

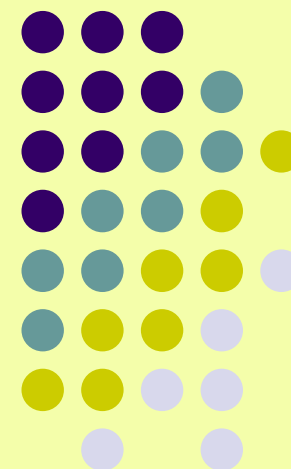
Аналіз молекулярних коливань і елементи термодинаміки

В.В.Іванов

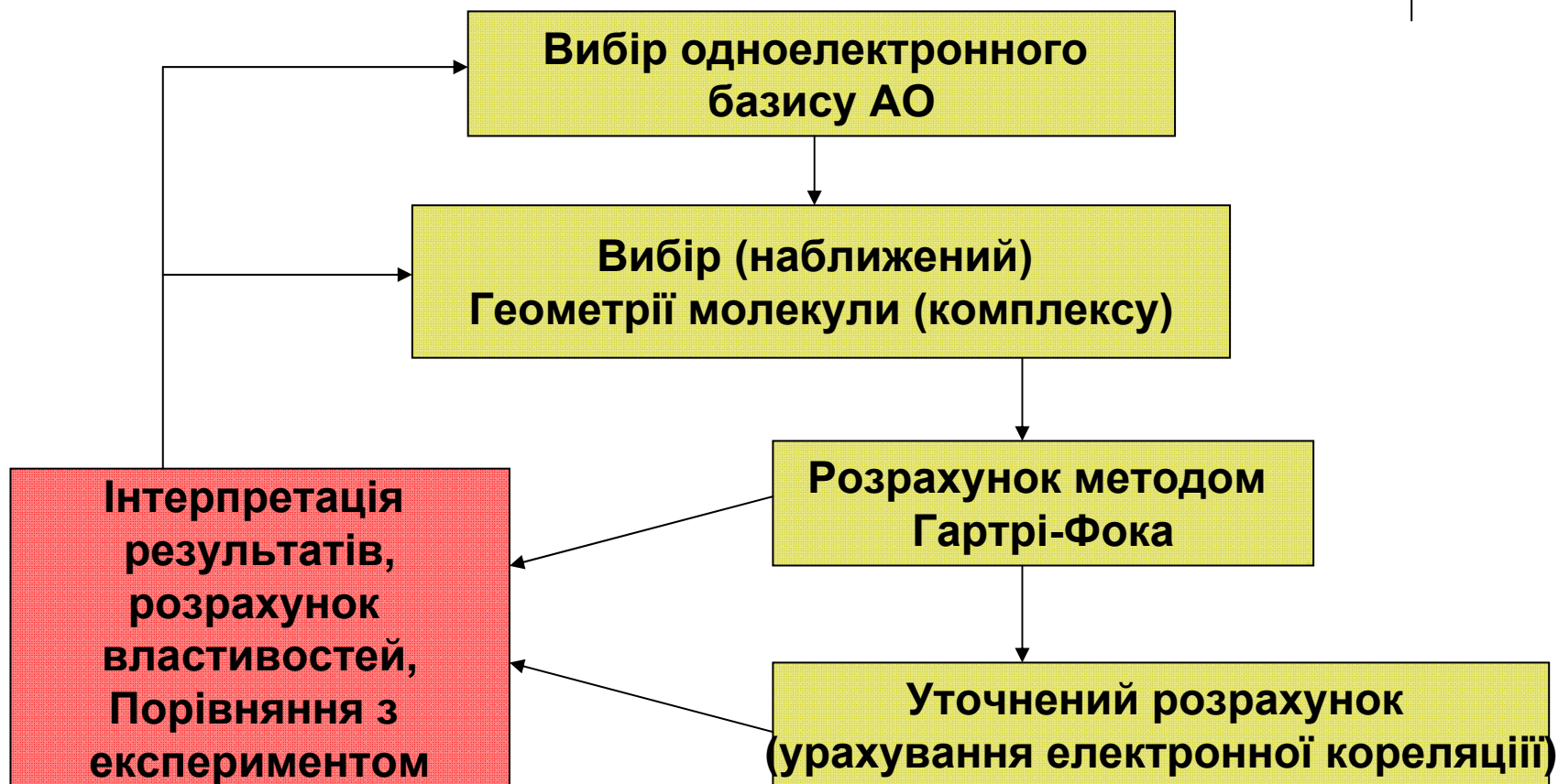
Materials Chemistry Department
V. N. Karazin National University,
61077, Kharkiv, Ukraine

E-mail: *vivanov@karazin.ua*

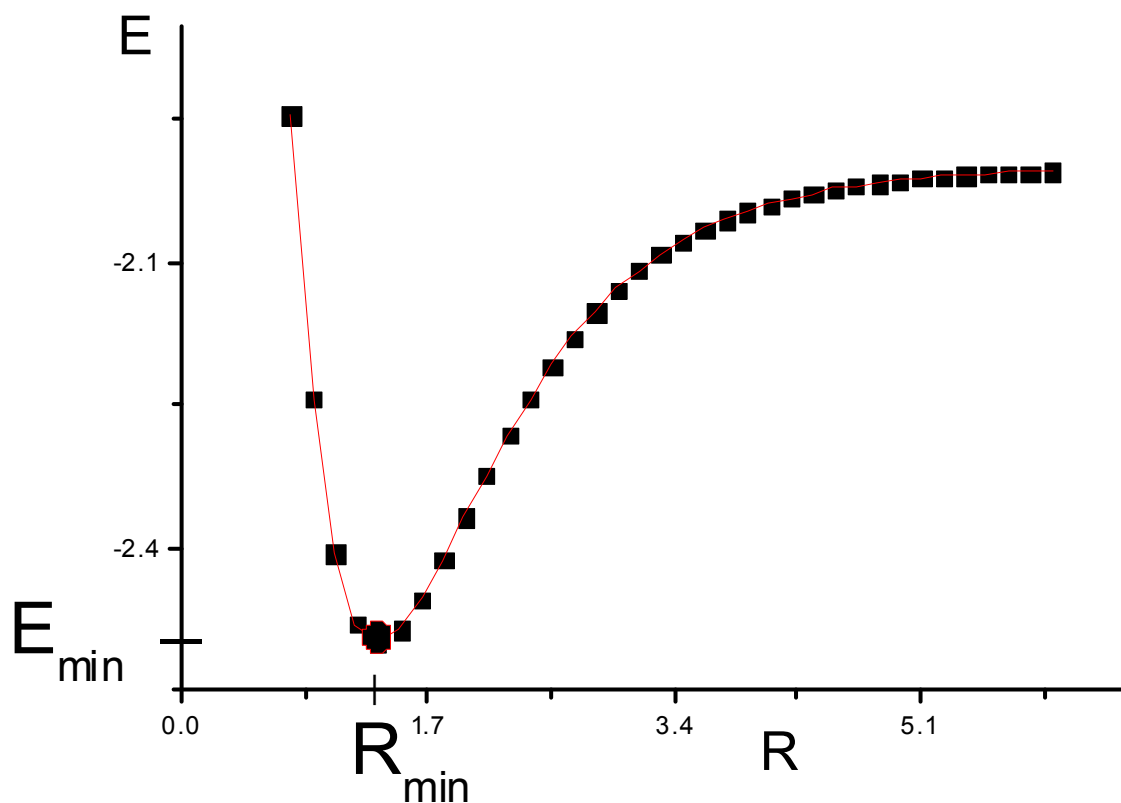
GAMESS, FACIO, MOLEKEL, Avogadro



Типова схема квантовохімічного (ab initio) розрахунку



Концепція поверхні потенціальної енергії в квантовій хімії (potential energy surface, PES)



$$E(R_{\min}) = E_{\min}$$

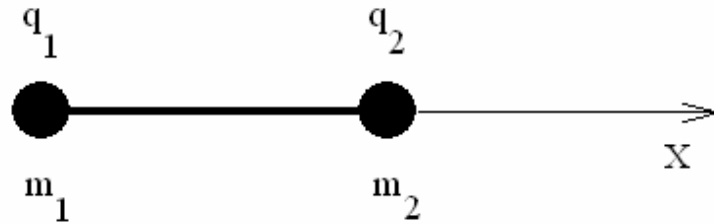
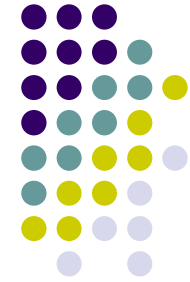
$$\left(\frac{dE}{dR} \right)_{R=R_{\min}} = 0$$

Силова стала

$$k = \left(\frac{d^2 E}{dR^2} \right)_{R=R_{\min}} > 0$$

$$E(R = \infty) = E(A) + E(B)$$

Гармонічні коливання двохатомної молекули



$$\vec{F} = -k \vec{x}$$

$$\begin{cases} m_1 \ddot{q}_1 = -k(q_1 - q_2) \\ m_2 \ddot{q}_2 = +k(q_1 - q_2) \end{cases}$$

$$q_i(t) = a_i \sin(\omega t + \theta) / \sqrt{m_i}$$

Мас-зважені координати

$$\begin{cases} -m_1 \omega^2 q_1 = -kq_1 + kq_2 & \times \frac{1}{\sqrt{m_1}} \\ -m_2 \omega^2 q_2 = +kq_1 - kq_2 & \times \frac{1}{\sqrt{m_2}} \end{cases}$$

$$\begin{pmatrix} \frac{k}{m_1} & -\frac{k}{\sqrt{m_1 m_2}} \\ -\frac{k}{\sqrt{m_1 m_2}} & \frac{k}{m_2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = \omega^2 \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}$$

Силова стала

$$\vec{F} = -k \vec{x}$$

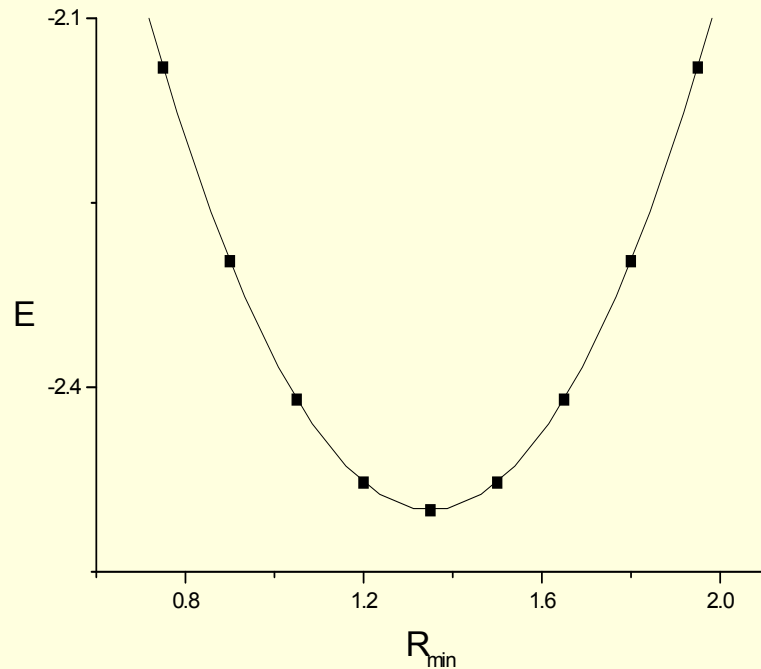
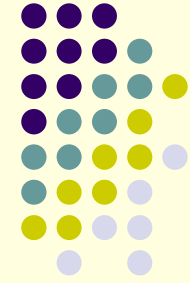
СГС: 1 дин = грамм·см/сек² = 10⁻⁵

СИ: 1 Н = кг·метр/сек²



Молекула	Частота (см ⁻¹)	к (10 ⁵ дин/см)
H ₂	4159.2	5.2
HF	3958.4	8.8
F ₂	892	4.5
O ₂	1556.3	11.4
N ₂	2330.7	22.6
CO	2143.3	18.7
Li ₂	246.3	1.3
NaCl	378	1.2
KCl	278	0.8

Гармонічне наближення



Квантова задача

Механічна (класична) задача,
«Теорія малих коливань»

$$q = R - R_{\min}$$

$$E = k \frac{q^2}{2}$$

Силова стала

$$k = \left(\frac{d^2 E}{dq^2} \right)_{R=R_{\min}}$$

$$m\ddot{q} = -kq$$

$$q(t) = \sin(\omega t + \theta)$$

ω -Частота коливань

Розрахунок частот коливань молекул



$$\begin{pmatrix} \frac{k}{m_1} & -\frac{k}{\sqrt{m_1 m_2}} \\ -\frac{k}{\sqrt{m_1 m_2}} & \frac{k}{m_2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = \omega^2 \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}$$

$$H \vec{a} = \omega^2 \vec{a}$$

$$H = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial q_1^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial q_1 \partial q_2} & \dots & \frac{\partial^2 E}{\partial q_1 \partial q_{3N-6}} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial q_2 \partial q_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial q_2^2} & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial^2 E}{\partial q_{3N-6} \partial q_1} & \dots & \dots & \frac{\partial^2 E}{\partial q_{3N-6}^2} \end{pmatrix} \rightarrow \text{diag}(H) = \begin{pmatrix} \omega_1^2 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \omega_2^2 & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & \dots & \omega_{3N-6}^2 \end{pmatrix}$$

\vec{a} – форма коливань (суперпозиція натуральних координат).
Нормальні коливання

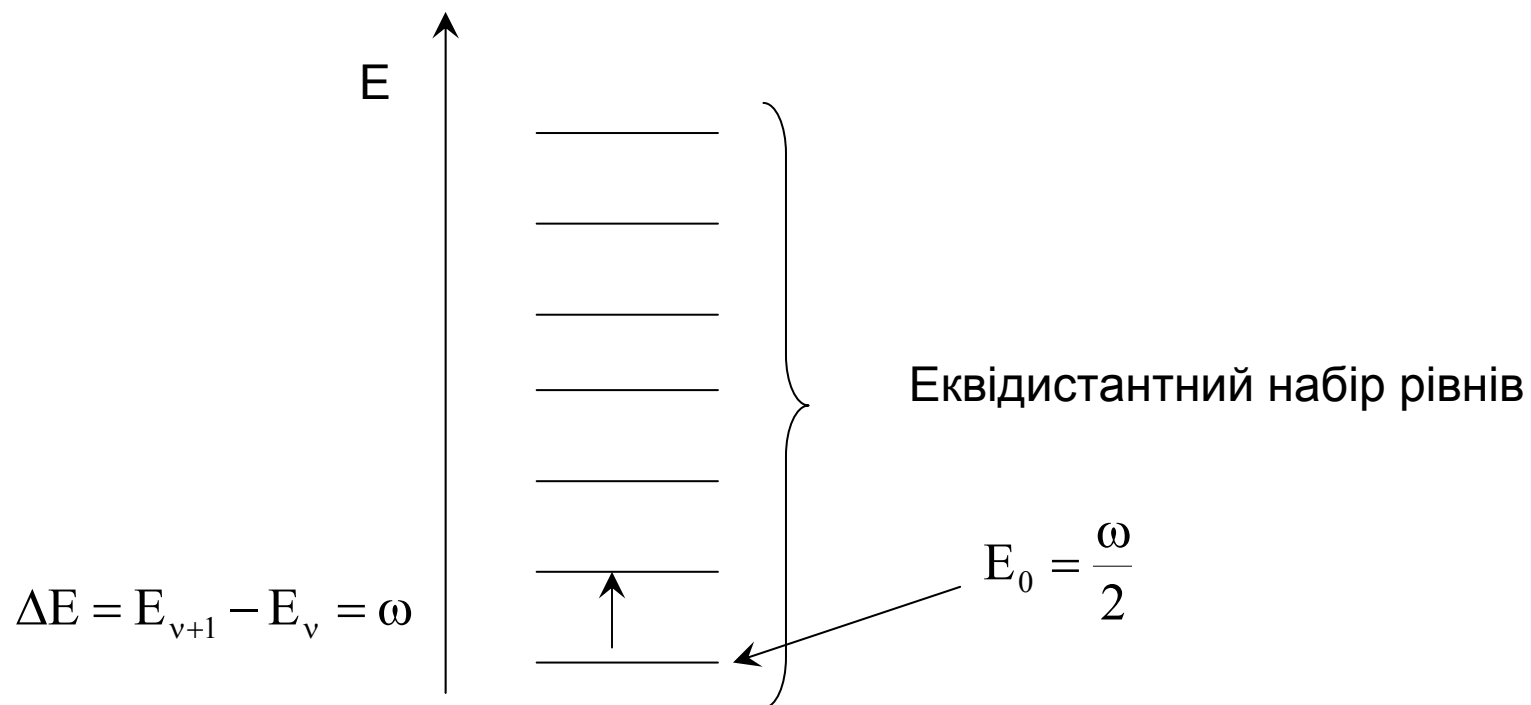
ω – частота коливань

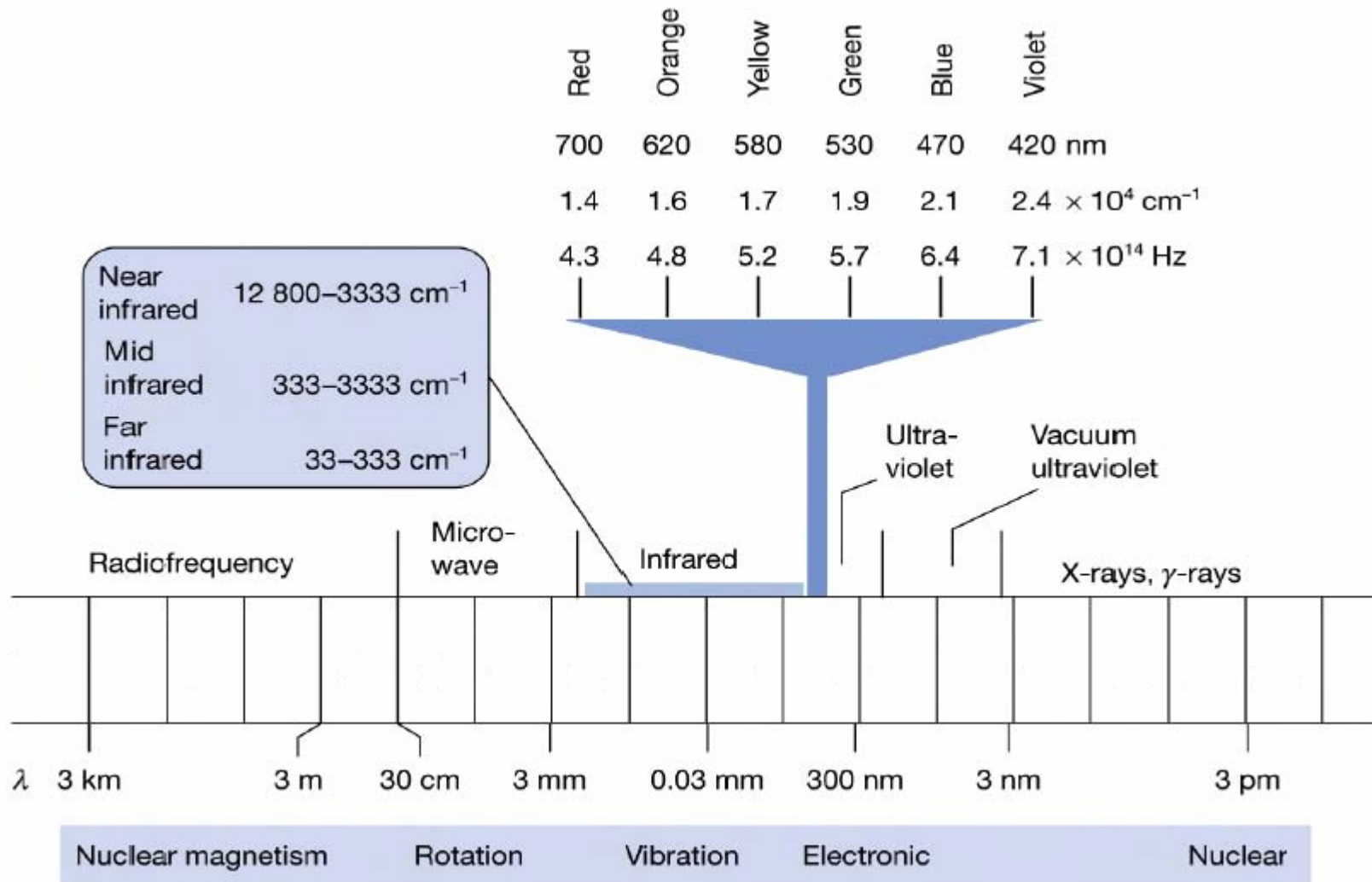
Квантова теорія коливань



$$E_v = \omega \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad v\text{- Квантове число}$$

$$E_0 = \frac{\omega}{2} \quad \text{енергія нульових коливань (Zero-point energy, ZPE)}$$

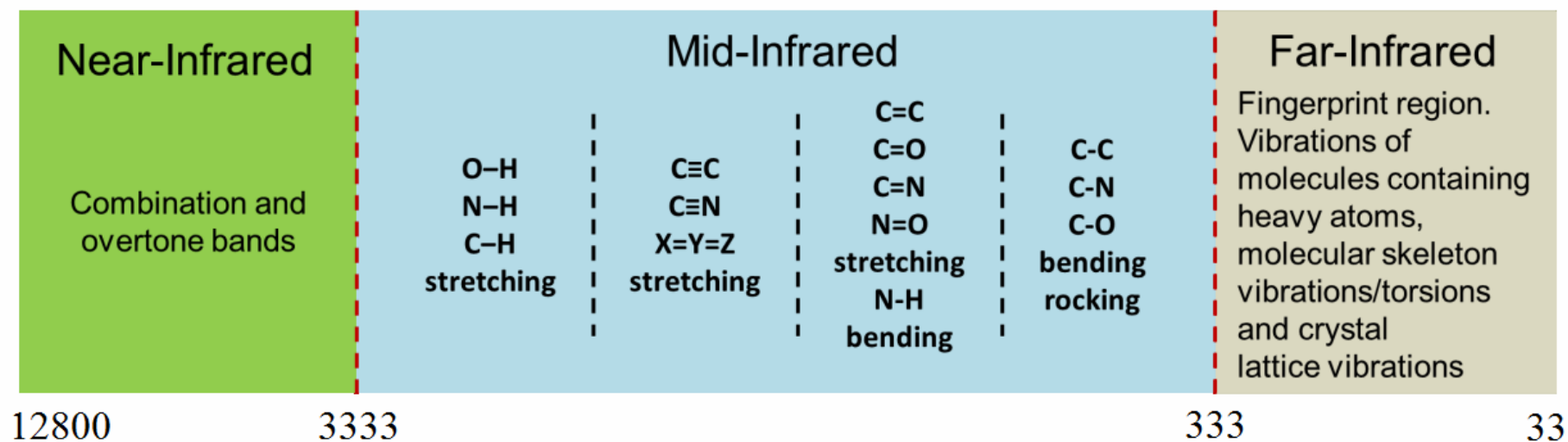




$$E = h\nu \quad \lambda = c / \nu \quad \tilde{\nu} = 1 / \lambda \quad [\text{cm}^{-1}]$$

$$1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m} \quad [\text{nm}] = 10^7 / [\text{cm}^{-1}] \quad 1 [\text{eV}] = 8065 [\text{cm}^{-1}]$$

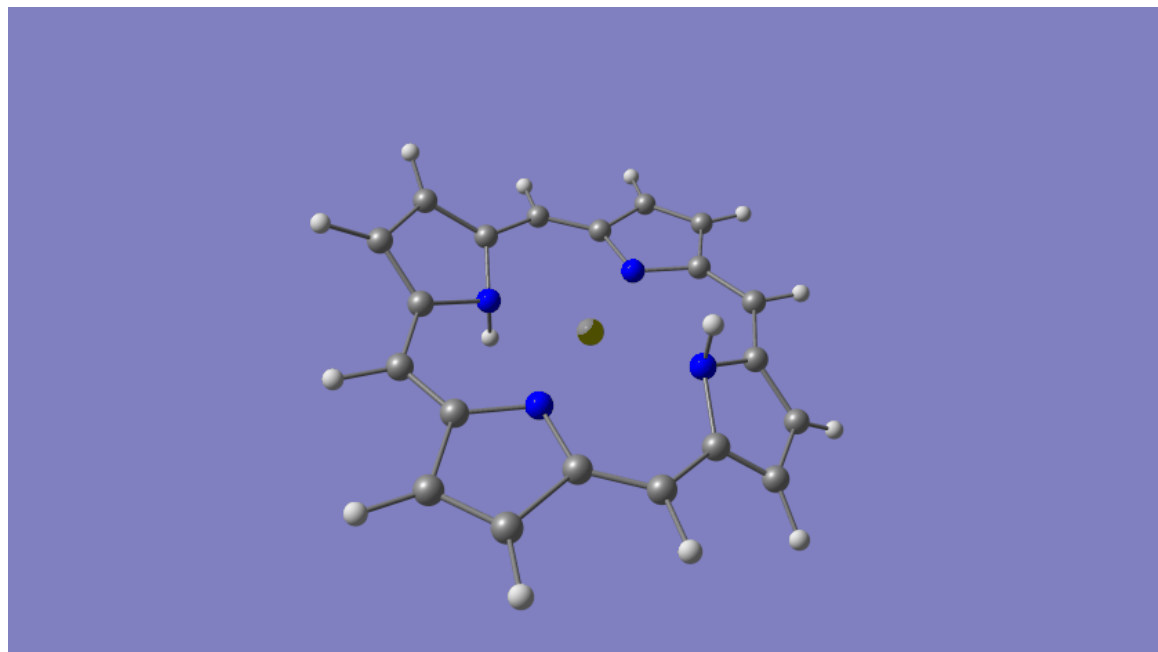
Шкала інфрачервоної області



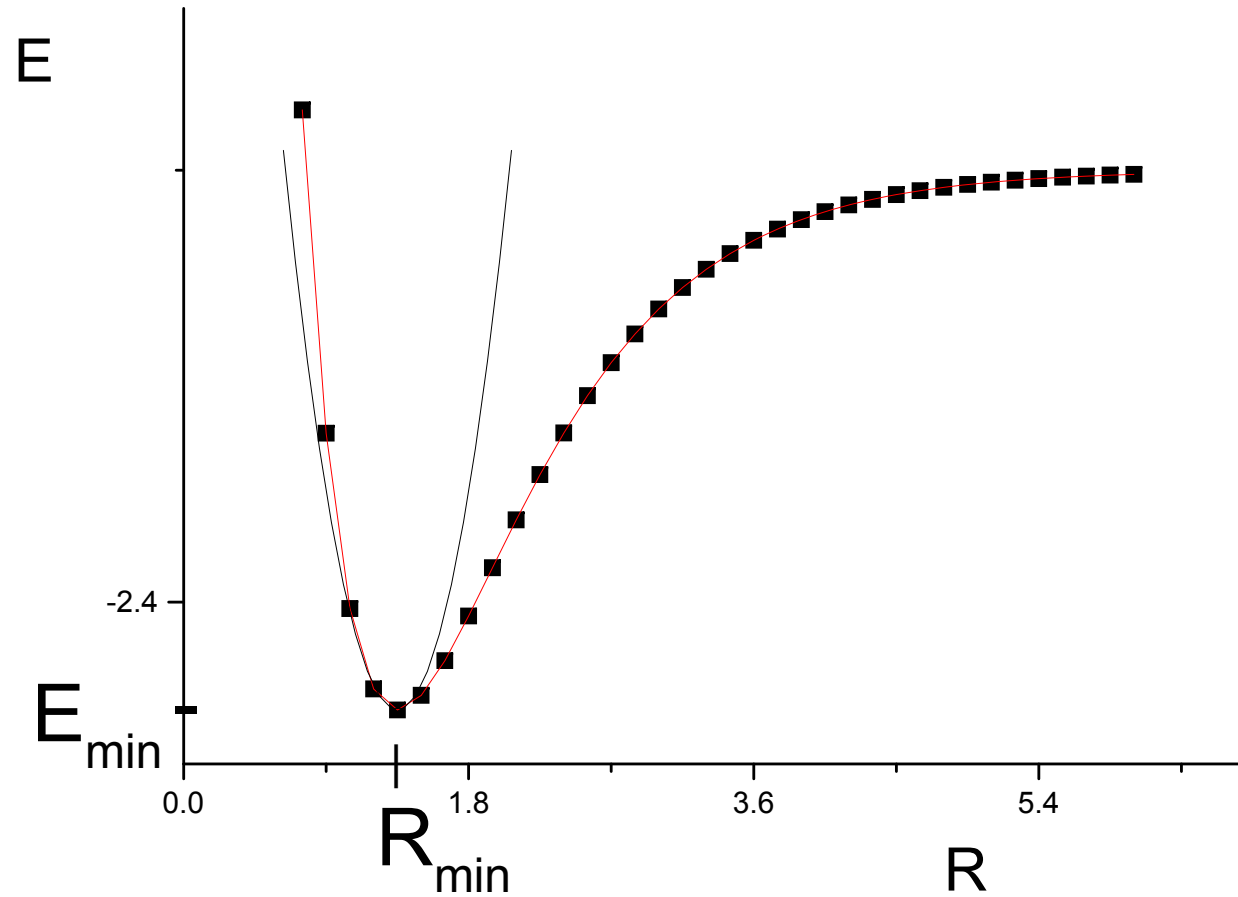
Типи коливань

- Валентні
- Деформаційні
- Дієдральні
- Пласкі - непласкі
- Симетричні - антисиметричні

$$3N - 6 \text{ коливань}$$



Гармонічне наближення і дисоціативна крива двохатомної молекули

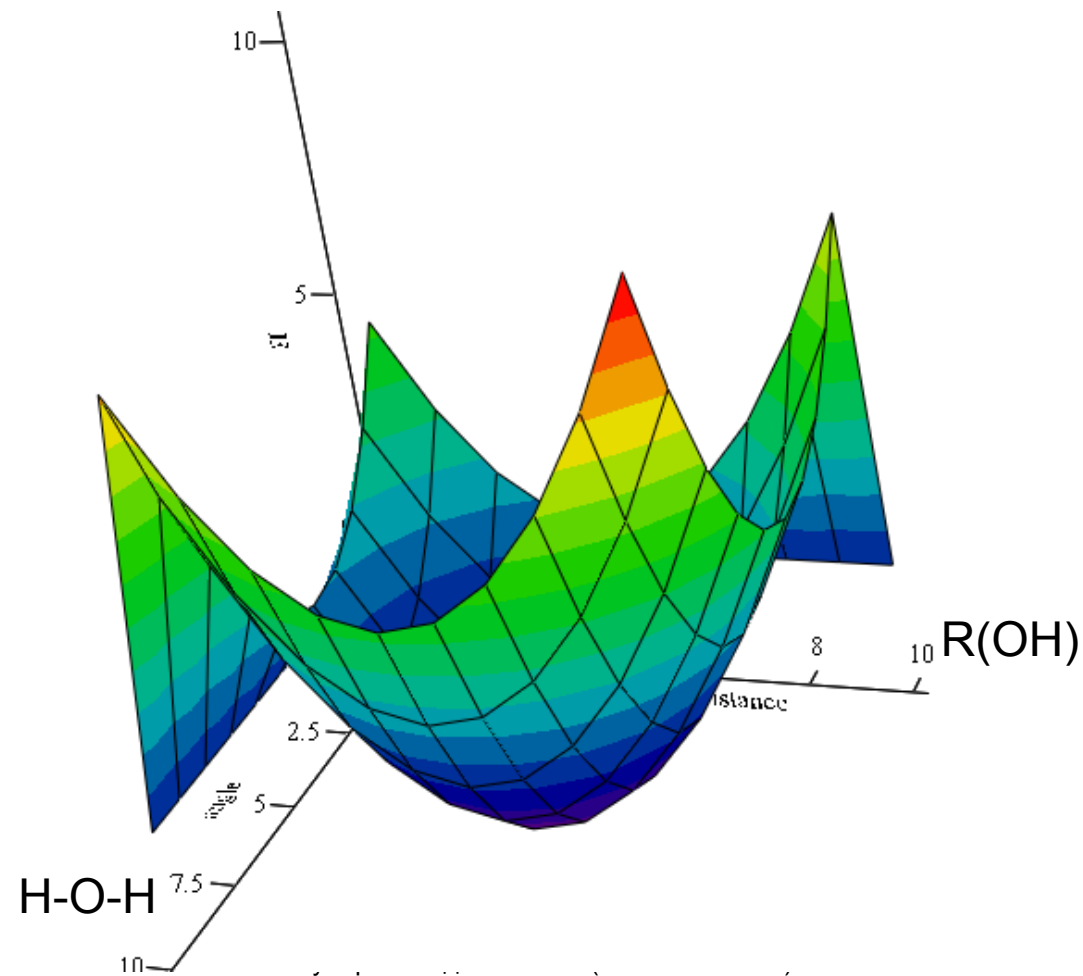


Фрагмент PES молекули води



$$3N - 6 = 3 \cdot 3 - 6 = 3$$

$$E[q(\text{OH}); q(\text{HOH})]$$



Топографія PES



$$E = E(q_1, q_2, \dots, q_{3N-6})$$

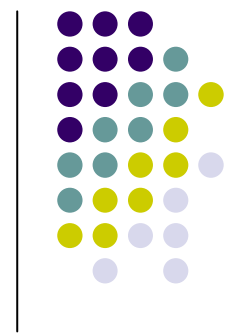
Критичні точки PES:

$$\text{grad}(E) = \left(\frac{\partial E}{\partial q_1}, \frac{\partial E}{\partial q_2}, \dots, \frac{\partial E}{\partial q_{3N-6}} \right) = 0$$

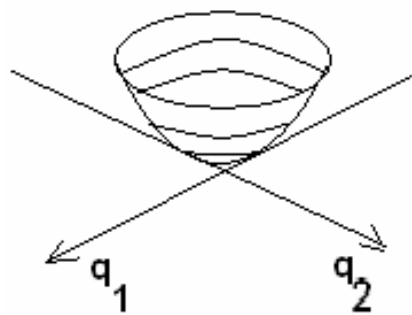
Характер критичної точки PES (матриця Гесса):

$$H = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial q_1^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial q_1 \partial q_2} & \dots & \frac{\partial^2 E}{\partial q_1 \partial q_{3N-6}} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial q_2 \partial q_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial q_2^2} & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial^2 E}{\partial q_{3N-6} \partial q_1} & \dots & \dots & \frac{\partial^2 E}{\partial q_{3N-6}^2} \end{pmatrix}$$

Молекулярне Моделювання (Квантова Хімія)

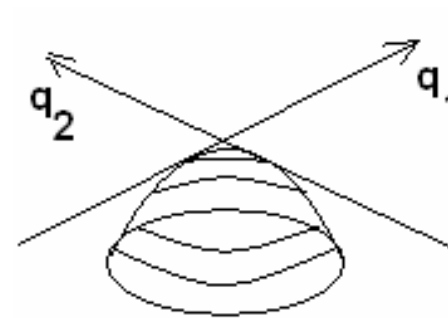


$$H = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial q_1^2} & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2 E}{\partial q_2^2} \end{pmatrix}$$



$$\frac{\partial^2 E}{\partial q_1^2} > 0$$

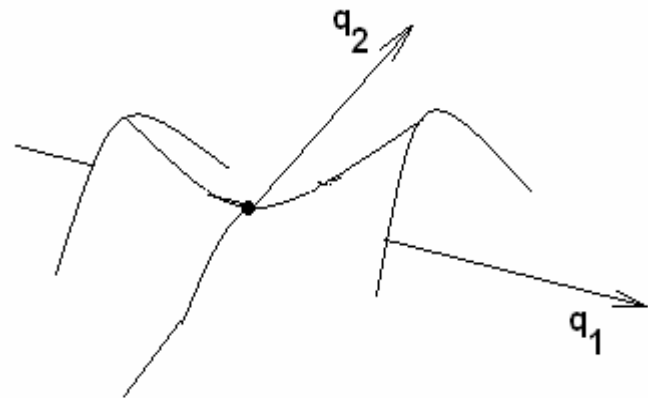
$$\frac{\partial^2 E}{\partial q_2^2} > 0$$



$$\frac{\partial^2 E}{\partial q_1^2} < 0$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial q_2^2} < 0$$

Сідлова точка

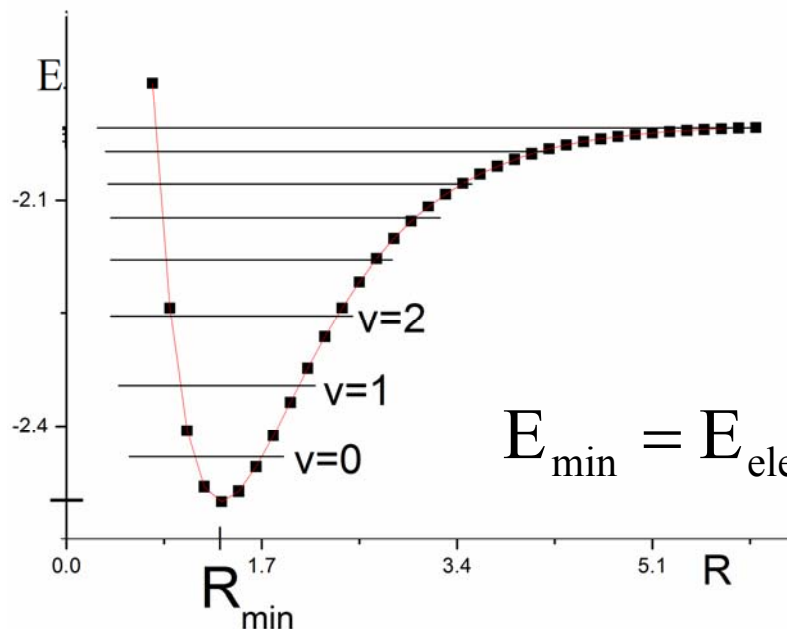


$$\frac{\partial^2 E}{\partial q_1^2} > 0$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial q_2^2} < 0$$

ова Хімія

Повна енергія системи



$$E_{\min} = E_{\text{electr-electr}} + E_{\text{electr-nucl}} + E_{\text{nucl-nucl}} + E_{\text{кинет}}$$

$$E_v = \omega \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{a.u.})$$

$$E_{v=0} = \frac{\omega}{2}$$

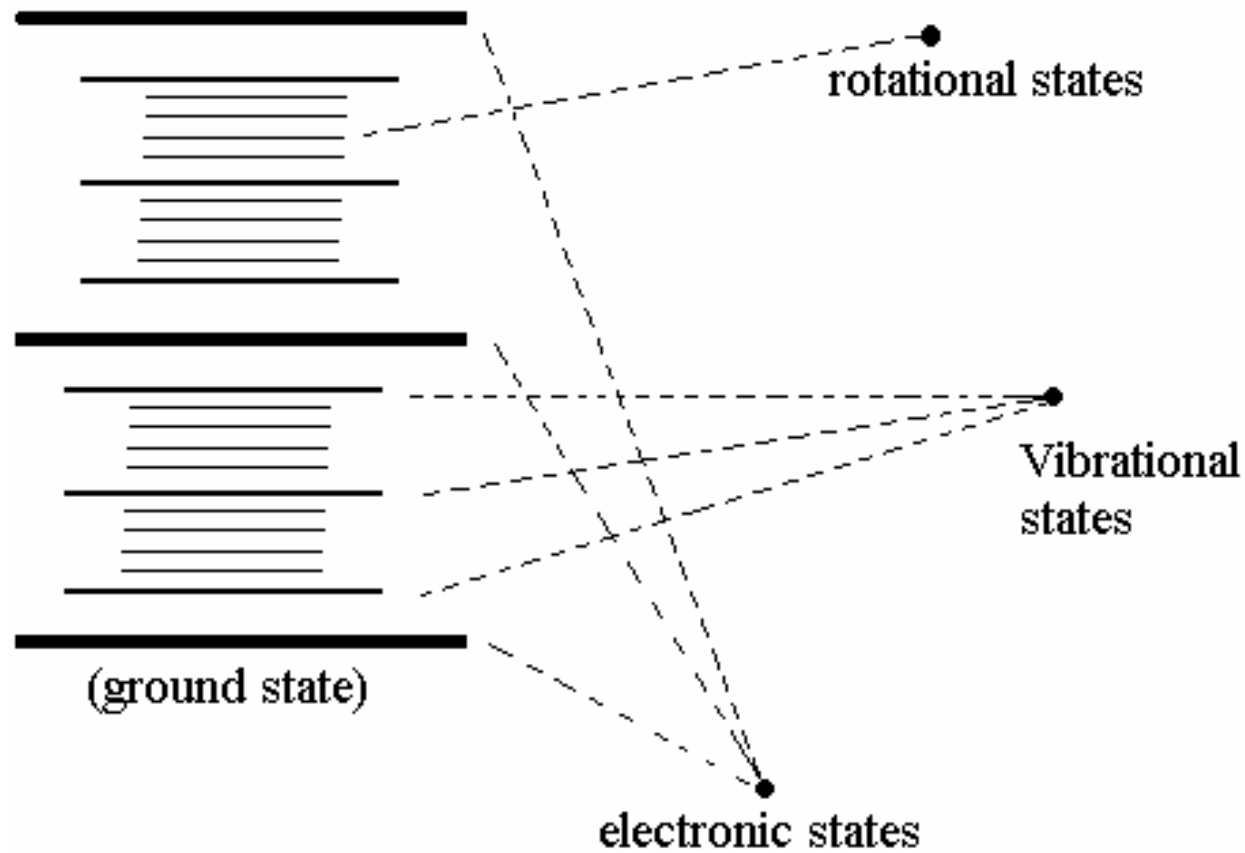
Енергія нульових коливань
(Zero-point energy, **ZPE**)

$$E_{v=0} = \frac{1}{2} \sum_i^{3N-6} \omega_i, \quad (\text{a.u.})$$

Множина осциляторів:

$$E_{\text{total}} = E_{\min} + E_{v=0}$$

Повна енергія системи (з урахуванням коливань):



$$E_{\text{total}} = E_{\text{elec}} + E_{\text{vibr}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{trans}}$$

Термохімічні розрахунки



Основні термодинамічні параметри і їх зміни

- Внутрішня енергія U та її зміни: ΔU
- Ентальпія $H=U+PV$. Її зміна ΔH характеризує тепловий ефект реакції (процесу)
- Ентропія S
- Вільна енергія Гіббса $G=H-TS$. $\Delta G=\Delta H-T\Delta S$.
 $\Delta G<0$ – спонтанна реакція (процес)

Термодинамічні характеристики молекул



$$H_{\text{tot}} = H_{\text{elec}} + H_{\text{vibr}} + H_{\text{rot}} + H_{\text{trans}}$$

$$\Delta H(T) = \Delta H_{\text{vib}}(T) + \Delta H_{\text{rot}}(T) + \Delta H_{\text{trans}}(T) + \Delta nRT$$

$$S_{\text{tot}} = S_{\text{elec}} + S_{\text{vibr}} + S_{\text{rot}} + S_{\text{trans}}$$

При $T=0$ К $H(0) = \frac{1}{2} \sum_i^{3N-6} \omega_i$ **ZPE – zero point energy**

$$\Delta H_{\text{vib}}(T) = H_{\text{vib}}(T) - H_{\text{vib}}(0) = N \sum_i^{3N-6} \frac{\omega_i}{\exp(\omega_i / k_B T) - 1}$$

$$H_{\text{rot}}(T) = \frac{3}{2} RT \quad (= RT \text{ for linear molecules})$$

$$H_{\text{trans}}(T) = \frac{3}{2} RT$$

Елементи Статистичної механіки



Статистична сума (partition function)

$$q = \sum_i^{\text{all states}} g_i \exp(-E_i / k_B T)$$

g_i – кратність виродження,
 i – номер квантового стану
 k_B – константа Больцмана,
 T – температура

$$P(E_i) = \exp(-E_i / k_B T) / q$$

$$E_{tot} = E_{elec} + E_{vibr} + E_{rot} + E_{trans}$$

$$q_{tot} = q_{elec} q_{vibr} q_{rot} q_{trans}$$

Щоб знайти q необхідно знайти усі енергії можливих квантових станів (електроні, коливальні, обертальні та трансляційні)

Термодинамічні параметри (статфізика)



$$q_{vib} = \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{\exp(-h\nu_i / 2k_B T)}{1 - \exp(-h\nu_i / 2k_B T)}$$

$$q_{rot} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \sqrt{I_1 I_2 I_3}$$

$$q_{trans} = \left(\frac{2\pi M k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V$$

$$q_{tot} = q_{elec} q_{vibr} q_{rot} q_{trans}$$

N молекул

$$Q = q_{tot}^N / N!$$

Термодинамічні параметри (статфізика)



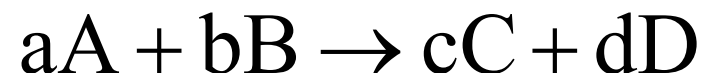
$$H = U + PV = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V + kTV \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T$$

$$U = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V$$

$$S = \frac{U - A}{T} = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V + k \ln Q$$

$$G = H - TS = kTV \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_T - kT \ln Q$$

Тепловий ефект реакції



$$\Delta H = c\Delta H_f(C) + d\Delta H_f(D) - (a\Delta H_f(A) + b\Delta H_f(B))$$

ΔH_f - Теплота утворення

У загальному вигляді $\Delta H = \Delta E + \Delta(PV) = \Delta E + \Delta nRT$

Енергія водневого зв'язку HF.....HF Базис 6-31(d,p)



ДИМЕР

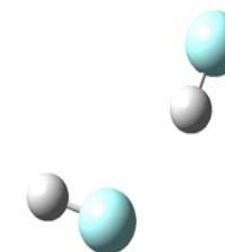
E = -200.03289850 a.u.

Zero-point correction= 0.023391 (Hartree/Particle)
 Thermal correction to Energy= 0.027836
 Thermal correction to Enthalpy= 0.028780
 Thermal correction to Gibbs Free Energy= -0.001106
 Sum of electronic and zero-point Energies= -200.009507
 Sum of electronic and thermal Energies= -200.005063
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -200.004119
 Sum of electronic and thermal Free Energies= -200.034005

МОНОМЕР

E = -100.01169083 a.u.

Zero-point correction= 0.010240 (Hartree/Particle)
 Thermal correction to Energy= 0.012600
 Thermal correction to Enthalpy= 0.013544
 Thermal correction to Gibbs Free Energy= -0.006122
 Sum of electronic and zero-point Energies= -100.001451
 Sum of electronic and thermal Energies= -99.999091
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -99.998147
 Sum of electronic and thermal Free Energies= -100.017813

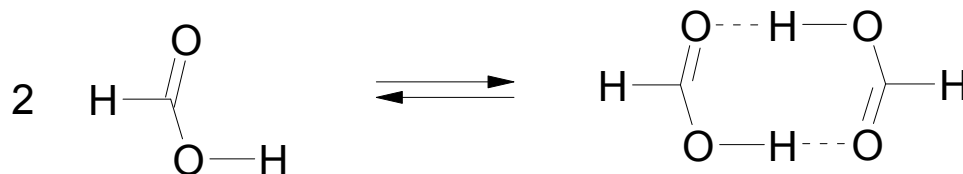


$$\Delta E = (-200.03289850 + 2 \cdot 100.01169083) \cdot 27.21138 = -0.2590$$

	Димер , a.u.	Мономер , a.u.	Δ , eV
E	-200.03289850	-100.01169083	-0.2590
E+ZPE	-200.009507	-100.001451	-0.1797
H	-200.004119	-99.998147	-0.2120

Молекулярне Моделювання (Квантова Хімія)

Ентальпія димеризації мурашиної кислоти



$$\Delta H^{298.15} \text{ (ккал} \cdot \text{моль}^{-1}\text{)}$$

HF 3-21G	HF 6-31+G(d)	B3Lyp 6-31+G(d)	MP2 6-31+G(d)	Эксп.
-26.6	-12.8	-14.8	-14.8	-14.7



Наступна тема тема: «Ефекти електронної кореляції»