



Ćwiczenie 5

Protonowanie wody.

Różnice w widmie wibracyjnym między H_3O^+ i H_2O

Wyznaczanie widma Ramana wody

1. Wstęp teoretyczny
2. Część doświadczalna. Opis budowy aparatury badawczej i technika przeprowadzania pomiarów eksperymentalnych
 - 2.1. Opis budowy spektrometru Ramana
 - 2.2. Opis lasera argonowego
3. Cel ćwiczenia
4. Sposób przeprowadzenia obliczeń dla drgań wibracyjnych wody
5. Wnioski

1. Wstęp teoretyczny

Jedną z metod pozwalających na otrzymanie szczegółowych informacji o własnościach wibracyjnych cząsteczek jest spektroskopia Ramana. Rozpraszanie ramanowskie jest metodą wysoce selektywną, położenie pasm obserwowanych w widmie, ich intensywność i liczba są bardzo wrażliwe na strukturę molekularną, zmiany konformacyjne i wpływ otoczenia. Dynamika układu wywiera natomiast wpływ przede wszystkim na kontur pasm, a także na charakter niskoczęstotliwościowego zakresu widm Ramana.

Gdy na próbkę pada światło o energii fotonu $\hbar\omega_0$, równej różnicy energii podstawowego E_0 i wzbudzonego E_1 stanu elektronowego, zostaje ono zaabsorbowane; gdy energia fotonu jest mniejsza niż $E_1 - E_0$ ma miejsce rozpraszanie światła.

Mechanizm rozpraszania ramanowskiego można wytłumaczyć w oparciu o teorię polaryzowalności Placzka.

Cząsteczka jest zbiorem ładunków elektrycznych dodatnich i ujemnych. Nośnikami dodatnich są zręby atomowe, ujemnych zaś elektrony walencyjne. Składowa elektryczna promieniowania elektromagnetycznego musi więc z nimi oddziaływać, przez co indukuje w molekułe moment dipolowy μ_{ind} wyrażony wzorem:

$$\mu_{ind} = \alpha E \quad (1)$$

gdzie: μ_{ind} -moment dipolowy

α - tensor polaryzowalności

E - natężenie składowej elektrycznej zmiennego pola elektrycznego.

Natężenie składowej elektrycznej promieniowania E zmienia się periodycznie w funkcji czasu zgodnie ze wzorem:

$$E = E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad (2)$$

przyjmijmy, że polaryzowalność α , czyli potencjalna zdolność przemieszczania się elektronów względem jąder w polu elektrycznym, zależy od odległości między jądrami atomów cząsteczki w danej chwili i jest funkcją współrzędnej normalnej drgania q , która opisuje przemieszczanie się wszystkich jąder atomów cząsteczki w czasie drgania wokół ich położenia równowagi. Biorąc pod uwagę dwuatomową cząsteczkę o jednej współrzędnej normalnej i zakładając, że wychylenia z położenia równowagi są bliskie zeru, rozwińmy polaryzowalność w szereg MacLaurina, otrzymujemy następujące wyrażenie:

$$\alpha(q) = \alpha_{q=0} + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_{q=0} q + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2\alpha}{dq^2} \right)_{q=0} q^2 + \dots \quad (3)$$

w przybliżeniu harmonicznym:

$$\alpha(q) = \alpha_{q=0} + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_{q=0} q \quad (4)$$

bowiem współrzędna normalna q zmienia się periodycznie w czasie zgodnie ze wzorem:

$$q = Q \cos 2\pi\nu t \quad (5)$$

gdzie: ν -częstość drgania normalnego

Q -amplituda drgania

Polaryzowalność wyrażamy, więc wzorem:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right) Q \cos 2\pi\nu t \quad (6)$$

po wstawieniu (6) do (1) otrzymujemy wyrażenie opisujące moment dipolowy indukowany w cząsteczce wykonującej drganie własne o częstości ν , na którą działa fala elektromagnetyczna o częstości ν_0

$$\mu_{ind} = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right) Q E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \cos(2\pi\nu t) \quad (7)$$

po zastosowaniu przekształcenia trygonometrycznego:

$$\cos \alpha \cos \beta = \frac{1}{2} \cos(\alpha - \beta) + \frac{1}{2} \cos(\alpha + \beta) \quad (8)$$

ostatecznie otrzymujemy:

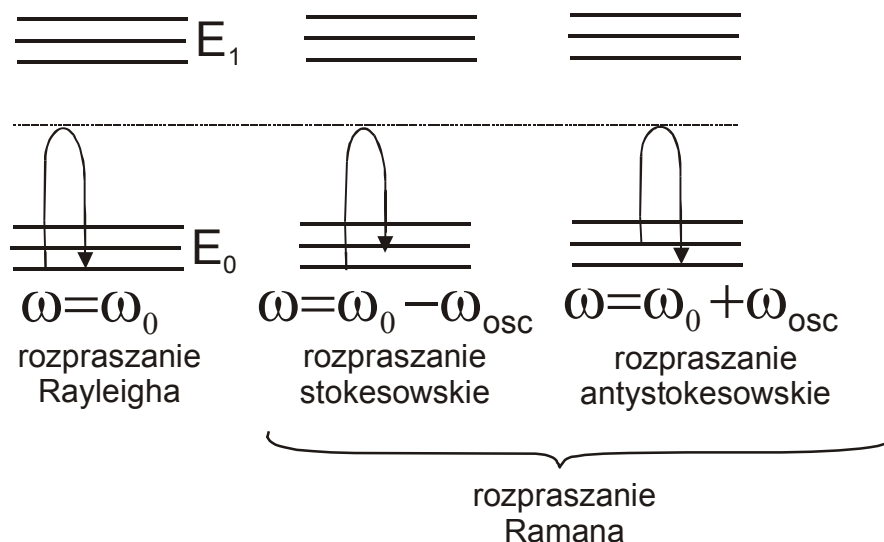
$$\mu_{ind} = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq} \right) Q E_0 \cos 2\pi(\nu_0 - \nu)t + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq} \right) Q E_0 \cos 2\pi(\nu_0 + \nu)t \quad (9)$$

W powyższym wzorze tkwi wytłumaczenie zjawiska Ramana. Składowa elektryczna promieniowania elektromagnetycznego oddziałuje z cząsteczką i indukuje w niej moment dipolowy. Drgający indukowany moment dipolowy staje się źródłem promieniowania o trzech częstotliwościach:

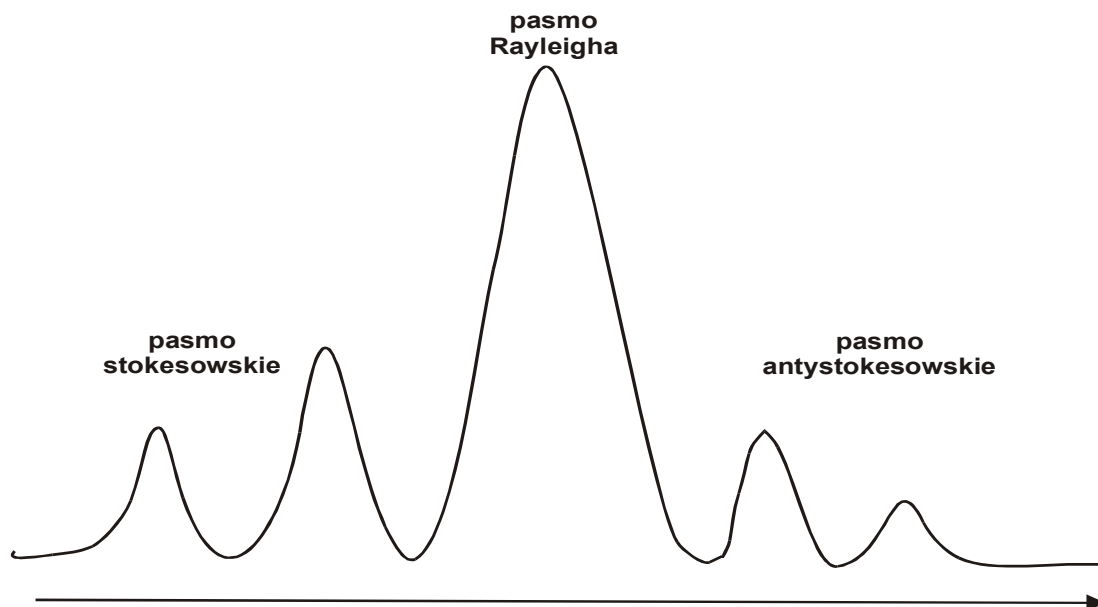
- a) ν_0 - częstota maksimum pasma rozpraszania Rayleigha
- b) $(\nu_0 - \nu)$ - częstota maksimum pasma stokesowskiego rozpraszania Ramana
- c) $(\nu_0 + \nu)$ - częstota maksimum pasma antystokesowskiego rozpraszania Ramana

W sposób opisowy można, więc powiedzieć, że gdy częstota ω_0 promieniowania padającego i rozproszonego są jednakowe - mówimy o zjawisku rozpraszania Rayleigha. Gdy foton pada na cząsteczkę, która znajduje się w podstawowym stanie elektronowym i podstawowym stanie wibracyjnym, a w wyniku rozproszenia światła cząsteczka powraca na wzbudzony poziom wibracyjny, to częstota fotonu wyemitowanego w wyniku rozproszenia wynosi $\omega_0 - \omega_{vib}$, gdzie ω_{vib} jest częstotliwością modu wibracyjnego. Takie rozpraszanie nosi nazwę rozpraszania Ramana, a widmo odpowiadające częstotliwościom $\omega_0 - \omega_{vib}$ - składową Stokesa. Odwrotnie, gdy foton o częstotliwości ω_0 oddziałuje z cząsteczką, która pierwotnie znajduje się we wzbudzonym stanie wibracyjnym, a po rozproszeniu fotonu powraca ona do podstawowego poziomu wibracyjnego, to częstota fotonu rozproszonego wynosi $\omega_0 + \omega_{vib}$. Mówimy wtedy o składowej antystokesowskiej rozpraszania Ramana.

Omówione zjawiska rozpraszania zilustrowano na rys.1. Ostatecznie, więc widmo ze spektrometru Ramana wygląda tak, jak przedstawiono je na rys. 2. Zazwyczaj mierzymy składową stokesowską, bo ma ona większe natężenie niż składowa antystokesowska. Sygnał Ramana jest 3-4 rzędy słabszy od rozpraszania Rayleigha.



Rys.1 Schemat rozpraszania Ramana i rozpraszania Rayleigha



Rys.2 Widmo wibracyjne składowej Stokesa i anty-Stokesa

Z rys. 1 i 2 wynika, że spektroskopia Ramana, choć bada zjawisko rozpraszania, dostarcza informacji o własnościach wibracyjnych cząsteczek, podobnych do tych jakie otrzymujemy w podczerwieni (IR). Czym różnią się te techniki?

Są to metody komplementarne. Nieliniowa cząsteczka wykazuje 3N-6 drgań, niektóre z nich ujawniają się jako pasma aktywne w IR, niektóre zaś w widmie Ramana. Zależy to od symetrii cząsteczki i od symetrii drgania. Dla cząsteczek mających środek inwersji obowiązuje zasada wykluczania - drgania aktywne w IR, nie są aktywne w spektroskopii Ramana i odwrotnie. Np. drgania symetryczne CO_2 lub N_2 są niewidoczne w spektroskopii IR, podczas gdy w spektroskopii Ramana obserwujemy silne pasma odpowiadające tym drganiom.

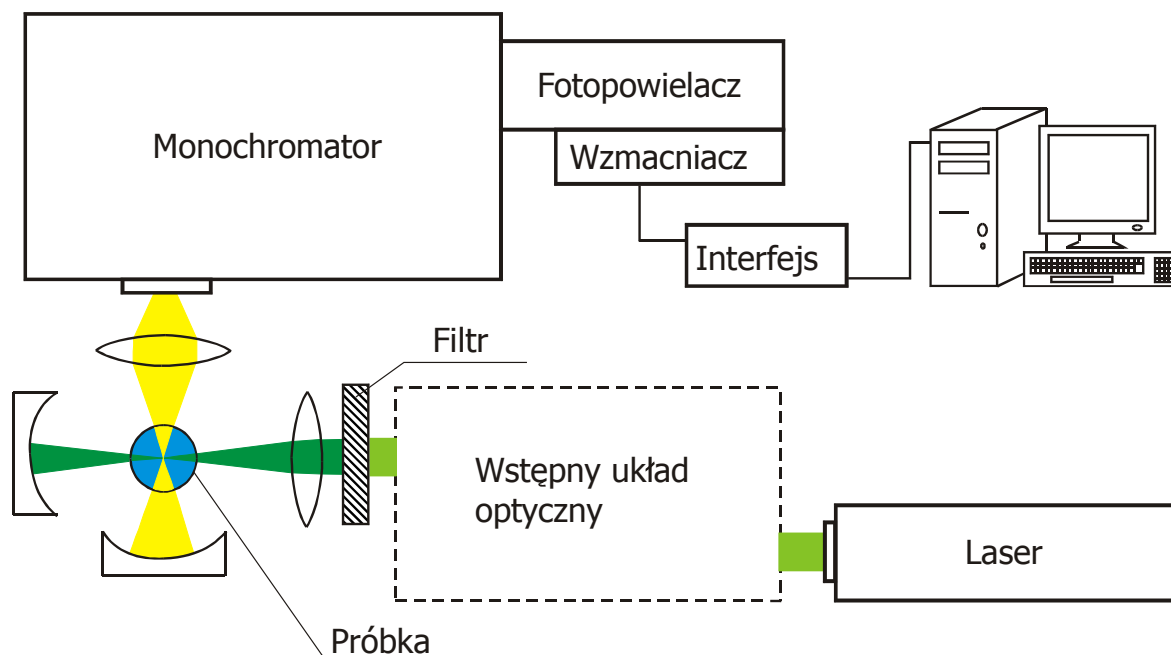
REGUŁY WYBORU W SPEKTROSKOPII IR I RAMANA

Rodzaj przejść	IR	Spektroskopia Ramana
Rotacyjne (obserwowane tylko w gazach)	1. energia fotonu pasuje do różnicy poziomów rotacyjnych $h\nu = \Delta E_{rot}$ 2. konieczny trwały moment dipolowy cząsteczki 3. przejścia zachodzą między sąsiadującymi poziomami rotacyjnymi $\Delta J = +1$ (ΔJ -zmiana kwantowej liczby rotacji)	1. różnica energia fotonu padającego i rozproszonego pasuje do różnicy poziomów rotacyjnych $h\nu_0 - h\nu_R = \Delta E_{rot}$ 2. nie jest konieczny trwały moment dipolowy cząsteczki-można rejestrować widma rotacyjne gazów homonuklearnych jak: N ₂ , O ₂ itp. 3. jak dla IR przejścia zachodzą między sąsiadującymi poziomami rotacyjnymi $\Delta J = +1$
oscylacyjne	1. energia fotonu pasuje do różnicy poziomów oscylacyjnych $h\nu = \Delta E_{osc}$ 2. następuje zmiana momentu dipolowego w czasie drgania $\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q}\right)_0 \neq 0$ 3. $\Delta \nu = +1, +2, +3 + \dots$ (zmiana kwantowej liczby oscylacji)	1. różnica energia fotonu padającego i rozproszonego pasuje do różnicy poziomów oscylacyjnych $h\nu_0 - h\nu_R = \Delta E_{osc}$ 2. następuje zmiana polaryzowalności w czasie drgania $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right)_0 \neq 0$ 3. $\Delta \nu = \pm 1, \pm 2, \pm 3 + \dots$

2. Część doświadczalna. Opis budowy aparatury badawczej i technika przeprowadzania pomiarów eksperymentalnych

2.1. Opis budowy spektrometru Ramana

Widma wibracyjne wody są zarejestrowane z wykorzystaniem spektrometru Ramana przedstawionego na rysunku 3.

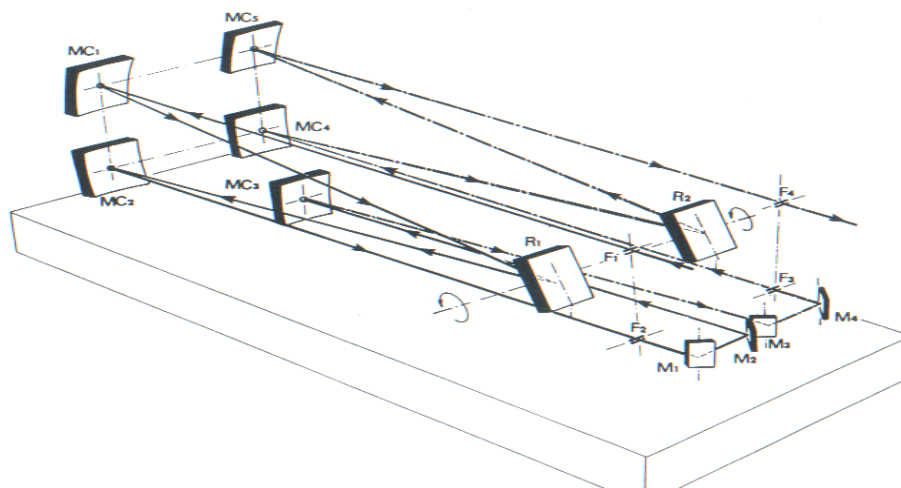


Rysunek 3 Schemat ideowy spektrofotometru Ramana

Źródłem promieniowania monochromatycznego jest laser jonowy argonowy Spectra Physics model 2017. Laser ten emituje promieniowanie ciągłe z zakresu widzialnego i jest przestrajalny w przedziale od 454.5nm do 514.5nm. Głównymi liniami emisji lasera argonowego jest linia zielona odpowiadająca długości fali 514.5nm i linia niebieska odpowiadająca długości fali 488nm. Szczegółowe omówienie budowy lasera argonowego zostało przedstawione niżej.

Liniowo spolaryzowanego promieniowanie monochromatyczne, po przejściu przez wstępny układ optyczny (układ zwierciadeł umożliwiających regulację kierunku wiązki), pada na filtr interferencyjny. Zapewnia on usunięcie z wiązki promieniowania o $\lambda \neq 514$ nm, które w postaci słabych monochromatycznych pasm jest również emitowane przez laser argonowy. Następnie skupione przez soczewkę promieniowanie o $\lambda = 514$ nm pada na próbkę umieszczoną w kuwecie szklanej.

Rozproszone przez próbkę promieniowanie polichromatyczne przechodzi przez soczewkę skupiającą, a następnie poprzez układ szczelin dostaje się do monochromatora Ramanor U 1000 firmy Jobin Yvon, którego budowę przedstawiono na rysunku 4.



Rysunek 4 Budowa układu optycznego monochromatora Ramanor U 1000 firmy Jobin Yvon

Monochromator zbudowany jest w układzie Czernego-Turnera i zawiera dwa zwierciadła wklęsłe o asymetrycznej geometrii oraz dwie płaskie siatki dyfrakcyjne (tzw. siatki holograficzne), o gęstości rys 1800 rys/mm. Taka liczba rys zapewnia zdolność dyspersyjną monochromatora $9,29 \text{ cm}^{-1}/\text{mm}$ dla długości fali 514nm. Po przejściu przez monochromator promieniowanie rozproszone jest rejestrowane za pomocą fotopowielacza Product for Research/NC model C31034 i następnie wzmacniane przez wzmacniacz/dyskryminator EG&G Princeton Applied Research model 1182. Układ interfejsu Spectralink produkcji firmy Jobin Yvon zapewnia kontrolę pracy monochromatora, zbieranie danych oraz ich wstępną obróbkę. Składa się on z modułu zasilającego wszystkie moduły wchodzące w skład układu Spectralink, modułu interfejsu komputerowego umożliwiającego dwukierunkową wymianę danych między modułami Spectralink i komputerem PC, modułu wysokiego napięcia zasilającego fotopowielacz, oraz modułu rejestrującego i zbierającego dane.

Pełna obsługa monochromatora, zadawanie parametrów pomiaru (w tym napięcia na fotopowielaczu) oraz rejestracja i zapis wyników dokonywane są przy użyciu programu Prism firmy Jobin Yvon, który zainstalowany na komputerze PC może kontrolować pracę spektrofotometru poprzez moduły Spectralink. Wszystkie dane są rejestrowane i zapisywane w formacie binarnym a następnie są przekształcone do formatu ASCII na poziomie programu

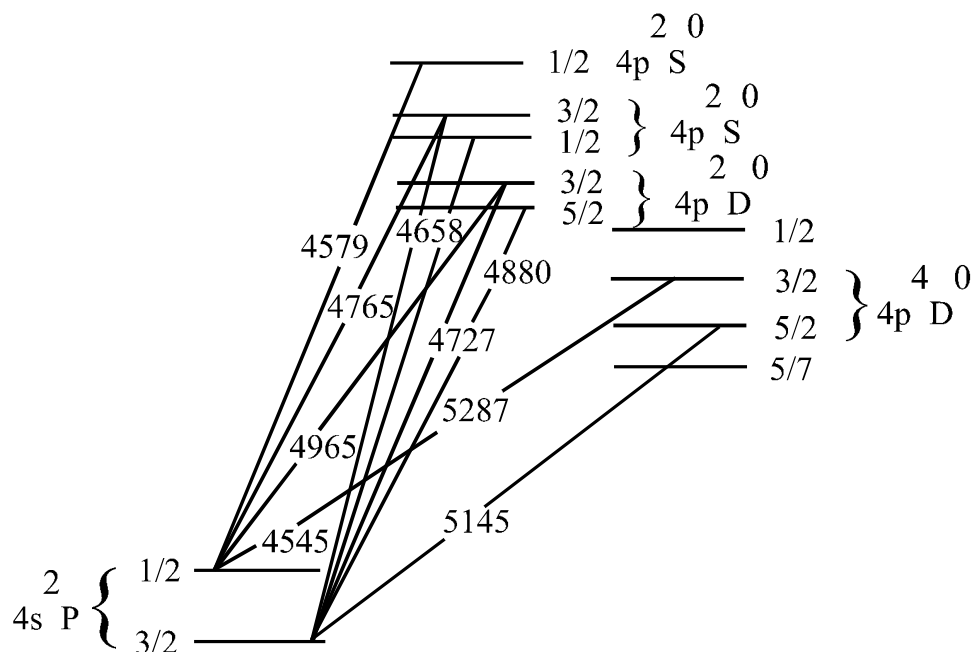
Prism. Widmo ramanowskie wody jest rejestrowane w stanie ciekłym w temperaturze pokojowej 294K.

2.2. Opis lasera argonowego

Jako źródła promieniowania monochromatycznego o długości fali 514 [nm] używa się lasera jonowego argonowego.

Akcja laserowa w jonowych laserach gazowych pracujących w zakresie widzialnym (i częściowo UV) zachodzi między poziomami elektronowymi, podobnie jak w laserach gazowych. Różnica między tymi dwoma grupami laserów polega na tym, że w pierwszym przypadku wyładowania elektryczne w rurze wyładowczej lasera powodują najpierw jonizację gazu, a następnie pompowanie zjonizowanych atomów do wzbudzonych stanów elektronowych. Laser argonowy jest najczęściej używanym laserem, który emituje promieniowanie ciągle o mocach z zakresu od kilku miliwatów do kilkudziesięciu watów w zakresie widzialnym i kilku watów w zakresie UV. Głównymi liniami emisji lasera argonowego jest linia zielona odpowiadająca długości fali 514nm i linia niebieska odpowiadająca długości fali 488nm. Najsilniejszą linią lasera kryptonowego jest linia 647,1nm. Ośrodkiem czynnym lasera argonowego jest gazowy argon, w którym zachodzi wyładowanie elektryczne. Elektrony, które powstają w wyniku wyładowania, jonizują atomy, a następnie pompują je do wyższych stanów wzbudzonych. Schematycznie proces ten został przedstawiony na rys. 5. Na rysunku tym zaznaczono schematycznie przejścia $4p \rightarrow 4s$ pojedynczą linią, choć w rzeczywistości jest ich 9. Przedstawiono je na rysunku 5. Rura wyładowcza lasera argonowego poddana jest w czasie pracy ekstremalnym warunkom. Duże gęstości przepływającego prądu powodują degradację materiałów, z których zbudowana jest wnęka rezonansowa oraz powierzchnia rury. Silny przepływ elektronów powodujący jonizację i pompowanie do poziomów wzbudzonych jest jednak nieefektywny i generuje duże ilości ciepła, które muszą być usunięte z układu. Promieniowanie UV, które powstaje w wyniku przejść laserowych dla dwukrotnie zjonizowanych atomów powoduje degradację elementów optycznych układu, tzn. zwierciadeł i pryzmatu. Potrzebne są więc rozwiązania techniczne, które zagwarantują nie tylko dobre parametry wyjściowe emitowanego promieniowania, ale również łatwość i bezpieczeństwo obsługi, stabilność pracy lasera i trwałość zarówno rury wyładowczej jak i elementów optycznych. Rura wyładowcza ma najczęściej konstrukcję metalowo-ceramiczną. Okrężny przepływ wody wokół rury zapewnia odpowiednie odprowadzanie ciepła, zapobiegając powstawaniu zbyt dużych gradientów

temperatury, które mają wpływ na trwałość rury wyładowawczej. Osłonę rury wyładowawczej oraz zewnętrzny płaszcz układu chłodzącego stanowi mosiężny cylinder zapewniający dobre przewodnictwo przy odprowadzaniu ciepła z lasera oraz sztywność konstrukcji. Rura wyładowawcza jest zabezpieczona przed niepożądanymi wstrząsami i wibracjami. Akcja laserowa ograniczona jest do objętości wyznaczonej przez średnice wolframowych dysków umieszczonych wewnątrz rury wyładowawczej. Wolfram, ze względu na wysoką temperaturę topnienia, jest niezwykle odporny na erozję wywołaną wysokim natężeniem prądu. Utrzymanie właściwego kształtu pierścieni wolframowych gwarantuje odpowiednią jakość i moc wiązki laserowej. Pierścienie wolframowe zawierające szereg otworków ułatwiających przepływ gazu oraz wyrównywanie ciśnienia w całej rurze są połączone z zewnętrznym płaszczem ceramicznym za pomocą miedzianych prętów, które odprowadzają ciepło do ceramicznego płaszcza. Rura wyładowawcza umieszczona jest w polu magnetycznym prostopadłym do osi rezonatora. Powoduje to powstanie siły Lorentza $\mathbf{F} = e \mathbf{v} \times \mathbf{H}$, skierowanej w kierunku osi rezonatora, działającej na elektrony poruszające się wzdłuż osi. W konsekwencji liczba elektronów w obszarze akcji laserowej się zwiększa, powodując większą efektywność pracy lasera.



Rys. 5.. Schemat poziomów energetycznych i przejść kwantowych w laserze argonowym

Zwierciadła wyjściowe i całkowicie odbijające wykonane są ze stopionego krzemu lub krystalicznego kwarcu, który jest bardziej odporny na promieniowanie UV. Sposób zamocowania zwierciadeł bezpośrednio na rurze wyładowawczej i specjalny materiał łączący je rurą wyeliminował zanieczyszczenia w czasie pracy nowoczesnych laserów argonowych, przedłużając znacznie ich trwałość w porównaniu z wcześniejszymi modelami. Średni czas pracy rury laserowej wynosi około 2000–10 000 godzin. Wnętrze rezonatora optycznego wypełnione jest argonem, którego ciśnienie jest kontrolowane. Ewentualny ubytek gazu jest uzupełniany ze specjalnego rezerwuaru argonu umieszczonego obok rury wyładowawczej. Podczas pracy laser jest sterowany i kontrolowany za pomocą odpowiedniego modułu, który odpowiedzialny jest także za wyłączenie lasera, gdy przekroczone zostają pewne wielkości progowe kontrolowane przez czujniki. Moduł kontrolny powoduje przerwanie pracy lasera gdy :

1. Występuje zbyt mała wydajność przepływu wody
2. Temperatura wody przekroczy 60° C
3. Otwarta jest osłona laser
4. Zmienia się ciśnienie argonu we wnętrzu rury wyładowawczej


Lasery argonowe są powszechnie używane w laboratoriach naukowych jako źródła światła w spektrometrach Ramana oraz do pompowania laserów barwnikowych i tytanowo-szafirowych. Lasery argonowe znajdują szerokie zastosowanie w zapisywaniu danych na dyskach-matkach przeznaczonych do replikacji dysków wideo i dysków kompaktowych CD-ROM. Są również stosowane w chemicznej analizie sądniczej, promieniowanie lasera argonowego bowiem wywołuje fluorescencję tłuszczów znalezionych w odciskach ludzkich palców. Wywoływanie fluorescencji za pomocą lasera argonowego znajduje zastosowanie w biomedycynie do badania struktury komórki i DNA. Wstrzyknięcie barwników fluorescencyjnych powoduje ich akumulację na antyciałach, a oświetlenie ich laserem argonowym powoduje fluorescencję. Pozwala to obserwować fluoryzujące struktury na tle ciemnego tła pozostałej części komórki. Lasery jonowe używane są również w mikroskopach konfokalnych, co powoduje lepszą rozdzielczość optyczną w porównaniu z konwencjonalnymi mikroskopami.



3. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zmierzenie widm wibracyjnych wody metodą spektroskopii Ramaana i obliczenie częstości drgań metodami kwantowo-mechanicznymi za pomocą programu HyperChem. Porównanie eksperymentalnych i teoretycznych metod wyznaczenia własności wibracyjnych wody pozwala określić typ i symetrię drgań, zaś analiza rozbieżności pozwala wyciągnąć wnioski o dodatkowych oddziaływaniach, jakie występują w wodzie. Wyznaczenie teoretycznej wartości energii protonowania i porównanie z wartością eksperymentalną pozwala wyciągnąć wnioski o charakterze wymienionych wyżej oddziaływań. Ponadto, w ćwiczeniu wyznaczany jest typ, symetria drgań oraz teoretyczne wartości częstotliwości drgań jonu hydroniowego H_3O^+ .


4. Sposób przeprowadzenia obliczeń dla drgań wibracyjnych wody

Wykorzystując program HyperChem narysuj molekułę H_3O^+

- I W celu narysowania cząsteczki wybierz z paska narzędzi kursor rysowania (Draw )
- a) **Z menu Build wybierz Default Element...**
 - b) **W rozwiniętym oknie Element Table zaznacz: Allow Ions, Explicite Hydrogens oraz zaznacz atom tlenu (podświetl O)**
 - c) **Narysuj płaską strukturę jonu hydroniowego (ładunek dodatni zostanie nadany cząstce w punkcie III)**
 - d) **Z menu Display wybierz Labels... i zaznacz Symbol**

Zastąp kursor rysowania  kursorem wskazywania (z paska narzędzi wybierz Select )

- II. Transformacja płaskiego rysunku w strukturę trójwymiarową

W celu przekształcenia płaskiej struktury jonu hydroniowego w strukturę trójwymiarową kliknij dwukrotnie na pasku narzędzi w narzędzie Select  lub w menu Build wybierz Model Build

- III. Dodanie dodatniego ładunku do obliczeń kwantowomechanicznych

- a) **Z menu Setup wybierz opcję Ab Initio...**
- b) **W oknie Ab Initio Method wybierz Options**
- c) **W oknie Ab Initio Options wstaw wartość Total charge = 1**

IV. Wybranie funkcji bazy (Basis Set)

- a) **Z menu Setup wybierz opcję Ab Initio...**
- b) **W oknie Ab Initio Method wybierz bazę, zacznij od STO-3G**
- c) **Sprawdź, jakie funkcje bazy zostały wybrane dla poszczególnych atomów. W tym celu z menu Display wybierz pozycję Labels..., a następnie w oknie Labels wybierz opcję Basis Set**

V. Obliczanie geometrii H_3O^+ , dla której energia ma minimalną wartość (Minimum Energy Structure)

- a) **Z menu Setup wybierz pozycję Ab Initio...**
- b) **w oknie Ab Initio Method wybierz Options**
- c) **w oknie Ab Initio Options wybierz stosowne opcje do optymalizacji energii:**
Total charge = 1
Spin Multiplicity = 1
Spin Pairing = RHF
Convergence Limit = 0,01 kcal/mol
Iteration Limit = 50
Accelerate convergence = YES
- d) **z menu Compute wybierz opcję Geometry Optimization**
W Geometry Optimization powinny być ustawienia:
Polak-Ribiere Method
RMS Gradient = 0,1

Po obliczeniach wykorzystując narzędzie Select wyznacz: długość wiązania OH i kąty

Znalazłeś strukturę z $\angle\text{HOH} = 113,82^\circ$ i długością wiązania OH = 0,99Å

VI. Obliczanie całkowitej energii zoptymalizowanej cząsteczki H_3O^+ (łącznie z energią korelacji)

- a) **Z menu Setup wybierz pozycję Ab Initio**
W oknie Ab Initio Method wybierz Options
W oknie Ab Initio Options wybierz MP2 Correlation Energy
- b) **Wejść do menu Compute i uruchom obliczenia Single Point**

Dla bazy STO-3G powinieneś otrzymać całkowitą energię H_3O^+ równą sumie energii E_{SCF} oraz energii E_{MP2} wynoszącą: -47 301,05kcal/mol

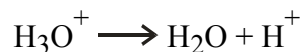
$$E_{\text{SCF}} = -47\,270,57 \text{ kcal/mol}$$

$$E_{\text{MP2}} = -30,48 \text{ kcal/mol}$$

Wyznaczone wartości dla zoptymalizowanej struktury i wyznaczone energie zestaw w tabeli na końcu instrukcji.

Zapamiętaj optymalizację geometrii (zapisz jako hyperchem z rozszerzeniem *.hin)

VII. Obliczanie energii protonowania ΔE



Energia $\text{H}^+ = 0$, czyli $\Delta E = E(\text{H}_3\text{O}^+) - E(\text{H}_2\text{O})$

a) Wzorując się na poprzednich obliczeniach, znajdź energię H_2O

Znalazłeś strukturę z $\angle\text{HOH}=100^\circ$ i długością wiązania $\text{OH} = 0,99\text{\AA}$

Znalazłeś energię całkowitą dla cząsteczki H_2O wynoszącą:

-47 066,27 kcal/mol

$E_{\text{SCF}} = -47\,041,82$ kcal/mol

$E_{\text{MP2}} = -24,45$ kcal/mol

b) Zastosuj inne bazy (3-21G oraz 6-31G*)

Zauważ, że dla bazy 3-21G, optymalną geometrią dla molekuly H_3O^+ jest struktura płaska ($\angle\text{HOH}=120^\circ$). Dla wyższych baz struktura molekuly nie jest płaska. Ta anomalia oznacza prawdopodobnie "niezrównoważenie" bazy. Dla 3-21G uwzględniane są tylko funkcje *s* i *p*. Włączenie *d*-orbitali dla ciężkich atomów jest konieczne, aby otrzymać właściwą geometrię molekuly.



VIII. Wyznacz energie protonowania H_2O . Porównaj je z danymi eksperymentalnymi.

IX. Uzupełnij Tabelę 1

Tabela 1

	$\Delta E^{\text{eksperymentalna}}$	$\Delta E^{\text{teoretyczna}}$
H_2O		

X. Wyznacz własności wibracyjne H_2O i H_3O^+

- a) Użyj baz: STO-3G, 3-21G i 6-31G*
- b) wykorzystaj do dalszych obliczeń zbiory z wcześniej wykonanymi optymalizacjami geometrii
- c) wyznacz własności wibracyjne; z menu Compute wybierz: Vibrations a następnie Vibrational Spektrum; jeżeli chcesz zobaczyć drgania zaznacz Animate Vibrations i zastosuj (Apply)
- d) określ typ drgania (z menu Display wybierz Rendering, Sticks a potem opcję IR Vectors) i dokonaj animacji drgania
- f) gdy chcesz oglądać drgania w różnych płaszczyznach użyj najpierw narzędzia  (rotate out of plane) albo  (rotate in plane)

UWAGA:

Do obliczania własności wibracyjnych należy stosować tę samą bazę co dla optymalizacji energii

XI. Wyznacz eksperymentalnie widmo wibracyjne wody metodą Ramana i porównaj z teorią.

XII. Uzupełnij Tabelę 2 i wyciągnij wnioski

5. Wnioski

Tabela 2

Baza	Typ drgania	$\text{H}_2\text{O}^{\text{eksp.}}$ (cm^{-1})	$\text{H}_2\text{O}^{\text{teoret.}}$ (cm^{-1})	$\text{H}_3\text{O}^+ \text{teoret.}$ (cm^{-1})
STO-3G	v4			
	v3			
	v1			
	v2			
3-21G	v4			
	v3			
	v1			
	v2			
6-31G*	v4			
	v3			
	v1			
	v2			

Wzór sumaryczny	Baza STO-3G		Baza 3-21G		Baza 6-31G*	
	Struktura zoptymalizowana		Struktura zoptymalizowana		Struktura zoptymalizowana	
	geometria	energia	geometria	energia	geometria	energia
cząsteczka wody	długość wiązania OH kąt pomiędzy \angle HOH	SCF : MP2 : SCF+MP2 :	długość wiązania OH kąt pomiędzy \angle HOH	SCF : MP2 : SCF+MP2 :	długość wiązania OH kąt pomiędzy \angle HOH	SCF : MP2 : SCF+MP2 :
jon hydroniowy	długość wiązania OH : kąt pomiędzy \angle HOH : kąt torsyjny :	SCF : MP2 : SCF+MP2 :	długość wiązania OH : kąt pomiędzy \angle HOH : kąt torsyjny :	SCF : MP2 : SCF+MP2 :	długość wiązania OH : kąt pomiędzy \angle HOH : kąt torsyjny :	SCF : MP2 : SCF+MP2 :
Energia protonowania wody $\Delta E^{\text{teoretyczna}} =$ $E_{\text{SCF+MP2}}(\text{H}_3\text{O}^+) - E_{\text{SCF+MP2}}(\text{H}_2\text{O})$						
(*)Energia protonowania wody $\Delta E^{\text{eksperymentalna}}$ (* proszę znaleźć w literaturze eksperymentalnie wyznaczoną wartość energii protonowania wody, podać źródło						

Literatura:

1. Z.Kęcki, Podstawy spektroskopii molekularnej, PWN, Warszawa 1992
2. H. Barańska, A. Łabudzińska, J. Terpiński, Laserowa spektrometria ramanowska. Zastosowania analityczne, PWN, Warszawa 1981
3. H. Abramczyk, Wstęp do spektroskopii laserowej, PWN, 2000