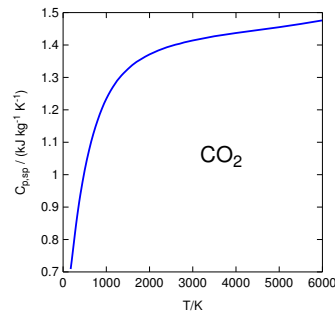


## Molekulové vibrace

[tchem/showvib.sh] 1/20  
T03

- Vidíme pomocí:
  - IR spektroskopie
  - Ramanovy spektroskopie
- Typické frekvence:  $10^{12}$  Hz –  $10^{14}$  Hz  
vlnočty  $30\text{ cm}^{-1}$  Hz –  $4400\text{ cm}^{-1}$  (H<sub>2</sub>)
- Kvantované, ovlivňují termodynamické vlastnosti (C<sub>p</sub>, G ...)



## Harmonický oscilátor klasicky

2/20  
T03

$$U(x) = \frac{K}{2}x^2, \quad F = -\frac{dU}{dx} = -Kx \stackrel{!}{=} m\ddot{x}$$

Řešení:

$$x = C_1 \cos(\sqrt{K/m}t) + C_2 \sin(\sqrt{K/m}t) \Rightarrow v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{m}}$$

Dvojatomová molekula:

$$U(x) = \frac{K}{2}(x_1 - x_2)^2,$$

$$m_1\ddot{x}_1 = -K(x_1 - x_2), \quad m_2\ddot{x}_2 = -K(x_2 - x_1)$$

$$\Rightarrow \ddot{x}_2 - \ddot{x}_1 = -\frac{K}{\mu}(x_2 - x_1), \quad \mu = \frac{1}{1/m_1 + 1/m_2}$$

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

## Normální (fundamentální) vibrační módy

3/20  
T03

Pot. energie  $U_{\text{pot}}(\boldsymbol{\tau})$ ,  $\boldsymbol{\tau} = \{\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N\}$ , minimum  $\boldsymbol{\tau}_{\text{min}}$ , výchylka  $\Delta\boldsymbol{\tau} = \boldsymbol{\tau} - \boldsymbol{\tau}_{\text{min}}$   
Taylor do 2. řádu v minimu:

$$U_{\text{pot}}(\boldsymbol{\tau}) = U_{\text{pot}}(\boldsymbol{\tau}_{\text{min}}) + \sum_i \frac{\partial U_{\text{pot}}}{\partial \vec{r}_i}(\boldsymbol{\tau}_{\text{min}}) \cdot \Delta\vec{r}_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \Delta\vec{r}_i \cdot \frac{\partial^2 U_{\text{pot}}}{\partial \vec{r}_i \partial \vec{r}_j}(\boldsymbol{\tau}_{\text{min}}) \cdot \Delta\vec{r}_j$$

$$m_i \ddot{\vec{r}}_i \stackrel{!}{=} m_i \frac{\partial^2 \vec{r}_i}{\partial t^2} = \vec{f}_j = - \sum_j A_{ij} \Delta\vec{r}_j, \quad A_{ij} = \frac{\partial^2 U_{\text{pot}}}{\partial \vec{r}_i \partial \vec{r}_j}(\boldsymbol{\tau}_{\text{min}}), \quad \Delta\vec{r}_i = \vec{r}_i - \vec{r}_{i,\text{min}}$$

Maticový zápis:  $\mathbf{M} \cdot \Delta\ddot{\boldsymbol{\tau}} = -\mathbf{A} \cdot \Delta\boldsymbol{\tau}$ , kde  $\mathbf{M} = \text{diag}(m_1, m_1, m_1, \dots, m_N, m_N, m_N)$

Hledáme transformaci (bázi) ve tvaru:

$$\Delta\boldsymbol{\tau} = \mathbf{M}^{-1/2} \cdot \mathbf{U} \cdot \mathbf{u}$$

kde  $\mathbf{U}$  je ortogonální matice. Po dosazení:

$$\mathbf{M} \cdot \mathbf{M}^{-1/2} \cdot \mathbf{U} \cdot \ddot{\mathbf{u}} = -\mathbf{A} \cdot \mathbf{M}^{-1/2} \cdot \mathbf{U} \cdot \mathbf{u}$$

Zleva znásobíme  $\mathbf{M}^{-1/2} \cdot \mathbf{U}^{-1}$ :

$$\ddot{\mathbf{u}} = -\mathbf{B} \cdot \mathbf{u}, \quad \mathbf{B} = \mathbf{U}^{-1} \cdot \mathbf{M}^{-1/2} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{M}^{-1/2} \cdot \mathbf{U}$$

## Normální (fundamentální) vibrační módy

4/20  
T03

Najdeme-li  $\mathbf{U}$  tak, že  $\mathbf{B} = \mathbf{U}^{-1} \cdot \mathbf{M}^{-1/2} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{M}^{-1/2} \cdot \mathbf{U}$  je diagonální (diagonalizujeme matici  $\mathbf{A}' = \mathbf{M}^{-1/2} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{M}^{-1/2}$ ), rovnice se nám rozpadne na 3N nezávislých harmonických oscilátorů:

$$\ddot{u}_\alpha = -B_{\alpha\alpha} u_\alpha, \quad \alpha = 1, \dots, 3N$$

Úloha je ekvivalentní nalezení vlastních čísel a vektorů matice  $\mathbf{A}'$ :

$$\mathbf{U}^{-1} \cdot \mathbf{A}' \cdot \mathbf{U} = \mathbf{B}, \quad \mathbf{A}' \cdot \mathbf{U} = \mathbf{U} \cdot \mathbf{B}$$

Neboli pro sloupce  $\boldsymbol{\psi}_\alpha$  matice  $\mathbf{U}$ ,  $\boldsymbol{\psi}_\alpha = \mathbf{U} \cdot \mathbf{u}_\alpha$

$$\mathbf{A}' \cdot \boldsymbol{\psi}_\alpha = B_{\alpha\alpha} \boldsymbol{\psi}_\alpha, \quad (\mathbf{A}' - B_{\alpha\alpha} \mathbf{I}) \cdot \boldsymbol{\psi}_\alpha = 0$$

což lze splnit pro

$$\det(\mathbf{A}' - B_{\alpha\alpha} \mathbf{I}) = 0$$

Frekvence jsou

$$v_\alpha = \frac{\sqrt{B_{\alpha\alpha}}}{2\pi}$$

Tyto módy se pak kvantují (pokud se „vejdou do jámy“)

**Ale:** anharmonicitu, vyšší harmonické a kombinační frekvence, Fermiho rezonance, interakce s rotacemi, bráněná rotace ...

## Normální (fundamentální) vibrační módy

5/20  
T03

Fundamentální pohyby jsou kolmé, neboť  $\mathbf{A}'$  je symetrická, pak totiž

$$\boldsymbol{\psi}_\beta \cdot \mathbf{A}' \cdot \boldsymbol{\psi}_\alpha = B_{\alpha\alpha} \boldsymbol{\psi}_\beta \cdot \boldsymbol{\psi}_\alpha$$

a zároveň

$$\boldsymbol{\psi}_\beta \cdot \mathbf{A}' \cdot \boldsymbol{\psi}_\alpha = \boldsymbol{\psi}_\alpha \cdot \mathbf{A}' \cdot \boldsymbol{\psi}_\beta = B_{\beta\beta} \boldsymbol{\psi}_\beta \cdot \boldsymbol{\psi}_\alpha$$

z čehož pro  $B_{\beta\beta} \neq B_{\alpha\alpha}$  plyne  $\boldsymbol{\psi}_\beta \cdot \boldsymbol{\psi}_\alpha = 0$ .

**Příklad.** Dvě částice o hmotnosti  $m$  spojené pružinou na přímce

$$U_{\text{pot}} = \frac{K}{2}(x-y)^2 \Rightarrow \mathbf{A}' = \begin{pmatrix} K/m & -K/m \\ -K/m & K/m \end{pmatrix} \Rightarrow \mathbf{B} = \text{diag}(2K/m, 0)$$

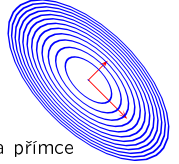
Frekvence jsou

$$v_1 = \frac{\sqrt{2K/m}}{2\pi} \text{ (sym. stretch)}, \quad v_2 = 0 \text{ (translační pohyb)}$$

Vlastní vektory (nenormalizované) jsou:

$$\boldsymbol{\psi}_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\psi}_2 = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

← ←                      → →



## Výpočet vibrací

6/20  
T03

Potenciální energii  $U_{\text{pot}}(\boldsymbol{\tau})$ ,  $\boldsymbol{\tau} = \{\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N\}$ , lze počítat:

- Kvantově-chemickým softwarem, např. GAUSSIAN. Obecně přesnější (v závislosti na metodě), avšak pomalejší.
- Pomocí klasického silového pole, které se skládá z:
  - vazebných sil (vazby, úhly [zpravidla harmonický potenciál], torze, ...)
  - nevazebných sil (Lennard-Jones, Coulombovy síly)
- Rychlejší, ale musím nějak získat silové pole.

## Cvičení

Při cvičení budou použita následující silová pole:

- CHARMM 21 (united atom [UA]), CHARMM 22 (all atom [AA])
- GROMOS96
- TraPPE (UA, AA)
- a další získané z literatury podle potřeby

Výpočty jsou implementovány v balíku MACSIMUS

## 1. připojení na vzdálený počítač

7/20  
T03

Použitý software funguje pod systémem linux.

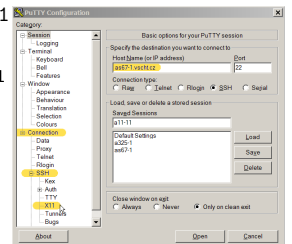
Pro připojení ze školních Windows k linuxovému počítači musíte mít:

**Terminál s příkazovým řádkem (PuTTY)**

- Windows Start → hledat → putty a program spustíte.
- Host name → a325-1 nebo 403-a324-01 nebo 403-as67-01
- Connection → SSH [→ Tunneling] → X11 →  Enable X11 forwarding
- zpět Session → Open
- Login as: guest
- Password: sdělím na místě

**X server pro zobrazení grafiky (Xming)**

- Windows Start → hledat → xming a spustíte
- Všechny dotazy potvrdit. Ve stavovém řádku se musí objevit ikona



## 2. Test připojení

8/20  
T03

Základním způsobem práce pod Unixem/Linuxem je **příkazový řádek**, což je vstup interpretu příkazů (**shell**); napíšete příkaz a stisknete **Enter**.

- Začátek řádku (např. **guest@a325-1:~\$**) se nazývá **prompt**.
- Celé okno s promptem a výstupem se nazývá **terminál**.
- Pokud chcete předchozí příkaz opravit a spustit znovu, použijte kurzorovou šipku nahoru a opravte.

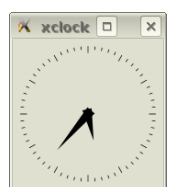
Jako test, že připojení je v pořádku, zkuste:

**guest@a325-1:~\$ xclock**

Zobrazí se hodiny. Hodiny zrušte buď myší , nebo stiskem **Ctrl-C** v okně terminálu.

**Nevidíte hodiny???**

- **Nejsou ikonizované? Hledejte dole na liště.**
- **Zaškrtnli jste X11 forwarding při startu PuTTY?**
- **Vidíte ikonu ve stavovém řádku?**
- **Restartujte PuTTY a/nebo Xming.**
- **Restartujte Windows...**



### 3. Start prostředí

9/20  
T03

Budeme pracovat v prostředí „Midnight Commander“

Napište za prompt:

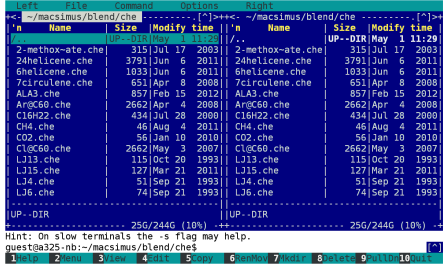
```
guest@a325-1:~$ nmf
```

objeví se okno Midnight Commanderu, které se ± chová jako Windows Commander nebo okno se složkou; dvojklik spouští výpočet

V případě „molekuly“ PEPTIDE budete vyzváni k zadání aminokyselin a silového pole.

V případě zmatku v okně terminálu zkuste opakovaně stisknout **Ctrl-O**.

Z Midnight Commanderu se vyskočí pomocí **F10**.

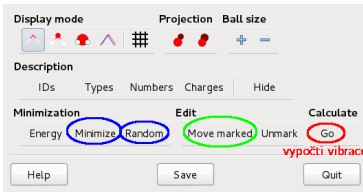


### 4. Optimalizace molekuly

10/20  
T03

Optimalizace (zde) = minimalizace energie, používá se metoda konjugovaných gradientů

- Objeví se okno „blend“, kde se molekula optimalizuje. Počkejte, až proces skončí = energie (v kcal/mol) se nemění a z růžové se změní na bleděmodrou.
- U větších molekul kliknout na **Minimize** na panelu (či hot key **1**) v okně s molekulou) pro dooptimalizaci.
- Vypadá-li molekula divně, zkuste **Random** (hot key **1**) (náhodná porucha).
- Můžete také změnit konformaci „ručně“ takto: označíme atom(y) (klik doprostřed), **Move marked** nebo hot key **m**, otočíme a pokračujeme optimalizací (**Minimize** nebo **1**)



### 5. Výpočet vibrací

11/20  
T03

- Po dokončení optimalizace klikneme na **Go** v panelu Calculate, nebo stiskem **1** v okně, kde se zobrazuje molekula. Tím se:
  - vypočte (vážená) matice druhých derivací
  - vypočtou se vlastní čísla a vektory
  - výsledky se exportují pro zobrazovač

Pokud se objeví (v okně terminálu) hláška

```
*** WARNING in /home/guest/macsimus/blend/blend.c:451
*** too large angle energy (14.2405 kcal/mol) around site 18
*** (check, e.g., pyramidal error of tetrahedral angles)
```

```
*** select: (a)bort (e)xit (c)ontinue
```

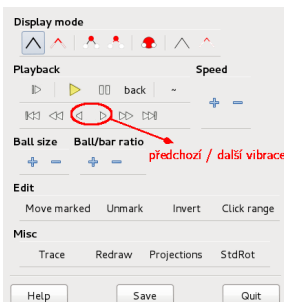
je to normální pro molekuly s 3- a 4- kruhy, jinak může být problém v špatné konformaci okolo uhlíku – nutno opravit ručně.

Pokračujeme c **Enter**

### 6. Zobrazení vibrací

12/20  
T03

- Mezi vibračními módy přecházíme pomocí **<** **>** nebo **PgUp** a **PgDn**.
- Molekulu lze otočit levým tlačítkem myši, zvětšit/zmenšit kolečkem
- Změna zobrazení: horní řádek panelu nebo hot keys **g** a **G**
- Konec: **Quit** nebo dvakrát **ESC**



### Kvantová statistika harmonického oscilátoru

[t\_chem/O2vib.sh] 13/20  
T03

Vibrační módy se kvantují – klasická aproximace je dobrá jen výjimečně!

$$E_{\text{vib}} = h\nu(n + \frac{1}{2}), \quad n = 0, 1, \dots$$

**Výběrová pravidla:**  $n \rightarrow n \pm 1$

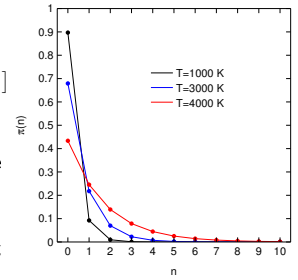
IR: změna dipólového momentu, Raman: změna polarizovatelnosti

**Pravděpodobnost stavu n:**

$$\begin{aligned} \pi(n) &= \frac{\exp(-h\nu n/k_B T)}{\sum_{n'=0}^{\infty} \exp(-h\nu n'/k_B T)} = \exp(-h\nu n/k_B T) [1 - \exp(-h\nu/k_B T)] \\ &= \frac{\exp(-\Theta_{\text{vib}} n/T)}{\sum_{n'=1}^{\infty} \exp(-\Theta_{\text{vib}} n'/T)} \\ &= \exp(-\Theta_{\text{vib}} n/T) [1 - \exp(-\Theta_{\text{vib}}/T)] \end{aligned}$$

kde **vibrační teplota** =  $\Theta_{\text{vib}} = h\nu/k_B$

**Příklad.** Vlnčeté fundamentální vibrace molekuly  $^{16}\text{O}_2$  je  $\tilde{\nu} = 1580.36 \text{ cm}^{-1}$ . Vypočtete vibrační teplotu a nakreslete funkci  $\pi(n)$  pro  $T = 1000 \text{ K}$ .



### Rotace – tuhá lineární molekula

14/20  
T03

● Energie:

$$E_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) = hc\tilde{\nu}, \quad \tilde{\nu} = \tilde{B}J(J+1)$$

kde  $\tilde{B} = \hbar^2/2Ihc$  je **rotační konstanta** (vyjádřená jako vlnčeté, polovina vzdálenosti hladin při přechodu  $J = 0 \rightarrow 1$ ).

**Rotační teplota:**  $\Theta_{\text{rot}} = h\tilde{B}c/k_B$ .

● moment setrvačnosti dvojitomové molekuly (ve směru z):

$$I = \sum_i m_i (z_i - z_{\text{těžiště}})^2 = \mu l^2, \quad \mu = \frac{1}{1/m_1 + 1/m_2}$$

● Stupeň degenerace:  $g = 2J + 1$

● Povolené stavy závisí na symetrii:

Nesymetrická molekula ( $\text{CO}$ ):  $J = 0, 1, 2, \dots$

Symetrická ( $\text{H}_2, \text{CO}_2$ ): polovina stavů dle jaderného spinu:

- jen sudé  $J$  pro bosony  $s = 0$

- jen sudé  $J$  pro fermiony  $s = \frac{1}{2}$  se spárovanými jad. spiny (*para*-vodík)

- jen liché  $J$  pro fermiony  $s = \frac{1}{2}$  s nespárovanými jad. spiny (*ortho*-vodík)  $\times 3$  projekce celkového spinu jader



### Vsuvka: statistika jader $\text{H}_2$

15/20  
T03

Báze prostoru spinu jádra  $i$  ( $i = 1, 2$ ) je  $\{|\alpha_i, \beta_i\rangle \equiv |\frac{1}{2}, i, | -\frac{1}{2}, i\rangle\} \equiv \{|i \uparrow\rangle, |i \downarrow\rangle\}$ . Platí:

$$\hat{S}_{iz}\alpha_i = \frac{\hbar}{2}\alpha_i \equiv m_s \hbar \alpha_i, \quad \hat{S}_{iz}\beta_i = -\frac{\hbar}{2}\beta_i$$

$$\hat{S}_i^2\alpha_i = \frac{3\hbar^2}{4}\alpha_i \equiv \hbar^2 s(s+1)\alpha_i, \quad \hat{S}_i^2\beta_i = \frac{3\hbar^2}{4}\beta_i$$

Všechny  $\hat{S}_{iz}, \hat{S}_i^2$  komutují.

Báze prostoru spinu obou částic je  $\{\alpha_1\alpha_2, \alpha_1\beta_2, \beta_1\alpha_2, \beta_1\beta_2\}$ .

Vlastní vektory  $\hat{L}^2 = (\hat{S}_1 + \hat{S}_2)^2$  a  $\hat{L}_z = \hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z}$  jsou:

$$\alpha_1\alpha_2, \quad S = 1, \quad M_S = 1$$

$$\beta_1\beta_2, \quad S = 1, \quad M_S = -1$$

$$\alpha_1\beta_2 + \beta_1\alpha_2, \quad S = 1, \quad M_S = 0$$

$$\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2, \quad S = 0, \quad M_S = 0$$

Triplet ( $S = 1$ ) je symetrický vzhledem k záměně  $1 \leftrightarrow 2 \Rightarrow$  nutno zkombinovat s lichým  $J$ , aby byla vlnová funkce jader (fermionů) antisymetrická.

Singlet ( $S = 0$ ) je antisymetrický, možno kombinovat jen se sudým  $J$ .

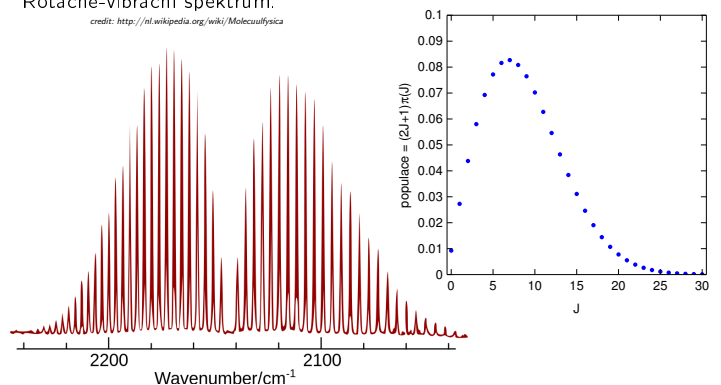
### Rotace – příklad

[t\_chem/rotCO.sh] 16/20  
T03

Molekulární oxid uhelnatý má vzdálenost jader 0.1128 nm. Jaké rotační kvantové číslo  $J$  má maximální zastoupení při teplotě  $T = 300 \text{ K}$ ?  $\Delta = \{$

Rotačně-vibrační spektrum:

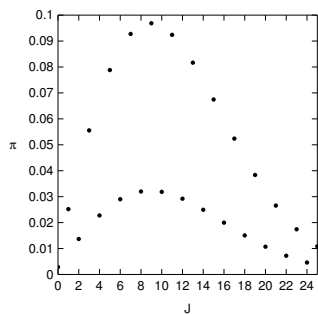
credit: <http://nl.wikipedia.org/wiki/Moleculuysica>



**Příklad**

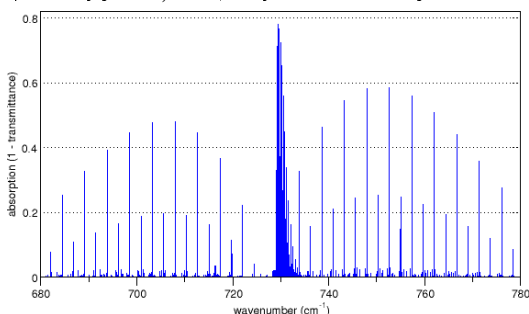
Vzdálenost jader C≡C v acetylenu je 120.3 pm, vzdálenost C–H je 106.0 pm. Vypočtete populaci rotačních stavů při 300 K. Uvažujte jen <sup>1</sup>H a <sup>12</sup>C.

$$I = 2.366 \cdot 10^{-46} \text{ kg m}^2, \quad \tilde{B} = 1.183 \text{ cm}^{-1}, \quad \Theta_{\text{rot}} = 1.702 \text{ K}$$



**Simulované rotačně-vibrační spektrum acetylenu**

Povolené přechody jsou  $\Delta J = \pm 1$ , tedy vzdálenost čar je  $2\tilde{B} = 2.37 \text{ cm}^{-1}$ .



credit: [http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Acetylene\\_730.png](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Acetylene_730.png)

**Tepelná kapacita ideálního plynu**

Každý stupeň volnosti víceatomových molekul přispívá. Sčítáme:

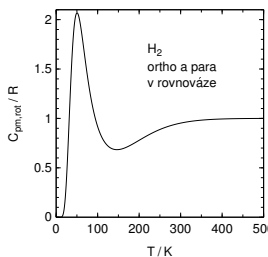
- Ekvipartiční teorém (klasický) pro translaci a rotace
- Vibrace kvantově; každá fundamentální vibrace ( $\epsilon = \tilde{\nu} h$ ):

$$U_{\text{vib}} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} (n + \frac{1}{2}) \epsilon e^{-n\epsilon/k_B T}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\epsilon/k_B T}} \Rightarrow C_{\text{vib},m} = \frac{N_A \epsilon^2}{k_B T^2} \frac{e^{-\epsilon/k_B T}}{[1 - e^{-\epsilon/k_B T}]^2}$$

- Nezapomenout na  $C_{\text{pm}} - C_{\text{vm}} = R$

**Omezení:**

- Klasická hodnota neplatí u rotací lehkých molekul ( $\text{H}_2$  – viz vpravo)
- U složitých molekul neplatí harmonická aproximace.  
Alternativní model: bráněná rotace.



**Tepelná kapacita ideálního plynu – příklad**

Vypočtete  $C_{\text{pm}}$  (molární tepelnou kapacitu za konstantního tlaku) oxidu uhličitého při teplotách 500 a 1000 K. Vzdálenost CO = 1.162 Å, čtyři základní vibrační módy (fundamentální frekvence, normální vibrace) jsou (v jednotkách  $\text{cm}^{-1}$ ): 2349, 1320, 667 ( $2 \times$  degenerovaný). Srovnajte s experimentálními hodnotami  $44.61 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  a  $54.30 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

$$44.70 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, \quad 54.19 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

