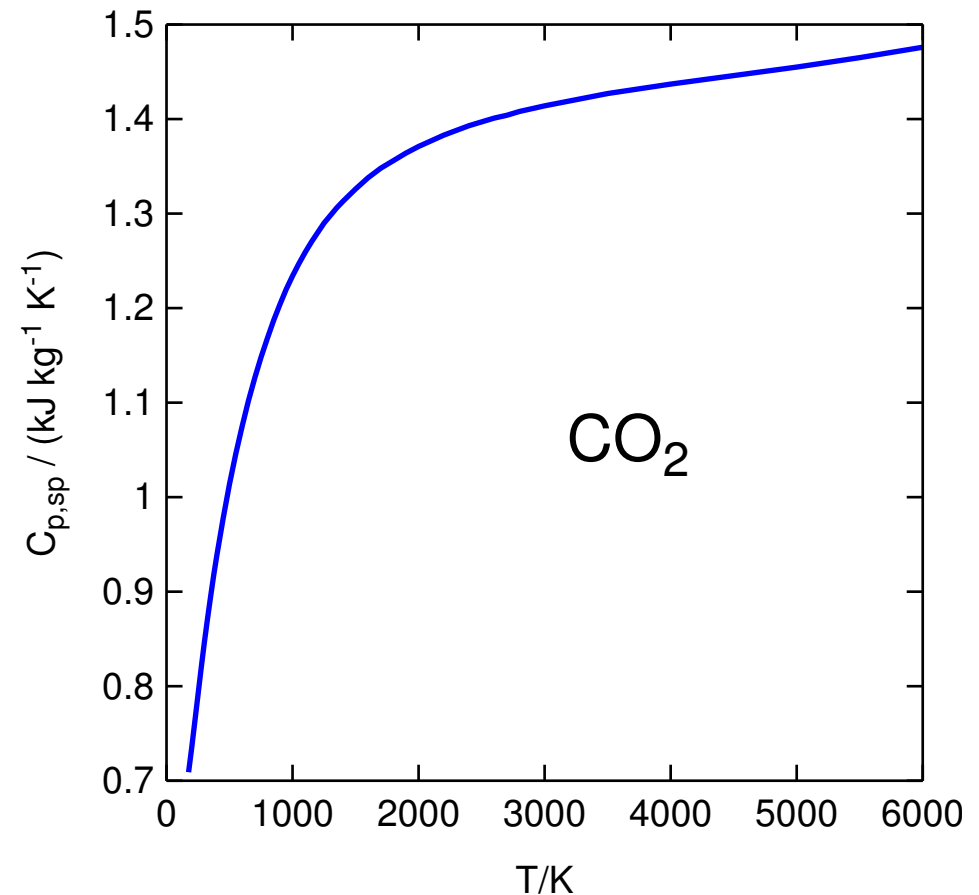


# Molekulové vibrace

- Vidíme pomocí:
  - IR spektroskopie
  - Ramanovy spektroskopie
- Typické frekvence:  $10^{12}$  Hz –  $10^{14}$  Hz  
vlnočty  $30\text{ cm}^{-1}$  Hz –  $4400\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{H}_2$ )
- Kvantované, ovlivňují termodynamické vlastnosti ( $C_p$ ,  $G$  ...)



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

Řešení:

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

Dvojatomová molekula:

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

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

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

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

# 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:

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

$\swarrow$   $\overline{=0}$

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

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:

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

matice jsou  $3N \times 3N$   
· znamená násobení

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

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

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  $\mathbf{U}$ ,  $\boldsymbol{\psi}_\alpha = \mathbf{U}_{\cdot, \alpha}$

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

což lze splnit pro

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

Frekvence jsou

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

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

**Ale:** anharmonicity, 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

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

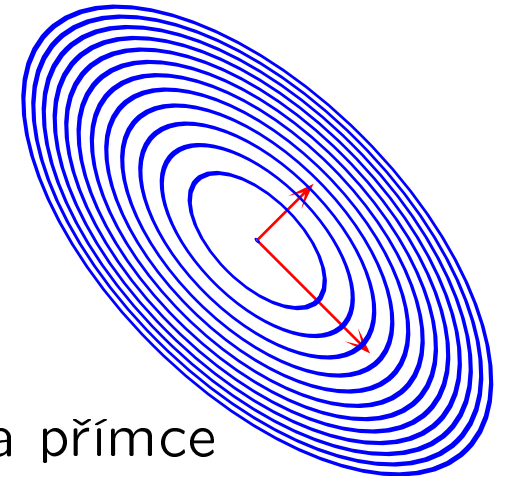
Frekvence jsou

$$\nu_1 = \frac{\sqrt{2K/m}}{2\pi} \text{ (sym. stretch), } \nu_2 = 0 \text{ (translační pohyb)}$$

Vlastní vektory (nenormalizované) jsou:

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

$\rightarrow \leftarrow$                        $\rightarrow \rightarrow$



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 spusťte.

● Host name → a325-1 nebo 403-a324-01  
nebo 403-as67-01

● Connection → SSH [→ Tunneling] → X11  
→  Enable X11 forwarding

● zpět Session → Open

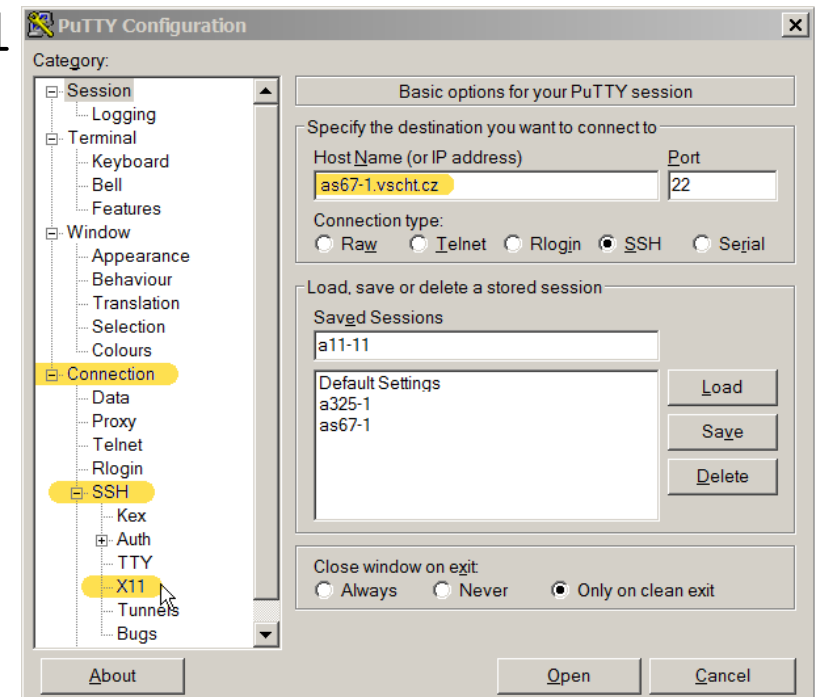
● Login as: guest

● Password: sdělím na místě

## X server pro zobrazení grafiky (Xming)

● Windows Start → hledat → xming a spusťte

● Všechny dotazy potvrdit. Ve stavovém řádku se musí objevit ikona 



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


- 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 znova, použijte kurzorovou šipku nahoru a opravte.

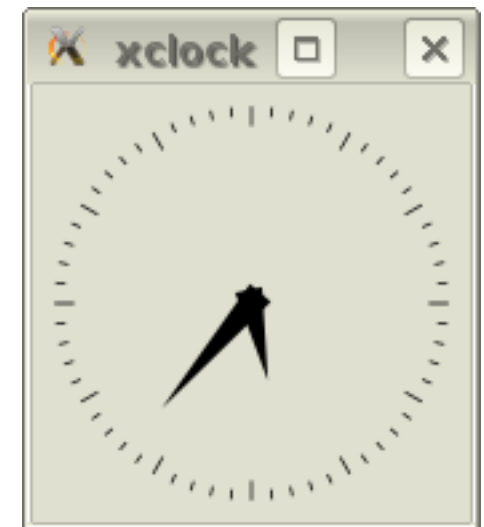
Jako test, že připojení je v pořádku, zkuste:

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

Zobrazí se hodiny. Hodiny zrušte buď myší , nebo stiskem  v okně terminálu.

### Nevidíte hodiny???

- Nejsou ikonizované? Hledejte dole na liště.
- Zaškrtnuli 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**.

```
Left      File      Command  Options  Right
+<- ~/macsimus/blend/che ----- .[^]>+<- ~/macsimus/blend/che ----- .[^]>+
'n      Name      Size      Modify   time    | 'n      Name      Size      Modify   time
|/..      |UP--DIR|May  1 11:29|/..      |UP--DIR|May  1 11:29|
|2-methox~ate.che|315|Jul 17 2003|2-methox~ate.che|315|Jul 17 2003|
|24hellicene.che|3791|Jun  6 2011|24hellicene.che|3791|Jun  6 2011|
|6hellicene.che|1033|Jun  6 2011|6hellicene.che|1033|Jun  6 2011|
|7circulene.che|651|Apr  8 2008|7circulene.che|651|Apr  8 2008|
|ALA3.che|857|Feb 15 2012|ALA3.che|857|Feb 15 2012|
|Ar@C60.che|2662|Apr  4 2008|Ar@C60.che|2662|Apr  4 2008|
|C16H22.che|434|Jul 28 2000|C16H22.che|434|Jul 28 2000|
|CH4.che|46|Aug  4 2011|CH4.che|46|Aug  4 2011|
|CO2.che|56|Jan 10 2010|CO2.che|56|Jan 10 2010|
|Cl@C60.che|2662|May  3 2007|Cl@C60.che|2662|May  3 2007|
|LJ13.che|115|Oct 20 1993|LJ13.che|115|Oct 20 1993|
|LJ15.che|127|Mar 21 2011|LJ15.che|127|Mar 21 2011|
|LJ4.che|51|Sep 21 1993|LJ4.che|51|Sep 21 1993|
|LJ6.che|74|Sep 21 1993|LJ6.che|74|Sep 21 1993|
-----
|UP--DIR| |UP--DIR|
+----- 25G/244G (10%) -+----- 25G/244G (10%) -+
Hint: On slow terminals the -s flag may help.
guest@a325-nb:~/macsimus/blend/che$
```

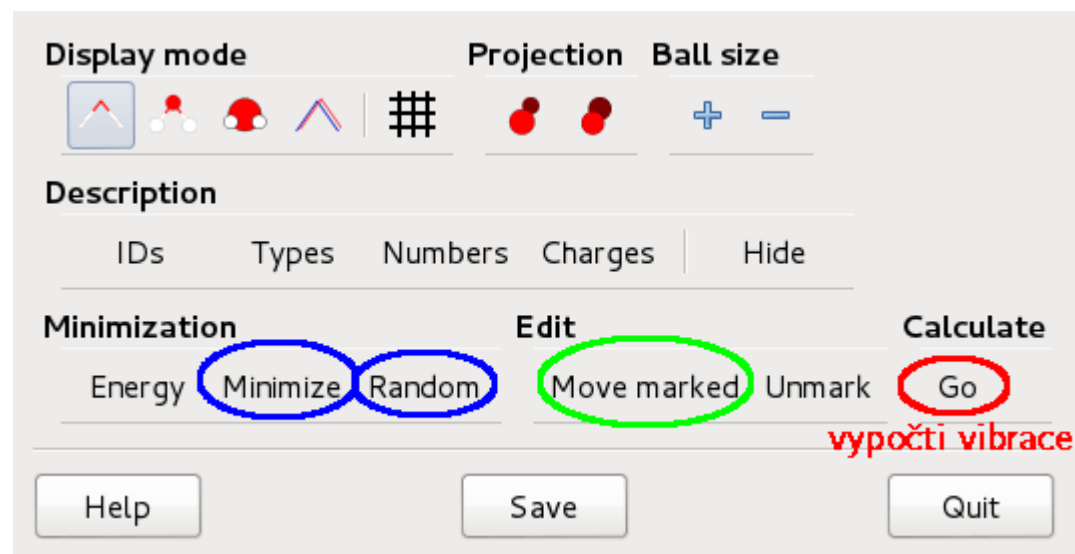
1Help 2Menu 3View 4Edit 5Copy 6RenMov 7Mkdir 8Delete 9PullDn 10Quit

## 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 **,** v okně s molekulou) pro dooptimalizaci.
- Vypadá-li molekula divně, zkuste **Random** (hot key **:**) (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 **,**



- Po dokončení optimalizace klikneme na **Go** v panelu Calculate, nebo stiskem  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
```

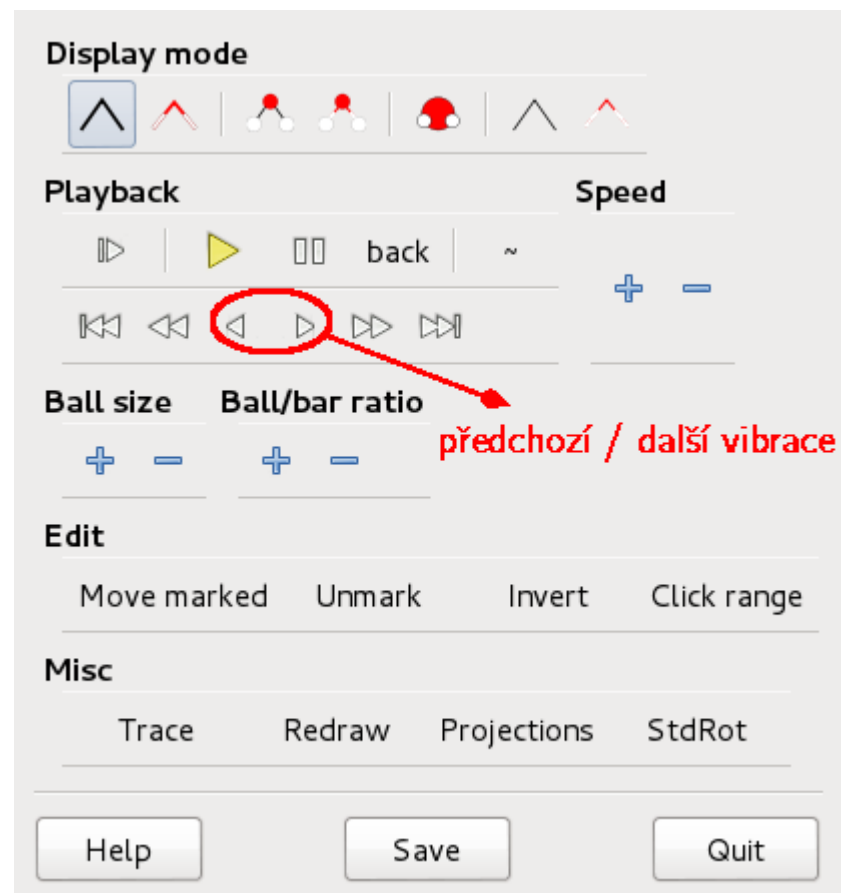
je to normální pro molekuly s 3- a 4- kruhy, jinak může být problém v špatné konformaci okolo uhlíku – nutno opravit ručně.

Pokračujeme c

## 6. Zobrazení vibrací

12/20  
T03

- Mezi vibračními mody 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



Display mode

Playback Speed

Ball size Ball/bar ratio

Edit

Misc

Help Save Quit

předchozí / další vibrace

# Kvantová statistika harmonického oscilátoru

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  $n$ :**

$$\pi(n) = \frac{\exp(-h\nu n/k_B T)}{\sum_{n'=0}^{\infty} \exp(-h\nu n'/k_B T)} = \exp(-h\nu n/k_B T) [1 - \exp(-h\nu/k_B T)]$$

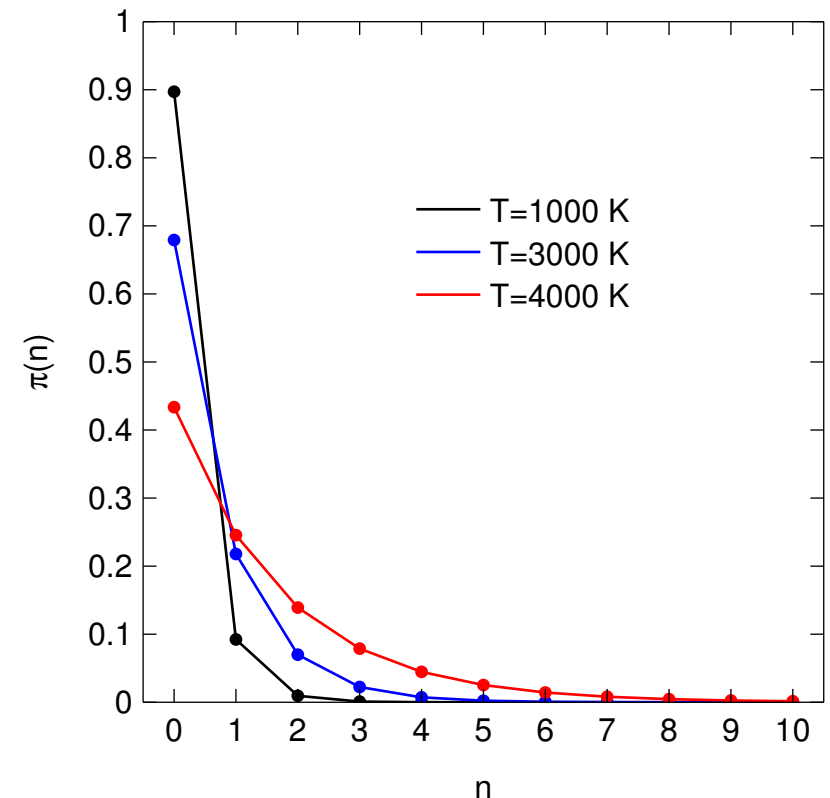
$$= \frac{\exp(-\Theta_{\text{vib}} n/T)}{\sum_{n'=1}^{\infty} \exp(-\Theta_{\text{vib}} n'/T)}$$

$$= \exp(-\Theta_{\text{vib}} n/T) [1 - \exp(-\Theta_{\text{vib}}/T)]$$

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

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

2273.78 K



- 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 vlnčet, polovina vzdálenosti hladin při přechodu  $J = 0 \rightarrow 1$ ).

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

- moment setrvačnosti dvojatomové molekuly (ve směru  $\hat{z}$ ):

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

- Stupeň degenerace:  $g = 2J + 1$

- Povolené stavy závisí na symetrii:

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

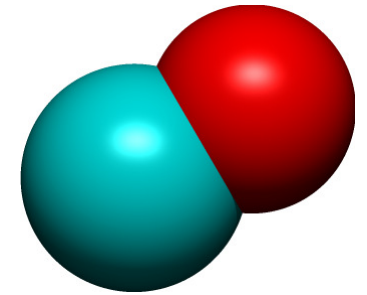
Symetrická ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ): polovina stavů dle jaderného spinu:

– 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)

× 3 projekce celkového spinu jader



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

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

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

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:

$$\begin{aligned} \alpha_1\alpha_2, \quad S = 1, \quad M_S = 1 \\ \beta_1\beta_2, \quad S = 1, \quad M_S = -1 \\ \alpha_1\beta_2 + \beta_1\alpha_2, \quad S = 1, \quad M_S = 0 \\ \alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2, \quad S = 0, \quad M_S = 0 \end{aligned}$$

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  $J$ .

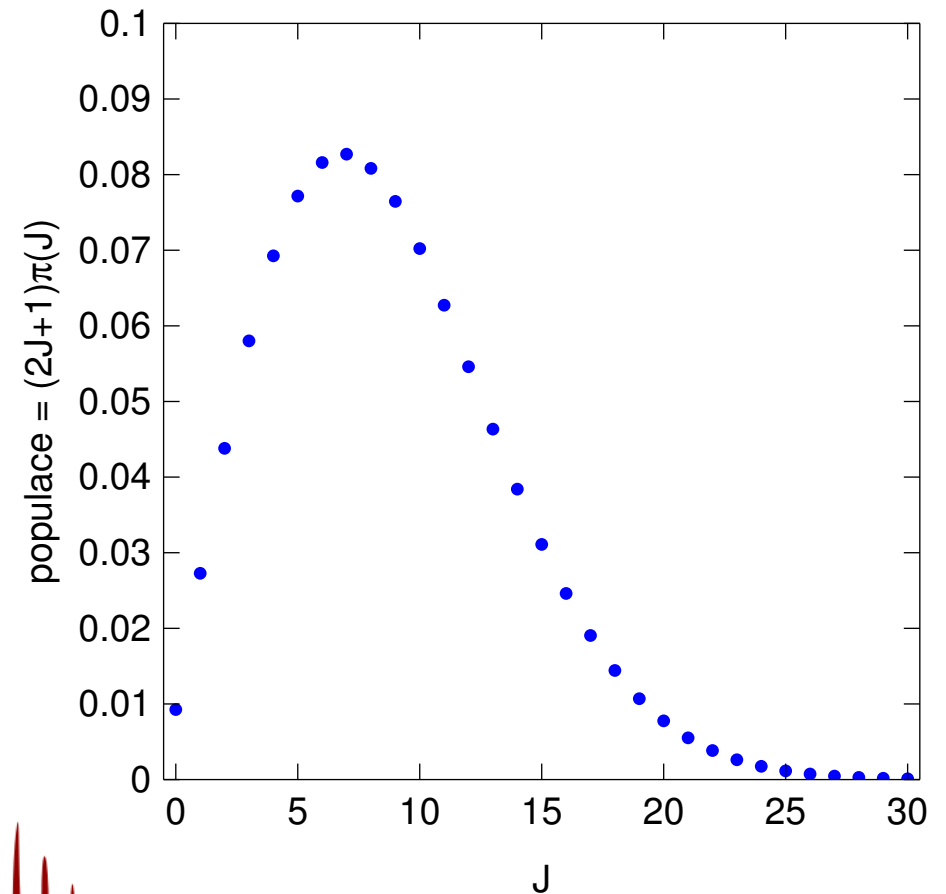
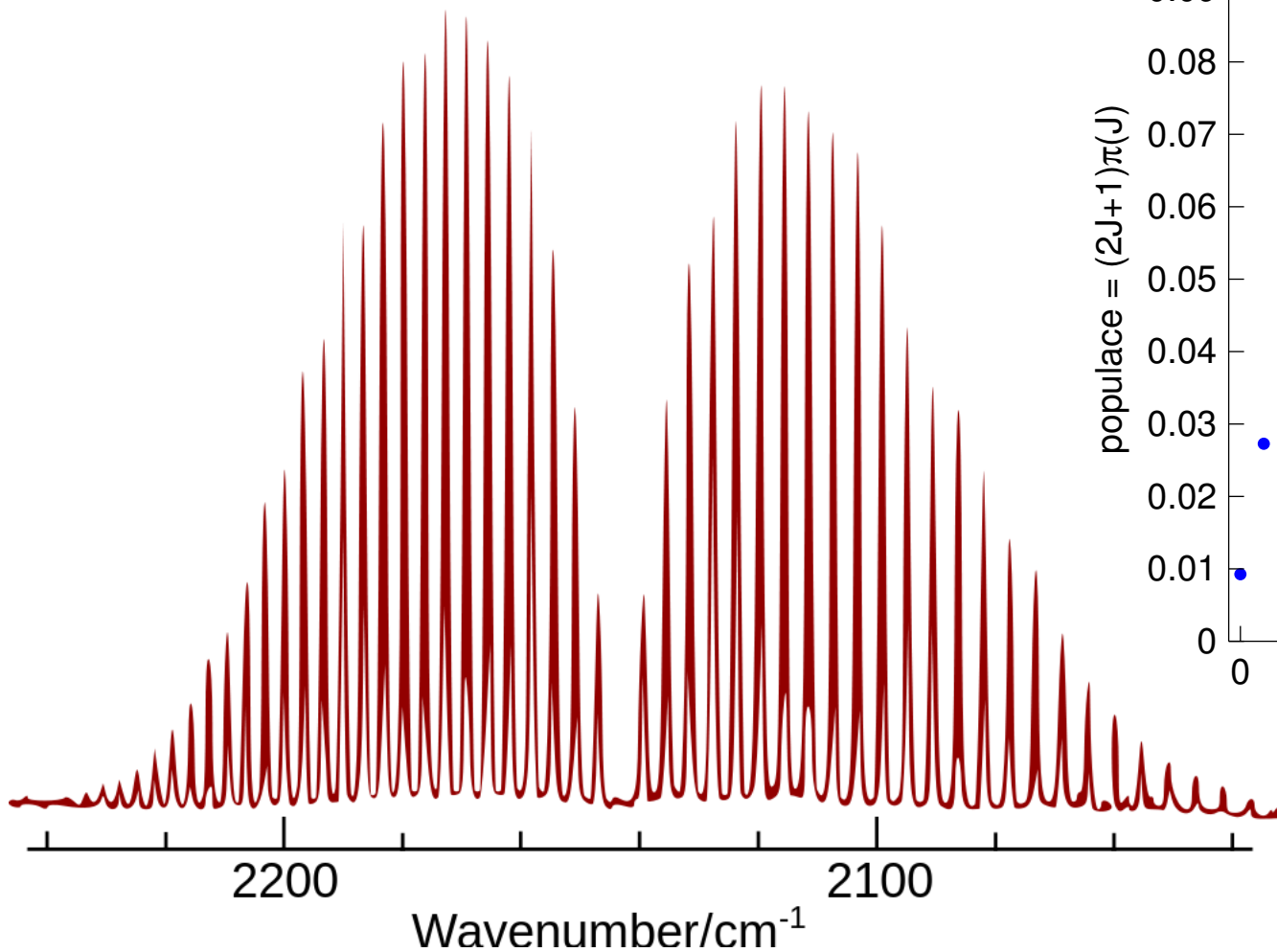
## Rotace – příklad

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

$$J = \lfloor \dots \rfloor$$

Rotačně-vibrační spektrum:

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

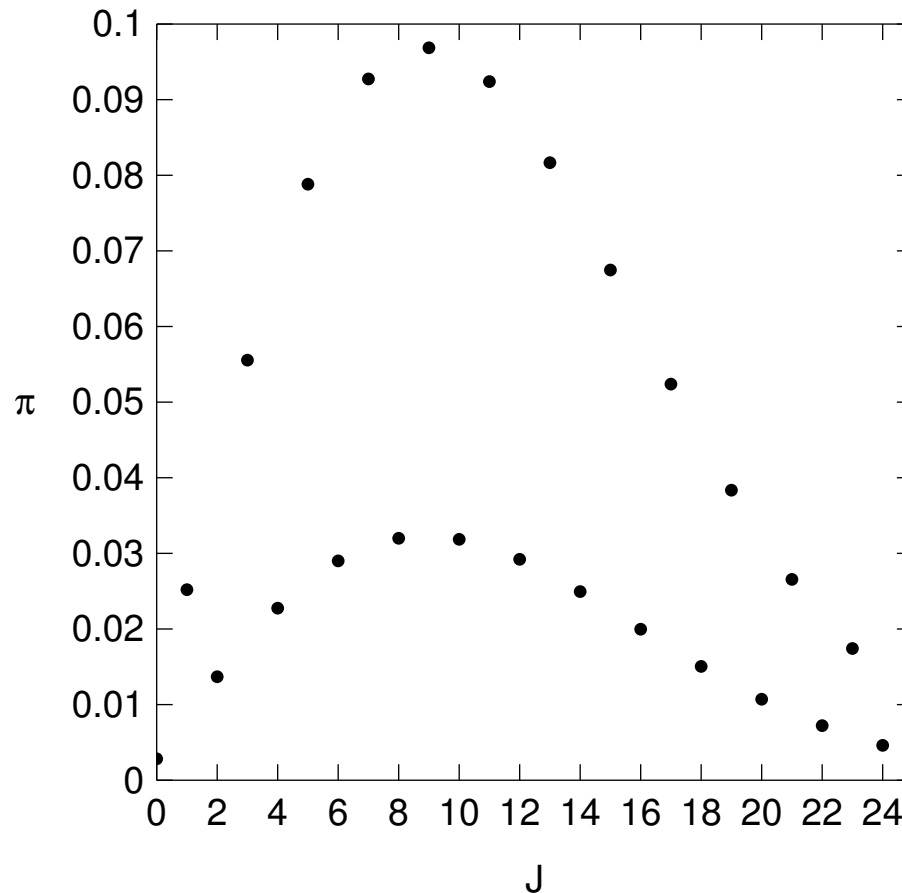




## Příklad

Vzdálenost jader  $C\equiv C$  v acetylenu je 120.3 pm, vzdálenost  $C-H$  je 106.0 pm. Vypočtete populaci rotačních stavů při 300 K. Uvažujte jen  $^1H$  a  $^{12}C$ .

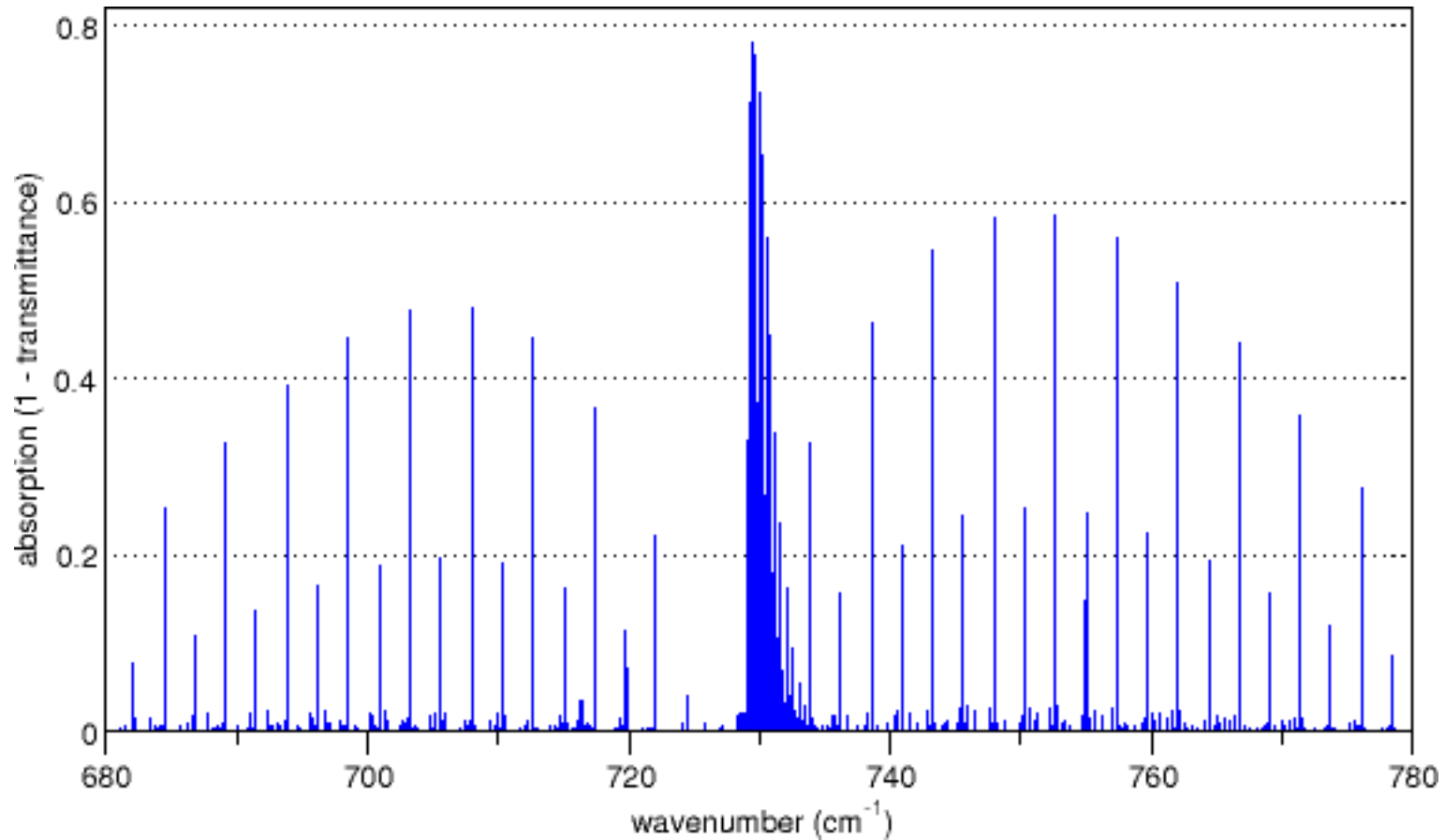
$$I = 2.366 \cdot 10^{-46} \text{ kg m}^2, \quad \tilde{B} = 1.183 \text{ cm}^{-1}, \quad \Theta_{\text{rot}} = 1.702 \text{ K}$$



# Simulované rotačně-vibrační spektrum acetylenu

18/20  
T03

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)

Každý stupeň volnosti víceatomových molekul přispívá. Sčítáme:

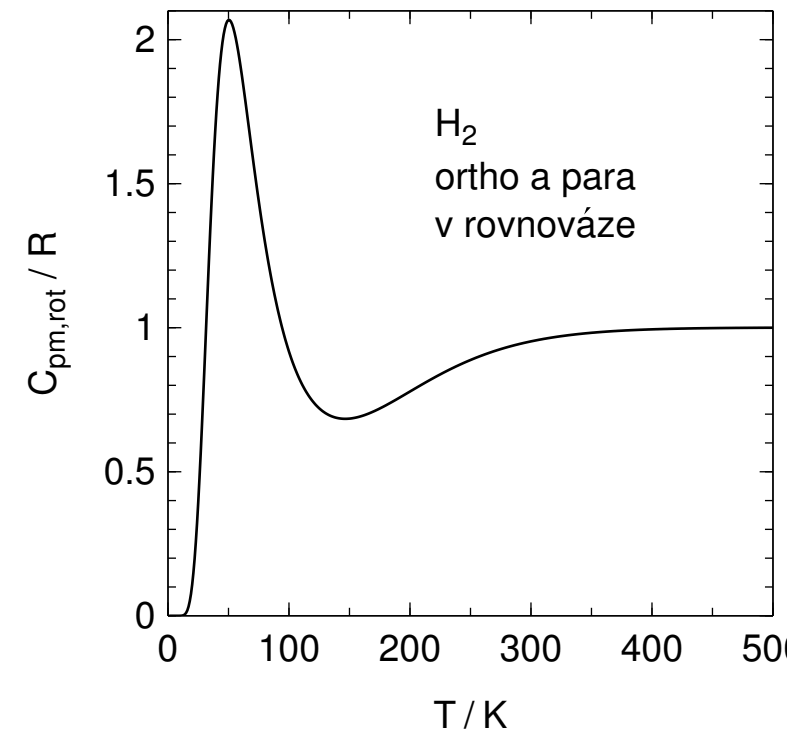
- Ekvipartiční teorém (klasický) pro translace a rotace
- Vibrace kvantově; každá fundamentální vibrace ( $\epsilon = \tilde{\nu}ch$ ):

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

- Nezapomenout na  $C_{pm} - C_{Vm} = R$

## Omezení:

- Klasická hodnota neplatí u rotací lehkých molekul ( $H_2$  – viz vpravo)
- U složitých molekul neplatí harmonická aproximace.  
Alternativní model: bráněná rotace.



## Tepelná kapacita ideálního plynu – příklad

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

