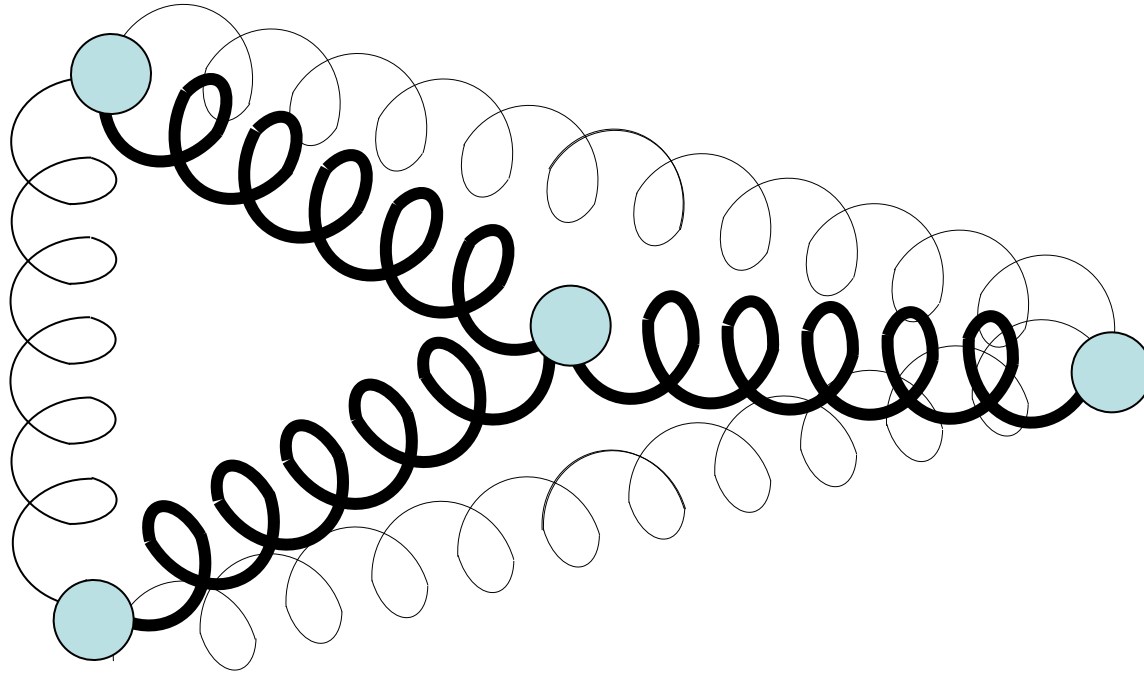


Wykład 5

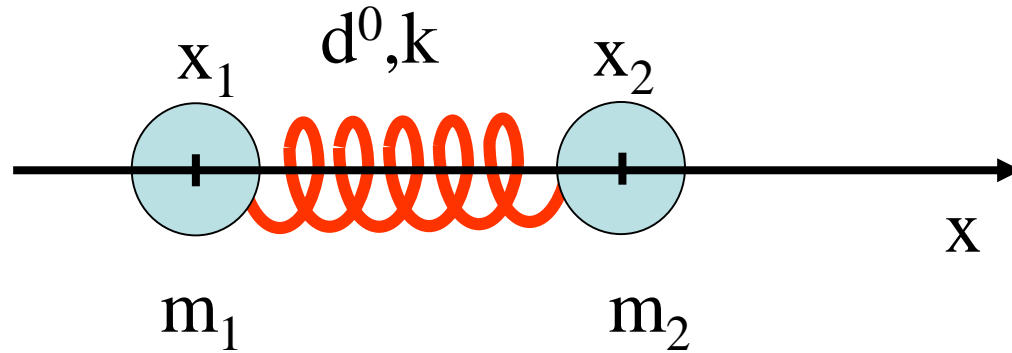
Obliczanie drgań harmonicznych cząsteczek

Drgania harmoniczne cząsteczek



$$E(q_1, q_2, \dots, q_n) - E^* \approx \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3n} \sum_{j=1}^{3n} \frac{\partial^2 E}{\partial q_i \partial q_j} \left(q_i - q_i^* \right) \left(q_j - q_j^* \right)$$
$$= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3n} \sum_{j=1}^{3n} k_{ij} \left(q_i - q_i^* \right) \left(q_j - q_j^* \right)$$

Cząsteczka dwuatomowa w jednym wymiarze

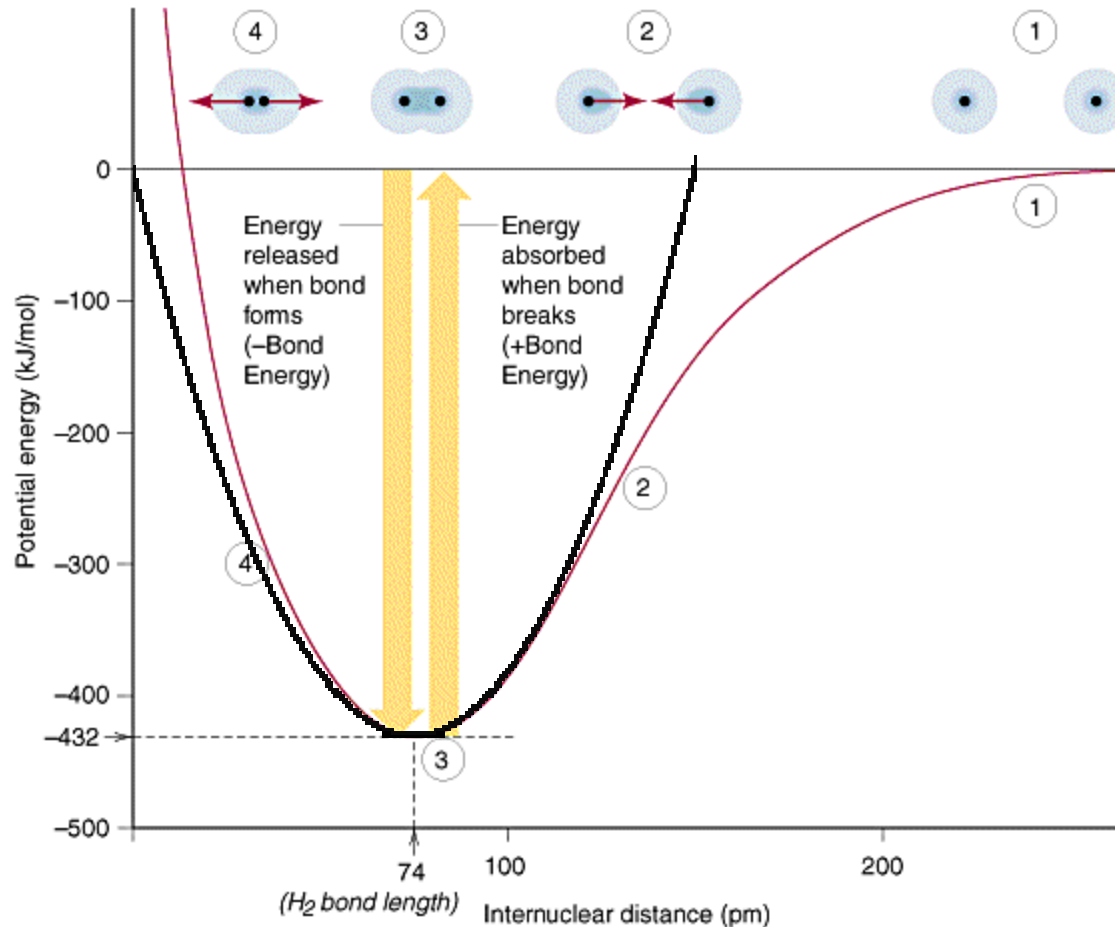


$$E_p(x_1, x_2) = \frac{1}{2} k [(x_2 - x_1) - d^0]^2$$

$$F_1 = -\frac{\partial E_p}{\partial x_1} = k [(x_2 - x_1) - d^0]$$

$$F_2 = -\frac{\partial E_p}{\partial x_2} = -k [(x_2 - x_1) - d^0] = -F_1$$

Porównanie krzywej energii potencjalnej cząsteczki wodoru z krzywą odpowiadającą energii odkształcenia wiązania H-A w mechanice molekularnej



Równania ruchu

$$m_1 \frac{d^2 x_1}{dt^2} = F_1 = k[(x_2 - x_1) - d^0]$$

$$m_2 \frac{d^2 x_2}{dt^2} = F_2 = -k[(x_2 - x_1) - d^0]$$

Rozprzęgamy równania. Najpierw dodajemy je stronami.

$$m_1 \frac{d^2 x_1}{dt^2} + m_2 \frac{d^2 x_2}{dt^2} = k[(x_2 - x_1) - d^0] - k[(x_2 - x_1) - d^0] = 0$$

Definiujemy:

$$x_{CM} = \frac{m_1 x_1 + m_2 x_2}{m_1 + m_2}$$

Wtedy:

$$\frac{d^2 x_{CM}}{dt^2} = 0$$

Następnie dzielimy pierwsze równanie przez m_1 a drugie przez m_2 i odejmujemy pierwsze od drugiego:

$$\begin{aligned}\frac{d^2 x_2}{dt^2} - \frac{d^2 x_1}{dt^2} &= \frac{d^2 (x_2 - x_1)}{dt^2} = -\frac{k}{m_1} [(x_2 - x_1) - d^0] - \frac{k}{m_2} [(x_2 - x_1) - d^0] = \\ &= -k \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) [(x_2 - x_1) - d^0]\end{aligned}$$

Definiujemy:

$$y = (x_2 - x_1) - d^0$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Wtedy:

$$\frac{d^2 y}{dt^2} = -\frac{k}{\mu} y$$

$$\frac{d^2 x_{CM}}{dt^2} = 0$$

$$x_{CM} = \frac{m_1 x_1 + m_2 x_2}{m_1 + m_2}$$

$$\frac{d^2 y}{dt^2} = -\frac{k}{\mu} y$$

$$y = (x_2 - x_1) - d^0 \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

$$x_{CM}(t) = x^0 + v_x^0 t$$

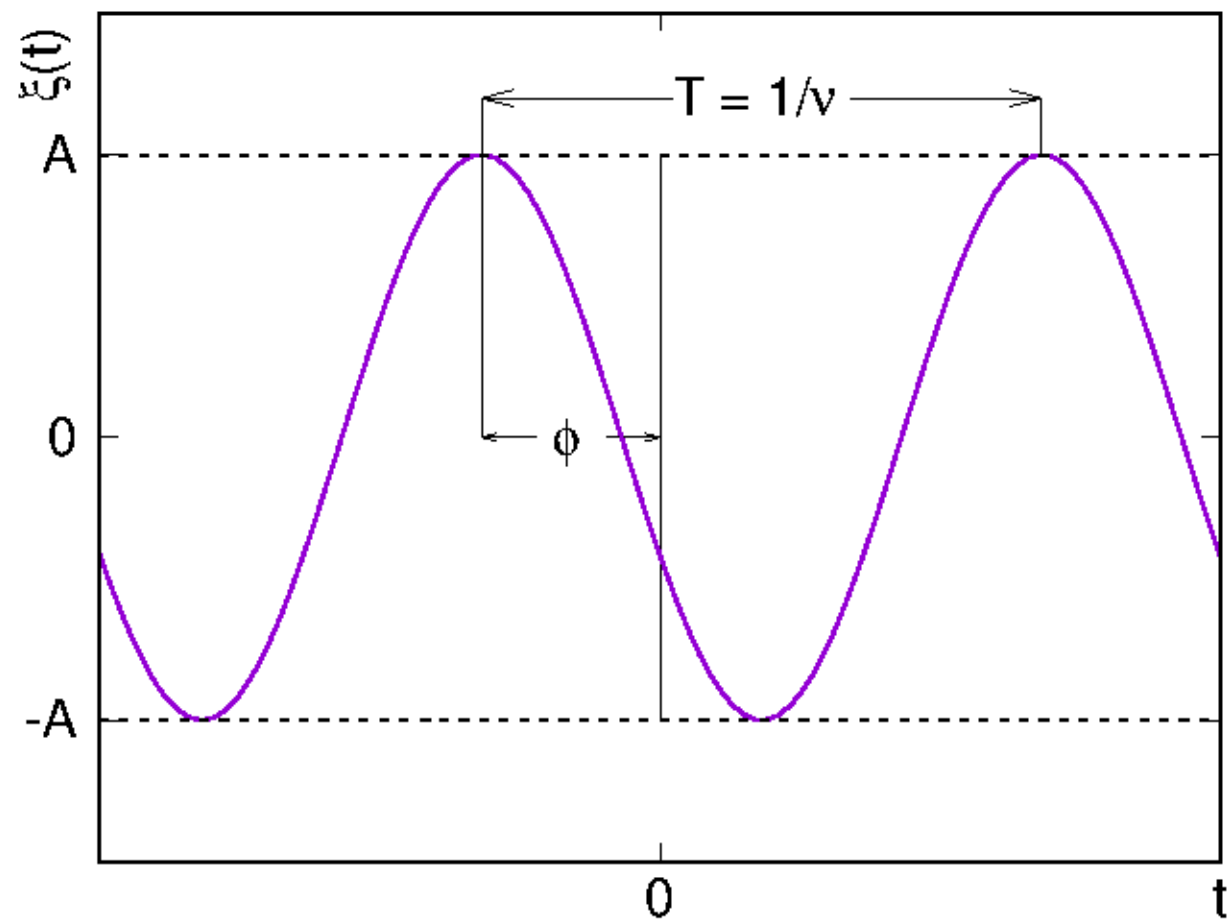
$$y(t) = A \cos(\omega t + \varphi)$$

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{Częstość kołowa drgań [rad*s}^{-1}\text{]}$$

$$\nu = \omega / 2\pi \quad \text{Częstość drgań [cykl*s}^{-1}\text{]}$$

$$\lambda = c / \nu \quad \text{Długość fali [nm]}$$

$$\bar{\nu} = 1 / \lambda \quad \text{Liczba falowa [cm}^{-1}\text{]}$$



$$E_p(q_1, q_2, \dots, q_{3n}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3n} \sum_{j=1}^{3n} k_{ij} \left(q_i - q_i^* \right) \left(q_j - q_j^* \right)$$

$$(q_1, q_2, \dots, q_{3n}) = (x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_n, y_n, z_n)$$

$$F_i = -\frac{\partial E_p}{\partial q_i} = -\sum_{j=1}^{3n} k_{ij} \left(q_j - q_j^* \right) \quad i = 1, 2, \dots, 3n$$

Równania ruchu

$$m_i \frac{d^2 q_i}{dt^2} = F_i = -\sum_{j=1}^{3n} k_{ij} \left(q_j - q_j^* \right), \quad i = 1, 2, \dots, 3n$$

Uwaga: masy odpowiadają współrzędnym i są uszeregowane w kolejności $m_I, m_I, m_I, m_{II}, m_{II}, m_{II}, \dots, m_N, m_N, m_N$ (indeksy rzymskie numerują atomy).

Definiujemy:

$$r_i = \sqrt{m_i} (q_i - q_i^*)$$

Wtedy:

$$\frac{d^2 r_i}{dt^2} = - \sum_{j=1}^{3n} \frac{k_{ij}}{\sqrt{m_i m_j}} r_j = - \sum_{j=1}^{3n} w_{ij} r_j, \quad i = 1, 2, \dots, 3n$$

W postaci macierzowej:

$$\frac{d^2 \vec{\mathbf{r}}}{dt^2} = - \mathbf{W} \vec{\mathbf{r}} \quad \mathbf{W} = \begin{pmatrix} \frac{k_{11}}{m_1} & \frac{k_{12}}{\sqrt{m_1 m_2}} & \dots & \frac{k_{1,3n}}{\sqrt{m_1 m_{3n}}} \\ \frac{k_{21}}{\sqrt{m_2 m_1}} & \frac{k_{22}}{m_2} & \dots & \frac{k_{2,3n}}{\sqrt{m_2 m_{3n}}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{k_{3n,1}}{\sqrt{m_{3n} m_1}} & \frac{k_{3n,2}}{\sqrt{m_{3n} m_2}} & \dots & \frac{k_{3n,3n}}{m_{3n}} \end{pmatrix}$$

Diagonalizujemy macierz \mathbf{W} :

$$\mathbf{W} = \mathbf{V}\mathbf{\Omega}\mathbf{V}^T \quad \mathbf{\Omega} = \begin{pmatrix} \omega_1^2 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \omega_2^2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \omega_{3n}^2 \end{pmatrix}$$

Wtedy równania ruchu można zapisać następująco:

$$\frac{d^2 \vec{\mathbf{r}}}{dt^2} = -\mathbf{V}\mathbf{\Omega}\mathbf{V}^T \vec{\mathbf{r}} \quad \begin{array}{l} \text{Mnożymy obustronnie przez } \mathbf{V}^T \text{ i wykorzystujemy} \\ \text{tożsamość } \mathbf{V}\mathbf{V}^T = \mathbf{I} \end{array}$$

$$\mathbf{V}^T \frac{d^2 \vec{\mathbf{r}}}{dt^2} = \frac{d^2 (\mathbf{V}^T \vec{\mathbf{r}})}{dt^2} = -\mathbf{\Omega}\mathbf{V}^T \vec{\mathbf{r}}$$

Definiujemy nowe zmienne:

$$\xi = \mathbf{V}^T \mathbf{r}$$

$$\xi_i = \sum_{j=1}^{3n} v_{ji} r_j = \sum_{j=1}^{3n} v_{ji} \sqrt{m_j} (q_j - q_j^*)$$

Po tej operacji równania są rozprężone:

$$\frac{d^2 \xi}{dt^2} = -\Omega \xi$$

Postać macierzowa:

$$\frac{d^2 \xi_i}{dt^2} = -\omega_i^2 \xi_i, \quad i = 1, 2, \dots, 3n$$

Dla każdej współrzędnej:

Rozwiązanie:

$$\xi_i(t) = A_i \cos(\omega_i t + \varphi_i), \quad i = 1, 2, \dots, 3n$$

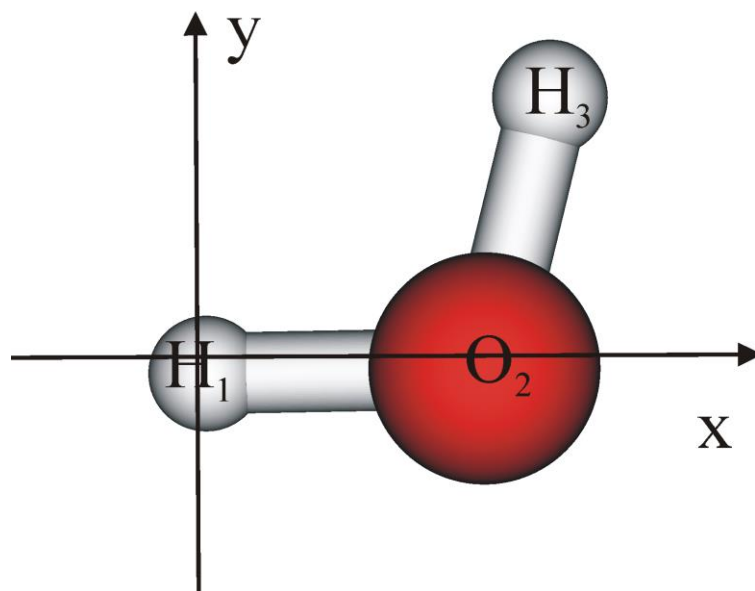
Wnioski:

1. Układ podlega $3n$ czystym drganiom o częstościach kołowych $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_{3n}$; te drgania i częstości nazywamy odpowiednio **drganiami normalnymi i częstościami normalnymi**.
2. Jeżeli nie działają siły zewnętrzne to odpowiednio 5 (cząsteczki liniowe) i 6 (cząsteczki nieliniowe) z nich odpowiada przesunięciom lub obrotom i ma częstości zerowe.
3. W każde drganie są uwikłane wszystkie jądra atomowe wskutek tego, że współrzędna ξ odpowiadająca temu drganiu jest liniową kombinacją współrzędnych jąder atomowych. Aby wyliczyć wychylenie współrzędnej j odpowiadające drganiu normalnemu i należy pomnożyć wartość $\xi_i(t)$ przez v_{ji}

Przykład: drgania normalne cząsteczki wody obliczone półempiryczną metodą PM3

symetria		
1 A ₁	1 B ₂	2 A ₁
liczba falowa [cm ⁻¹]		
1880.4	3516.9	3589.9

V _{ij}	H ₁	x	0.0061	0.6808	0.6921
		y	-0.6804	0.0000	0.0451
		z	0.0000	0.0000	0.0000
	O ₂	x	-0.1664	-0.2139	-0.1190
		y	0.2153	-0.1654	0.1539
		z	0.0000	0.0000	0.0000
	H ₃	x	0.6569	0.1716	-0.2182
		y	-0.1774	0.6588	-0.6584
		z	0.0000	0.0000	0.0000



Porównanie eksperymentalnych częstości drgań z obliczonymi w polu siłowym AMBER'84 (Weiner et al., *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 765-784 (1984)).

assignment	exptl ν^b	calcd ν^c
Benzene ^d		
Out of Plane		
E _{1u}	410	415
B _{2g}	703	703
In Plane		
E _{2g}	606	616
A _{1g}	992	949
B _{1u}	1010	972
E _{1u}	1038/1486	1182
B _{2u}	1310	1596
E _{2g}	1596	1544
N-methylacetamide ^e		
A'' Out of Plane		
peptide torsion	192	194
C=O out of plane wag	600	598
N-H out of plane wag	725	718
A' In Plane		
C-N-CH ₃ bend	289	315
CH ₃ bend	439	452
amide IV	628	591
CH ₃ -C stretch	883	838
C-N stretch	1120	1023
amide III	1300	1295
amide II	1569	1588
amide I	1660	1667
N-H stretch	3306	3304

Intensywność pasm w podczerwieni (absorpcja) i widmie Ramana (rozpraszanie)

$$I_{abs} \sim \left(\frac{\partial \mu}{\partial q} \right)^2$$

podczerwień

$$I_{scatt} \sim \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)^2$$

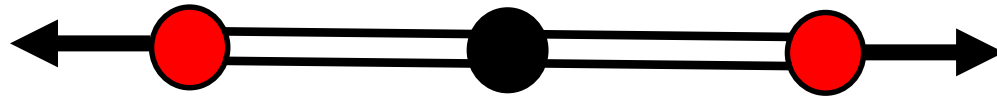
Raman

μ – moment dipolowy cząsteczki

α – polaryzowaność cząsteczki

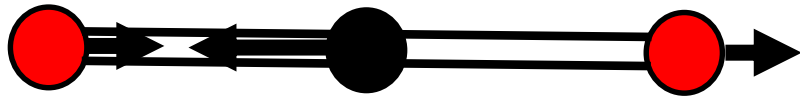
q – współrzędna normalna odpowiadająca drganiu

Drgania cząsteczki CO₂



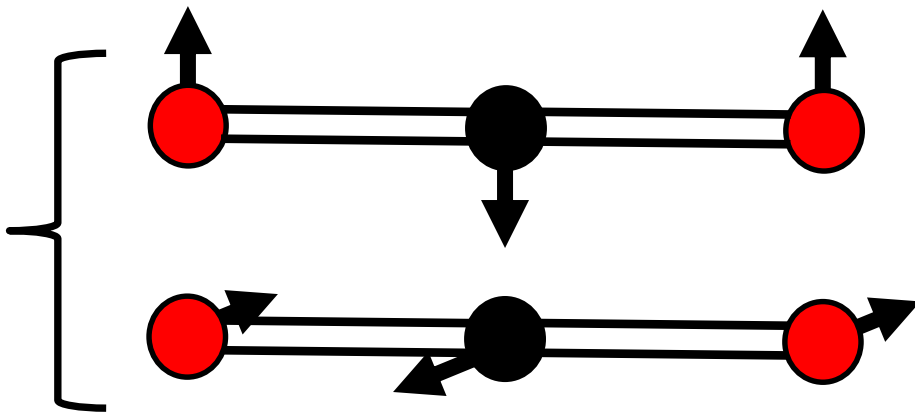
Raman: 1335 cm⁻¹

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial q}\right)^2 = 0 \quad \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)^2 > 0$$



IR: 2349 cm⁻¹

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial q}\right)^2 > 0 \quad \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)^2 = 0$$



IR: 667 cm⁻¹

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial q}\right)^2 > 0 \quad \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)^2 = 0$$

Badanie drgań normalnych makromolekuł

- Sieci Kirchhoffa

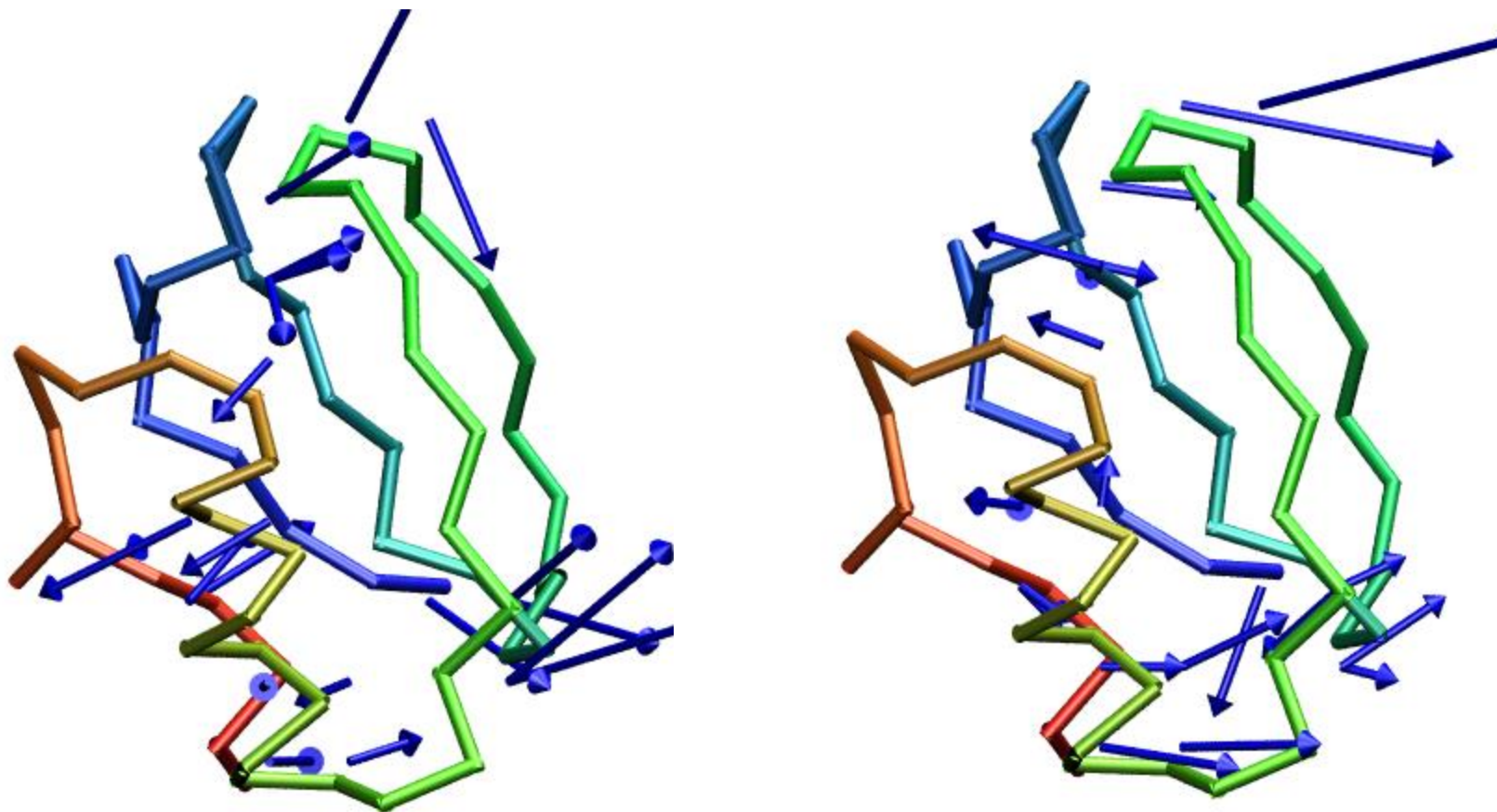
$$k_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{jeżeli odległość między resztami} < d_{\text{cut}} \\ 0 & \text{w przeciwnym przypadku} \end{cases}$$

- Sieci gaussowskie

$$k_{ij} = \exp\left(-\frac{d_{ij}^2}{2\sigma^2}\right)$$

Przykłady drgań normalnych białka BPTI (reprezentacja wektorowa)

(obliczenia przy wykorzystaniu serwera <http://apps.cbu.uib.no/webnma3>)



Także: program do obliczania modów normalnych opracowany przez laboratorium prof. Siergeia Grudinina: <https://team.inria.fr/nano-d/software/nolb-normal-modes/>