

Das Universum

Was gibt es dort?
Wie viel gibt es dort?

von / by Per Jensen, Ph.D.
Theoretische Chemie / Theoretical Chemistry



Erkundet das Universum aus der Ferne:
Prof. Per Jensen, Ph.D.

Wir Menschen sind neugierig und möchten das Universum, in dem wir leben, so weit wie möglich erforschen. Wir sind auf der Erde angesiedelt, konnten bisher den Mond besuchen und diskutieren zurzeit ernsthaft über eine Expedition zum Mars. Die Flugzeit zum Mars beträgt jedoch bestenfalls mehrere Monate und weiter entfernte Teile des Universums sind für Menschen nicht erreichbar. Diese müssen also durch Fernerkundung untersucht werden, das heißt mit Spektroskopie.

Das Universum besteht aus Atomen und Molekülen. Die Moleküle, mit denen wir uns in der Arbeitsgruppe Theoretische Chemie an der Bergischen Universität beschäftigen, befinden sich in den äußeren Schichten von Sternen, im interstellaren Raum (d. h. im Raum zwischen den Sternen) und in den Exoplaneten (die andere Sterne als die Sonne umkreisen und derzeit eingehend untersucht werden). Durch Fernerkundung wird bestimmt, was (d. h. welche Moleküle) in der fernen Umgebung vorhanden sind und wie viele dieser Moleküle es gibt. Elek-

tromagnetische Strahlung (Licht), die aus der entfernten Umgebung stammt, wird erfasst und analysiert. Hohe finanzielle Investitionen fließen in die Ausrüstung solcher Experimente, zum Beispiel in das Radioteleskop-Observatorium „Atacama Large Millimeter/Submillimeter Array“ (ALMA) in der Atacama-Wüste Nordchiles. ALMA besteht aus 66 Radioteleskopen, die in Zusammenarbeit zwischen dem European Southern Observatory (ESO) und Organisationen in den USA, Kanada, Japan, Südkorea, Taiwan und Chile zwischen 2004 und 2014 für rund 1,4 Milliarden US-Dollar gebaut wurden.

Observatorien wie ALMA empfangen Strahlung aus den entlegenen Gebieten des Universums, die wir untersuchen möchten. Durch Analyse der Strahlung möchten wir die Fragen zu dem „Was“ und „Wie viel“ beantworten. Die Strahlung wird als Intensität in Abhängigkeit von Frequenz oder Wellenlänge aufgezeichnet und stellt damit ein Spektrum dar. Die Struktur des Spektrums ist charakteristisch für die Moleküle, die es verursachen.

Wie humans are curious and want to explore the universe in which we live as much as possible. We are located on Earth and have been able to visit the Moon so far, although an expedition to Mars is currently being seriously discussed. The flight time to Mars is at best several months and more distant parts of the universe are not accessible for human visits. These must therefore be investigated by remote sensing, i.e. by spectroscopy.

The universe consists of atoms and molecules. The molecules we are dealing with are located in the outer layers of stars, in interstellar space (i.e. the space between stars) and in exoplanets (which orbit stars other than the Sun and are currently being studied in detail). Remote sensing is used to determine what (i.e. which molecules) are present in the distant environment and how many (or how much) of these molecules there are. Electromagnetic radiation (light) from the distant environment is detected and analysed. Large investments are being made in equipment for such experiments, for example in the Atacama Large

Millimeter/Submillimeter Array (ALMA) in the Atacama Desert of northern Chile. ALMA consists of 66 radio telescopes that were built between 2004 and 2014 for around 1.4 billion US dollars in cooperation between the European Southern Observatory (ESO) and organisations in the USA, Canada, Japan, South Korea, Taiwan and Chile.

Observatories like ALMA receive radiation from the remote regions of the universe that we want to study. By analyzing the radiation we aim at answering the questions about what and how much. The radiation is recorded as intensity depending on frequency or wavelength and thus represents a spectrum. The structure of the spectrum is characteristic of the molecules that cause it. That is, as is often said, the structure of the spectrum provides the fingerprint(s) of the molecule(s) involved, and the intensity of the signal provides information about the amount of these molecules. .

For the full English version visit
www.buw-output.uni-wuppertal.de

Das heißt die Struktur des Spektrums liefert sozusagen den Fingerabdruck des verursachenden Moleküls und die Intensität des Signals gibt Auskunft über die Menge dieser Moleküle.

Die Aufzeichnung eines Fernerkundungs-Spektrums kann mit der Untersuchung eines Tatorts durch die Polizei verglichen werden. Man findet Fingerabdrücke (und heutzutage DNA-Proben) des Übeltäters, genau wie das Fernerkundungsspektrum die Fingerabdrücke der verursachenden Moleküle liefert. Fingerabdrücke/DNA-Proben vom Tatort können jedoch nur dann zur Aufklärung einer Straftat dienen, wenn auch ein Katalog von Fingerabdrücken/DNA-Proben möglicher Täter vorliegt. Ebenso erfordert die Interpretation von Fernerkundungsspektren einen Katalog der Fingerabdrücke von Molekülen, die im untersuchten Fernobjekt vorhanden sein könnten. Um die „Wie viel“-Frage zu beantworten, müssen wir zusätzlich wissen, wie viel Energie ein einzelnes Molekül in einer Zeiteinheit absorbiert oder abgibt. Wenn wir dann die Menge an Energie kennen,

die von den Molekülen im entfernten Objekt pro Zeiteinheit absorbiert oder abgegeben wird, können wir per Dreisatz berechnen, wie viele Moleküle sich in unserer Sichtlinie befinden.

Kataloge von molekularen Spektren können im Prinzip im Labor bestimmt werden. Dafür müssen wir eine Gasphase-Probe des gegebenen Moleküls vorbereiten und sein Spektrum mit einem Laborspektrometer messen. Um zusätzlich die Menge der pro Zeiteinheit und Molekül absorbierten oder emittierten Energie zu bestimmen, müssen wir die Probe mit einer bekannten Konzentration vorbereiten. Die Laborspektroskopie kann auf die hier beschriebene Weise für stabile, langlebige Moleküle durchgeführt werden, deren Konzentration über einen längeren Zeitraum unverändert bleibt.

In der Praxis ist ein großer Teil der astrophysikalisch und -chemisch interessanten Moleküle instabil und kurzlebig. Sie müssen in Labor-Spektroskopie-Experimenten während des Experiments hergestellt werden, z. B. durch Fragmentierung von



Foto ESO/C. Malin

Abb. 1: Ein Teil des Atacama Large Millimeter/Submillimeter Arrays (ALMA) in der Nacht.

stabilen Molekülen durch elektrische Entladungen oder Bestrahlung mit Laserlicht. In solchen Experimenten wissen wir aber nicht, ob wir das gewünschte instabile Molekül produzieren können, und selbst wenn, kennen wir die Konzentration der gebildeten instabilen Moleküle nicht. Deshalb müssen wir bereits im Zusammenhang mit dem Labor-Spektroskopie-Experiment die „Was“- und „Wie viel“-Fragen stellen. An dieser Stelle kann die theoretische Spektroskopie Hilfe leisten: Wir berechnen theoretisch den Fingerabdruck eines Moleküls und die von einem einzelnen Molekül aufgenommene/abgegebene Energie/Zeit. Wir wissen natürlich für welches Molekül wir die Berechnungen durchführen, und so können unsere Ergebnisse zur Beantwortung der „Was“- und „Wie viel“-Fragen verwendet werden – sowohl für Labor- als auch für Fernerkundungsspektren. Die Ergebnisse von Berechnungen der genannten Art werden in sogenannten Linienlisten zusammengestellt, d.h. in Katalogen von berechneten Übergangswellenzahlen und -wahrscheinlichkeiten.

Um die „Was“- und „Wie viel“-Fragen zu beantworten, müssen wir die benötigten Molekülspektren theoretisch simulieren. Moleküle bestehen aus Kernen und Elektronen, und die quantenmechanischen Simulationen werden im Rahmen der zweistufigen, sogenannten Born-Oppenheimer-Näherung durchgeführt: Zunächst werden Elektronenstruktur- oder ab initio-Berechnungen durchgeführt: Die Kerne werden im Raum fixiert und das quantenmechanische Problem der Elektronen, die sich im elektrostatischen (Coulomb-)Feld von den Kernen und den anderen Elektronen wegbewegen, wird für viele verschiedene Anordnungen der Kerne im Raum gelöst. In Wuppertal führen wir im ab-initio-Bereich keine Methodenentwicklung durch, sondern benutzen kommerziell verfügbare Computerprogramme, vor allem MOLPRO, um die Born-Oppenheimer-Potenzial-Energiefunktion V zu erhalten, die nur von den Kernkoordinaten abhängt.

Im zweiten Schritt der spektralen Simulationen lösen wir das quantenmechanische Problem der sich in der Born-Oppenheimer-Potenzialfunktion bewegenden Kerne. Diese Berechnungen werden mit in Wup-

pertal entwickelten oder mitentwickelten Programmen durchgeführt – hauptsächlich mit dem Programm TROVE (Theoretical ROTation-Vibration Energies), dessen Entwicklung in Wuppertal ca. im Jahr 2000 startete. TROVE ist seitdem ständig, mit Dr. Sergei N. Yurchenko (1999–2000 Postdoc in der Arbeitsgruppe Theoretische Chemie in Wuppertal, jetzt Professor an University College London (UCL), UK) als treibende Kraft, weiterentwickelt worden. TROVE löst die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H} \psi_m = E_m \psi_m$$

für die Kerne. Nur der Hamiltonoperator \hat{H} ist zunächst bekannt, er enthält die Potenzialfunktion V . Wir suchen also Lösungen (E_m, ψ_m) bestehend aus einer zulässigen Energie E_m und der entsprechenden Wellenfunktion ψ_m , die von den Kernkoordinaten abhängt. Der Index m nummeriert die Lösungen. Die Wellenfunktion wird als Überlagerung bekannter Basisfunktionen φ_k mit zunächst unbekanntem Entwicklungskoeffizienten c_{mk} angesetzt:

$$\psi_m = \sum_{k=0}^{\infty} c_{mk} \varphi_k \approx \sum_{k=0}^N c_{mk} \varphi_k$$

Mit unendlich vielen Summanden wäre diese Beziehung exakt. In der Praxis wird jedoch die Expansion gekürzt, um eine angenäherte Wellenfunktion mit einer endlichen Anzahl von Summanden N zu erhalten. Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung wird nun in Matrixform ausgedrückt als

$$\mathbf{H} \mathbf{c}_m = E_m \mathbf{c}_m$$

Hier ist \mathbf{H} eine quadratische Matrix der Dimension N ; ihre Elemente sind bekannt und hängen von den Funktionen φ_k und von \hat{H} ab. Der Spaltenvektor \mathbf{c}_m enthält die N zunächst unbekanntem Entwicklungskoeffizienten c_{mk} . Die Matrixgleichung kann mit Standard-Methoden (oft als *Diagonalisierung* der Matrix \mathbf{H} bezeichnet) der linearen Algebra gelöst werden; wir

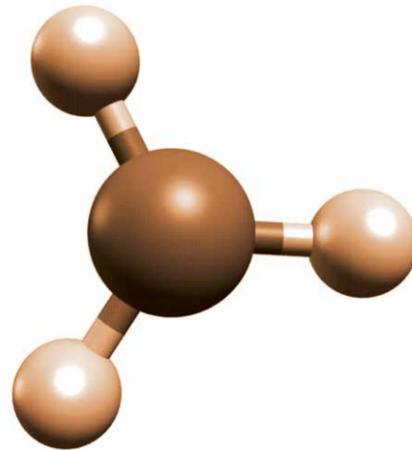
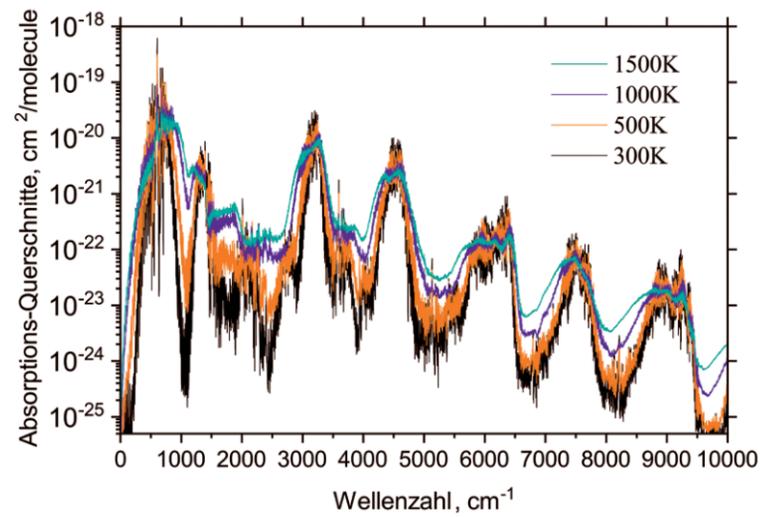


Abb. 2: Simulierte Absorptionsspektren des Methylenradikals CH_3 sowie eine Ansicht des Radikals in seiner planaren, gleichseitig dreieckigen Gleichgewichtsstruktur.

verwenden kommerziell verfügbare, für unsere Computer optimierte Computerroutinen, um die erlaubten molekularen Energien E_m und die entsprechenden Eigenvektorkoeffizienten c_{mk} zu erhalten.

Bei der Aufstellung der Matrix H haben wir eine gewisse Freiheit bei der Wahl der Basisfunktionen φ_k . Es ist günstig, diese Funktionen so zu wählen, dass sie die vorhandenen *Symmetrien* des Moleküls widerspiegeln. In diesem Fall wird H blockdiagonal. Sie spaltet in kleinere Submatrizen auf und jede dieser Matrizen kann separat diagonalisiert werden, wodurch enorme Einsparungen von Computerzeit und Speicherplatz möglich werden. Eine für alle Moleküle vorhandene Symmetrie ist die *Rotationssymmetrie*. Ein isoliertes Molekül kann im Raum beliebig gedreht werden, ohne dass sich seine Energie (oder entsprechend sein Hamiltonoperator) ändert. In TROVE wählen wir Basisfunktionen, die zu den sogenannten irreduziblen Darstellungen $D^{(j)}$ der unendlich großen Rotations-Symmetriegruppe $\text{SO}(3)$ gehören. $D^{(j)}$ ist gekennzeichnet

net durch die Quantenzahl $J = 0, 1, 2, 3, \dots$, die die Länge des Drehimpulsvektors definiert. Wir erreichen letztendlich, dass sich H in kleinere Blöcke aufspaltet, jeder mit einem definierten J -Wert, und wir können die Berechnung praktisch in einer Schleife über J ausführen; die Berechnungen für verschiedene J -Blöcke sind unabhängig voneinander. Zusätzlich zur Rotations-Symmetrie nutzen wir in TROVE die Tatsache, dass der Hamiltonoperator des Moleküls unverändert bleibt – sowohl bei der Vertauschung (*Permutation*) identischer Kerne als auch bei der Spiegelung (*Inversion*) aller Teilchen des Moleküls im Massenschwerpunkt. Diese Permutation-Inversions-Symmetrie erzeugt die Molekulare Symmetriegruppe (MS-Gruppe). TROVE nutzt die Symmetrie der MS-Gruppe um eine weitere Blockdiagonal-Struktur der J -Blöcke der Hamiltonmatrix zu erreichen.

Abbildung 2 zeigt das Methylenradikal CH_3 und einige simulierte CH_3 -Spektren bei verschiedenen Temperaturen. Linienlisten von CH_3 wurden neulich als Teil

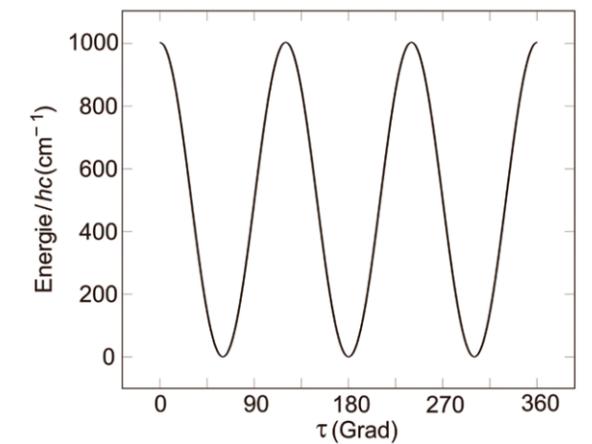
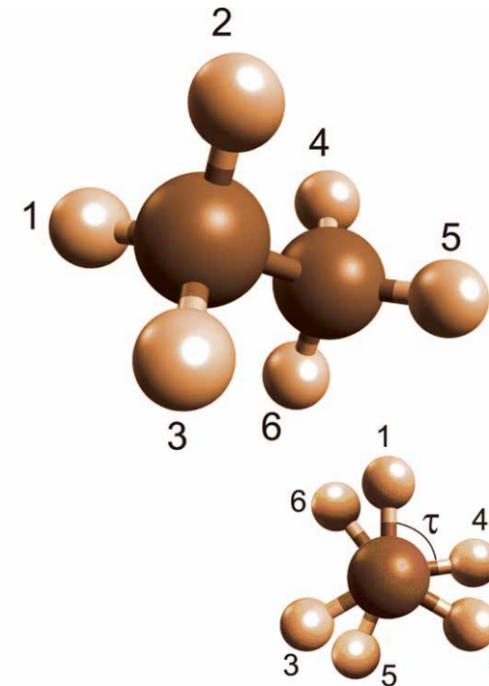


Abb. 3: Zwei Ansichten des Ethanmoleküls H_3CCH_3 (mit dem Diederwinkel τ angegeben) sowie die τ -Abhängigkeit der Born-Oppenheimer-Potenzialfunktion V . Für $\tau = 0^\circ, 120^\circ$ und 240° ist die Molekülgeometrie „verfinstert“ (*“eclipsed”*), in der Endansicht bedeckt jedes der Protonen 1, 2, 3 eines der Protonen 4, 5, 6. Bei $\tau = 60^\circ, 240^\circ$ und 300° ist jedes der Protonen 4, 5, 6 auf halbem Weg zwischen zwei der Protonen 1, 2, 3; die Geometrie ist „versetzt“ (*“staggered”*).

der Doktorarbeit von Dr. Ahmad Adam mit TROVE berechnet – in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Sergei N. Yurchenko am University College London. Bei Gleichgewicht ist das CH_3 eben („planar“) und die drei Protonen bilden ein gleichseitiges Dreieck. Die Schwingungen sind relativ kleine Auslenkungen von der Gleichgewichtsstruktur.

Abbildung 3 zeigt die Gesamtansicht eines Ethanmoleküls H_3CCH_3 . Die sechs Protonen sind mit 1, 2, ..., 6 nummeriert. In einer anderen Ansicht des Moleküls – von einem Ende aus entlang der CC-Achse – haben wir den Winkel τ angegeben, definiert als Diederwinkel zwischen den zwei Ebenen mit beiden C-Kernen und Proton 1 bzw. den beiden C-Kernen und Proton 4. Wir zeigen auch die τ -Abhängigkeit von V . Ethan hat drei entsprechend versetzte Gleichgewichtsstrukturen mit τ -Werten von bez. $60^\circ, 240^\circ$ und 300° . Die Energiebarrieren zwischen den drei Strukturen sind relativ klein und das Molekül kann, zum Beispiel bei Raumtemperatur, relativ mühelos diese Barrieren

durchdringen und sich über das gesamte τ -Intervall von 0° bis 360° bewegen.

Im Gegensatz zur Schwingung von CH_3 kann die Schwingungsbewegung von H_3CCH_3 nicht als kleine Auslenkungen von einer einzigen Gleichgewichtsstruktur beschrieben werden: Bei H_3CCH_3 ist die τ -Bewegung eine *Großamplituden-Schwingung*, wodurch die Beschreibung der Rotations-Schwingungsbewegung erheblich kompliziert wird. TROVE ist allerdings zurzeit imstande, Moleküle mit einer einzigen Großamplituden-Schwingung zu bearbeiten und wir sind im Moment dabei, die Berechnungen von Ethan-Linienlisten vorzubereiten und zwar durch Implementierung der MS-Gruppen-Symmetrie von Ethan in TROVE, wiederum in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe Yurchenko aus London.

www.ptc.uni-wuppertal.de/jensen.html