktionskräfte in Höxter
1996 – 2000: Chemie-Studium an der Martin-Luther-Universität Halle
Mai – Dez. 2000: Diplomarbeit am Inst. für Physikalische Chemie mit dem Thema *Optimierung der VCD-Apparatur PMA-37 von BRUKER OPTIK*
Aug. 2003 –: Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Inst. für Physikalische Chemie der Martin-Luther Universität Halle

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe. Alle den angegebenen Quellen wörtlich oder inhaltlich entnommene Stellen wurden als solche gekennzeichnet.

Die Dissertationsschrift habe ich an keiner anderen Hochschule vorgelegt und mich zu keinem früheren Zeitpunkt um den Doktorgrad beworben.

Halle, den 17. 04. 2007