

# V. Plenum (28.11.22)

Sind  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2$  Treibhausgase? (Antworten mit QT 1-Wissen und ein bisschen mehr in 45 min)

Wollen wissen, ob Moleküle durch Emissionsspektrum der Erde angeregt werden können? Beschreiben uns dabei auf dem energetischen Vergleich: Photon vs. Molekülschwingung (ignorieren Rotation)

Wie gehen wir mit Molekülen in QM um?

Betrachten wir alle Freiheitsgrade (Ortskoordinaten aller Elektronen und Kerne) dann ist der Hamiltonian kompliziert:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{I=1}^{N_{\text{Kerne}}} \frac{1}{m_I} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_I^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_I^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_I^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_{\text{el}}} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right)$$

$$+ \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I < J}^{N_{\text{Kerne}}} \frac{z_I z_J}{|\vec{r}_I - \vec{r}_J|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i < j}^{N_{\text{el}}} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i, I} \frac{z_I e}{|\vec{r}_I - \vec{r}_i|}$$

← (nicht prüfungsrelevant)
WW der Elektronen
WW zwischen Kernen und Elektronen

Wechselwirkung der Kerne

Ebenso kompliziert die geordnete Wellenfunktion:

$$\Psi(\vec{r}_{I=1}, \dots, \vec{r}_{I=N_{\text{Kerne}}}, \vec{r}_{i=1}, \dots, \vec{r}_{i=N_{\text{el}}})$$

SGL mit QT 1  
Wissen unlösbar

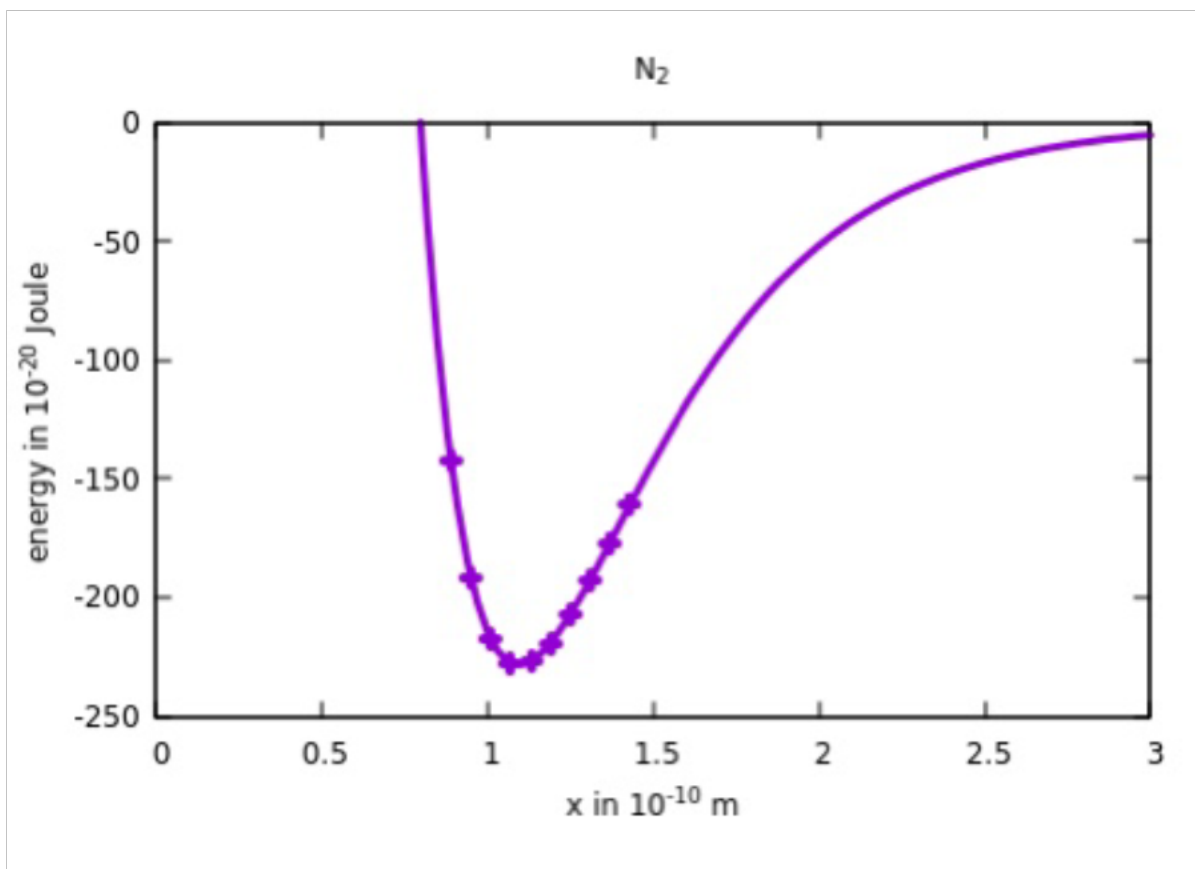
ABER: Sind hier nur an einem Freiheitsgrad interessiert:



Energie der Schwingungen?

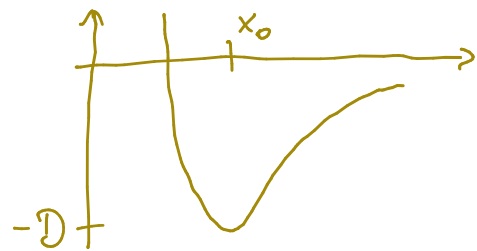
$\Rightarrow$  1-dim. Problem! Wie kommen wir dort hin?

Antwort: Finde Potential  $V(x)$  für den Abstand  $x$  der zwei N-Kerne mittels Born-Oppenheimer-Näherung (Einfrieren der Ortskoordinaten der Kerne) und numerischer Lösung der SGL für verschiedene Abstände  $x$  am Computer (ab-initio software).  
 ↑ Details auf letzter Seite



Die Datenpunkte können sehr gut mit einem Morse-Potential gefittet werden:

$$V_M(x) = D(1 - e^{-a(x-x_0)})^2 - D$$



Um  $x=x_0$  herum kann das durch ein harm. Potential **genähert** werden: (Taylorreihe)

$$V(x) \approx V_M(x_0) + V_M'(x_0)(x-x_0) + \frac{1}{2} V_M''(x_0)(x-x_0)^2$$

Berechne:

$$V_M'(x) = 2aD e^{-a(x-x_0)} (1 - e^{-a(x-x_0)}) \Rightarrow V_M'(x_0) = 0$$

$$V_M''(x) = -2a^2D e^{-a(x-x_0)} (1 - 2e^{-a(x-x_0)}) \Rightarrow V_M''(x_0) = 2a^2D$$

$$\Rightarrow \boxed{V(x) \approx a^2D(x-x_0)^2} \quad \text{harmonischer Oszillator!}$$

Die Schwingung der Kerne wird daher durch folgende SGL beschrieben: (können  $x_0$  auf 0 schieben)

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) + V(x) \psi(x) = E \psi(x) \quad \text{aus Fit}$$

mit  $V(x) = \frac{1}{2} \mu \omega^2 x^2$ , wobei  $\frac{1}{2} \mu \omega^2 = a^2 D$

und reduzierter Masse  $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_N} + \frac{1}{m_N} \Rightarrow \mu = \frac{1}{2} m_N$

Gliederfall: Bereits in Vorlesung gelöst!

$$\psi_n(x) = N_n e^{-\frac{1}{2} \frac{\mu \omega}{\hbar} x^2} H_n \left( \sqrt{\frac{\mu \omega}{\hbar}} x \right) \quad \text{mit} \quad N_n = (2^n n!)^{-1/2} \left( \frac{\mu \omega}{\pi \hbar} \right)^{1/4}$$

↑  
Normierungskonstante

$$E_n = \hbar \omega \left( n + \frac{1}{2} \right)$$

Anregung:  $E_{n=1} - E_{n=0} = \hbar \omega \left( 1 + \frac{1}{2} \right) - \hbar \omega \left( 0 + \frac{1}{2} \right) = \hbar \omega$

Die erste Anregung aus dem Grundzustand von  $N_2$  kostet die Energie  $\hbar \omega$  wobei  $\omega$  durch die fitting parameter festgelegt ist:

$$\frac{1}{2} \mu \omega^2 = a^2 D \Rightarrow \omega = \sqrt{\frac{2a^2 D}{\mu}}$$

Für  $N_2$  ergab sich:  $a^2 D = 1245.5 \frac{\text{Joule}}{\text{m}^2}$

Mit  $\mu = \frac{1}{2} m_N = 1.163 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$  folgt  $\omega = 4.627 \cdot 10^{14} \frac{1}{\text{s}}$

Kann dieser harm. Oszillator durch emittierte Wärme der Erde angeregt werden?

Photon von Wärmestrahlung hat Energie  $E = \hbar \tilde{\omega}$

$\Rightarrow$  Anregung nur bei

$$\hbar \omega = \hbar \tilde{\omega} \quad \leftarrow \text{W\u00e4rme}$$

$$N_2\text{-Anregung} \Rightarrow \omega = \tilde{\omega} //$$

NOTE!

Eine solche Anregung setzt eine Wechselwirk. zwischen  $N_2$  und EM-Feld voraus. Ist aber bei Mol. Eiblen mit geringer Polarisierbarkeit vernachl\u00e4ssigbar.

Zusammenhang  $\tilde{\omega}$  und  $\tilde{\lambda}$ :  $\tilde{\lambda} = 2\pi \frac{c}{\tilde{\omega}}$

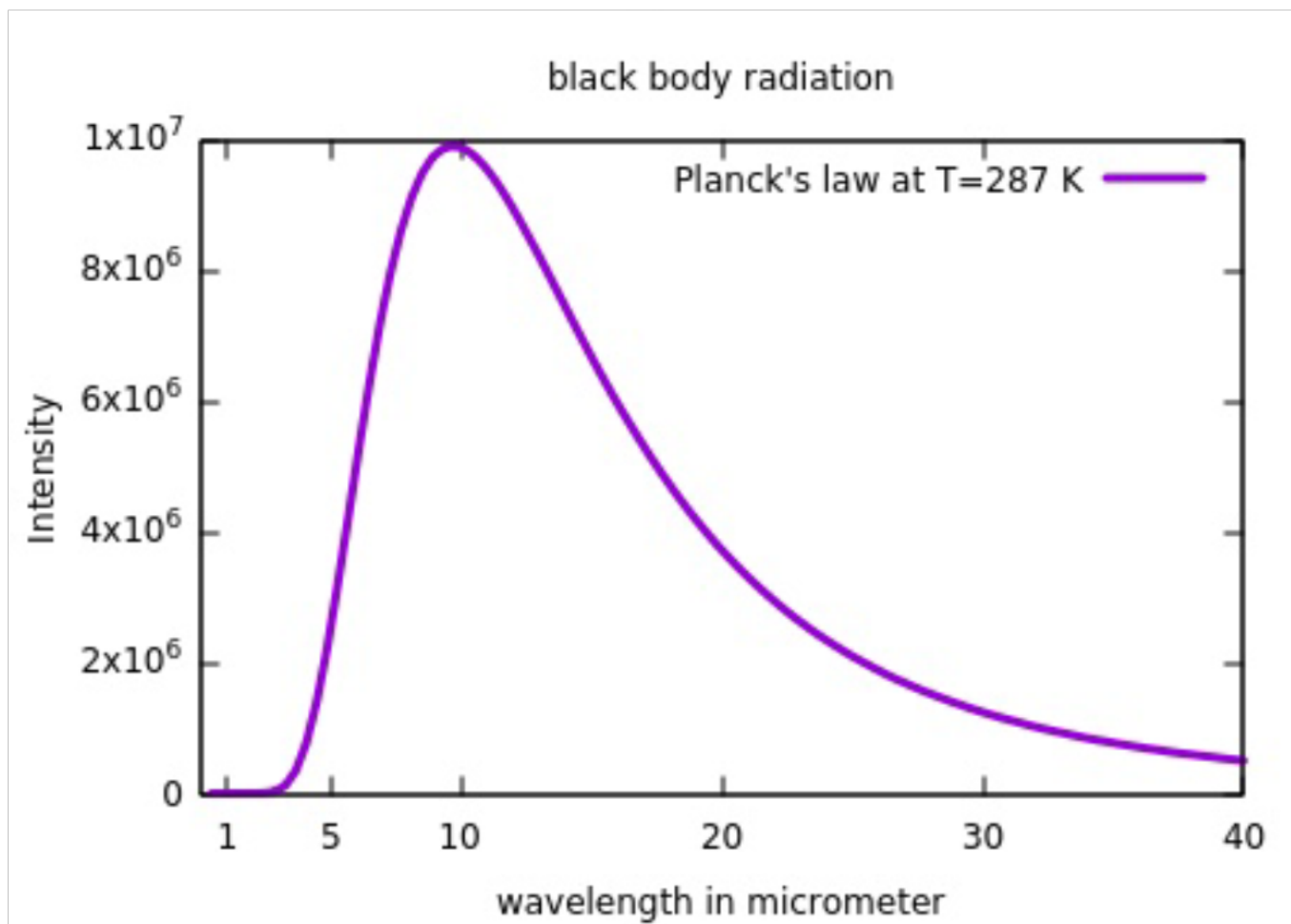
$\Rightarrow$  Aus rein energetischer Sicht w\u00fcrde  $N_2$  angeregt durch Photon mit Wellenl\u00e4nge:

$$\tilde{\lambda} = 2\pi \frac{c}{\tilde{\omega}} = 4.07 \cdot 10^{-6} \text{ m} //$$

Literaturwert (Messung)  
 $\tilde{\lambda} = 3.65 \cdot 10^{-6} \text{ m}$

Welche Wellenl\u00e4ngen emittiert Erde?

$\approx$  schwarzer Strahler mit  $T = 287 \text{ K}$

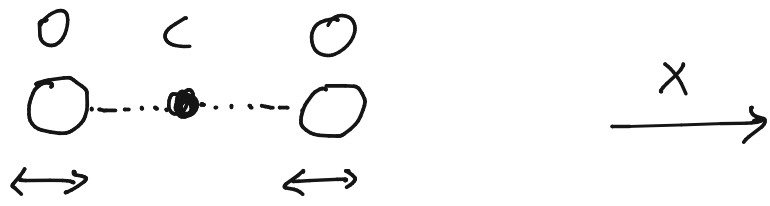


⇒ Aus dieser energetischen Sicht spielt  $N_2$  zwar schon eine kleine Rolle, aber da  $N_2$  kaum polarisierbar ist, ist es generell IR inaktiv!

Wie sieht es mit  $CO_2$  aus?

Deutlich komplizierter zu modellieren, da 4 Schwingungsarten.

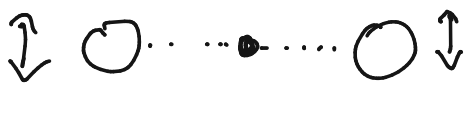
1. Streckschwingung:



2. asymm. Streckschw.:



3. Biegeschwingung:



in  $xz$ -Ebene

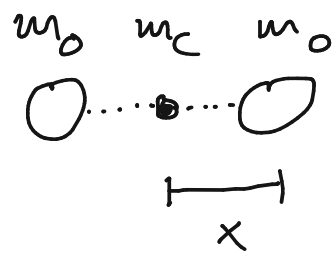
4. " " :

same

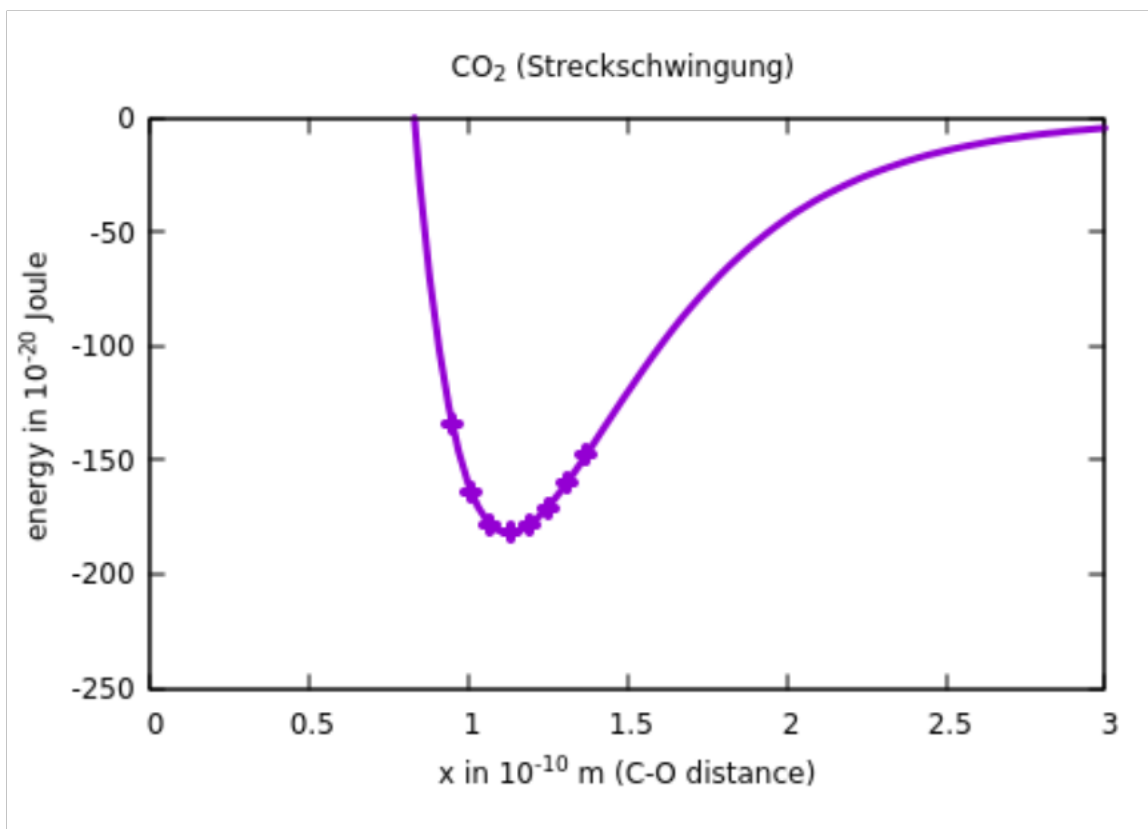
in  $xy$ -Ebene

Das sind gekoppelte Oszillatoren!

Einfachster Fall: Streckschwingung unabhängig von  $m_C$ .



Parametern  $\mu = \frac{1}{2}(2m_o) = m_o$  und  $a^2 D = 994,9 \frac{\text{Joule}}{\text{m}^2}$



Damit finden wir

$$\omega = 2.74 \cdot 10^{14} \frac{1}{s}$$

und

$$\tilde{\lambda} = 6.89 \cdot 10^{-6} \text{ m}$$

Literaturwerte (Messungen):

1. Streckschw.:  $\tilde{\lambda} = 7.21 \cdot 10^{-6} \text{ m}$
2. asym. Stred.:  $\tilde{\lambda} = 4.26 \cdot 10^{-6} \text{ m}$
3. Biegeschw.:  $\tilde{\lambda} = 15.00 \cdot 10^{-6} \text{ m}$

Tatsächlich nehmen nur die Biegeschw. und asym. Streckschw. Energie von Photonen auf. Die sym. Streckschw. ändert den Dipol nicht ⇒ IR inaktiv



# ANHANG (für Interessierte)

## Numerische Lösung der SGL:

- \* software: VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package)
- \* Näherung: Dichtefunktional-Theorie (DFT)  
von Walter Kohn entwickelt (Nobelpreis '98)  
hier verwendetes Funktional: B3LYP
- \* generell Forschungsschwerpunkt von Gruppe um Prof. Grüneis.
- \* Möglichkeiten für Master- und Bachelorarbeiten als Einstieg in diesen Forschungsbereich.  
group website: [cgc.itp.tuwien.ac.at](http://cgc.itp.tuwien.ac.at)

## Alternative (open-source) software für Moleküle

- \* PySCF
- \* NWChem
- \* ABINIT
- \* Psi4
- \* ... viele mehr ...