

Modern Fizika Labor

Fizika BSc

A mérés dátuma: 2011. nov. 08.	A mérés száma és címe: 13. Molekulamodellezés	Értékelés:
A beadás dátuma: 2011. dec. 09.	A mérést végezte: Szőke Kálmán Benjamin Kalas György Benjámin	

1. Bevezetés

1.1. A mérés célja

A Mérés során különböző megvalósuló molekulák paramétereit vizsgáltuk és számoltuk ki. Ezek a paraméterek a spin, az energia, az adott molekula lehetséges rezgési módusai, és a kötésszögek voltak. Bonyolultabb molekulák esetén a Schrödinger egyenlet pontos megoldása nem lehetséges, ezért numerikus közelítéseket tudunk csak alkalmazni.

1.2. A mérési leírás

A méréshez számítógépet használtunk, amin a Spartan Molecular Modelling program áll rendelkezésünkre a fizikiai mennyiségek kiszámításához. Ez különböző közelítő módszerekkel és eljárásokkal képes a molekulák fizikiai mennyiségeit kiszámolni. Ezeket a közelítéseket mi választhattuk ki a programban. Ezzel a számítási, pontossági és gyorsasági igényünket tudtuk szabályozni. Egy adott molekula szimulációjánál a feladatunk az, hogy meg kell határoznunk a magok helyét, és az atomokkal kialakult kötések. Majd a programmal elvégeztük a geometriai optimalizálást, és így megkaptuk a kiszámolt optimális molekula geometriát. A program számításai során a hullámfüggvény meghatározásához Hartree-Fock közelítést használtuk, hogy a fermionok esetén érvényes Pauli elv az eredményekben benne legyen. Vannak olyan bázisok amelyekben a számolás könnyebben elvégezhető, így a programban mindig a feladathoz éppen szükséges bázist választottuk ki.

1.2.1. Hamilton operátor sajátértékei

A kvantummechanikában az operátorok sajátfüggvényei egyértékűek, folytonosak, és négyzetesen integrálhatóak. Az ilyen függvények regulárisak. Ilyen feltételek mellett a sajátérték egyenletre olyan megoldásokat kapunk, amikhez fizikai jelentést tudunk tulajdonítani. Az önadjungált hermitikus operátoroknak különös szerepe van a kvantummechanikában. A kvantumrendszerek leírásában kitüntetett szerepet játszik a Hamilton-operátor, mely az adott rendszer energiájához tartozó önadjungált operátor.

Legyen \hat{H} a Hamilton-operátor ami hermitikus operátor, ennek energia-sajátértéke legyen E . Így a sajátérték-egyenlete a következő.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Mivel a \hat{H} operátor hermitikus, ezért a $(\Psi, \hat{H}\Psi)$ skalár szorzatra az alábbi azonosság érvényes:

$$(\Psi, \hat{H}\Psi) = (\Psi\hat{H}, \Psi)$$

A sajátérték-egyenletből pedig a következő adódik így:

$$(\Psi, E\Psi) = (\Psi E, \Psi)$$

$$E(\Psi, \Psi) = E^*(\Psi, \Psi)$$

$$E = E^*$$

Ezzel a levezetéssel azt igazoljuk hogy a hermitikus operátorok sajátértékei mindig valós számok. Vagyis így a Hamilton-operátor energia-sajátértékei mindig valósak.

1.2.2. Operátorok és mátrixok

Egy \hat{A} operátorról mindent megtudunk, ha megismerjük egy tetszőleges $|\Psi\rangle$ állapotra gyakorolt hatását. A $|\Psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) |n\rangle$ és $c_m(t) = \langle m|\Psi(t)\rangle$ formulák segítségével fejtsük ki egy $|n\rangle$ ($n = 1, 2, 3 \dots$) ortonormált bázis szerint mind a kiinduló $|\Psi\rangle$ -t, mind az ebből az \hat{A} operátor hatására létrejött $\hat{A}|\Psi\rangle$ vektort. Ez a művelet úgy is leírható, hogy az \hat{A} operátor elé is, mögé is beírjuk a $\sum_n |n\rangle \langle n| = \hat{I}$ formula szerinti egységoperátort:

$$\begin{aligned} \hat{A}|\Psi\rangle &= \sum_m b_m |m\rangle = \sum_m |m\rangle b_m = \sum_m |m\rangle \langle m| \hat{A}|\Psi\rangle = \\ &= \sum_m \sum_n |m\rangle \langle m| \hat{A} |n\rangle \langle n|\Psi\rangle = \sum_m |m\rangle \sum_n A_{mn} c_n \end{aligned}$$

ahol bevezettük az \hat{A} operátor $\langle m|\hat{A}|n\rangle = A_{mn}$ mátrixelemét. A leolvasható végeredmény:

$$b_m = \sum_n A_{mn} c_n$$

vagyis a Hilbert-térbeli $|n\rangle$ bázison $\hat{A}|\Psi\rangle$ ket-ábrázoló c_n együttható-vektorból az $\hat{A}|\Psi\rangle$ -t ábrázoló b_m együttható-vektort az A_{mn} mátrix-al való szorzással kaphatjuk meg. Jegyezzük meg, hogy egy önadjungált (hermitikus) operátor mátrixelemei rendelkeznek az

$$A_{nm} = A_{mn}^*$$

szimmetriatulajdonsággal. Egy másféle felépítésben ezt a tulajdonságot is tekinthetjük az önadjungáltság definíciójának.

Ezek alapján tehát írjuk át az időtől függő Schrödinger-egyenletet mátrixalakba:

$$\partial_t |\Psi\rangle = -\frac{i}{\hbar} \hat{\mathbf{H}} |\Psi(t)\rangle = -\frac{i}{\hbar} \hat{\mathbf{H}} \sum_n c_n(t) |n\rangle$$

amit balról skalár szorozva $\langle m|$ bra-vektorral, kapjuk a keresett mátrixos Schrödinger-egyenletet:

$$\dot{c}_m = -\frac{i}{\hbar} \sum_n \mathbf{H}_{mn} c_n$$

Ekkor felírhatjuk már az adjungált időfüggő Schrödinger-egyenletet is:

$$\dot{c}_m^* = -\frac{i}{\hbar} \sum_n \mathbf{H}_{mn}^* c_n^* = -\frac{i}{\hbar} \sum_n c_n^* \mathbf{H}_{nm}$$

ami egy kevésbé elegáns bizonyítása, a gyakorlatban sokszor használt

$$\partial_t |\Psi\rangle = \frac{i}{\hbar} |\Psi\rangle \hat{\mathbf{H}}$$

összefüggésnek.

1.2.3. Schrödinger-egyenlet mátrix-reprezentációja, MatLab-ban

A jegyzőkönyvünk ezen részében azt szeretnénk megmutatni milyen módon lehet a kvantummechanika alapvető jelentőségű időfüggetlen, egyrészecske Schrödinger-egyenletét közelítve megoldani numerikusan MatLab, Octave vagy más tudományos programcsomag segítségével. Vegyük a következő egydimenziós Descartes koordinátákban megadott egyrészecske Schrödinger-egyenletet.

$$\hat{\mathbf{H}}\Psi(x) = E\Psi(x)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi(x) + \mathbf{V}(x)\Psi(x) = E\Psi(x)$$

Egydimenzióban a laplace operátor csak szimplán egy x változó szerinti kétszeres differenciál operátor.

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

Ahhoz hogy numerikusan tudjuk kezelni a Schrödinger-egyenletet a feladatunk az az, hogy egy mátrix-sajátértékegyenletté alakítsuk át. Ehhez a közelítéshez a $\Psi(x)$ hullámfüggvényt és a $\mathbf{V}(x)$ potenciált egy $[a, b]$ intervallumon ismernünk kell, és egy tetszőleges felbontásban, vagyis lépésközből ki kell értékelnünk ezeket a függvényeket. Másik fontos lépés, amit tennünk kell az az, hogy a függvények kiértékelésénél használt lépésközzel meg kell határoznunk a differenciál operátor diszkretizált mátrixos alakját.

A $\Psi(x)$ második deriváltja h lépésközzel az i -edik pontban a következő.

$$\left(\frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2}\right)_{x=x_i} = \frac{1}{h} \left(\frac{\Psi(x_{i+1}) - \Psi(x_i)}{h} - \frac{\Psi(x_i) - \Psi(x_{i-1}))}{h} \right)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2}\right)_{x=x_i} = \frac{1}{h^2} (\Psi(x_{i+1}) + \Psi(x_{i-1}) - 2\Psi(x_i))$$

A második deriválás operátora úgy hat a $\Psi(x)$ függvényre, mint ahogyan a $\Psi = [\Psi(x_1); \Psi(x_2) \dots \Psi(x_n)]$ oszlopvektorra hat a következő mátrix.

$$\Delta = \frac{1}{h^2} \begin{pmatrix} -2 & 1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 1 & -2 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & -2 & 1 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1 & -2 \end{pmatrix}$$

Ezzel az eredménnyel a Schrödinger-egyenletet meg tudjuk adni olyan mátrixos sajátértékegyenletként, amit már egy tudományos programcsomaggal megoldhatunk numerikusan az E sajátértékekre.

$$\mathbf{V} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V(x_1) \\ V(x_2) \\ V(x_3) \\ V(x_4) \\ \vdots \\ V(x_n) \end{pmatrix}$$

A Schrödinger-egyenlet mátrix-sajátértékegyenlete:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta \begin{pmatrix} \Psi(x_1) \\ \Psi(x_2) \\ \Psi(x_3) \\ \vdots \\ \Psi(x_n) \end{pmatrix} + \mathbf{V} \begin{pmatrix} \Psi(x_1) \\ \Psi(x_2) \\ \Psi(x_3) \\ \vdots \\ \Psi(x_n) \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \Psi(x_1) \\ \Psi(x_2) \\ \Psi(x_3) \\ \vdots \\ \Psi(x_n) \end{pmatrix}$$

2. Mérési eredmények

2.1. Kéttomos molekula

A kéttomos molekulák eredményeit táblázatban foglaltuk össze (H_2 , O_2 , HCl). A molekulák optimális kötőhosszát és alapállapotú energiáját szinglett és tripllett spinállapotban számoltuk ki.

Molekula	r [Å]	r [nm]	E_0 [Au]	E_0 [J]
H_2	0.735	$7.35 \cdot 10^{-2}$	-1.132	$-1.690 \cdot 10^{-10}$
O_2	1.154	0.1154	-149.579	$-2.232 \cdot 10^{-8}$
HCl	1.310	0.131	-460.095	$-6.866 \cdot 10^{-8}$

1. táblázat. Mért értékek szinglett állapotban

Molekula	r [Å]	r [nm]	E_0 [Au]	E_0 [J]
H_2	2.802	0.2802	-0.999	$-1.486 \cdot 10^{-10}$
O_2	1.158	0.1158	-149.664	$-2.234 \cdot 10^{-8}$
HCl	3.374	0.3374	-459.974	$-6.865 \cdot 10^{-8}$

2. táblázat. Mért értékek tripllett állapotban

A táblázatban sorban lefelé nő a molekulákat alkotó atomok rendszáma, és az elektronegativitásuk is. Az eredmények azt mutatják hogy a kötés alapállapotú energiája mélyül a táblázatban lefelé haladva, a kötések hossza viszont nő a szinglett és a tripllett spinállapotban. Megfigyelhetjük azt is, hogy a tripllett spinállapotoknak a kötőhossza mindegyik molekulánál hosszabb, mint a szinglett spinállapoté. Az energiákat vizsgálva viszont azt vehetjük észre, hogy az O_2 tripllett állapota van mélyebben a szingletthez képest, ezt a többi molekulánál pont fordítva látjuk. A tripllett állapotban az O -nek két

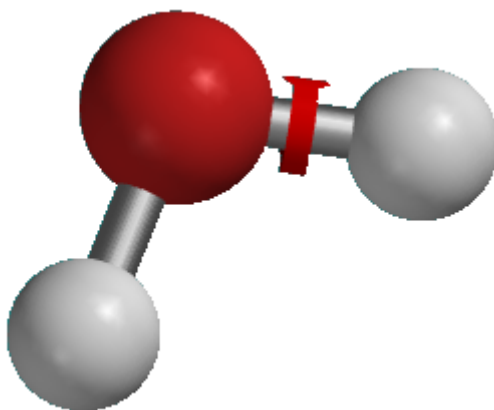
párosítatlan, azonos spinű elektronja van, így az alapállapotú O_2 paramágneses anyag. A másik három molekula alapállapotban diamágneses, mert csak párosított spinű elektronjaik vannak. Továbbá az eredményekben még azt kapjuk meg, hogy a tripllett állapotú H_2 -nek olyan nagy a kötéstávolsága, hogy a program a kiszámolást nem tudta elvégezni.

2.2. Víz molekula

Első feladatunk az volt hogy határozzuk meg a vízmolekula (H_2O) optimális geometriáját Hartree-Fock közelítés $6 - 311 + G^{**}$ bázison. A két egyszeres kovalens $O - H$ kötések azonos hosszúak, $r = 0.941 [\text{\AA}] = 9.41 \cdot 10^{-2} [nm]$ -nek számoltuk, a két H között bezért szög $106,22^\circ$ lett. A molekula 3 kiszámolt rezgési módusa, az alapállapot energiája (E_0) és a dipólmomentuma (p) a táblázatban látható.

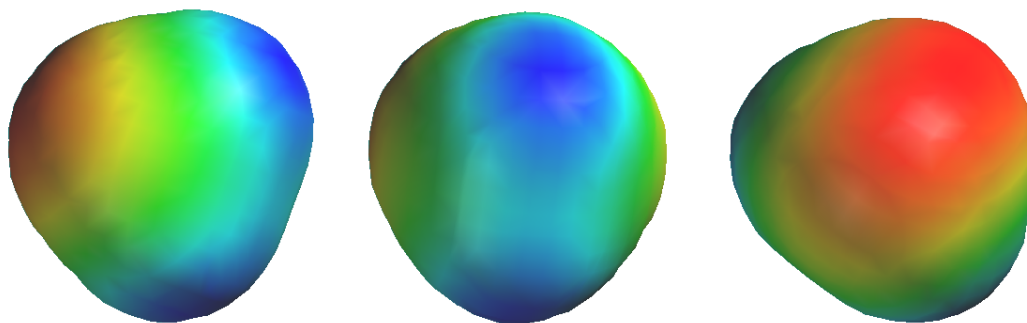
i	$f [1/cm]$	$f [GHz]$	típus
1.	1726	517.8	A1
2.	4142	1242.6	A1
3.	4244	1273.2	B1
E_0	$-76.053 [Au]$	$-1.135 \cdot 10^{-8} [J]$	
p	$2.20 [Debye]$	$7.338 \cdot 10^{-30} [C \cdot m]$	

3. táblázat. Víz molekula mért értékei



1. ábra. Víz molekula

A vízmolekula elektronsűrűségén a pirosabbik végen találhatók inkább az elektronok, ott van a nagyobb elektronegativitású O -atom, ez vonzza a H -atomokkal kialakított kötést. Ezért lesz az O -es fele részlegesen negatív, a másik fele részlegesen pozitív.

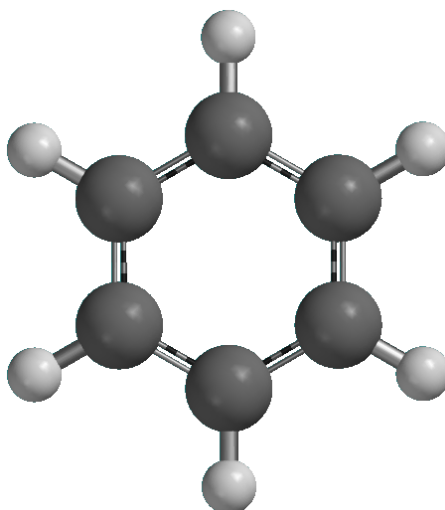


2. ábra. Vízmolekula elektronsűrűségére vetített potenciális energia

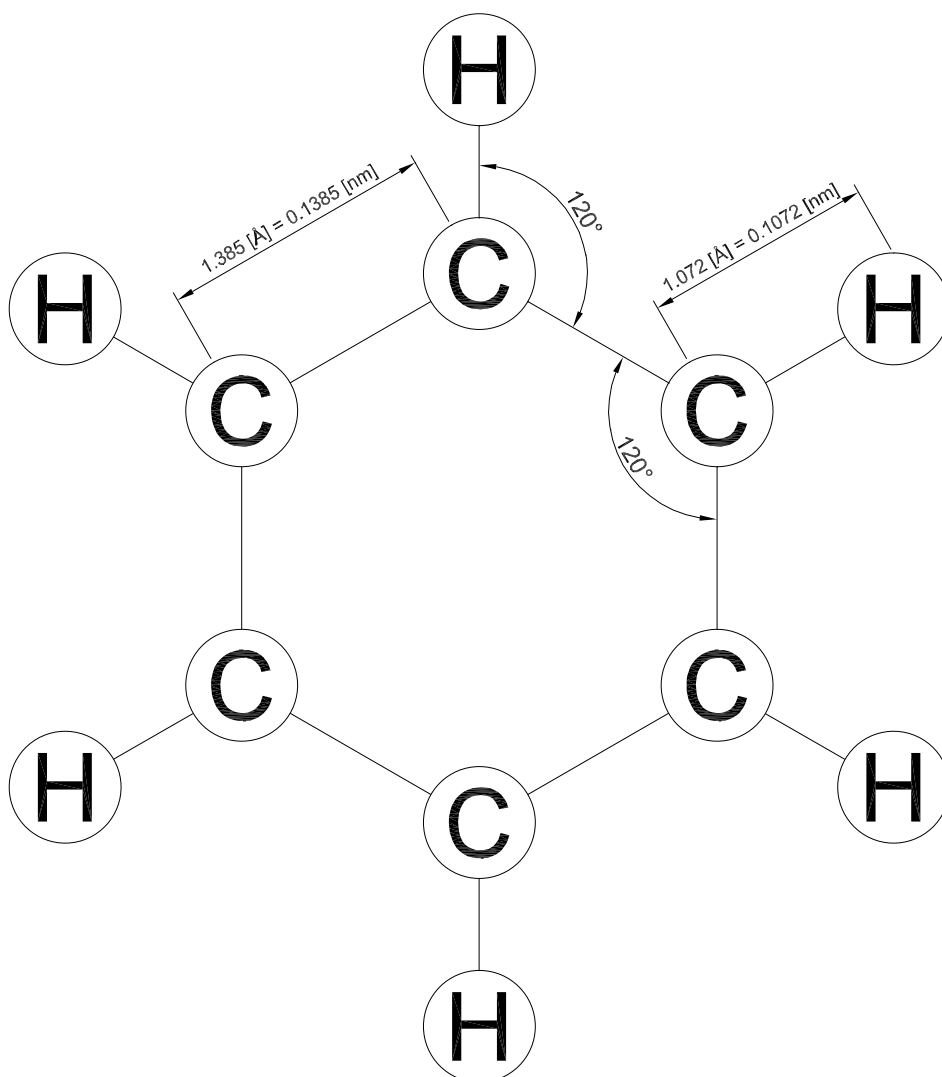
2.3. Benzol molekula

A benzol (C_6H_6) a legegyszerűbb aromás szénhidrogén. A 6 szénatomból álló gyűrűhöz, 3 delokalizált-kötés tartozik, ezekhez 6 db H -atom kapcsolódik. A feladat a benzolgyűrű alapállapotú energiájának kiszámolása, az optimális geometria, és a rezgési módusok meghatározása volt Hartree-Fock közelítésben, $3-21+G^*$ bázison. A geometriai számolt értékek a következők ábrán szemléltetjük. A teljesen szimmetrikus rezgési módus, vagyis a „lélegző” jellegű módus az $f = 1078 [1/cm] = 323.4 [Ghz]$ -es volt.

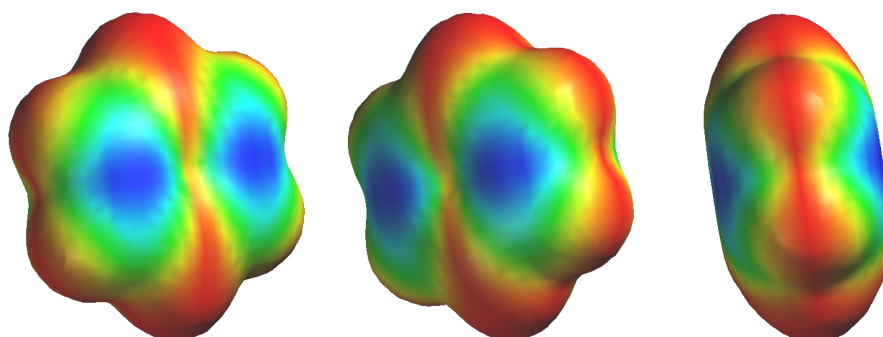
$$E_0 = -229.419 [Au] = -3.424 \cdot 10^{-8} [J]$$



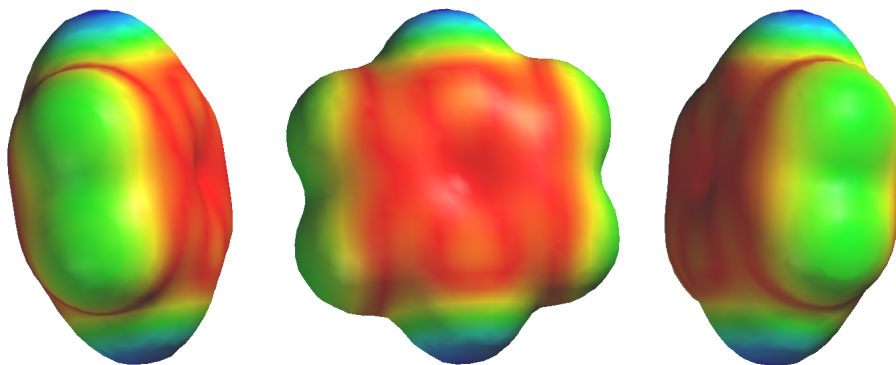
3. ábra. Benzol molekula



4. ábra. Geometriai adatok



5. ábra. Benzol molekula elektronsűrűségére vetített potenciális energia (homo)

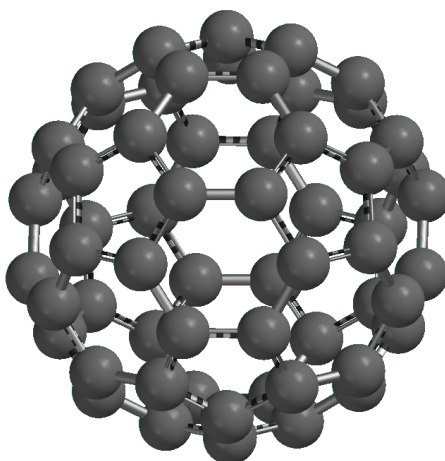


6. ábra. Benzol molekula elektronsűrűségére vetített potenciális energia (lumo 5+)

2.4. Buckminster-fullerén molekula

A Buckminster-fullerén egy focilabda alakú gömböt alkotó molekula, ami 60 C -atomból épül fel. 20 hatszög, és 12 ötszög alakú oldallapból épül fel úgy, hogy bármely hatszöghöz felváltva 3 ötszög és 3 másik hatszög csatlakozik. A feladatunk az volt, hogy szemiempirikus AM1 módszerrel határozzuk meg az optimális geometriáját, és a képződéshőjét (Q). A hatszöget és az ötszöget összekapcsoló élek oldalhossza $1.464 [\text{\AA}] = 0.1465 [nm]$ nagyságú lett. A több hatszögek kapcsolatainál számolt élekre pedig $1.385 [\text{\AA}] = 0.1385 [nm]$ -t számoltunk a programmal. A hatszög szögeire 119.99° , az ötszögre pedig 108.01° lett az eredmény.

$$Q = 4072.44 \left[\frac{kJ}{mol} \right]$$



7. ábra. Buckminster-fullerén molekula

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	1
1.1. A mérés célja	1
1.2. A mérési leírás	1
1.2.1. Hamilton operátor sajátértékei	1
1.2.2. Operátorok és mátrixok	2
1.2.3. Schrödinger-egyenlet mátrix-reprezentációja, MatLab-ban	3
2. Mérési eredmények	5
2.1. Kéttomos molekula	5
2.2. Víz molekula	6
2.3. Benzol molekula	7
2.4. Buckminster-fullerén molekula	9

Hivatkozások

- [1] Modern fizikai laboratórium, ELTE Eötvös Kiadó, Budapest, 1995
- [2] Kvantummechanika, Typotex Kiadó, Budapest, 2007
- [3] Jegyzet
<http://wigner.elte.hu/koltai/labor/parts/13molmod.pdf>
- [4] Linear Differential Operators
<http://www.seas.upenn.edu/~dorny/VectorSp/diffoperators93-143.pdf>
- [5] Schrödinger-egyenlet megoldása, MatLab-ban
<http://goliat.eik.bme.hu/~vargag/education/targyak/targyak/feleveshazik/schroedinger.pdf>
- [6] Spartan Molecular Modelling User's Guide
<http://downloads.wavefun.com/Spartan10Manual.pdf>