Modern fizika laboratórium

13. mérés

Mérés idöpontja: 2018.04.16. (hétfő délután)

$Molekula modellez \acute{e}s$

Mérést végezte:

Asztalos Bogdán Móricz Ádám

1. A mérés célja

A kvantummechanika alapegyenlete a Schrödinger-egyenlet, ez azonban csak a nagyon egyszerű rendszerekre oldható meg egzaktul. Emiatt, a bonyolultabb rendszerek vizsgálatához, (mint amilyenek a molekulák) közelítő számításokat kell végezni, amiket – bonyolultságuk miatt – számítógéppel végeznek el. A mérés során az ilyen közelítő számításokat végző *Spartan* nevű program segítségével vizsgáltuk egyszerűbb molekulák szerkezetét.

2. Elméleti háttér

Egy N_n atommagból és N_e elektronból álló molekula stacionárius Schrödiner-egyenlete az alábbi alakban írható fel:

$$\hat{H}\Psi\left(\vec{R}_{1},\ldots,\vec{R}_{N_{n}},\vec{r}_{1},\ldots,\vec{r}_{N_{e}}\right) = E\Psi\left(\vec{R}_{1},\ldots,\vec{R}_{N_{n}},\vec{r}_{1},\ldots,\vec{r}_{N_{e}}\right)$$
(1)

ahol $\vec{R_{\alpha}}$ a magok, $\vec{r_i}$ az elektronok koordinátáit jelöli, \hat{H} a rendszer Hamilton-operátora, *E* pedig az energiája.

A Hamilton-operátor a kinetikus és a potenciális energiák összege, ahol a potenciális energiát a mag-mag, a mag-elektron és az elektron-elektron kölcsönhatások adják. Mivel molekulák esetében sok mag és sok elektron van, ezért a teljes egyenlet bonyolulttá válik, ezért nem tudjuk egzaktul megoldani. Hogy mégis tudjunk mondani valamit a rendszerről, különböző közelítési módszerek születtek. Ezek közül a mérés során kettőt használtunk, az egyszerűbb molekuláknál a Hartree–Fock-, a bonyolultabbaknál a szemiempirikus közelítést.

A Hartree–Fock-közelítés lényege, hogy feltesszük, hogy a sokelektronos hullámfüggvény egyelektronos hullámfüggvények szorzatainak az összegeként áll elő. A Pauli-elvet által előírt antiszimmetrikusságot úgy elégítjük ki, hogy az elektronok hullámfüggvényét az alábbi módon, Salter-determináns formájában keressük:

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(x_1) & \varphi_2(x_1) & \cdots & \varphi_{N_e}(x_1) \\ \varphi_1(x_2) & \varphi_2(x_2) & \cdots & \varphi_{N_e}(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(x_{N_e}) & \varphi_2(x_{N_e}) & \cdots & \varphi_{N_e}(x_{N_e}) \end{vmatrix}$$
(2)

Ha ezzel a próbafüggvénnyel képezzük a Hamilton-operátor várható értékét, akkor a variációs elv segítségével, ott ahol a várható érték minimális, megkaphatjuk az alapállapoti hullámfüggvény Slater-determinánssal való legjobb közelítését. A variációs elv lényege, hogy ha paraméterezünk bizonyos próbafüggvényt, és vesszük a próbafüggvény várható értékét a Hamilton-operátorral, a várható érték legalább akkora, mint az alapállapoti energia. Tehát ha megkeressük azokat a paramétereket, amelyeknél a várható érték minimális, megfelelően választott próbafüggvény esetén jó közelítést kaphatunk az alapállapoti energiára.

Nagyméretű rendszerek leírására a nagy számításigény miatt a fenti közelítés nem alkalmazható, további egyszerűsítéseket kell tennünk. Az ún. szemiempirikus mószerek lényege, hogy kísérletekből származó paraméterek felhasználásával vagy egysezrűsített Hamilton-operátorral dolgoznak. Ennek a módszernek nagy előnye, hogy viszonlyag kevés számításigénye miatt akár ezernél is több atomból álló rendszerekre is alkalmazható. Az egyelektron-pályákat a Hartree–Fock-közelítésben véges bázis szerint fejtjük ki, jelen esetben több Gauss-pálya lineárkombinációjával dolgozunk. A közelítéseket $6-311+G^{**}$ (víz, H₂), illetve $3-31G^*$ (CO₂, benzol) bázisban számoljuk.

A vízmolekula opimális geometriáját is kellett számolnunk a feladatokban, az ehhez használt sémában először a potenciális energiát a szélsőérték közelében másodrendig sorbafejtjük. Ebben az elsőrendű tag a magokra ható erőket tartalmazó vektor, a másodrendű pedig az ún. Hess-mátrix. Ha tehát az adott pontban ismertek az erők, egy kicsit odébb menve is ki tudjuk pket számolni. Azt, hogy mennyivel kell arrébb mennünk, közelíthetjük a Hess-mátrix inverzének és az adott pontban ható erőnek a szorzatával. Így addig módosítgatjuk a geometriát, míg az erők nagysága egy bizonyos küszöbérték alá nem kerül. Az erők számolásához az ún. Hellman–Feyman-tételt használjuk:

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha} = \left\langle \Psi_0 \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \alpha} \right| \Psi_0 \right\rangle \tag{3}$$

Ha α valamelyik mag koordinátája, akkor a fenti mennyiség az adott mag
ra ható erő.

3. A mérés menete

A számításokat a Spartan nevű program segítségével végeztük. Ennek a grafikus felületével összeállítottuk a vizsgálni kívánt molekulát, beállítottuk, hogy milyen mennyiségekre vagyunk kíváncsiak, hogy milyen közelítést alkalmazzon valamint hogy milyen bázison fejtse ki az elektronpályákat, és elindítottuk a számolást. Kis idő múltán a program jelezte, hogy végzett, és megnézhettük az eredményeket. Az alábbiakban a program beállításait és végeredményeit képként beillesztjük és ezt megpróbáljuk az elméleti háttérrel kvalitatív módon magyarázni.

4. A mérési eredmények

4.1. Rezgési analízis használata struktúra optimálási problémákban.

4.1.1. A lineáris víz példája.

Először a lineáris vízmolekulát vizsgáltuk.



1. ábra. A lineáris vízmolekula

Az alábbi beállításokkal futtatuk le a programot.

| S Calculatio | ons | | | ? × |
|--------------|---|--|-----------------------|-------------------------|
| Calculate: | Equilibrium Geometry with Density Functional | ▼ at Ground ▼ state ▼ B3LYP ▼ 6-311 | +G** 💌 in Vacuum | Pseudopotential |
| Start From: | Current 💌 ge | ometry | | |
| Subject To: | Constraints | Frozen Atoms | Symmetry | Total Charge: Neutral 📥 |
| Compute: | ✓ IR | NMR | UV/vis | Multiplicity: Singlet 🛓 |
| Print: | ☑ Orbitals & Energies | Thermodynamics | Vibrational Modes | Atomic Charges |
| Options: | | | | Converge |
| | | | Global Calculations 📝 | OK Cancel Submit |

2. ábra. A lineáris vízmolekulára beállított paraméterek

A rezgési módusok:

| Frequency | Туре | Intensity | - IR Spectrum: |
|-----------|--------------------------|------------------------------------|--|
| | Piu Piu Sg+ Su+ | 589.34 589.34 0.00 748.30 | Draw Calculated Fit: Temp: Scale: Standard Reference Experimental Draw Experimental Draw Reference Amp: Steps: Make List |
| | | | Web site |

3. ábra. A lineáris vízmolekulára rezgési módusai

Amint az ábráról látszik, a két π_u rezgési módus frekvenciája képzetes. Ezek azok a rezgési módusok, amikor a hidrogénatomok a molekula egyeneséből kitérve rezegnek. Ez azzal magyarázható a vízmolekula ideális alakja nem lineáris, hanem csak mi kényszerítettük rá, így ez az állapot instabil. A rezgések szempontjából ez az instabilitás úgy mutatkozik meg, hogy ha a hidrogének kitérnek az egyenesből, akkor azok nem térnek vissza. Az erők szempontjából ez úgy írható le, hogy az aktuális helyzetben a magokra ható erők kiejtik

egymást, de a potenciálfelületnek ez csak nyeregpontja. A rezgési módusok frekvenciáit a potenciálfelület K Hesse-mátrixának sajátértékeinek gyökeiből kapjuk, de mivel nyeregpontban lesz a mátrixnak negatív sajátéréke is, az ezekhez rendelhető módusok (azaz az instabilitás irányába eltérülést okozó módusok) frekvenciái képzetesek lesznek.

4.1.2. A vízmolekula

Ezután megvizsgáltuk az ideális geomátriájú vízmolekulát is. A relaxált struktúrájának kötésszögét (α) -és hosszát mértük (l_{O-H}).

$$\alpha = 105.07\tag{4}$$

$$l_{O-H} = 0.962 \tag{5}$$

Az alábbi beállításokkal futtattuk le a programot.

| S Calculatio | ons | | | ? |
|--------------|-----------------------|-------------------|----------------------------|-------------------------|
| Calculate: | Equilibrium Geometry | at Ground 💌 state | G** 💌 in Vacuum | Pseudopotential |
| Start From: | Current 💌 geom | etry | | |
| Subject To: | Constraints | Frozen Atoms | Symmetry | Total Charge: Neutral 💌 |
| Compute: | ☑ IR | NMR | UV/vis | Multiplicity: Singlet 🛓 |
| Print: | ☑ Orbitals & Energies | Thermodynamics | Vibrational Modes | Atomic Charges |
| Options: | | | | Converge |
| | | | Global Calculations 📝 🛛 OK | Cancel Submit |

4. ábra. A vízmolekulára beállított paraméterek

A molekula képe:



5. ábra. A vízmolekula

- 4.2. CO2 molekula alapállapoti tulajdonságainak meghatározása, rezgési és IR analízise.
- A CO_2 lineáris molakula.



6. ábra. A lineáris szén-dioxid

Az alábbi beállításokkal futtattuk le a programot.

| S Calculatio | ons | - | | ? X |
|--------------|---|--|-----------------------|-------------------------|
| Calculate: | Equilibrium Geometry with Density Functional | ▼ at Ground ▼ state ▼ B3LYP ▼ 6-31G | * 💽 in Vacuum | Pseudopotential |
| Start From: | Current 💌 g | eometry | | |
| Subject To: | Constraints | Frozen Atoms | V Symmetry | Total Charge: Neutral 🚽 |
| Compute: | ✓ IR | NMR | UV/vis | Multiplicity: Singlet 丈 |
| Print: | ☑ Orbitals & Energies | Thermodynamics | Vibrational Modes | Atomic Charges |
| Options: | | | | Converge |
| | | | Global Calculations 📝 | OK Cancel Submit |

7. ábra. A szén-dioxid molekulára beállított paraméterek

A rezgési módusok.

| Spectra | | | |
|----------|--|---|---|
| IR NMR 1 | JV/vis Type Piu Piu Sg+ Su+ | Intensity 30.72 30.72 0.00 545.89 | IR Spectrum: Draw Calculated Fit: Temp: Scale: Standard Reference Experimental Draw Experimental Draw Reference Amp: Steps: Make List Experimental Data From: Web site Cocol file |

8. ábra. A szén-dioxid molekula spektruma

Mint látható, a σ^- módushoz tartozó módus intenzitása 0, tehát ez a rezgési módus egyáltalán nem vesz részt a rezgésben. Ennek oka, hogy a rezgés során a többi módusnál a molekula elektronsűrűség helyfüggvénye nem szimmetrikusan változik meg, a σ^- módus esetében viszont (ahol a két oxigénmag a szénhez képest szimmetrikusan mozdul el) igen, így a molekula dipólmomentuma nem változik. A rezgés során viszont pontosan annak köszönhető, hogy a molekulát érő infravörös sugárzás befolyásolja a dipólmomentumot, így a dipólmomentumot nem változtató σ^- módus egyáltalán nem gerjesztódik.

A molekula jellemző adatai.



9. ábra. A szén-dioxid molekula jellemző adatai

4.3. H $_2$ molekula elektronszerkezetének vizsgálata

A ${\cal H}_2$ molekula.



10. ábra. A hidrogénmolekula.

Az alábbi beállításokkal futtattuk le a programot.

| S Calculatio | DNS | | | |
|--------------|---|----------------------------------|---------------------------|-------------------------|
| Calculate: | Equilibrium Geometry with Hartree-Fock | ▼ at Ground ▼ state ▼ 6-311G* | 🗴 in Vacuum 💽 | Pseudopotential |
| Start From: | Current | geometry | | |
| Subject To: | Constraints | Frozen Atoms | Symmetry | Total Charge: Neutral 🚔 |
| Compute: | IR IR | NMR | UV/vis | Multiplicity: Singlet 卖 |
| Print: | ✓ Orbitals & Energies | Thermodynamics | Vibrational Modes | Atomic Charges |
| Options: | | | | Converge |
| | | | Global Calculations 🔽 🛛 📿 | OK Cancel Submit |

11. ábra. A hidrogénmolekulára beállított paraméterek

A molekulára jellemző rezgési móduok:

| S h2_22:M0001 | | | | | | ? | x |
|----------------------|------|-----------|----------|----------|----------|----------|---|
| Output | • | | | | | | |
| MO: | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | ~ |
| Eigenval | ues: | -0.59852 | 0.17008 | 0.30544 | 0.65516 | 2.40269 | |
| | (ev) | -16.28651 | 4.62824 | 8.31154 | 17.82793 | 65.38046 | |
| | | Sg+ | Su+ | Sg+ | Su+ | Sg+ | |
| 1 H2 | S | 0.19311 | 0.08003 | -0.04986 | 0.08831 | 1.08010 | |
| 2 H2 | s | 0.29490 | -0.04227 | -0.70838 | 1.75662 | -1.21689 | |
| 3 н2 | s | 0.12565 | 2.30115 | 0.84657 | -2.21705 | 0.48663 | |
| 4 H1 | s | 0.19311 | -0.08003 | -0.04986 | -0.08831 | 1.08010 | |
| 5 H1 | s | 0.29490 | 0.04227 | -0.70838 | -1.75662 | -1.21689 | = |
| 6 H1 | s | 0.12565 | -2.30115 | 0.84657 | 2.21705 | 0.48663 | |
| MO: | | 6 | | | | | |
| Eigenval | ues: | 2.76059 | | | | | |
| | (ev) | 75.11958 | | | | | |
| | | Su+ | | | | | |
| 1 H2 | s | -1.13322 | | | | | |
| 2 H2 | s | 1.80247 | | | | | |
| 3 H2 | s | -1.20333 | | | | | |
| 4 H1 | s | 1.13322 | | | | | |
| 5 H1 | s | -1.80247 | | | | | |
| 6 H1 | s | 1.20333 | | | | | + |
| • | | | | | | | • |
| | | | | | | | |

12. ábra. A ${\rm H}_2$ molekula jellemző adatai

 \bigcirc



13. ábra. A hidorgénmolekula HOMO ábrázolása.



14. ábra. A hidorgénmolekula LUMO0 ábrázolása.



15. ábra. A hidorgénmolekula LUMO1 ábrázolása.



16. ábra. A hidorgénmolekula LUMO2 ábrázolása.



17. ábra. A hidorgénmolekula LUMO3 ábrázolása.



18. ábra. A hidorgénmolekula LUMO4 ábrázolása.

4.4. Izotópeffektus vizsgálata szimulált IR spektrumokkal

A benzol molekula.



19. ábra. A benzolmolekula.

Az alábbi beállításokkal futtattuk le a programot.

| G Calculations | | | | | | | | | |
|----------------|---|-------------------|----------------------------|-------------------------|--|--|--|--|--|
| Calculate: | Equilibrium Geometry with Density Functional | at Ground 💌 state | ▼ in Vacuum | Pseudopotential | | | | | |
| Start From: | Current 💌 geor | netry | | | | | | | |
| Subject To: | Constraints | Frozen Atoms | Symmetry | Total Charge: Neutral 🚔 | | | | | |
| Compute: | ☑ IR | NMR | UV/vis | Multiplicity: Singlet 🚔 | | | | | |
| Print: | 🔽 Orbitals & Energies | Thermodynamics | Vibrational Modes | ✓ Atomic Charges | | | | | |
| Options: | | | | Converge | | | | | |
| | | | Global Calculations 📝 🛛 OK | Cancel Submit | | | | | |

20. ábra. A benzolmolekulára beállított paraméterek

A rezgési módusok.

| Spectra | | | x |
|-----------|--------|-----------|--------------------------------|
| IR NMR | UV/vis | | |
| Frequency | Туре | Intensity | -IR Spectrum: |
| 415 | E2u | 0.00 | Draw Calculated |
| 15 | E2u | 0.00 | Bran carculated |
| 623 | E2g | 0.00 | Fit: |
| 623 | E2g | 0.00 | |
| 692 | A2u | 77.49 | Temp: |
| 717 | B2g | 0.00 | Scale: |
| 863 | E1g | 0.00 | Scale. |
| 863 | E1g | 0.00 | |
| 968 | E2u | 0.00 | Standard Reference |
| 968 | E2u | 0.00 | |
| 1009 | B2g | 0.00 | Experimental |
| 1020 | B1u | 0.00 | |
| 1021 | A1g | 0.00 | Draw Experimental |
| - 1070 | E1u | 3.28 | |
| 1070 | E1u | 3.31 | Draw Reference |
| - 1188 | B2u | 0.00 | |
| 1209 | E2g | 0.00 | |
| 1209 | E2g | 0.00 | |
| 1358 | B2u | 0.00 | |
| 1388 | A2g | 0.00 | Amp: |
| 1533 | E1u | 6.55 | Stens: |
| 1533 | E1u | 6.45 | 20002 |
| 1657 | E2g | 0.00 | Make List |
| 1657 | E2g | 0.00 | |
| 3175 | B1u | 0.00 | |
| 3184 | E2g | 0.00 | |
| 3184 | E2g | 0.00 | |
| 3200 | E1u | 51.94 | Experimental Data From: |
| 3200 | E1u | 51.95 | Web site |
| 3211 | A1g | 0.00 | Local file |
| L | | | |
| | | | |

21. ábra. A benzolmolekula rezgései

Az ábrán látható a 4 nem-degenerál rezgési módus.



22. ábra. A benzolmolekula rezgései

A rezgési módusok.

| quency | Туре | Intensity | - IR Spectrum: |
|--------|------|-----------|-------------------------|
| 387 | E2u | 0.00 | Draw Calculated |
| 387 | E2u | 0.00 | Diaw calculated |
| 544 | A2u | 37.57 | - Fit: |
| 609 | E2g | 0.00 | |
| 609 | E2g | 0.00 | Temp: |
| 713 | B2g | 11.57 | Scale: |
| 717 | E1g | 0.00 | Scale. |
| 717 | E1g | 0.00 | |
| 856 | ??? | 2.15 | Standard Reference |
| 856 | ??? | 2.15 | |
| 929 | ??? | 0.00 | Experimental |
| 929 | ??? | 0.00 | |
| 931 | B2g | 10.49 | Draw Experimental |
| 933 | B2u | 0.00 | braw Experimental |
| 977 | ??? | 0.00 | Draw Reference |
| 1020 | ??? | 0.00 | |
| 1130 | ??? | 1.09 | |
| 1130 | ??? | 1.11 | L |
| 1310 | A2g | 0.00 | |
| 1361 | ??? | 0.00 | Amp: |
| 1467 | ??? | 3.75 | Stang |
| 1467 | ??? | 3.68 | Steps: |
| 1636 | E2g | 0.07 | Makelist |
| 1636 | E2g | 0.07 | indice core |
| 2360 | ??? | 0.00 | |
| 2360 | ??? | 14.40 | |
| 2360 | ??? | 14.38 | |
| 3192 | ??? | 26.31 | Experimental Data From: |
| 3192 | ??? | 26.31 | Mah sita |
| 3193 | ??? | 0.00 | VVeb site |

23. ábra. A benzolmolekula rezgései

Az ábrán látható a 8 nem-degenerál rezgési módus.



 \bigcirc

24. ábra. A benzolmolekula rezgései

Tartalomjegyzék

| 1. | A mérés célja | 1 |
|-----------|---|----------|
| 2. | Elméleti háttér | 1 |
| 3. | A mérés menete | 2 |
| 4. | A mérési eredmények | 2 |
| | 4.1. Rezgési analízis használata struktúra optimálási problémákban. | 2 |
| | 4.1.1. A lineáris víz példája. | 2 |
| | 4.1.2. A vízmolekula | 5 |
| | 4.2. CO_2 molekula alapállapoti tulajdonságainak meghatározása, rezgési és IR | |
| | analízise | 6 |
| | 4.3. H_2 molekula elektronszerkezetének vizsgálata | 8 |
| | 4.4. Izotópeffektus vizsgálata szimulált IR spektrumokkal | 13 |