

MODERN FIZIKA LABORATÓRIUM

13. MÉRÉS

MÉRÉS IDŐPONTJA: 2018.04.16. (HÉTFŐ DÉLUTÁN)

Molekulamodellőzés

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 vizsgálatahoz, (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 elektrontól álló molekula stacionárius Schrödinger-egyenlete az alábbi alakban írható fel:

$$\hat{H}\Psi\left(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_n}, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}\right) = E\Psi\left(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_n}, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}\right) \quad (1)$$

ahol \vec{R}_α 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:

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

Ha ezzel a próbafüggvénnyel képezzük a Hamilton-operátor várható értékét, akkor a variációs elv segítségével, ott ahol a várható érték minimális, megkaphatjuk az alapállapot 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 alapállapot energiája. Tehát ha megkeressük azokat a paramétereket, amelyeknél a várható érték minimális, megfelelően választott próbafüggvény esetén jó közelítést kaphatunk az alapállapot energiára.

Nagyméretű rendszerek leírására a nagy számításigény miatt a fenti közelítés nem alkalmazható, további egyszerűsítéseket kell tennünk. Az ún. szemiempirikus módszerek lényege, hogy kísérletekből származó paraméterek felhasználásával vagy egysegrősített Hamilton-operátorral dolgoznak. Ennek a módszernek nagy előnye, hogy viszonylag kevés számításigény 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, H_2), illetve $3-31G^*$ (CO_2 , 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:

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

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

3. A mérés menete

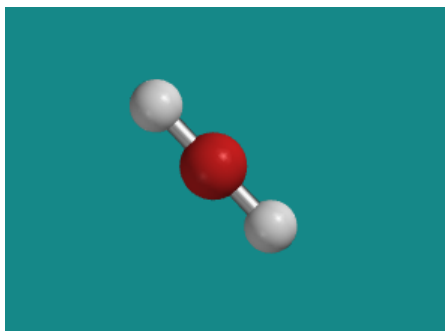
A számításokat a Spartan nevű program segítségével végeztük. Ennek a grafikus felületével összeállítottuk a vizsgálni kívánt molekulát, beállítottuk, hogy milyen mennyiségekre vagyunk kíváncsiak, hogy milyen közelítést alkalmazzon valamint hogy milyen bázison fejtse ki az elektronpályákat, és elindítottuk a számolást. Kis idő múltán a program jelezte, hogy végzett, és megnézhattük 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.

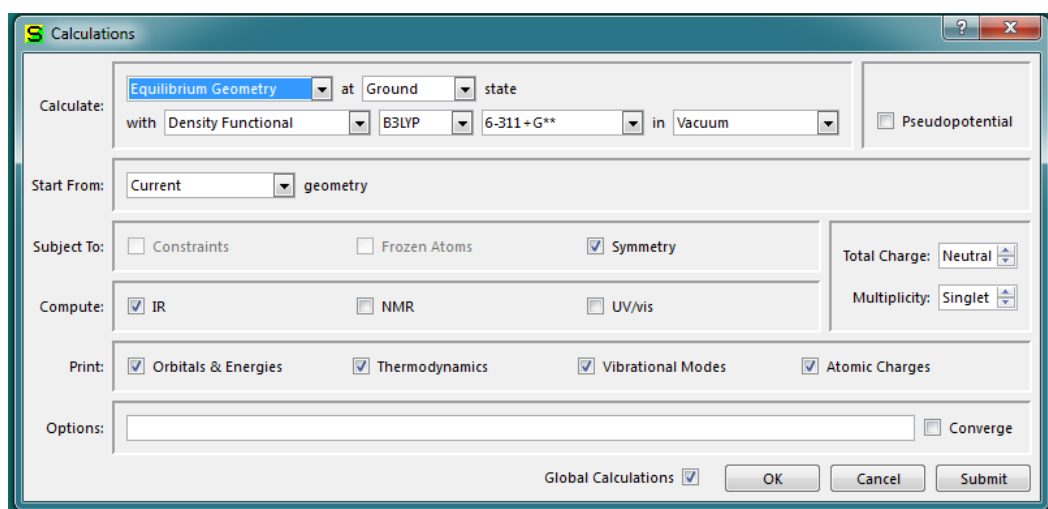
4.1.1. A lineáris víz példája.

Először a lineáris vízmolekulát vizsgáltuk.



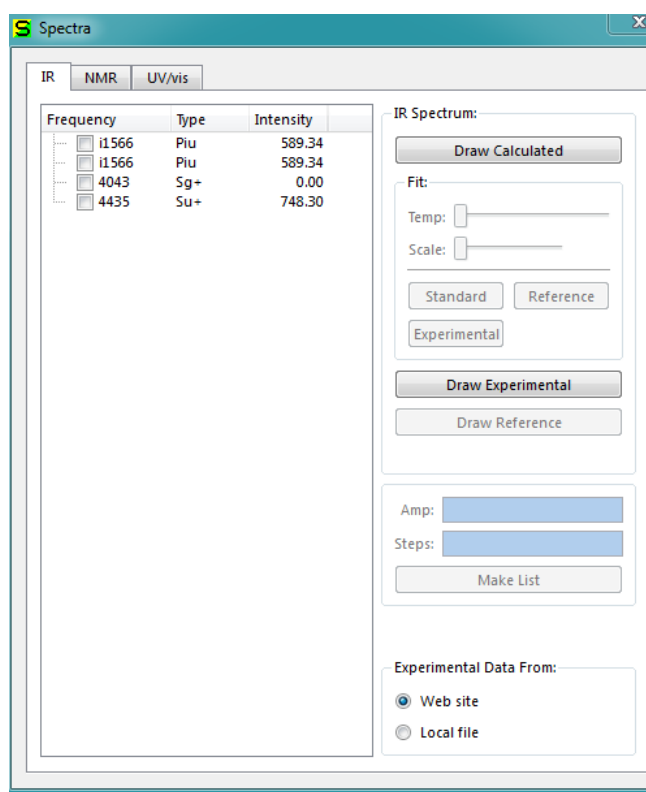
1. ábra. A lineáris vízmolekula

Az alábbi beállításokkal futtatuk le a programot.



2. ábra. A lineáris vízmolekulára beállított paraméterek

A rezgési módusok:



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, hogy 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 erő 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 nyereg-pontban lesz a mátrixnak negatív sajátértéke is, az ezekhez rendelhető módusok (azaz az instabilitás irányába eltérülést okozó módusok) frekvenciái képzetesek lesznek.

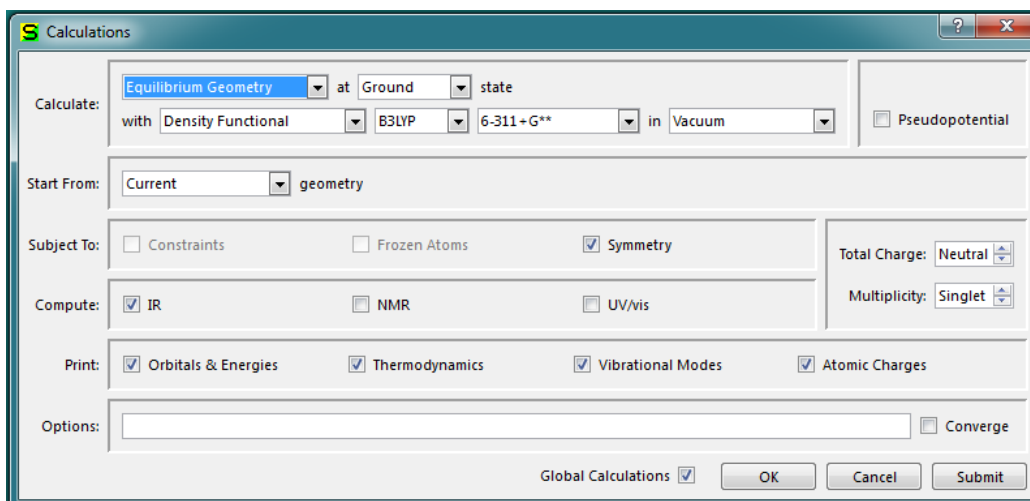
4.1.2. A vízmolekula

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

$$\alpha = 105.07 \quad (4)$$

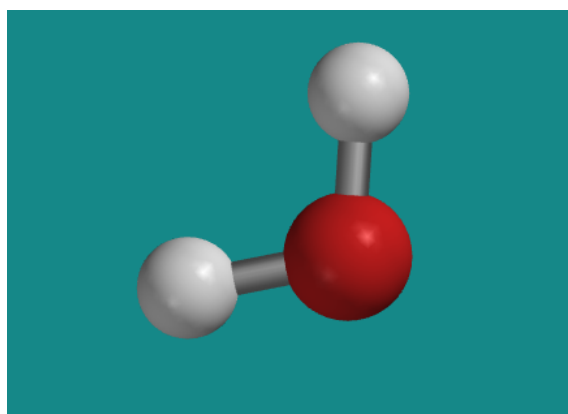
$$l_{O-H} = 0.962 \quad (5)$$

Az alábbi beállításokkal futtattuk le a programot.



4. ábra. A vízmolekulára beállított paraméterek

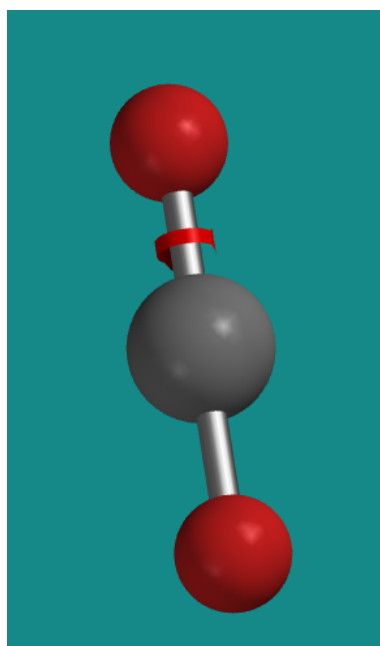
A molekula képe:



5. ábra. A vízmolekula

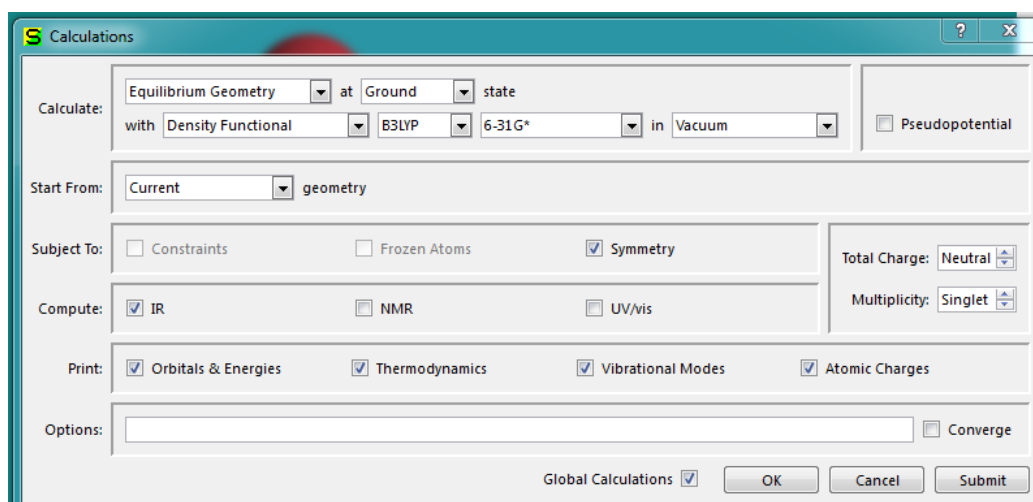
4.2. CO₂ molekula alapállapotú tulajdonságainak meghatározása, rezgési és IR analízise.

A CO₂ lineáris molekula.



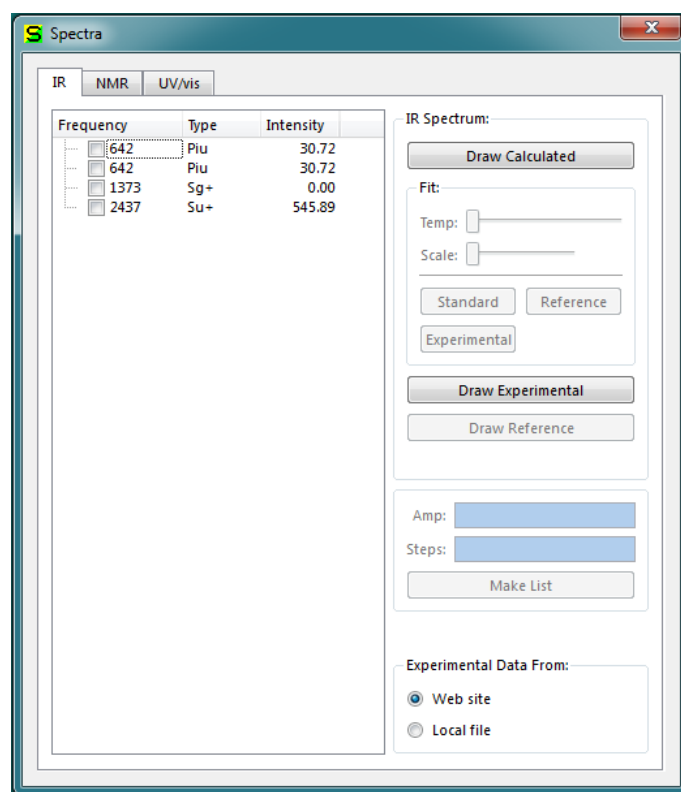
6. ábra. A lineáris szén-dioxid

Az alábbi beállításokkal futtattuk le a programot.



7. ábra. A szén-dioxid molekulára beállított paraméterek

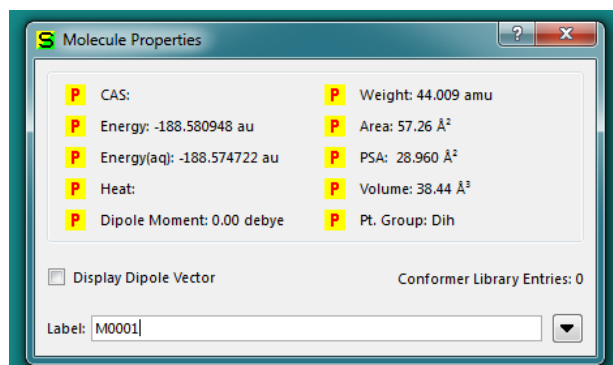
A rezgési módusok.



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 gerjesztődik.

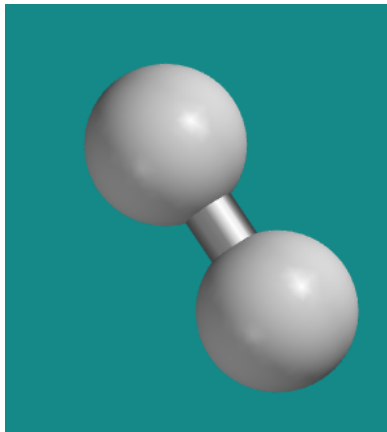
A molekula jellemző adatai.



9. ábra. A szén-dioxid molekula jellemző adatai

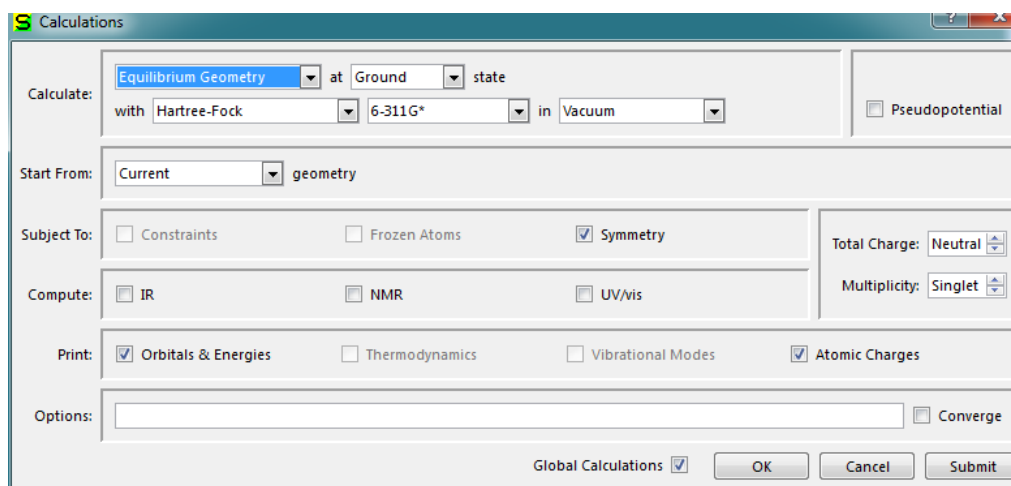
4.3. H₂ molekula elektronszerkezetének vizsgálata

A H₂ molekula.



10. ábra. A hidrogénmolekula.

Az alábbi beállításokkal futtattuk le a programot.



11. ábra. A hidrogénmolekulára beállított paraméterek

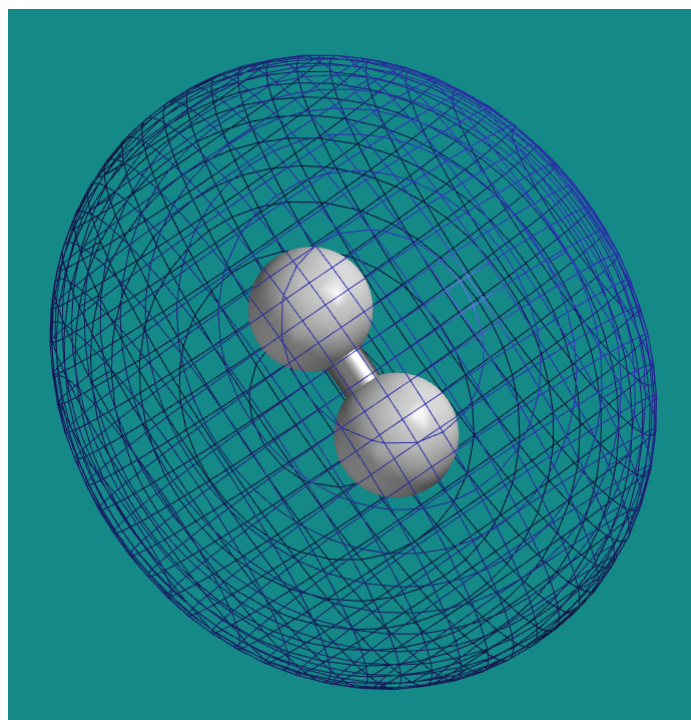
A molekulára jellemző rezgési módok:

h2_22:M0001

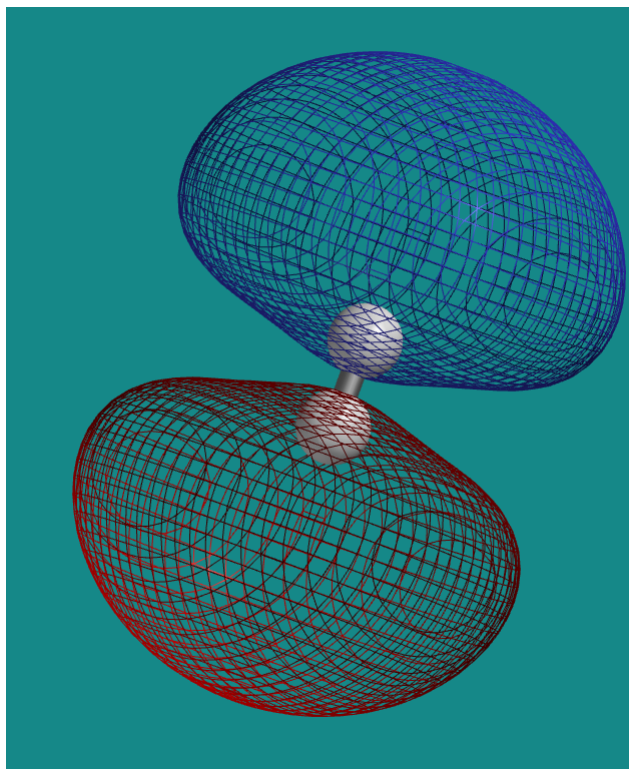
Output

MO:		1	2	3	4	5
Eigenvalues:		-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 H2	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				
Eigenvalues:		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				

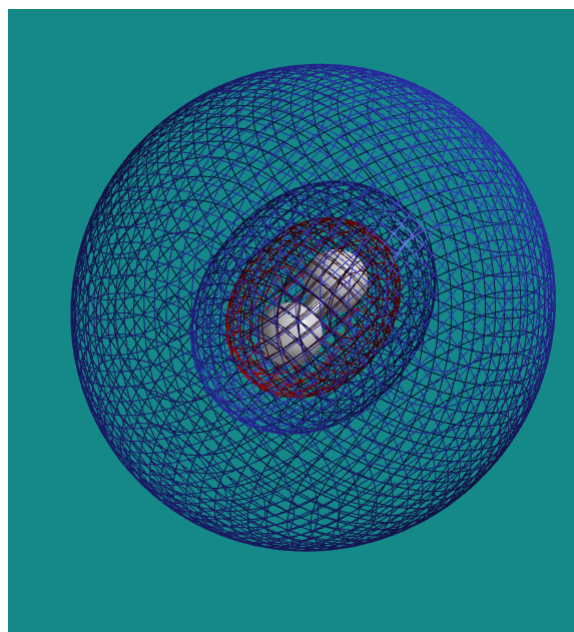
12. ábra. A H₂ molekula jellemző adatai



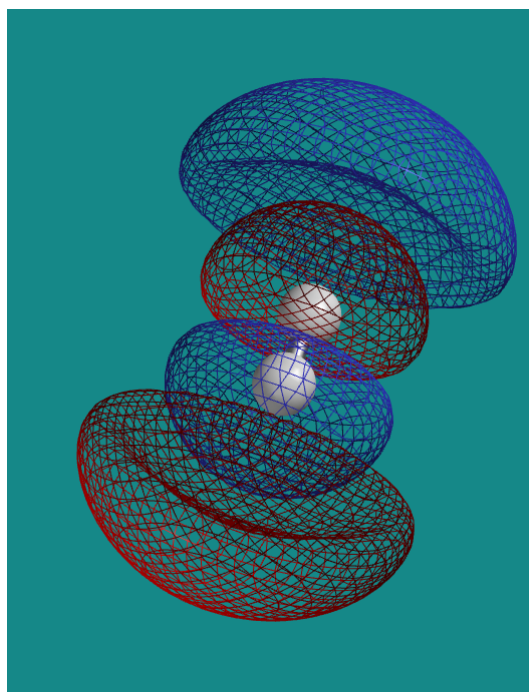
13. ábra. A hidrogénmolekula HOMO ábrázolása.



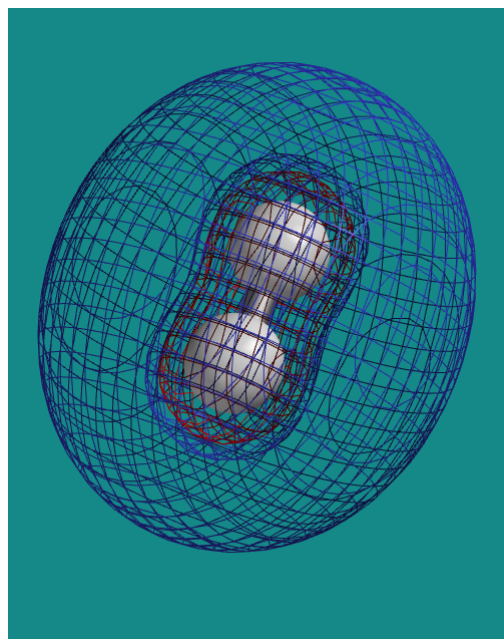
14. ábra. A hidrogénmolekula LUMO0 ábrázolása.



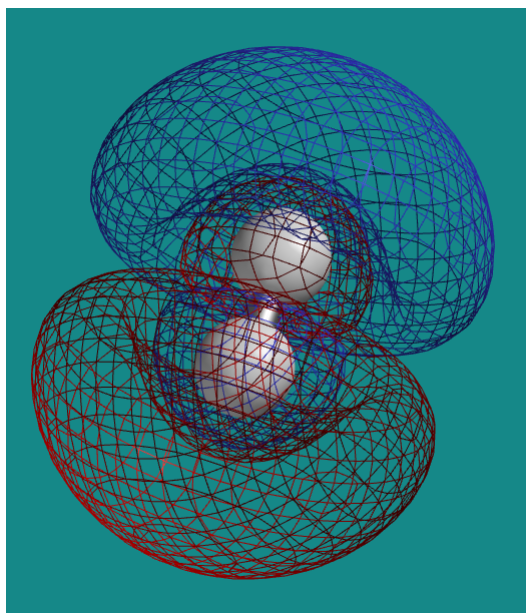
15. ábra. A hidrogénmolekula LUMO1 ábrázolása.



16. ábra. A hidrogénmolekula LUMO2 ábrázolása.



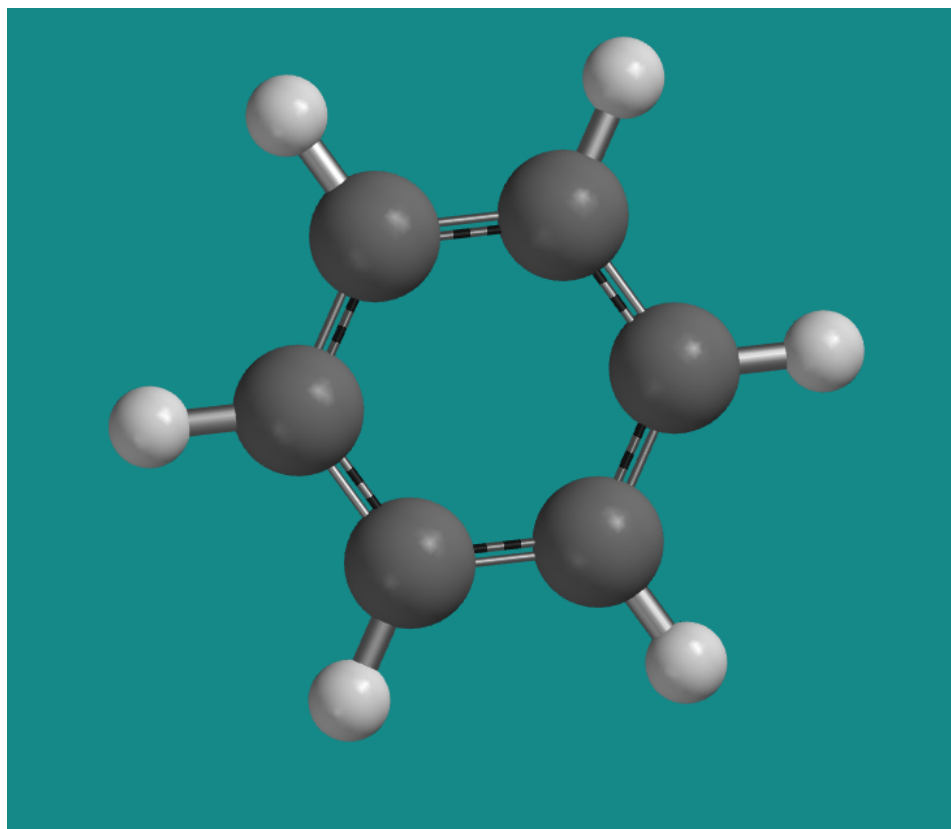
17. ábra. A hidrogénmolekula LUMO3 ábrázolása.



18. ábra. A hidrogénmolekula LUMO4 ábrázolása.

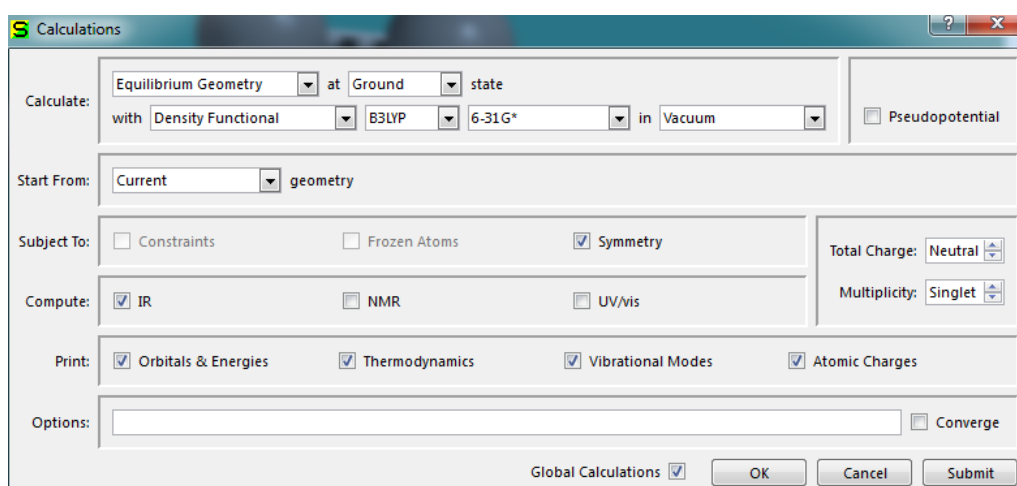
4.4. Izotópeffektus vizsgálata szimulált IR spektrumokkal

A benzol molekula.



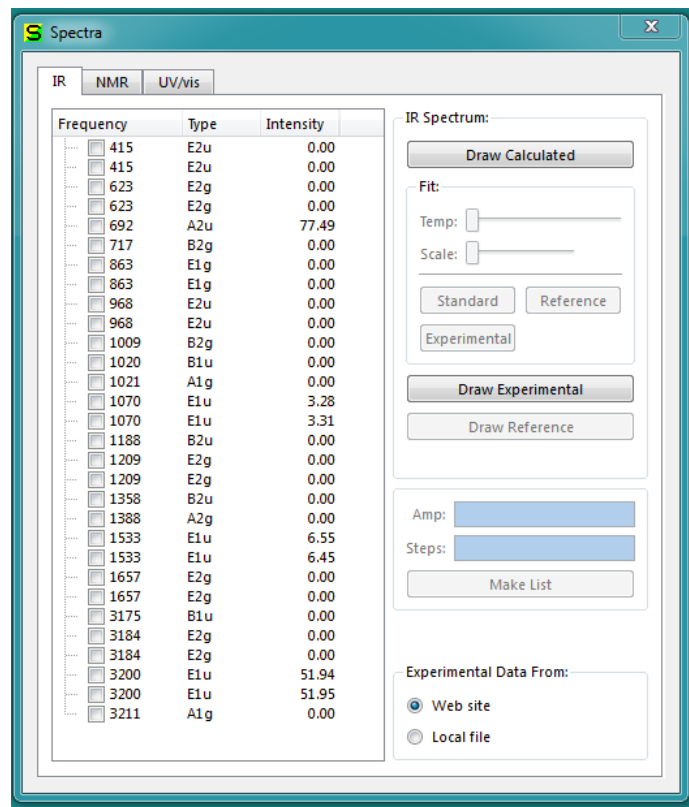
19. ábra. A benzolmolekula.

Az alábbi beállításokkal futtattuk le a programot.



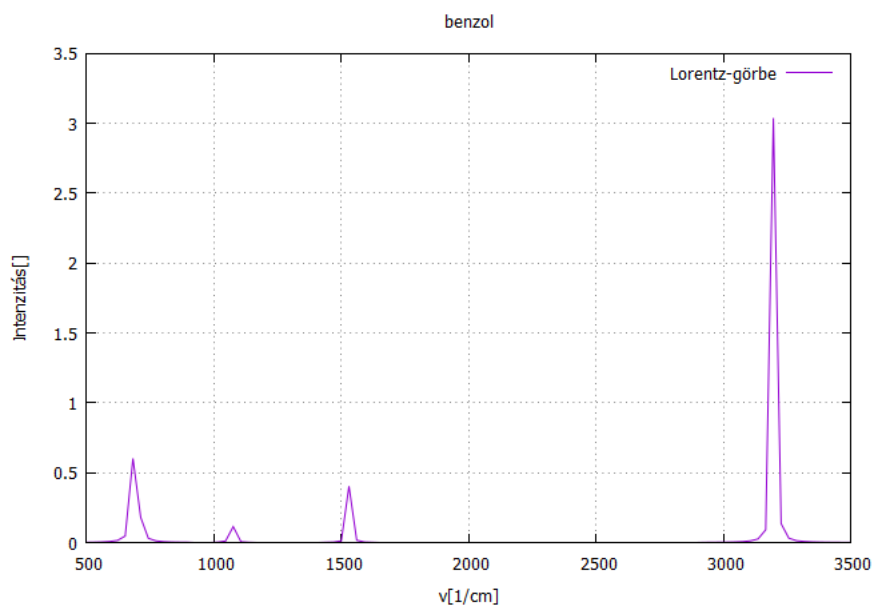
20. ábra. A benzolmolekulára beállított paraméterek

A rezgési módusok.



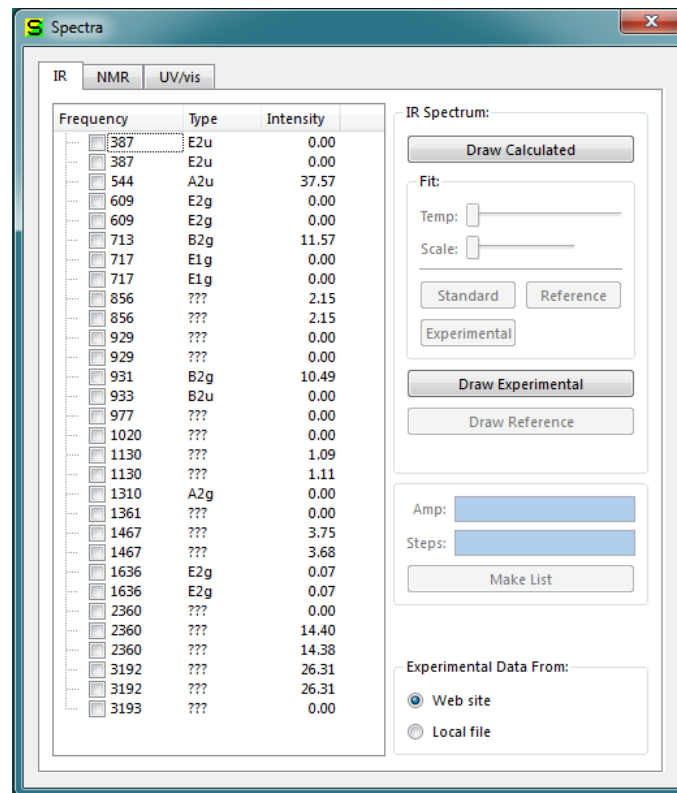
21. ábra. A benzolmolekula rezgései

Az ábrán látható a 4 nem-degenerál rezgési módus.



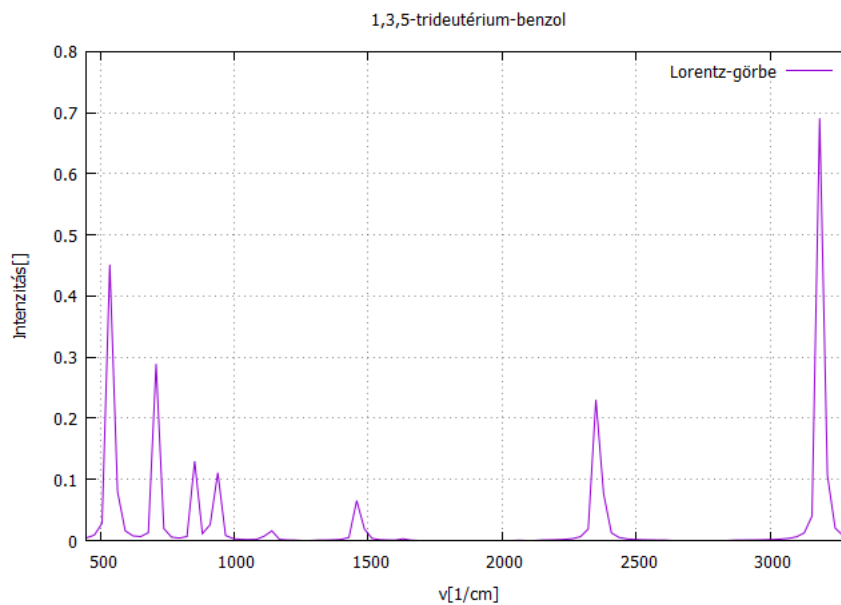
22. ábra. A benzolmolekula rezgései

A rezgési módusok.



23. ábra. A benzolmolekula rezgései

Az ábrán látható a 8 nem-degenerál rezgési módus.



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 optimalizációs problémákban.	2
4.1.1. A lineáris víz példája.	2
4.1.2. A vízmolekula	5
4.2. CO ₂ molekula alapállapotú tulajdonságainak meghatározása, rezgési és IR analízise.	6
4.3. H ₂ molekula elektronszerkezetének vizsgálata	8
4.4. Izotópeffektus vizsgálata szimulált IR spektrumokkal	13