

SPEKTROSKOPIA

Instrukcja do ćwiczenia nr 2

I. Wykonaj optymalizację geometrii propenu oraz oblicz jego widmo wibracyjne używając bazy 6-31G(d).

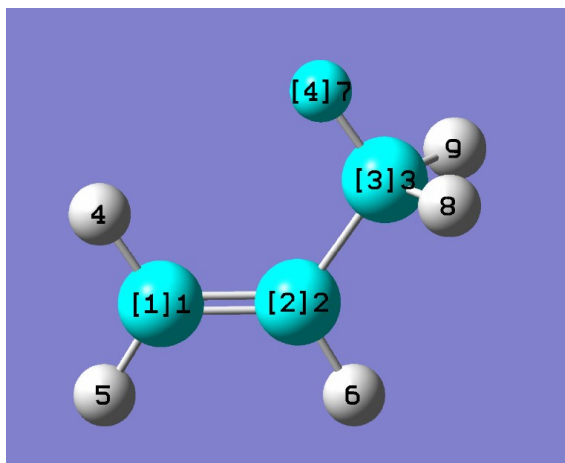
- 1) Narysuj cząsteczkę propenu w GaussView.
- 2) Zapisz narysowaną cząsteczkę w pliku z rozszerzeniem *.gjf. Jest to standardowy typ plików wejściowych Gaussian.
- 3) Otwórz plik utworzony w poprzednim punkcie w Gaussianie.
- 4) Zmodyfikuj plik wejściowy w sposób pokazany poniżej.

```
%Chk=propen.chk
#RHF/6-31G(d) opt freq geom=connectivity
Optymalizacja propenu (0)
0 1
```

- 5) Kliknij „RUN”, aby rozpocząć obliczenia.
 - 6) Gdy program zakończy obliczenia sprawdź czy wszystkie kryteria uzbieżnienia struktury (Maximum Force, RMS Force, Maximum Displacement, RMS Displacement) mają wartość „yes”.
- Następnie sprawdź czy wszystkie wartości częstości drgań są dodatnie.
Jeżeli spełnione są te warunki oznacza to, że znalazłeś strukturę o najniższej energii.

II. Wykonaj optymalizację geometrii konformeru 180° propenu oraz oblicz jego widmo wibracyjne.

- 1) Otwórz za pomocą GaussView plik *.out z zoptymalizowaną w poprzednim punkcie cząsteczką propenu.
- 2) Zaznacz kat torsyjny pokazany na rysunku poniżej i zmień jego wartość na 180°.



Rys. 1 Konformer 0° propenu.

- 3) Zapisz zmodyfikowaną cząsteczkę w pliku *.gjf.
 - 4) Otwórz plik *.gjf w Gaussianie, zmodyfikuj dane w wejściowe wg schematu z punktu I.4.
 - 5) Sprawdź poprawność uzbieżnienia struktury. Dla konformeru 180° powinieneś uzyskać jedną częstość urojoną (ujemną).
- Uzupełnij niniejszą tabelkę i porównaj energie oraz składowe momentu dipolowego:

		Dipole Moment (Debye)		
	E (Hartree)	X	Y	Z
0°				
180°				

Uwaga! Energia jest wyrażona w jednostkach atomowych (Hartree). Przelicz na kilokalorie.

Sprawdź znaki elementów macierzowych hesjanu (macierzy drugich pochodnych) (second derivative matrix).

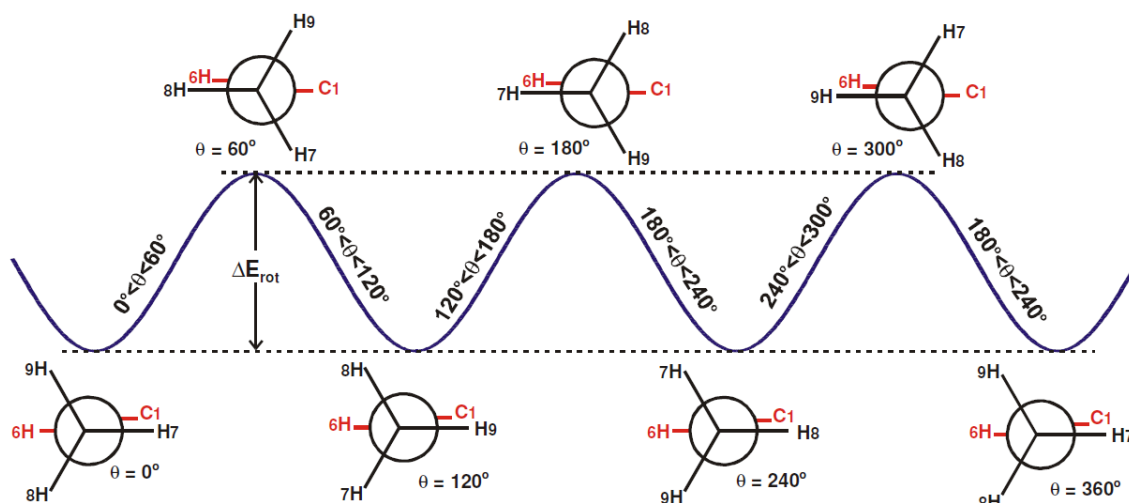
Wszystkie wartości własne hesjanu są dodatnie dla konformera 0°. Oznacza to, że konformer 0° zajmuje minimum energii na krzywej energii potencjalnej. Dla konformera 180° obliczona geometria i energia nie jest energią najniższą, (na co wskazuje ujemna druga pochodna i urojona częstość wibracyjna).

Może to oznaczać, że rotamer 180° jest strukturą w stanie przejściowym. Sprawdzimy, jaki typ drgań jest związany z tym stanem. Poszukaj w wydruku współrzędnych kartezjańskich drgania, które ma urojona częstość:

Atom	AN	X	Y	Z
1	6	0.0	0.0	0.06
2	6	0.0	0.0	-0.07
3	6	0.0	0.0	0.01
4	1	0.0	0.0	0.28
5	1	0.0	0.0	-0.06
6	1	0.0	0.0	-0.30
7	1	0.0	0.0	0.54
8	1	0.33	-0.32	-0.24
9	1	-0.33	0.32	-0.24

Zauważ, że, choć drganie to zawiera przemieszczenia prawie wszystkich atomów wodoru, zawiera ono głównie drgania wodorów grupy metylowej. Jest to więc prawdopodobnie rotacja grupy metylowej. Otwórz plik wyjściowy w Gaussview i obejrzyj to drganie, aby sprawdzić czy tak jest rzeczywiście.

Ostatecznie otrzymujesz następujący obraz



Oblicz barierę energetyczną dla rotacji grupy metylowej. W tym celu potrzebujesz następujących danych (odszukaj je w pliku wyjściowym)

	0°	180°
Energy		
Zero-point energy		
Total energy		

$$\Delta E_{\text{rot}} = E_{\text{total}180^\circ} - E_{\text{total}0^\circ} = \dots [\text{Hartrees}] = \dots [\text{kcal/mol}]$$

III. Przygotuj sprawozdanie z wykonanego ćwiczenia.

Sprawozdanie z ćwiczenia nr 2 powinno zawierać:

- a) Wstęp teoretyczny dotyczący wykonanych obliczeń.
- b) Cel i opis wykonanego ćwiczenia.
- c) Wydruki plików z programu Gaussian.
- d) Obliczenia i interpretację wszystkich wielkości wyznaczanych w trakcie ćwiczenia.
- e) Wnioski wypływające z wykonanego ćwiczenia.
- f) Wykaz literatury.
- g) Termin oddania sprawozdania: 2 tygodnie od daty wykonania ćwiczenia. Sprawozdania należy składać w sekretariacie MITR ul. Wróblewskiego 15, parter.

Materiały pomocnicze do ćwiczenia nr 2 umieszczono na stronach:

<http://www.mitr.p.lodz.pl/raman//brozek>