

Ćwiczenie 1

**Wyznaczanie widm IR i Ramana
formaldehydu oraz obliczenia za
pomocą pakietu Gaussian 03W**

Co powinieneś umieć przed zajęciami

- Jak obliczyć energię oscylatora harmonicznego, klasycznego i kwantowego?
- Co to jest współczynnik depolaryzacji w rozpraszaniu Ramana?
- Jak tworzyć Z-macierz w Gaussianie (opis w niniejszej instrukcji)

Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest znalezienie i porównanie z eksperymentem modów drgań formaldehydu. Ćwiczenie służy głównie jako wprowadzenie do obliczeń kwantowomechanicznych w Gaussianie.

Z-macierz w Gaussianie

Z-macierz jest specjalnie sformatowanym poleceniem, opisującym strukturę cząsteczki. Przed optymalizacją należy podać programowi Gaussian początkową Z-macierz.

Jak stworzyć Z-macierz?

Przy tworzeniu naszej Z-macierzy wykorzystamy współrzędne wewnętrzne: położenie atomu podaje się względem innego atomu wyszczególniając odległość międzyatomową, kąt między wiązaniami i kąt torsyjny. (Z-macierz można też utworzyć innymi sposobami – patrz [1]). To, który atom uważamy za wyjściowy i względem którego ustalamy współrzędne pozostałych atomów w cząsteczce, jest sprawą dowolną.

Każda linia Z-macierzy opisuje położenie jednego atomu. Numer linii jest taki sam, jak numer atomu (linia pierwsza opisuje atom, który obraliśmy sobie jako atom nr 1, i tak dalej). Linia ma następującą konstrukcję (przecinki nie są konieczne, wystarczą spacje):

```
[Etykieta atomu n], atom 1, [odległość atomu n od atomu 1],  
atom 2, [kąt (atom 2, atom 1, atom n)], atom 3, [kąt  
torsyjny (atom 3, atom 2, atom 1, atom n)] [,nieobowiązkowe  
parametry formatujące]
```

Wynika stąd, że każdą linię czyta się „od końca”. Jeśli mamy na przykład

(...)

H 1 1.480 2 105 3 180

należy ją odczytywać w ten sposób:

H 1 1.480 2 105 3 180



Odległość między atomem 1 (którymś z poprzednio określonych w wyższym wierszu Z-macierzy) a obecnie rozważanym atomem o etykiecie H wynosi 1.480 Å.

H 1 1,480 2 105 3 180



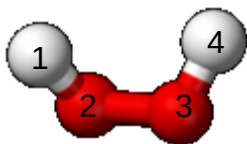
Kąt utworzony przez atom 2 (zdefiniowany w wyższym wierszu), atom 1 (zdefiniowany w wyższym wierszu) i atom H (obecnie rozważany) wynosi 105°.

H 1 1,480 2 105 3 180



Kąt torsijski zdefiniowany poprzez podanie czterech atomów (atom 3, atom 2, atom 1 i atom H) wynosi 180°.

Przykładowo, nadtlenek wodoru o poniższej strukturze i numerowaniu atomów



Ma następującą Z-macierz:

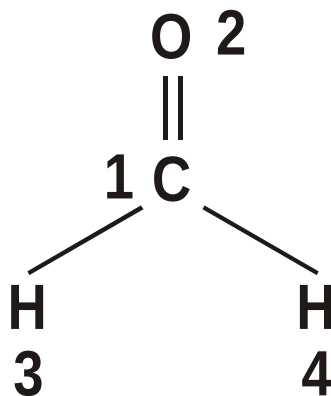
```
H
O 1 0.9
O 2 1.4 1 105.0
H 3 0.9 2 105.0 1 120.0
```

Szczegółowa instrukcja i objaśnienia poszczególnych kroków

Poniżej szczegółowa instrukcja postępowania podczas pracy z programem HyperChem. Trzymaj się jej ściśle, a w razie problemów powiadom prowadzącego ćwiczenie.

Optymalizacja geometrii formaldehydu

1. Kliknij File->New. W oknie Job Entry, w obszarze Molecule Specification utwórz Z-macierz formaldehydu używając konwencji oznaczania atomów jak na rysunku poniżej.



Zastosuj poniższe dane:

Długość wiązania C=O: 1.1480 Å

Długość wiązania C-H: 1.0914 Å

Kąt HCO: 122,14°

Kąt torsyjny: 180°

2. W obszarze % Section utwórz Checkpoint (tymczasowe miejsce w pamięci na wyniki obliczeń) używając polecenia `%Chk=<dowolna nazwa>`. Zoptymalizowana struktura zostanie zapisana w tym zbiorze.
3. W obszarze Route Section wpisz polecenie służące do obliczeń optymalizacyjnych geometrii w bazie 6-31G*, za pomocą obliczeń RHF (Restricted Hartree-Fock). Polecenie brzmi:

`#RHF/6-31G(d) FOpt=Z-matrix Test`
4. W obszarze Title Section wpisz tytuł obliczeń, dowolną nazwę, np. „Optymalizacja formaldehydu”.
5. W obszarze Charge & Multipl. podaj wartość całkowitego ładunku molekuly i multipletowość termu, czyli wpisz 0, 1.
6. Naciśnij przycisk Run i poczekaj na koniec obliczeń.

Obliczenia częstości drgań formaldehydu

7. Wpisz w Job Entry polecenia poniższe polecenia pozwalające obliczyć częstotliwości drgań

```
%Chk = <dowolna nazwa>
# RHF/6-31 G(d) Freq Geom=Allcheck Test
Obliczenia częstości formaldehydu
0,1
```

Zauważ, że w zbiorze nie ma linii, która wprowadza zoptymalizowaną geometrię w postaci Z-macierzy dla formaldehydu. Jest ona niepotrzebna, bowiem za pomocą komendy %Chk =<dowolna nazwa> oraz polecenia Geom=Allcheck, zadanie liczenia częstości (Freq) pobiera potrzebną Z-macierz ze zbioru <dowolna nazwa>.

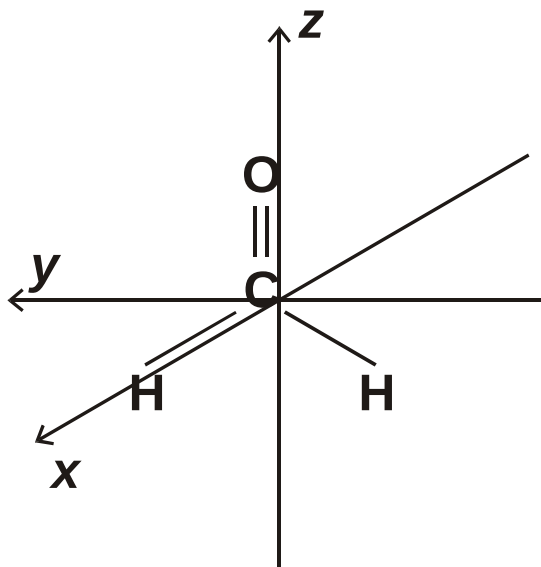
Porównanie częstości drgań formaldehydu z eksperymentalnymi wartościami otrzymanymi metodą spektroskopii IR i Ramana

8. Z widm

Częstość (eksperymentalna)	Gaussian 03W (teoretyczna)	IR	Raman

Interpretacja otrzymanych drgań normalnych formaldehydu

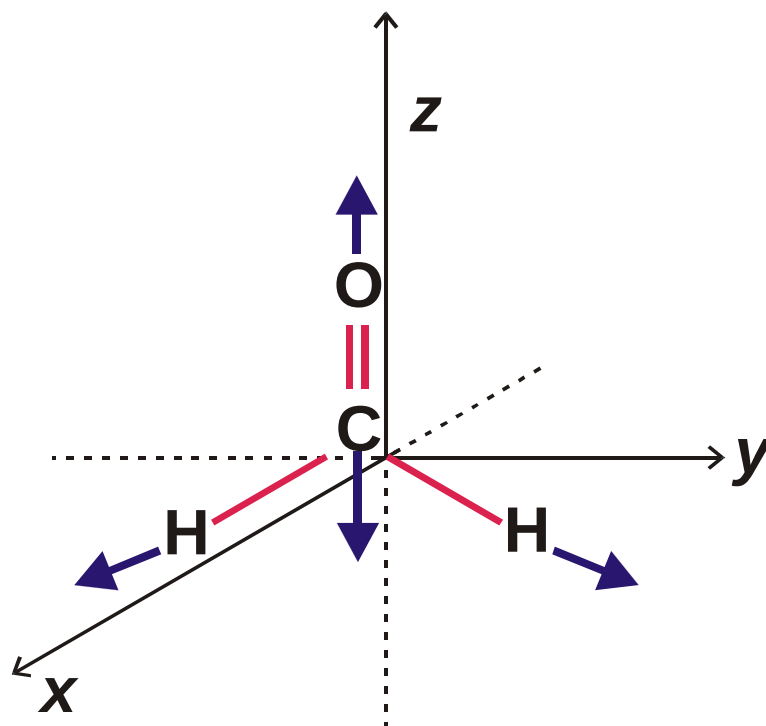
9. Spójrz na standardową orientację cząsteczki (Standard orientation) w stanie równowagi



Spójrz na wychylenia atomów z położenia równowagi dla drgania $1804,46\text{ cm}^{-1}$ podane w poniższej tabeli:

Atom	AN	X	Y	Z
1	6	0.0	0.0	0.58
2	8	0.0	0.0	-0.41
3	1	0.0	-0.46	-0.19
4	1	0.0	0.46	-0.19

Te wartości oznaczają, że węgiel i tlen poruszają się w przeciwnych kierunkach (wzdłuż osi Z). Jest to drganie rozciągające grupy karbonylowej ($\text{C}=\text{O}$) z niewielkim udziałem drgania zginającego kąt $\text{H}-\text{C}-\text{H}$. Drganie obrazuje poniższy rysunek:



Wykonaj analogiczne tabele dla pozostałych modów drgań, zilustruj je graficznie i podaj interpretację rodzaju drgania.

Obliczenia wielkości termochemicznych

10. Gaussian oblicza również wielkości termodynamiczne, takie jak energia cieplna, pojemność cieplna oraz entropia. Znajdź te wartości i porównaj je z wartościami eksperymentalnymi.

Energia wibracyjna w temperaturze 0°K (Zero-Point Energy)

11. Znajdź energię wibracyjną w temperaturze 0°K (Zero-Point Energy).
Odpowiedz, dlaczego cząsteczka drga w temperaturze, w której zgodnie z klasyczną fizyką zamiera wszelki ruch?

Bibliografia

- [1] Gaussian 03 Online Manual, http://www.gaussian.com/g_ur/c_zmat.htm
 (data dostępu: 10.03.2009)