

13. Molekulamodellezés

Modern fizika laboratórium, Fizika BSc

A mérést végezte:

Bokányi Eszter (BOERAAT.ELTE), Radics Máté (RAMRAAT.ELTE)

Mérés időpontja: 2011. április 28.

Beadás időponja: 2011. május 13.

Értékelés:

1. A mérés célja

A mérés során alapvető molekulaszimulációs módszerekkel ismerkedtünk meg a PC Spartan Plus nevű program segítségével. A modellezett számolásból következtethettünk az adott molekulák tulajdonságaira is.

2. Közelítési módszerek

A négy mérési feladat során kétféle közelítést alkalmaztunk a molekulák leírására: az egyszerűbb molekuláknál a Hartree–Fock-, a bonyolultabbaknál a szemempirikus közelítést használtuk.

A Hartree–Fock-közelítés lényege, hogy feltesszük, hogy a sokelektronos hullámfüggvény egyelektronos hullámfüggvények szorzatainak összegeként áll elő. Hogy figyelembe vegyük a Pauli-elvet (tehát hogy a teljes hullámfüggvény antiszimmetrikus legyen), az ún. Slater-determinánst használjuk az elektronok hullámfüggvényének próbafüggvényeként:

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(x_1) & \varphi_2(x_1) & \cdots & \varphi_{N_e}(x_1) \\ \varphi_1(x_2) & \varphi_2(x_2) & \cdots & \varphi_{N_e}(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(x_{N_e}) & \varphi_2(x_{N_e}) & \cdots & \varphi_{N_e}(x_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (1)$$

Ha ezzel a próbafüggvénnyel képezzük a Hamilton-operátor várható értékét, akkor a variációs elv segítségével – ott, ahol a várható érték minimális – megkaphatjuk az alapállapotú hullámfüggvény Slater-determinánssal való legjobb közelítését. A variációs elv lényege, hogy ha paraméterezünk bizonyos próbafüggvényt, és vesszük a próbafüggvény várható értékét a Hamilton-operátorral, a várható érték legalább akkora, mint az alapállapotú energia. Tehát ha megkeressük azokat a paramétereket, amelyeknél a várható érték minimális, megfelelően választott próbafüggvény esetén jó közelítést kaphatunk az alapállapotú energiára. Az elv gerjesztett állapotokra is kiterjeszthető, amelyet itt nem részletezünk.

Nagyméretű rendszerek leírására a nagy számításigény miatt a fenti közelítés nem alkalmazható, további egyszerűsítéseket kell tennünk. Az ún. szemempirikus módszerek lényege, hogy kísérletekből származó paraméterek felhasználásával és/vagy egyszerűsített Hamilton-operátorral dolgoznak. Ennek a módszernek nagy előnye, hogy viszonylag kevés számításigénye miatt akár ezernél is több atomból álló rendszerekre is alkalmazható.

Az egyelektron-pályákat a Hartree–Fock-közelítésben véges bázis szerint fejtjük ki, jelen esetben több Gauss-pálya lineárkombinációjával dolgozunk. A közelítéseket $6-311+G^{**}$ (kéttomos molekulák, víz), ill. $3-21G^*$ (benzol) bázisban számoljuk.

Molekulák optimális geometriáját is kellett számolnunk a feladatokban, az ehhez használt sémában először a potenciális energiát a szélsőérték közelében másodrendig sorbafejtjük. Ebben az elsőrendű tag a magokra ható erőket tartalmazó vektor, a másodrendű pedig az ún. Hess-mátrix. Ha tehát az adott pontban ismertek az erők, egy kicsit odébb menve is ki tudjuk őket számolni. Azt, hogy mennyivel kell arrébb mennünk, közelíthetjük a Hess-mx. inverzének és az adott pontban ható erőnek a szorzatával. Így addig módosítgatjuk a geometriát, míg az erők nagysága egy bizonyos küszöbérték alá nem kerül. Az erők számolásához az ún. Hellman–Feynman-tételt használjuk:

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha} = \left\langle \Psi_0 \left| \frac{\partial H}{\partial \alpha} \right| \Psi_0 \right\rangle. \quad (2)$$

Erőt úgy kaphatunk ebből a kifejezésből, ha α valamelyik magkoordináta.

3. A molekulák vizsgálata

3.1. Kéttomos molekulák vizsgálata

A következő táblázat összefoglalja a H_2 , N_2 , O_2 és F_2 molekulák optimális kötőhosszát és alapállapotú energiáját szinglett és tripllett spinállapotban. Az energiát ún. hartree-ben mértük, melyet a táblázatban Joule-ba váltottunk: $1 \text{ hartree} = 4,359 \cdot 10^{-18} \text{ J}$.

Molekula	Szinglett		Tripllett	
	d (Å)	E_0 (aJ)	d (Å)	E_0 (aJ)
H_2	0,73	-4,93	hibaüzenet	
N_2	1,07	-474,26	1,19	-473,06
O_2	1,15	-650,97	1,16	-651,34
F_2	1,33	-864,90	1,64	-864,70

Tudjuk, hogy a H_2 , F_2 molekulákban egyszeres, az O_2 molekulákban kétszeres, a N_2 molekulákban pedig háromszoros kovalens kötés található. A táblázat felsorolási sorrendjében nő a molekulákat alkotó atomok rendszáma, ill. elektronegativitása is. Úgy tűnik, hogy emiatt a kötés alapállapotú energiája is egyre mélyül, viszont a kötőhossz nő a szinglett és a tripllett spinállapotban egyaránt (ha külön-külön nézzük a szinglett és a tripllett sort). Ezek szerint az, hogy hányszoros a kötés, nem befolyásolta számottevően az energiákat, ill. a kötőhosszokat.

Látható, hogy bár a tripllett spinállapotoknak a kötőhossza mindegyik molekulánál hosszabb, mint a szingletté, az energiák tekintetében viszont van egy furcsa jelenség: az O_2 tripllett állapota van mélyebben, ellentétben a többi molekulával, ahol az alapállapot a szinglett. Mivel tripllett állapotban az O_2 -nek két párosítatlan, azonos spinű elektronja van, ezért az alapállapotú O_2 paramágneses anyag. A másik három molekula alapállapotban diamágneses, mert csak párosított spinű elektronjaik vannak.

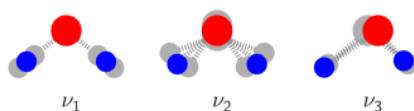
Valószínűleg a tripllett állapotú H_2 -nek olyan nagy lenne a kötéstávolsága, hogy a program kiszámolás helyett hibaüzenetet adott.

3.2. Vízmolekula

Elsőként meghatároztuk a vízmolekula (H_2O) optimális geometriáját. A két egyszeres kovalens O-H kötés azonos hosszúnak, 0,941Å-nek adódott, az általuk bezárt szög pedig $106,22^\circ$ volt. Szépen látszik tehát, hogy míg a nemkötő elektronpárok nélkül a molekula lineáris lenne, a két nemkötő elektronpár V alakúvá torzítja a vízmolekulát.

A molekulának 3 rezgési módusát találtuk meg, amelyek táblázatba foglalva a következők voltak (beazonosíthatók a lentebb levő ábrán):

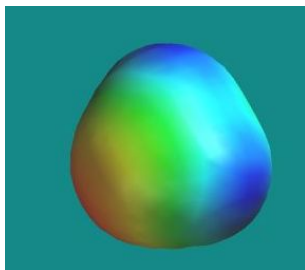
Sorszám	Jelölés	$\tilde{\nu}$ (1/cm)	Az ábrán
1	A1	1726,460	ν_2
2	A1	4141,839	ν_1
3	B1	4243,991	ν_3



1. ábra. A víz rezgési módusai

A 2,3 sorszámú módus csak fázisban tér el egymástól: látszik is, hogy közel megegyeznek a számolt frekvenciáik.

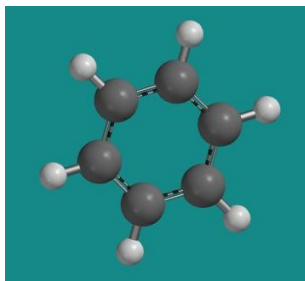
A víz számolt alapállapotú energiája $-330,98 \text{ aJ}$, dipólmomentuma pedig $p = 2,2 \text{ debye} = 7,338 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$. Azt, hogy a víz poláros molekula, szépen szemlélteti a következő ábra is, amelyen a potenciális energia látszik az elektronsűrűsége vetítve. A pirosabbik végen találhatók inkább az elektronok, ott van a nagyobb elektronegativitású O -atom, ez vonzza a H -atomokkal kialakított kötést is maga felé. Ezért lesz az O -es fele részlegesen negatív, a másik fele részlegesen pozitív a molekulának, holott az össztöltés semleges.



2. ábra. A vízmolekula elektronsűrűsége

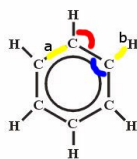
3.3. Benzol

A benzol (C_6H_6) egy aromás szénhidrogén, ahol a 6 szénatomból álló gyűrűhöz, melyben 3 delokalizált π -kötés található, 6 db hidrogénatom kapcsolódik. A Spartan által alkotott ábra a benzolról:



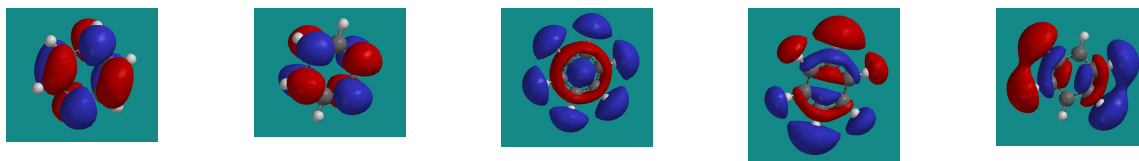
3. ábra. A benzolgyűrű

A benzolgyűrű alapállapotú energiája $E_0 = 1,000 \text{ pJ}$. Az optimális geometria meghatározása után mért értékek: $a = 1,385 \text{ \AA}$, $b = 1,072 \text{ \AA}$, tehát a $C-C$ kötések hosszabbak, mint a $C-H$ kötések. A kék és a piros "típusú" szögek mind pontosan 120° -osnak adódtak. A legszembetűnőbb teljesen szimmetrikus rezgési módus a $\tilde{\nu} = 1078 \frac{1}{\text{cm}}$ -es volt (egy jóval nagyobb frekvenciáját is lehet találni).



4. ábra. A benzolgyűrű geometriája

Kirajzoltattuk a programmal a LUMO hullámfüggvényét (lowest unoccupied molecular orbital - legkisebb betöltetlen molekulapálya), ill. annak a következő 4 gerjesztett állapotát, és az alábbi képeket kaptuk (LUMO, LUMO+1, ..., LUMO+4):



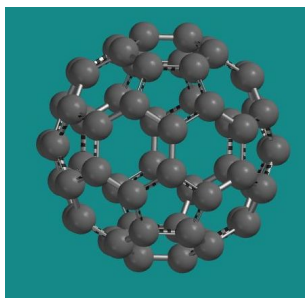
Szépen látszik az ábrákon, hogy a gerjesztések számának növelésével egyre több csomósík, ill. csomógömb, majd azok kombinációi jelennek meg az elektronok hullámfüggvényében (ezek azok a helyek, ahol az elektronok megtalálási valószínűsége 0).

3.4. Fulleren

A fulleren egy focilabda-szerű gömböt alkotó, 60 C-atomot tartalmazó molekula. 20 hatszög, és 12 ötszög alkotja az "oldallapjait", úgy, hogy bármely hatszöghöz felváltva 3 ötszög és 3 másik hatszög kapcsolódik.

A szemempirikus AM1 módszerrel meghatározott optimális geometriájában a hatszög-ötszöget összekapcsoló élek oldalhosszára 1,464Å-t, a hatszög-hatszög kapcsolódásokéra pedig 1,385Å-t kaptunk. A hatszög szögeire 119,99°, az ötszögére pedig 108,01° adódott.

A Spartan által ábrázolt fulleren:



A fulleren képződéshője a programmal számoltatva: 4072,44 kJ/mol.