

# Molekulové vibrace

Jan Řezáč

UOCHB AV ČR

19. října 2023

- 1 Kvantová mechanika
- 2 Harmonická aproximace
- 3 Vibrační spektrum diatomické molekuly
- 4 Anharmonicitata
- 5 Víceatomové molekuly
- 6 Výpočetní chemie

# Born-Oppenheimerova aproximace

Připomenutí:

# Born-Oppenheimerova aproximace

Připomenutí:

- Separace vlnové funkce jader a elektronů
- Elektronová struktura - řešíme schrödingerovu rovnici pro elektrony v elektrostatickém poli jader
- Hamiltonián

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne}$$

# Born-Oppenheimerova aproximace

Připomenutí:

- Separace vlnové funkce jader a elektronů
- Elektronová struktura - řešíme schrödingerovu rovnici pro elektrony v elektrostatickém poli jader
- Hamiltonián

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne}$$

# Born-Oppenheimerova aproximace

Tentokrát z opačné strany - řešení pro jádra:

- Řešíme schrödingerovu rovnici pro jádra v potenciálu určeném elektronovou strukturou
- Hamiltonián

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne}$$

# Born-Oppenheimerova aproximace

Tentokrát z opačné strany - řešení pro jádra:

- Řešíme schrödingerovu rovnici pro jádra v potenciálu určeném elektronovou strukturou
- Hamiltonián

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne}$$

## Řešení

- Velmi náročné - neznáme analytický tvar  $V_{Ne}$
- $V_{Ne} + \hat{V}_{NN} =$  povrch potenciální energie (**PES**)
- Více přístupů:
  - Analyticky pro jednoduchý modelový potenciál - harmonická aproximace
  - Fitování PES analytickými funkcemi (nejčastěji polynomy)
  - Diskretizace PES - na mřížce nebo za běhu



# Separace vibračního pohybu

- Oddělení od translace a rotace
- Volbou souřadnicového systému vztaženého k molekule
- Zanedbání vibračně-rotací interakce (zejména odstředivé síly)

# Harmonická aproximace

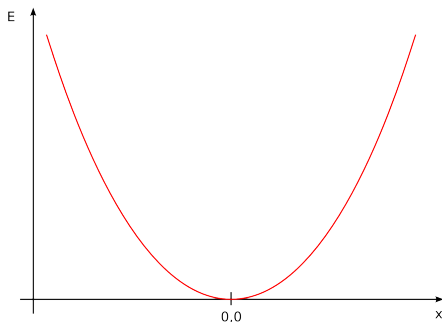
- Potenciální energii chemické vazby lze dobře aproximovat parabolou
- Platí pro nízké energie, problematická při větší excitaci
- Modelový systém: dvojjatomová molekula = jeden harmonický oscilátor

# Schrödingerova rovnice pro harmonický oscilátor

- Potenciální energie

$$V = \frac{1}{2}kx^2$$

- $k$  je silová konstanta
- $x$  je výchylka z rovnovážné polohy, v molekule  $r - r_0$



# Schrödingerova rovnice pro harmonický oscilátor

- Schrödingerova rovnice

$$\hat{H}\Psi(x) = E\Psi(x)$$

- Hamiltonián

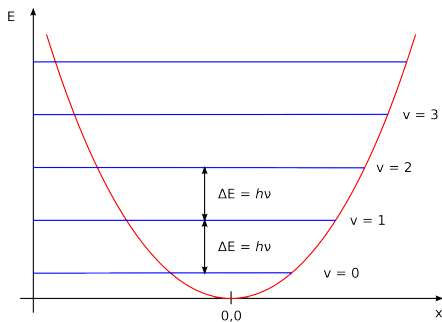
$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} kx^2$$

## Řešení: energie

- Více řešení, kvantové číslo  $\nu = 0, 1, 2, 3, \dots$

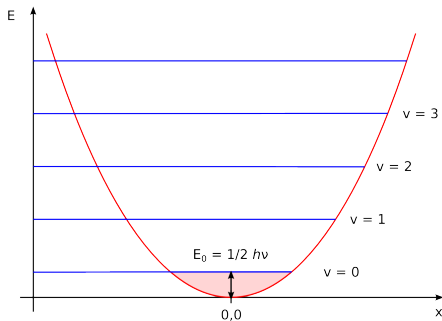
$$E_\nu = \left(\nu + \frac{1}{2}\right)\hbar\sqrt{\frac{k}{m}}$$

- Rozdíl hladin vždy stejný,  $\Delta E = \hbar\sqrt{\frac{k}{m}} = \hbar\omega = h\nu$



# Energie nulového bodu

- Základní stav má nenulovou energii  $E_0 = \frac{1}{2} h\nu$
- Princip neurčitosti - částice nemůže být nehybná

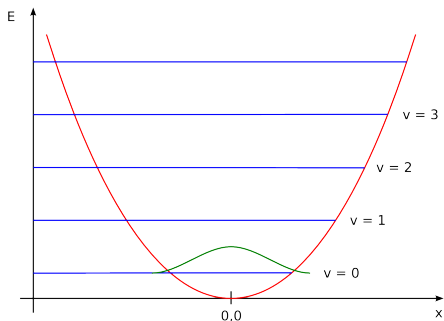


# Řešení: vlnová funkce

- Normalizační konstanta  $\times$  Hermitův polynom  $\times$  gaussovská funkce

$$\Psi(x) = N_v \times H_v(y) \times e^{-\frac{y^2}{2}}; \quad y = x\left(\frac{mk}{\hbar^2}\right)^{1/4}$$

- Základní stav  $H_0 = 1 \rightarrow \Psi_0(x)$  je gaussián

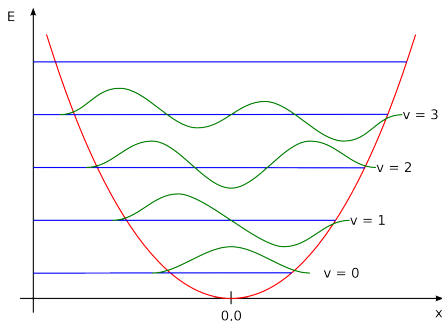


# Řešení: vlnová funkce

- Normalizační konstanta  $\times$  Hermitův polynom  $\times$  gaussovská funkce

$$\Psi(x) = N_v \times H_v(y) \times e^{-\frac{y^2}{2}}; \quad y = x \left( \frac{mk}{\hbar^2} \right)^{1/4}$$

- Základní stav  $H_0 = 1 \rightarrow \Psi_0(x)$  je gaussián





# Diatomická molekula

- Popis molekuly:
  - Rovnovážná délka vazby
  - Silová konstanta,  $k = \frac{\partial^2 V}{\partial x^2}$
  - Efektivní (redukovaná) hmotnost

$$m_{ef} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

- Efektivní hmotnost určuje vzájemný pohyb různě těžkých atomů

# Vibrační spektroskopie

- Obor spektra:

# Vibrační spektroskopie

- Obor spektra: IČ (a mikrovlny)
- Aktivní jen vibrace při kterých se mění dipólový moment
- Vibrace ale porušují symetrii nepolárních molekul
- Výběrové pravidlo:  $\Delta v = \pm 1$   
Ize odvodit z vlastností vlnové funkce a tranzitního momentu

# Vibrační spektroskopie

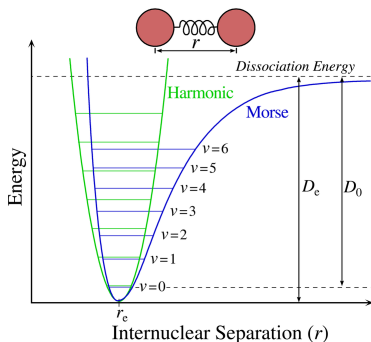
- Vazebné vibrace - charakteristika funkčních skupin
- Změna el. struktury - posuv čar ve spektru
  - Změny v MO - zesílení nebo oslabení vazby
  - Nekovalentní interakce

# Anharmonicitá

- Ve skutečnosti potenciál není harmonický
- Druhá aproximace - zavedení anharmonicity, Morseho potenciál

$$V = D_e(1 - e^{-a(r-r_e)})^2$$

- Zahušřování vibračních hladin



# Vibrační souřadnice

- Absolutní poloha jader:  $3N$  souřadnic
- Separace translace, 3 souřadnice pro popis polohy molekuly
- Separace rotace, 3 (2 pro lineární molekuly) souřadnice pro rotace
- Zbývá  $3N - 6(5)$  souřadnic popisujících vzájemnou polohu jader

# Normální módy

- Vibrační pohyb lze separovat do jednotlivých normálních vibračních módů (kolektivní souřadnice).
- Každý mód může být nezávisle excitován a nedochází k přenosu energie do jiných módů
- Určeny povrchem potenciální  $E$  a symetrií molekuly
- Počet:  $3N - 6(5)$

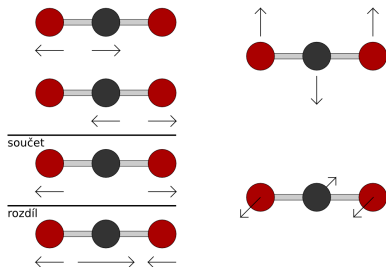
# Normální módy - CO<sub>2</sub>

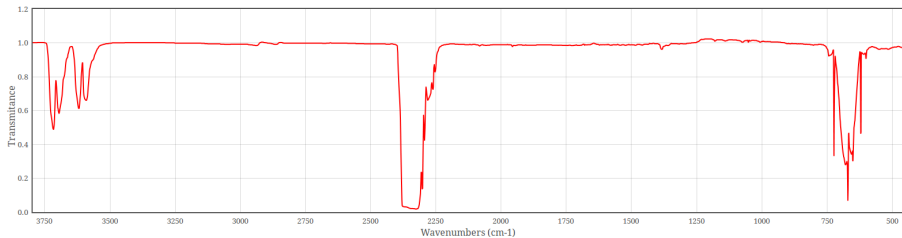
Kolik jich bude?



# Normální módy - CO<sub>2</sub>

- Dvě vazebné vibrace - kvůli symetrii nejsou nezávislé, normální módy jsou proto jejich lineárními kombinacemi, 2349 a 1388 cm<sup>-1</sup>
- Ohýbání molekuly - dvakrát degenerovaný mód, 667 cm<sup>-1</sup>
- Které módy budou viditelné v IČ spektru?



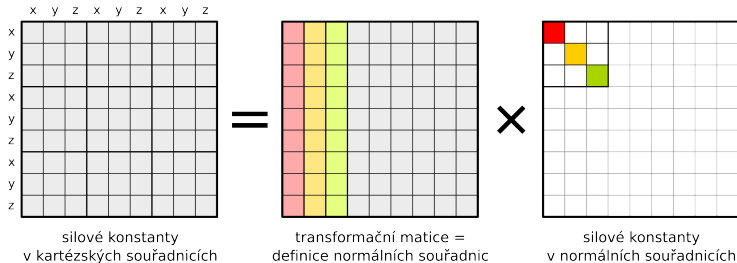
Normální módy - CO<sub>2</sub>

# Vibrační frekvence

- Určené silovou konstantou normálního módu
- Vysoké - lokalizované módy odpovídající natahování vazeb
- Střední - vazebné úhly
- Nízké - Pohyby většího rozsahu, nekovalentní interakce

# IČ spektrum pomocí výpočetní chemie

- Hledání rovnovážné geometrie - optimalizace geometrie
- Výpočet silových konstant - druhá derivace E podle souřadnic (harmonická aproximace)
- Převod do normálních vibračních souřadnic - normální módy a silové konstanty
- Vibrační frekvence ze silových konstant
- Intenzity pásů z derivace dipólového momentu podle souřadnic



# Normální vibrační souřadnice

- Výpočet v kartézských souřadnicích
- Hmotnostně vážené souřadnice popisují pohyb různě těžkých atomů
- Matice silových konstant (Hessián) - souřadnice nejsou nezávislé
- Diagonalizace: vlastní čísla jsou silové konstanty v ortogonálních (nezávislých) souřadnicích, vlastní vektory jsou potom normální vektory vibračních módů v původních souřadnicích
- Vibrační frekvence:  $\Delta E = \hbar \sqrt{\frac{k}{m}}$

# Použití

- Strukturní interpretace spekter
- Určení molekuly a její struktury srovnáním s vypočtenými spektry
- Vibrační analýza musí být součástí výpočtu vnitřní energie - ZPVE
- Výpočty termodynamických vlastností - vstup pro výpočet partiční funkce

# Přesnost výpočtů

- Přesné (anharmonické) výpočty velice náročné
- Harmonická aproximace, DFT - chyba cca. 10%

**Table 2. Components of the Calculated Dissociation Energy ( $D^0$ ,  $\Delta H_0^0$ ) of HF Dimer and the Estimated Uncertainty of the Calculations Due to Basis Set Incompleteness**

dissociation energy components (kcal/mol)	
uncertainty of the geometry	$\pm 0.003$
HF energy	$-3.822 \pm 0.000$
CCSD(T) correlation energy	$-0.786 \pm 0.003$
$\Delta\text{CCSDT(Q)}$	$-0.009 \pm 0.003$
$\Delta\text{CCSDTQ}$	$0.001 \pm 0.001$
relativistic effects	$0.016 \pm 0.001$
diagonal B–O correction	$-0.012 \pm 0.000$
deformation energy	$0.028 \pm 0.001$
harmonic ZPVE	$1.805 \pm 0.017$
ZPVE anharmonicity	$-0.185 \pm 0.019$
sum, calcd. $D_0$	$-2.964 \pm 0.047$
sum, exptl. $D_0$	$-3.036 \pm 0.003$

# Domácí úkol

- Zkuste vymyslet molekulu ve které najdete nejvyšší vibrační frekvenci
- Proveďte výpočet na <https://chemcompute.org/games/submits>
  - Semiempirická metoda PM6 (najdete pod "basis set")
  - Optimalizace + výpočet IR spektra
- Výsledek pošlete na [rezac@uochb.cas.cz](mailto:rezac@uochb.cas.cz)