

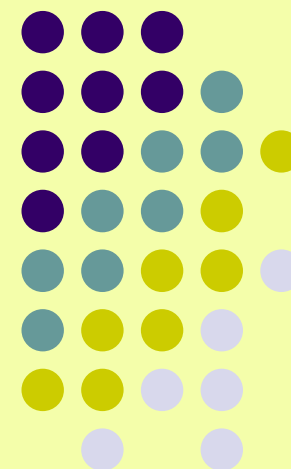
Аналіз молекулярних коливань і елементи термохімії

В.В.Іванов

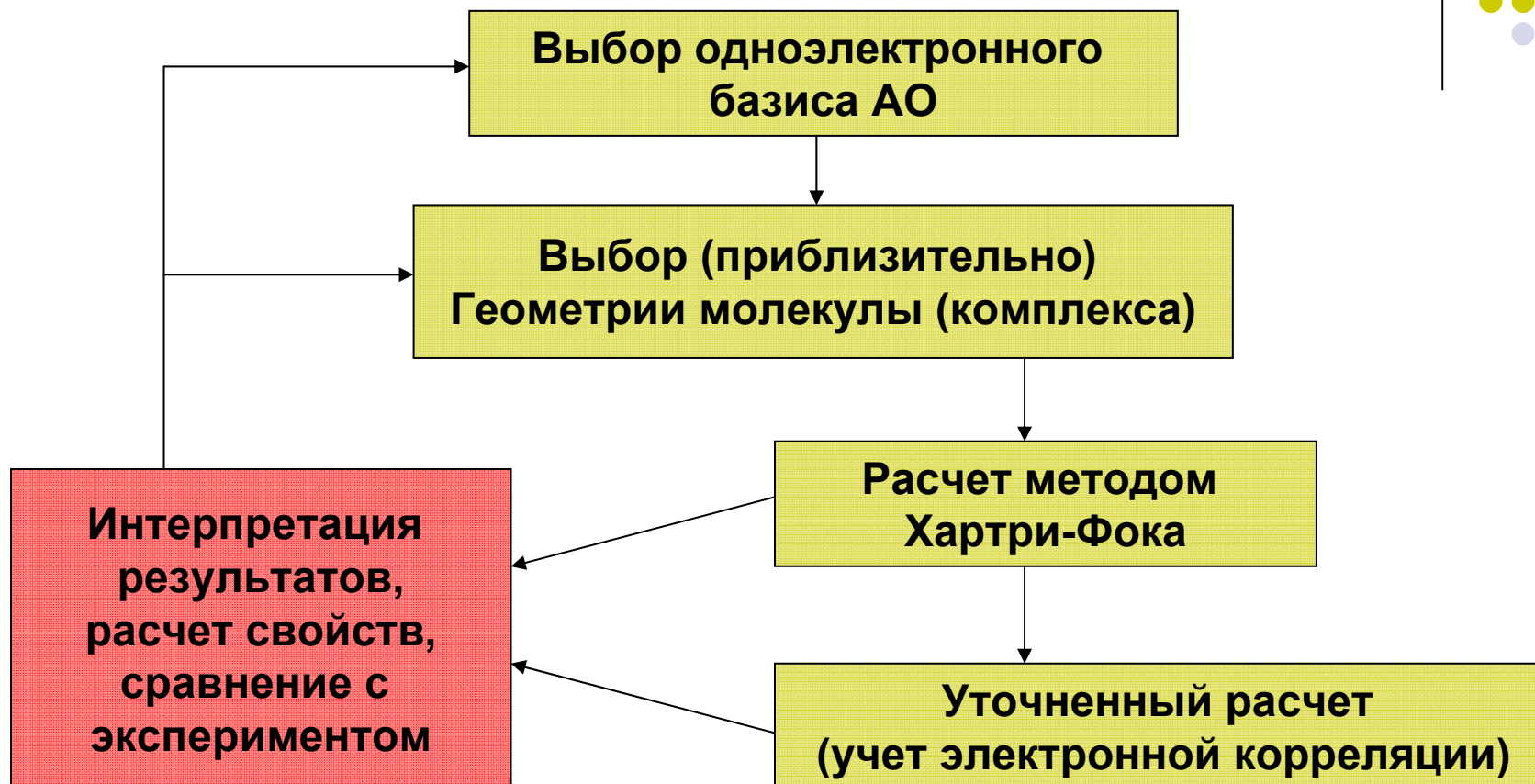
Materials Chemistry Department
V. N. Karazin National University,
61077, Kharkiv, Ukraine

E-mail: *vivanov@karazin.ua*

GAMESS, FACIO, MOLEKEL, Avogadro



Типичная схема квантовохимического (ab initio) расчета

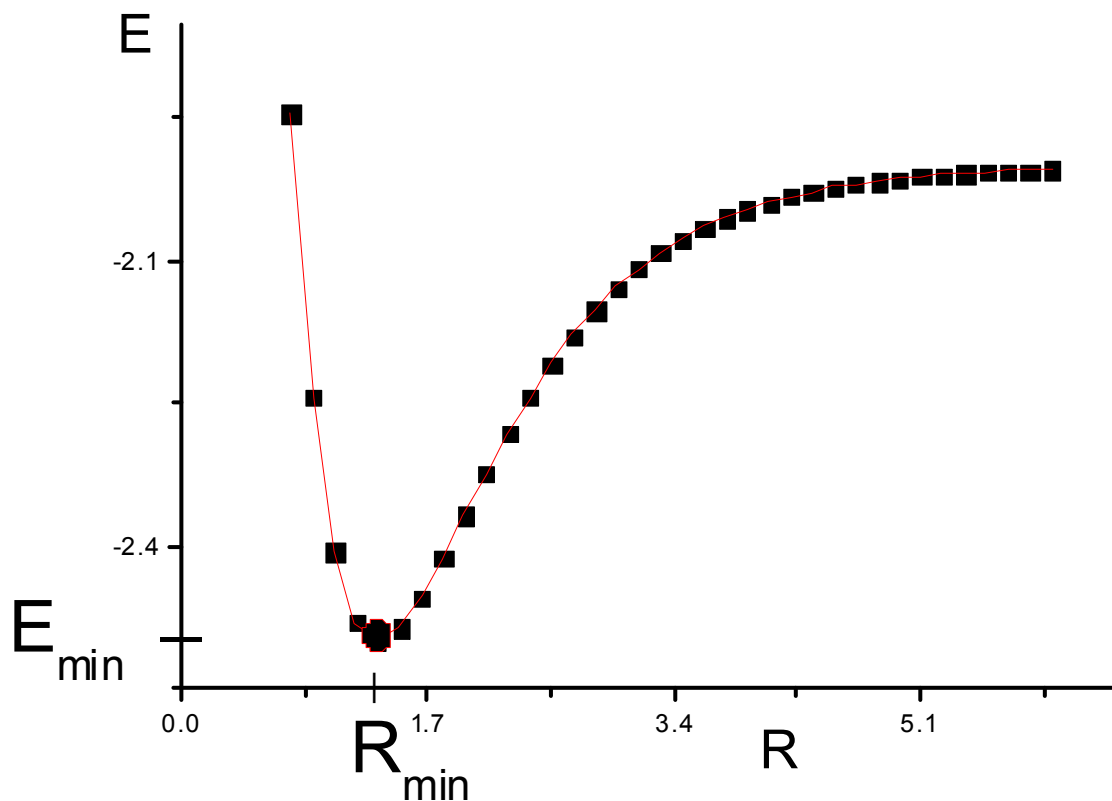


Концепция поверхности потенциальной энергии в квантовой химии (potential energy surface, PES)



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

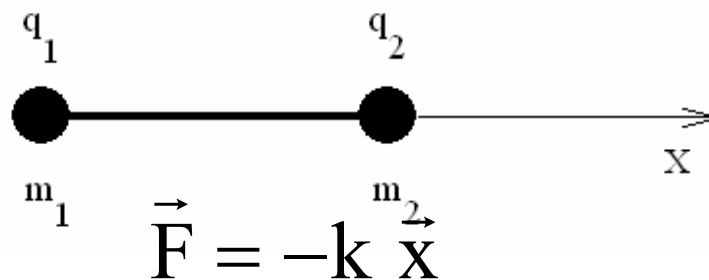
$$E(R_{\min}) = E_{\min}$$



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

Силовая постоянная

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



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

$$q(t) = a \sin(\omega t + \theta) / \sqrt{m}$$

Масс-взвешенные координаты

$$\begin{cases} -m_1 \omega^2 q_1 = -kq_1 + kq_2 \\ -m_2 \omega^2 q_2 = +kq_1 - kq_2 \end{cases}$$

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

Силовая постоянная

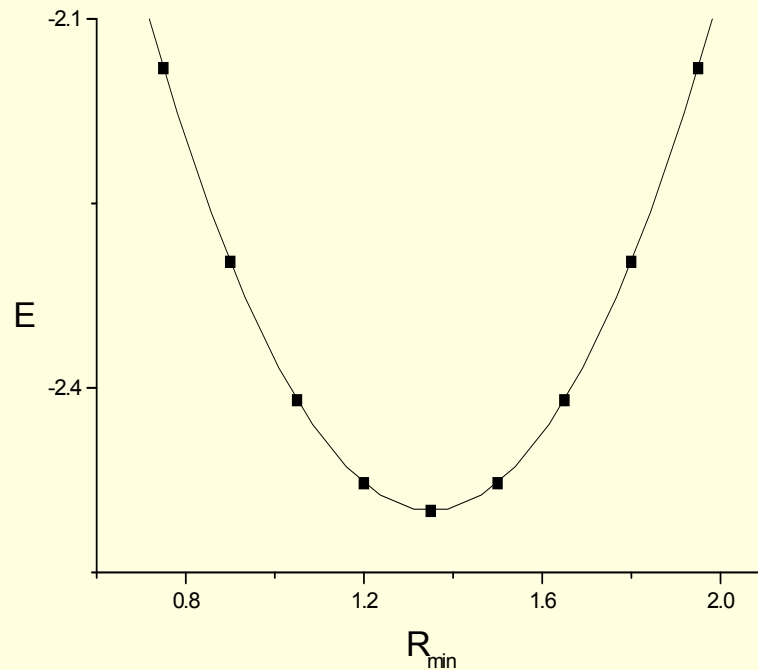
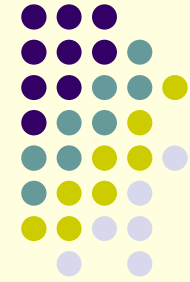
1 дин = грамм·см/сек² = 10⁻⁵ Н

1 Н = кг·метр/сек²



Молекула	Частота (см ⁻¹)	κ (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

Гармоническое приближение



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

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

Силовая постоянная

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

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

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

ω -Частота колебаний

Квантовая задача

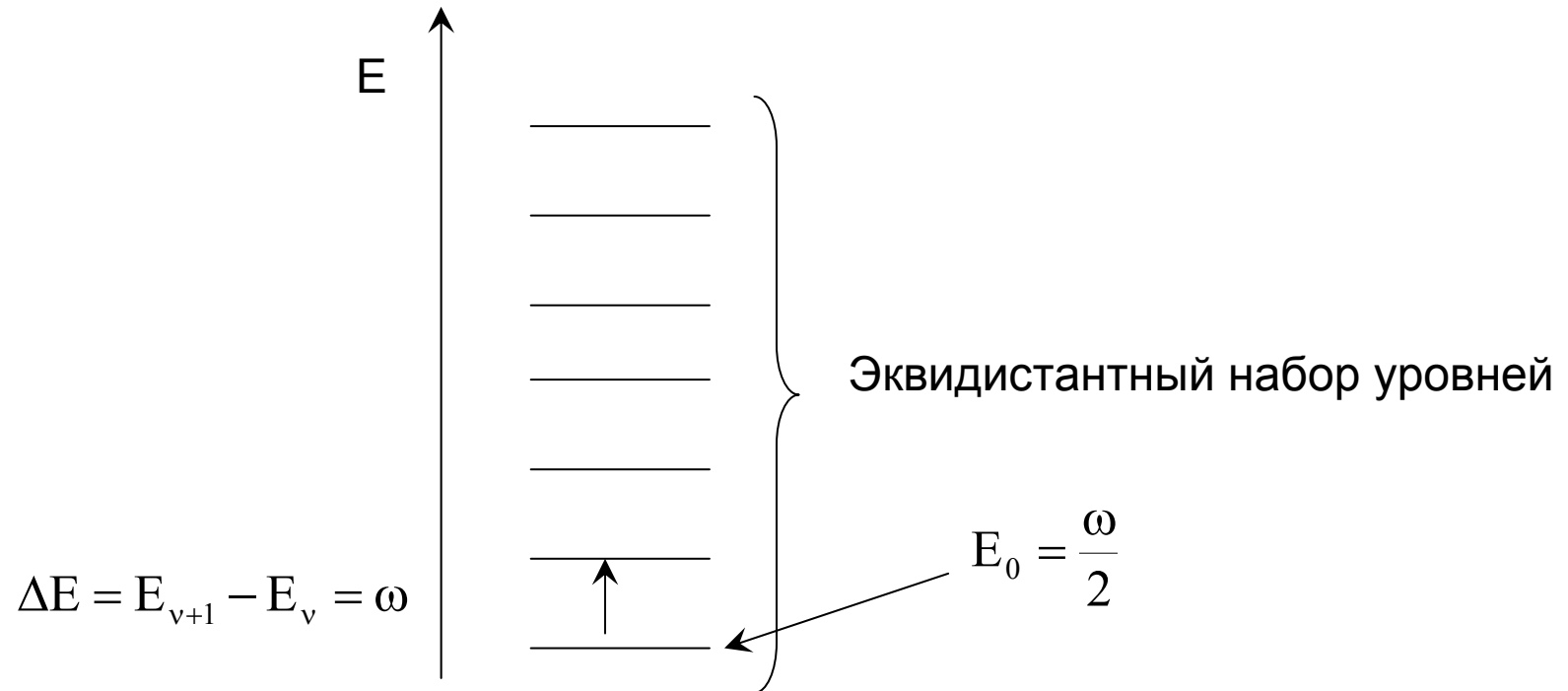
Механическая (классическая) задача,
«Теория малых колебаний» Молекулярне Моделювання (Квантова Хімія)

Квантовая теория колебаний



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

$$E_0 = \frac{\omega}{2} \quad \text{Энергия нулевых колебаний (Zero-point energy, ZPE)}$$



Расчет частот колебаний молекул



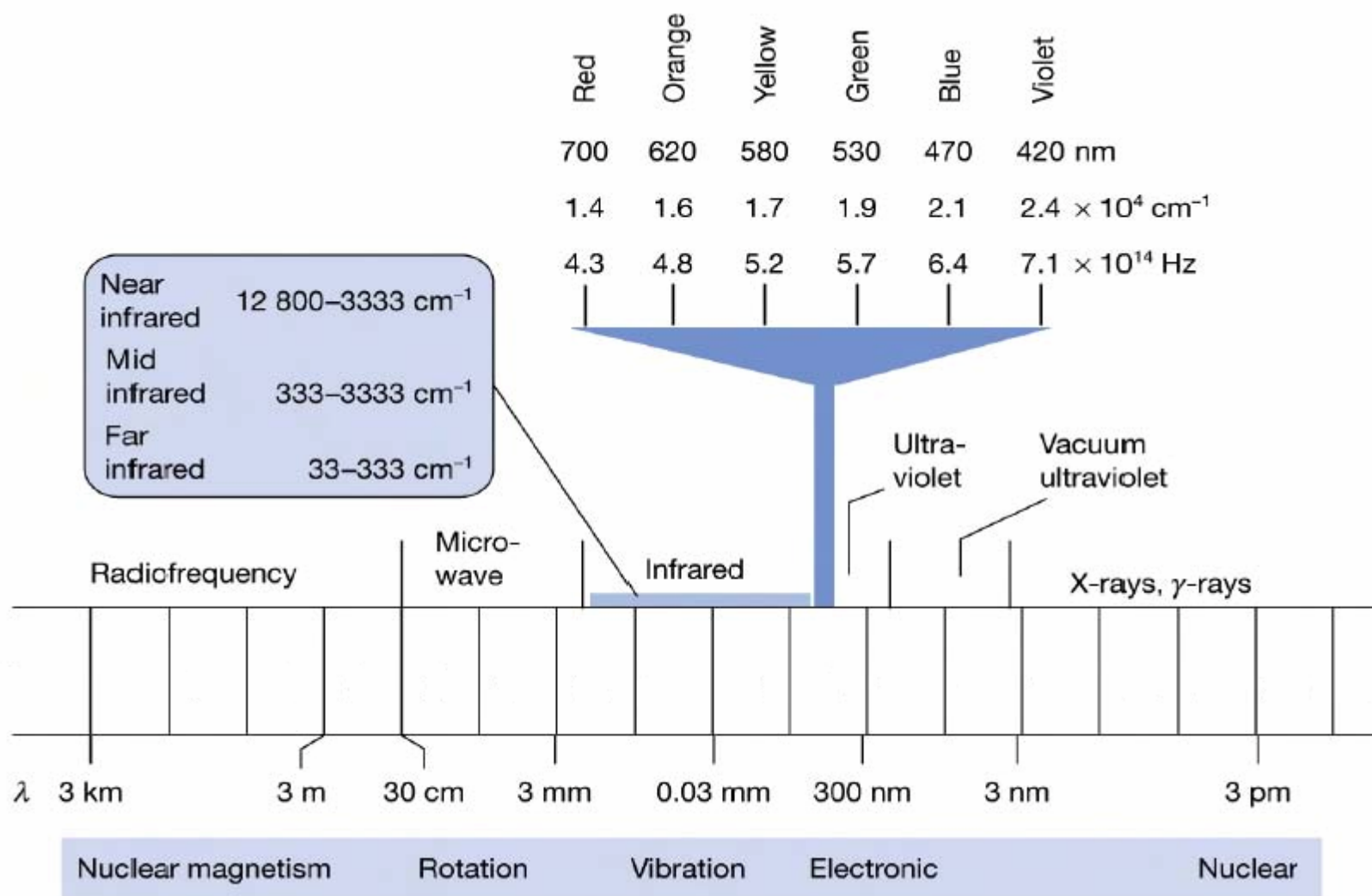
$$\begin{pmatrix} \frac{k}{m_1} & -\frac{k}{\sqrt{m_1 m_2}} \\ -\frac{k}{\sqrt{m_1 m_2}} & \frac{k}{m_2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = \omega^2 \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}$$

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

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

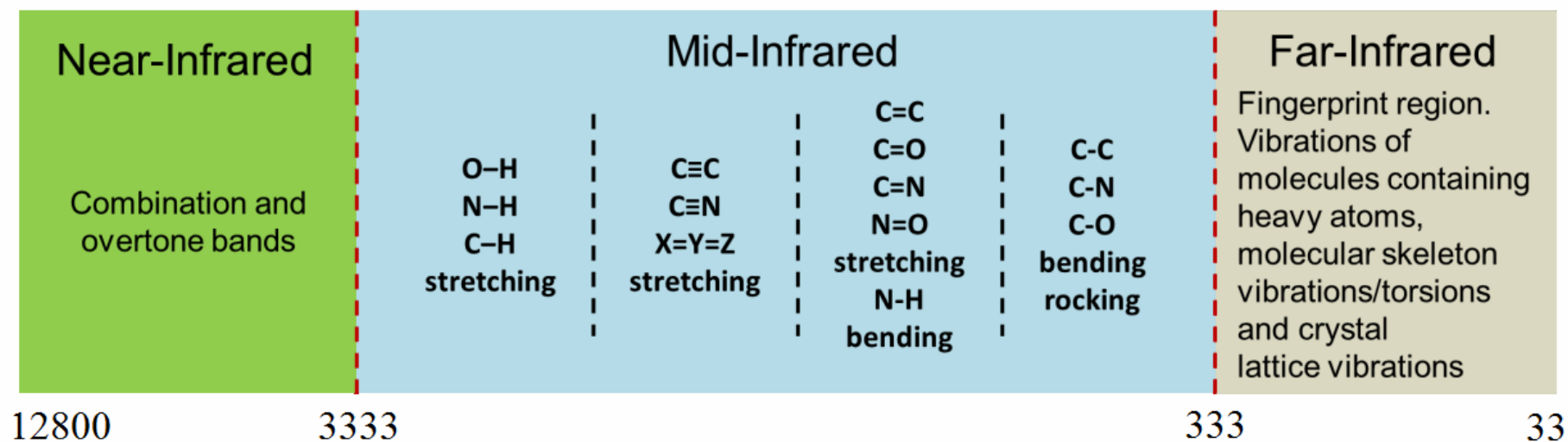
\vec{a} – **форма колебаний** (суперпозиция естественных координат). Нормальные колебания

ω – **частота колебаний**



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

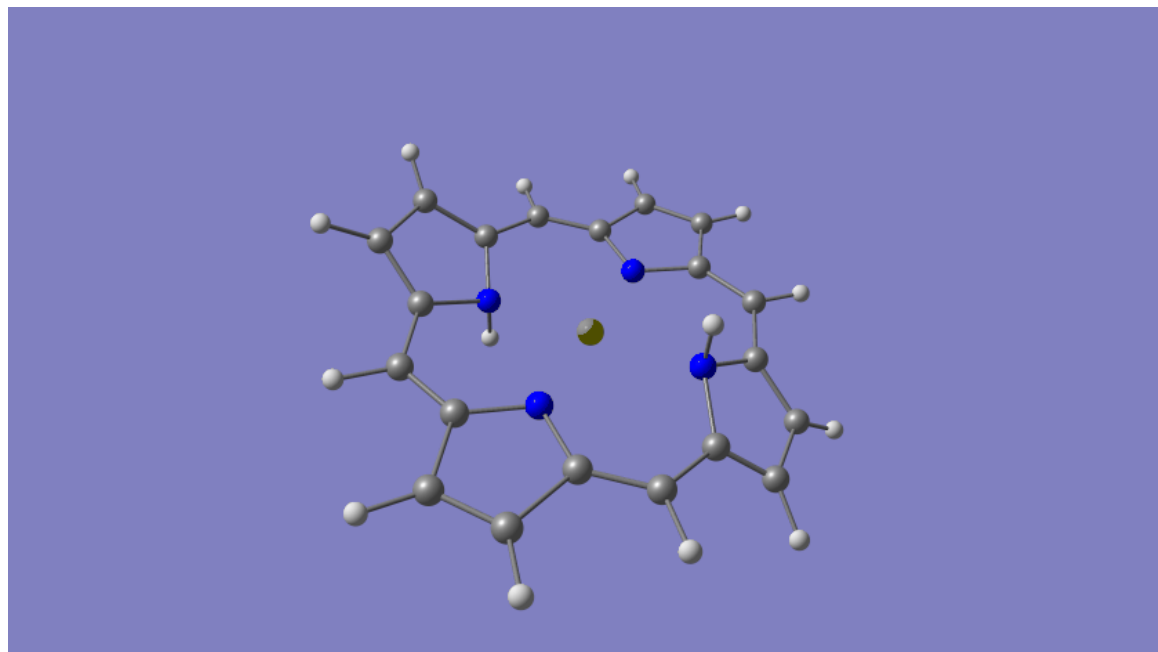
$$1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m} \quad [\text{nm}] = 10^7 / [\text{cm}^{-1}] \quad 1 [\text{eV}] = 8065 [\text{cm}^{-1}]$$



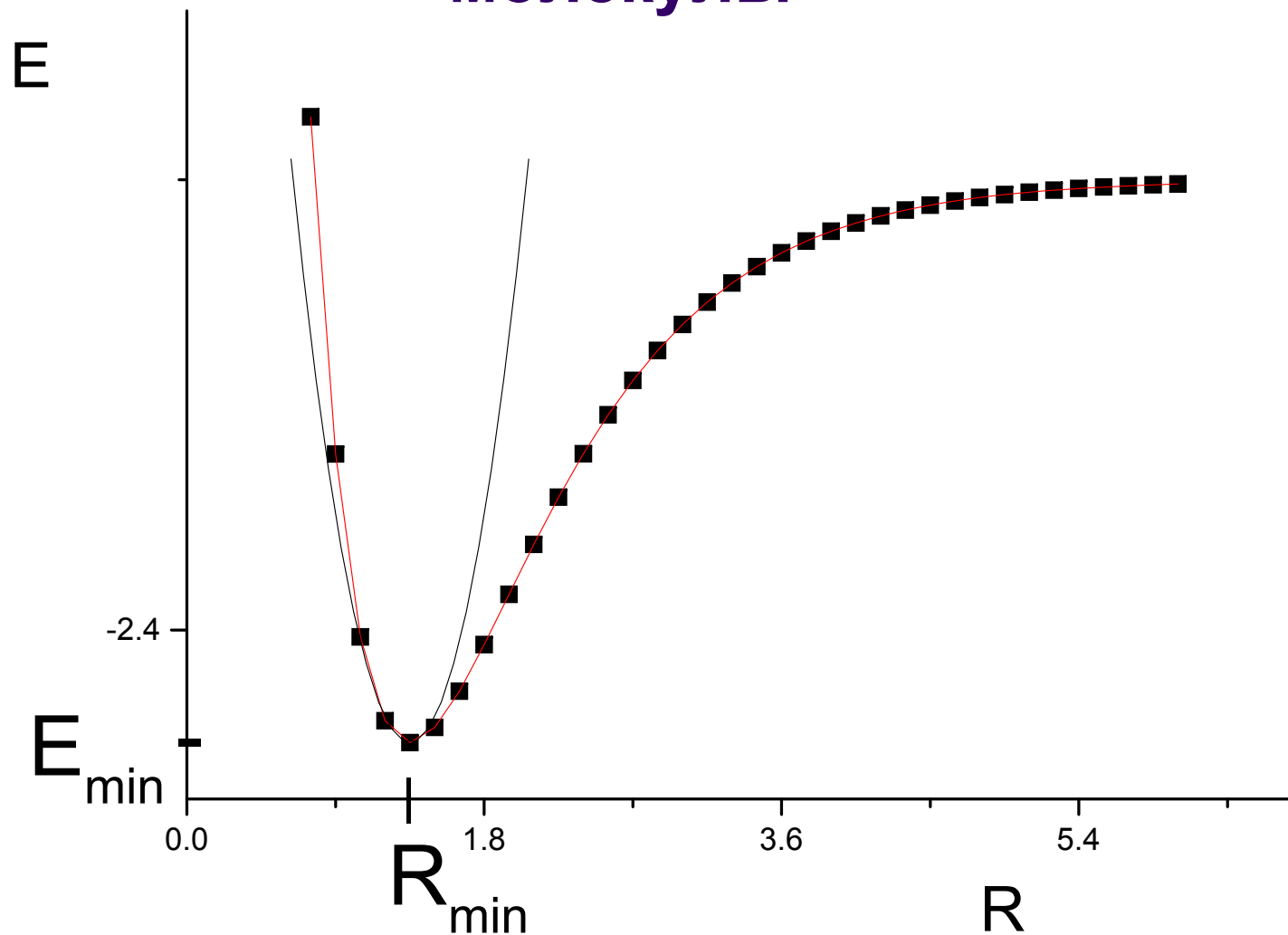
Типы колебаний

- Валентные
- Деформационные
- Диэдральные
- Плоскосные-неплоскостные
- Симметричные-антисимметричные

$3N - 6$ колебаний



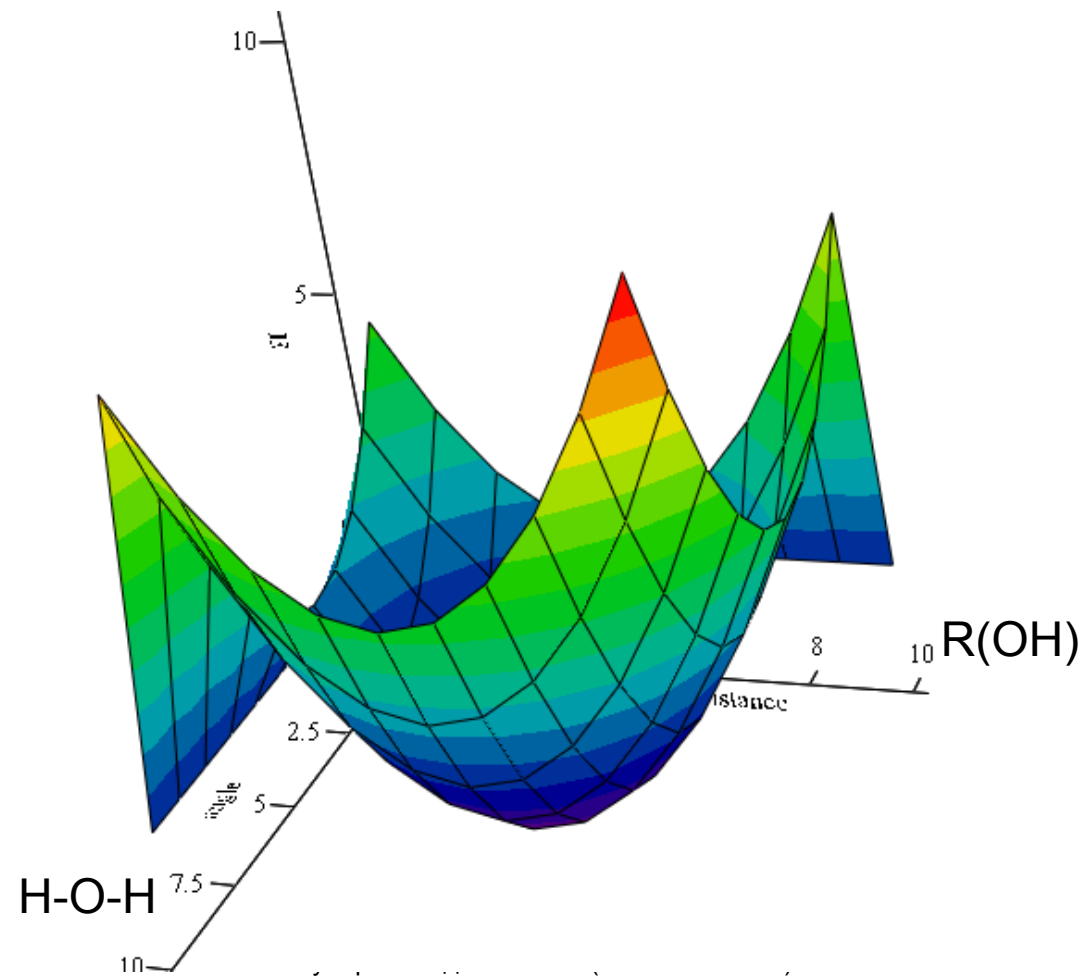
Гармоническое приближение и диссоциативная кривая двухатомной молекулы



Фрагмент PES молекулы воды



$$3N - 6 = 3 \cdot 3 - 6 = 3 \quad E[q(\text{OH}); q(\text{HOH})]$$



Топография PES

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

Критические точки PES:

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

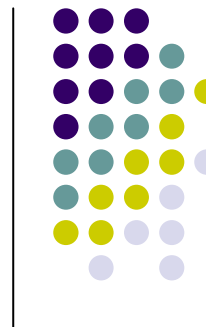
Характер критической точки PES (матрица Гесса):

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

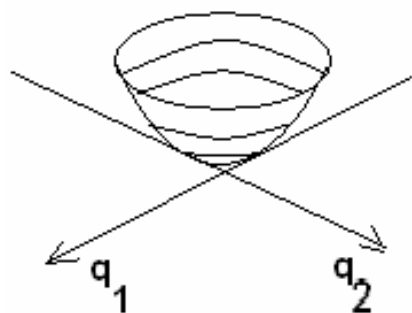
Молекулярне Моделювання (Квантова Хімія)



Критические точки трехмерной поверхности

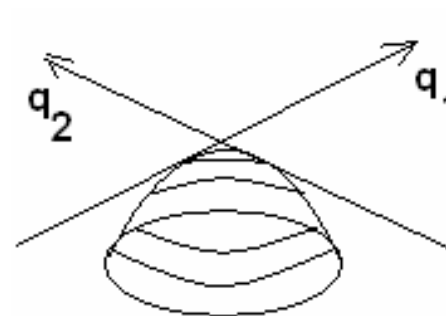


$$H = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial q_1^2} & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2 E}{\partial q_2^2} \end{pmatrix}$$



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

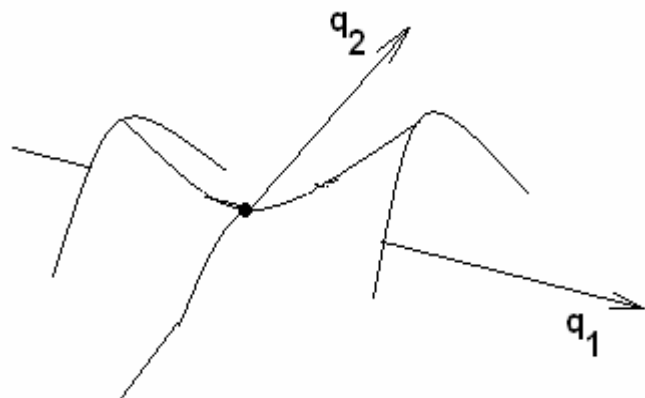
$$\frac{\partial^2 E}{\partial q_2^2} > 0$$



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

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

Седловая точка



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

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

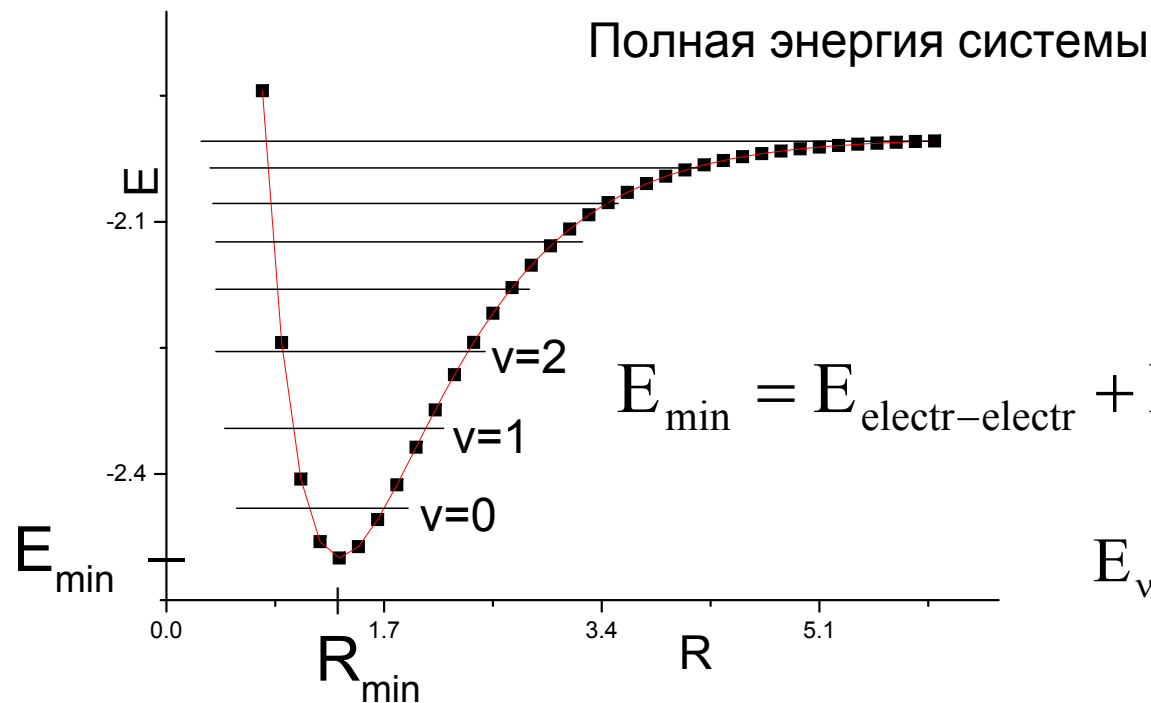
ова Хімія

Термохимические расчеты



Основные термодинамические параметры и их изменения

- Внутренняя энергия U и ее изменения: ΔU
- Энтальпия $H=U+PV$. Ее изменение ΔH характеризует тепловой эффект реакции (процесса)
- Энтропия S
- Свободная энергия Гиббса $G=H-TS$. $\Delta G=\Delta H-T\Delta S$.
 $\Delta G<0$ – спонтанная реакция (процесс)



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

$$E_v = \omega \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

Энергия нулевых колебаний (Zero-point energy, **ZPE**)

Один осциллятор: $E_{v=0} = \frac{\omega}{2} \text{ a.u.}$

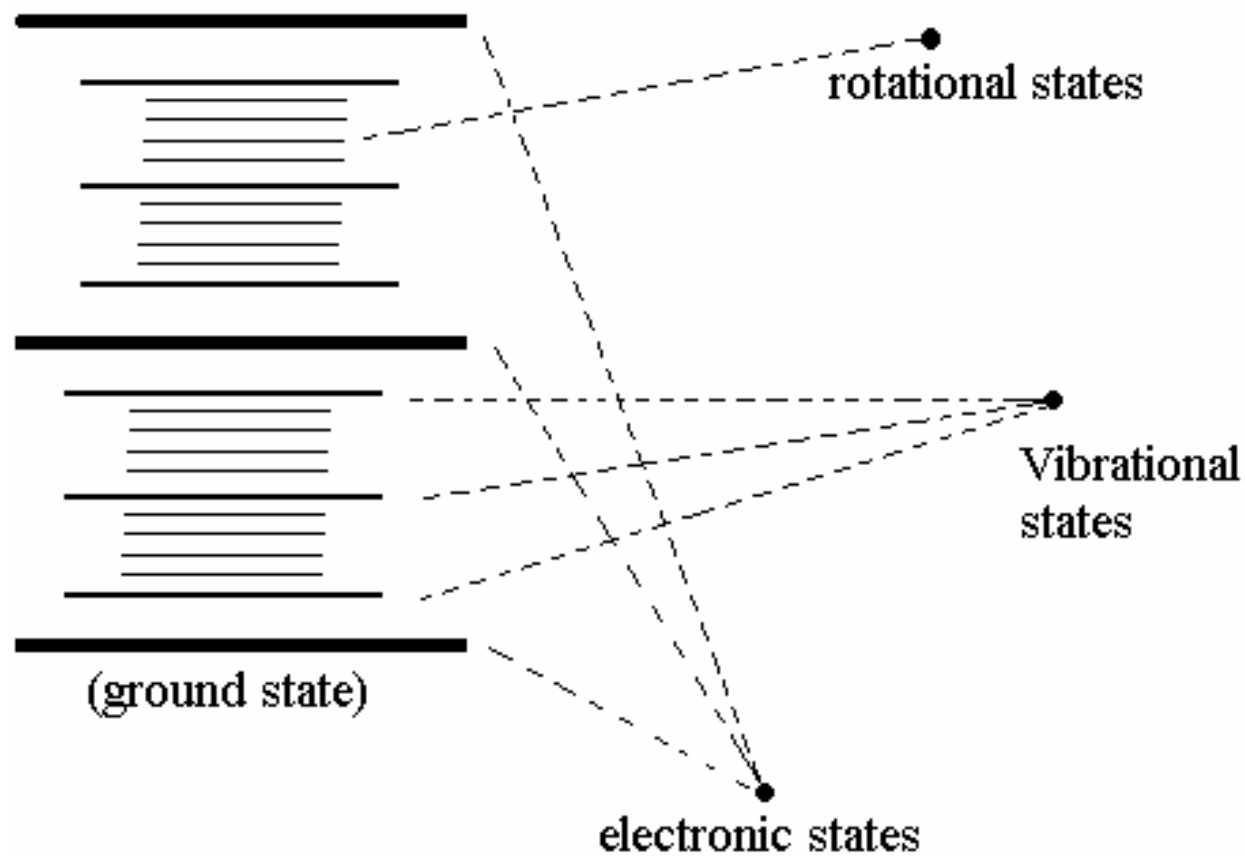
Множество осцилляторов: $E_{v=0} = \frac{1}{2} \sum_i^{3N-6} \omega_i \text{ a.u.}$

Полная энергия системы (с учетом колебаний): $E_{\text{total}} = E_{\min} + E_{v=0}$

Молекулярное Моделирование (Квантовая Химия)

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

Каждой системе (молекуле) соответствует МНОЖЕСТВО СОСТОЯНИЙ



Термодинамические характеристики молекул



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

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

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

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

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

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

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

Молекулярне Моделювання (Квантова Хімія)

Элементы Статистической механики

Статистическая сумма (partition function)

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

g_i – кратность вырождения,

k_B – константа Больцмана,

T – температура

i – номер квантового состояния

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

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

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

Чтобы найти q необходимо найти все энергии возможных квантовых состояний (трансляционные, вращательные колебательные и электронные)



Термодинамические параметры в стат-физике



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

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

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

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

N молекул

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

Молекулярне Моделювання (Квантова Хімія)

Термодинамические параметры в стат-физике



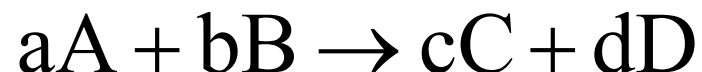
$$U = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V$$

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

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

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

Тепловой эффект реакции



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

ΔH_f - Теплота образования

В общем виде $\Delta H = \Delta E + \Delta(PV) = \Delta E + \Delta nRT$

Энергия водородной связи 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

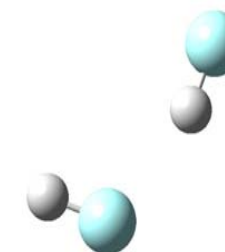
Thermal correction to Gibbs Free Energy = -0.006122

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

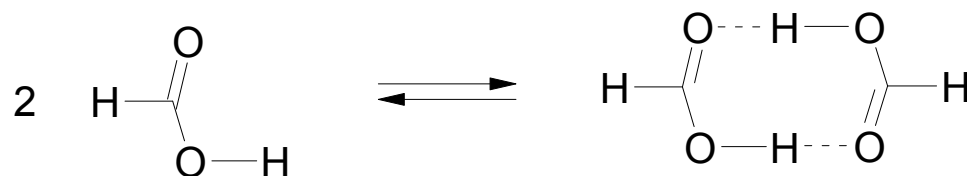


$$\Delta E = (-200.03289850 + 2 \cdot 100.01169083) \cdot 27.21138 = -0.2590$$

	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)

Энтальпия димеризации муравьиной кислоты



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

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



Следующая тема: «Эффекты электронной корреляции»