

# Ćwiczenie 4B

## Obliczanie i interpretacja widm w podczerwieni

Celem ćwiczenia jest obliczenie i interpretacja widma w podczerwieni IR dla wybranej struktury molekularnej. Sprowadza się to do wyznaczenia teoretycznych częstości drgań normalnych.

Przed przystąpieniem do zajęć wymagana jest znajomość następujących zagadnień

1. Podstawy teoretyczne spektroskopii IR
  - 1.1. Opis drgań klasycznego i kwantowego oscylatora harmonicznego i oscylatora anharmonicznego – oscylacje cząsteczek dwuatomowych
  - 1.2. Podział drgań normalnych
  - 1.3. Oscylacje cząsteczek wieloatomowych – metoda Wilsona
2. Orbitale molekularne HOMO, LUMO

**Warunkiem uzyskania zaliczenia jest przeprowadzenie obliczeń i poprawne przygotowanie sprawozdania. Należy przygotować jedno sprawozdanie z ćwiczeń 4A, 4B i 4C.**

### 1) Instrukcja wykonania ćwiczenia

a) Zalogować się do systemu.

b) W bazie danych<sup>1</sup>

- Spectral Database for Organic Compounds, SDDBS  
[http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cgi](http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi)
- Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase  
<http://cccbdb.nist.gov/>

znaleźć eksperymentalne widmo analizowanego układu molekularnego. Utworzyć tabelę TAB. 3 zawierającą doświadczalne wartości częstości drgań (minimalnie 5 wartości). Zidentyfikować typ drgania



Nr	$\nu$ [cm <sup>-1</sup> ]	Typ drgania
1.		
..		
5.		

<sup>1</sup> Można skorzystać również z innych dostępnych źródeł literaturowych.

- c) Wejść do swojego katalogu roboczego. Utworzyć katalog 4B. Wejść do tego katalogu. Utworzyć katalog FREQ. Wejść do tego katalogu.
- d) Uruchomić program pqsmol.
- e) Z menu **File** wybrać opcję **Import** i zaimportować do programu geometrię badanej cząsteczki zoptymalizowaną w bazie funkcyjnej 6-311G-dp na poziomie DFT/B3LYP (plik dft3.out z katalogu ~/4A/MOLECULE/)
- f) Dla zaimportowanej geometrii zoptymalizowanej na poziomie DFT/B3LYP/6-311G-dp wykonać obliczenia częstości drgań (szczegóły – poniższa tabela)

Nazwa pliku	Baza funkcyjna	Metoda
freq_scf.pqb	6-311G-dp	HF SCF
freq_dft.pqb	6-311G-dp	DFT/B3LYP

**UWAGA! Pliki nazywać zgodnie z oznaczeniami podanymi w powyższej tabeli.**

- g) Przeanalizować informacje zawarte w pliku wynikowym (\*.out).
- h) Skorzystać z programu **pqsviiew** umożliwiającego wizualizację danych zawartych w pliku wynikowym (typu output)
- wybierając z dolnego paska narzędziowego ikonę  zapoznać się z graficzną reprezentacją orbitali molekularnych, zwrócić uwagę na energię orbitali HOMO (H) i LUMO (L)
  - wybierając z paska narzędziowego ikonę  zapoznać się z liczbą, charakterem i intensywnościami drgań normalnych dla badanej molekuly.
- i) Korzystając z plików wynikowych (\*.out i \*.log) znaleźć informacje dotyczące wartości energii HOMO i LUMO (w jednostkach atomowych) badanej cząsteczki dla obu metod obliczeniowych, różnicę energii tych dwóch poziomów. Wyniki zestawić w tabeli TAB. 4 wg schematu

Energia [j. at]	HF SCF/6-311G-dp	DFT/B3LYP/6-311G-dp
$E_{\text{HOMO}}$		
$E_{\text{LUMO}}$		
$\Delta E = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$		

- j) Korzystając z plików wynikowych (\*out i \*log) odszukać obliczone wartości (teor.) wybranych pięciu drgań normalnych badanej cząsteczki odpowiadających zidentyfikowanym wartościom doświadczalnym (eksp.). Wyznaczyć błędy bezwzględne i względne wartości teoretycznych otrzymanych na poziomie HF SCF/6-311G-dp oraz DFT/B3LYP/6-311G-dp Wyniki zestawzić dla każdej metody w tabeli TAB. 5A i TAB. 5B

Nazwa metody/ baza funkcyjna	$\nu_1$ [cm <sup>-1</sup> ]		$\nu_2$ [cm <sup>-1</sup> ]		$\nu_3$ [cm <sup>-1</sup> ]		$\nu_4$ [cm <sup>-1</sup> ]		$\nu_5$ [cm <sup>-1</sup> ]	
	teor.	eksp.	teor.	eksp.	teor.	eksp.	teor.	eksp.	teor.	eksp.
Błąd bezwzględny										
Błąd względny [%]										
Typ drgania										

## 2) Opracowanie wyników obliczeń – część 4B

Warunkiem uzyskania zaliczenia z wykonanego ćwiczenia jest poprawne przygotowanie opracowania. Opracowanie (**część 4B**) powinno zawierać:

- wyjaśnienie pojęć: orbitale HOMO, orbitale LUMO;
- komentarz na temat różnic w opisie kwantowego i klasycznego oscylatora harmonicznego;
- definicję drgania normalnego, informację na temat podziału drgań normalnych;
- poprawnie wypełnione tabele TAB. 4 oraz TAB. 5A i TAB. 5B wraz z komentarzem dotyczącym dokładności obliczeń częstości drgań metodą HF SCF i DFT.

### Literatura

1. Piela, *Idee chemii kwantowej*, PWN, Warszawa 2003, str. 297–307.
2. P.W. Atkins, *Chemia Fizyczna*, PWN, Warszawa 2001, str. 458–472.
3. Z. Kęcki, *Podstawy spektroskopii molekularnej*, PWN, Warszawa 1998, str. 56–84.
4. A. Zielińska *Wpływ obecności rozpuszczalnika na częstość drgań grupy karbonylowej w cząsteczce 4-hydroksybenzoesanu metylu* – praca dyplomowa, Zakład Chemii Teoretycznej UMCS, Lublin 2010r. – załącznik do instrukcji.