

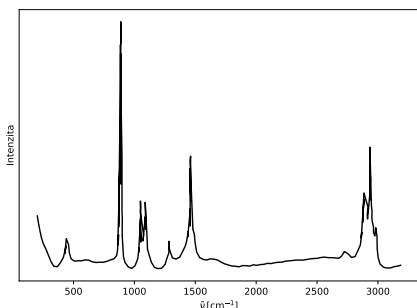
## Úloha V.S ... etanol či metanol?

10 bodů; průměr 7,20; řešilo 35 studentů

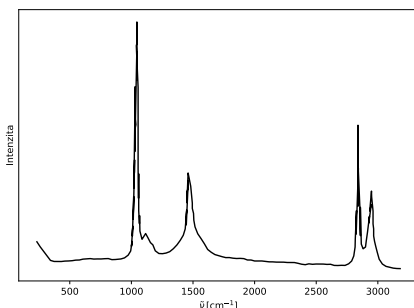
Vazebná energie molekuly fluoru je přibližně 37 kcal/mol. Pokud uvážíme dosah vazebných interakcí přibližně 3 Å od optimální vzdálenosti, jakou (průměrnou) silou musíme působit, abychom molekulu roztrhli? Spočítejte „tuhost“ molekuly fluoru, pokud by uprostřed tohoto rozmezí působila síla o velikosti této průměrné síly. Jaká by byla vibrační frekvence této molekuly? Srovnajte s experimentální hodnotou  $916,6 \text{ cm}^{-1}$ . (4b)

Zkuste pomocí Psi4 spočítat disociační křivku  $\text{F}_2$  a proložit ji v okolí minima parabolou. Jaká vám z ní tentokrát vyjde energie vibračních přechodů? (3b)

Máte dvě lahve alkoholu, které vám přišly přinejmenším podezřelé. Vzali jste je tedy do laboratoře a získali z nich následující Ramanova spektra. Pomocí programu Psi4 spočítejte, na jakých frekvencích jsou vibrační přechody molekul metanolu i etanolu, a na základě toho odhadněte, ve které lahvi je metanol a ve které etanol. Můžete využít přibližné geometrie etanolu a metanolu, které jsou součástí zadání na webu. (3b)



Obr. 1: Ramanovo spektrum lahve A



Obr. 2: Ramanovo spektrum lahve B

*Alkohol od Mikuláše?!*

Na výpočet síly si vystačíme s tím nejjzákladnějším vzorcem pro výpočet práce,  $E = Fx$ . Abychom přešli problémům s jednotkami, převedeme všechny veličiny na jednotky SI. Síla v tomto případě bude  $F = \frac{2,57 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{3 \cdot 10^{-10} \text{ m}} = 8,56 \cdot 10^{-10} \text{ N}$ . Tuhost pak ze vzorce  $F = kx$  vychází  $k = \frac{8,56 \cdot 10^{-10} \text{ N}}{1,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}} = 5,7 \text{ N/m}$ . Všimněte si, že jsme se dostali už do normálních hodnot pro makroskopické objekty, přestože se jedná o molekulu!

Nakonec spočítáme frekvenci z

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{5,7 \text{ N/m}}{0,5 \cdot 19 \cdot 1,6605 \cdot 10^{-27} \text{ kg}}} = 3,02 \cdot 10^{12} \text{ Hz},$$

což odpovídá přibližně  $100 \text{ cm}^{-1}$ . Na to, jak drastický jsme udělali odhad, to je vlastně velmi dobrá shoda.

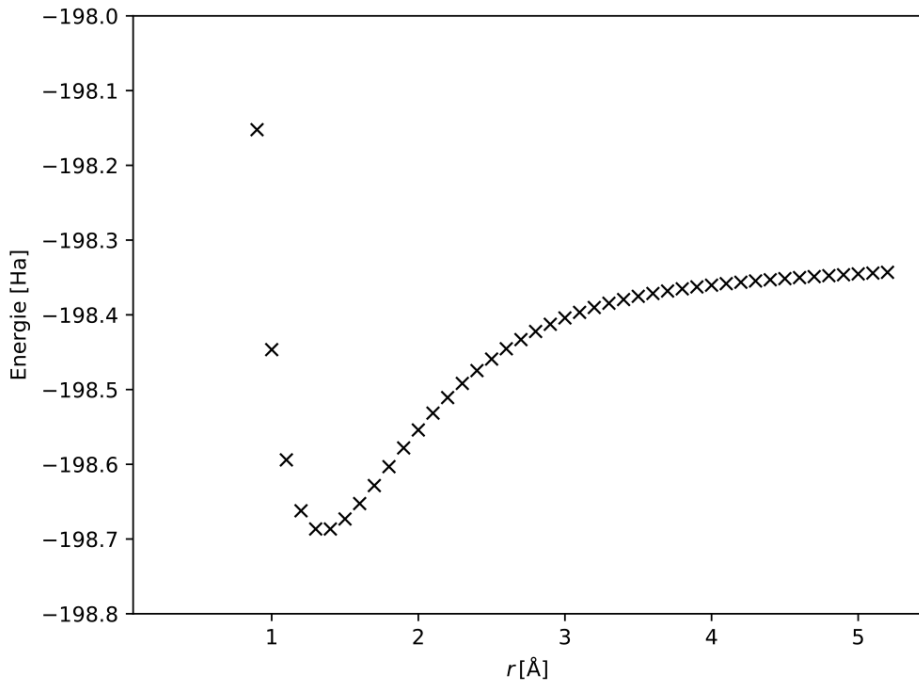
Pokud chceme přesnější odhad, tak vezmeme molekulu fluoru a v programu Psi4 pomocí Hartree-Fockovy metody v bázi cc-pvdz získáme celou potenciálovou křivku. To uděláme tak, že si připravíme vstup, který vypadá

```
set basis cc-pvdz
```

```
molecule F2{
0 1
F 0. 0. 0.
F XXX 0. 0.
}
```

```
energy('HF'),
```

a postupně dosazujeme za XXX jednotlivé mezijaderné vzdálenosti. Každý takový soubor pak spustíme v programu Psi4 a získáme energii. Když pak vyneseme závislost energie na vzdálenosti, dostaneme následující křivku.

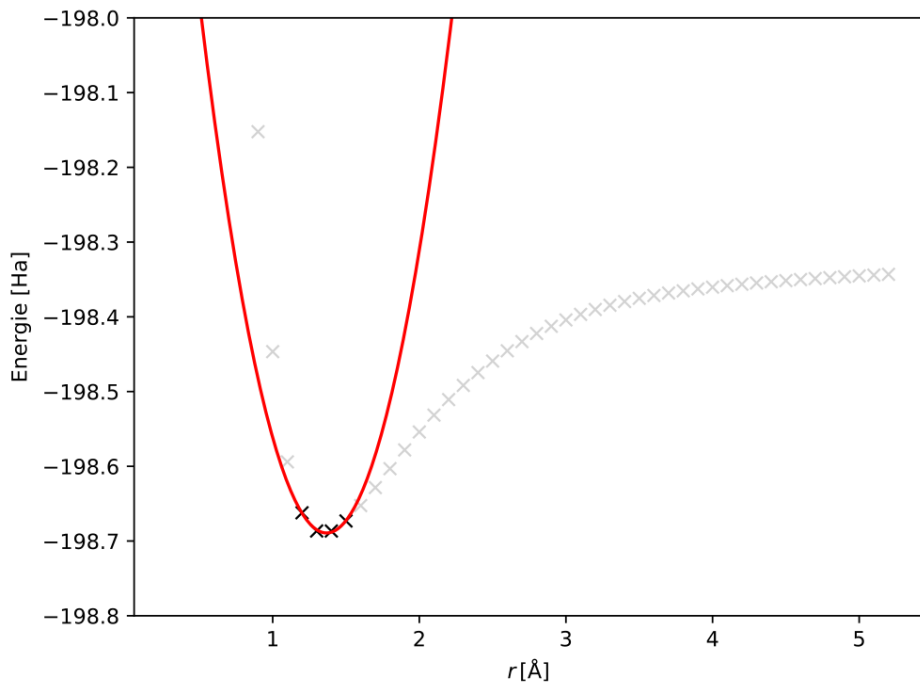


Obr. 3: Potenciálová křivka molekuly fluoru.

Pro prokládání vybereme jen body v okolí minima a proložíme jimi parabolickou funkci  $f(x) = \frac{1}{2}k(x - x_{\min})^2 + E_{\min}$ . Výsledný fit můžeme vidět na následujícím obrázku, kde jsme světle šedou barvou zaznačili ty body, které jsme z fitování vyřadili.

Dostali jsme následující parametry  $k = 1,89 \text{ Ha}/\text{Å}^2$ ,  $x_{\min} = 1,367 \text{ Å}$  a  $E_{\min} = -198,689 \text{ Ha}$ . Pro nás je podstatný jen parametr  $k$ , který má v jednotkách SI hodnotu  $824 \text{ J/m}^2$ . Po dosažení do vzorce pro frekvenci  $f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$  získáme hodnotu  $36,4 \text{ THz}$ , což odpovídá přechodu na  $1213 \text{ cm}^{-1}$ .

To už je o dost lepší shoda než předtím, ale kdybychom chtěli výsledek ještě přesněji,



Obr. 4: Potenciálová křivka molekuly fluoru, aproximovaná v okolí minima parabolou.

museli bychom použít nějakou výrazně lepší metodu pro výpočet energie molekuly. Na závěr se sluší dodat, že pokud místo fitování použijeme energii získanou přímo z Psi4 pomocí druhé derivace, dostaneme  $1180 \text{ cm}^{-1}$ , a pokud numericky vyřešíme Schrödingerovu rovnici pro jádra, dostaneme  $1174 \text{ cm}^{-1}$ .

Pro řešení poslední úlohy použijeme připravené geometrie a vytvoříme z nich vstupní soubory pro metanol

```
set basis cc-pvdz
molecule Met{
C -3.720857 1.264467 0.014321
H -5.081582 2.621135 0.111960
O -4.091493 2.612354 0.044506
H -4.166693 0.761523 -0.871149
H -4.031107 0.758163 0.954084
H -2.616521 1.197075 -0.068199
}
optimize("HF")
frequency("HF") .
```

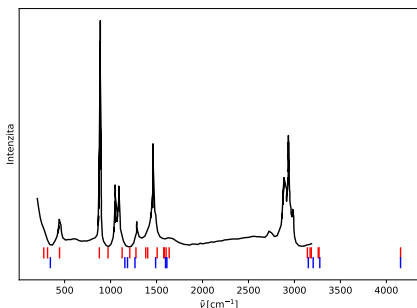
Po jeho spuštění dostaneme následující frekvence ( $\text{v cm}^{-1}$ )

344.7353	1155.1089	1184.1534	1265.1312	1489.7828	1597.6150
1600.4981	1612.5931	3151.1258	3203.9524	3276.1868	4154.4543

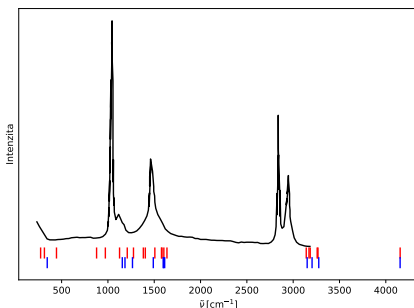
Podobně frekvence pro etanol ( $\text{v cm}^{-1}$ )

273.3196	314.2444	444.6461	877.5750	972.2065	1125.5706
1208.7315	1275.9318	1382.3368	1403.6507	1506.6482	1578.0625
1583.8727	1603.8039	1637.3176	3141.0952	3170.6320	3183.8335
3259.2164	3267.7417	4154.9101			

Pokud nyní zaznačíme vypočítané pozice do grafů, dostaneme následující obrázky. V něm jsou



Obr. 5: Ramanovo spektrum lahve A



Obr. 6: Ramanovo spektrum lahve B

červenou čarou vyznačeny vypočítané čáry etanolu a pod ní modře čáry metanolu. Ač jsou ve spektrech nesrovnalosti, vcelku bezpečně můžeme usoudit, že v levé lahvi A je etanol a v pravé metanol.

Vodítek k tomu je několik. Jednak levé spektrum má čáru mezi  $400 \text{ cm}^{-1}$  až  $500 \text{ cm}^{-1}$ , která v pravém spektru chybí. Spočítané spektrum metanolu nemá žádný mód, který bychom tomuto píku přiřadili. Dále máme v levém spektru velice intenzivní pík na  $900 \text{ cm}^{-1}$ , který opět nemá protějšek ve spočítaném spektru metanolu, ale naopak velice přesně odpovídá jednomu z módů etanolu. Na závěr okolo  $3000 \text{ cm}^{-1}$  můžeme v levém spektru rozlišit nejméně 4 píky, ale výpočet pro metanol v této oblasti předpovídá jen 3. Naopak pro etanol nám zde vychází píků 5, ač jsou posunuté k o něco vyšším energiím.

Každopádně to vše nás utvrzuje v našem závěru, že v levé lahvi je etanol. Ostatně to jsme mohli tipnout už jen z toho, že levé spektrum má mnohem víc píků, protože pro etanol očekáváme  $3 \cdot 9 - 6 = 21$  vibračních módů, zatímco pro metanol jen  $3 \cdot 6 - 6 = 12$ .

*Mikuláš Matoušek*

mikulas@fykos.cz

Fyzikální korespondenční seminář je organizován studenty MFF UK. Je zastřešen Oddělením propagace a mediální komunikace MFF UK a podporován Ústavem teoretické fyziky MFF UK, jeho zaměstnanci a Jednotou českých matematiků a fyziků. Realizace projektu byla podpořena Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy.

Toto dílo je šířeno pod licencí Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0 Unported.  
Pro zobrazení kopie této licence navštivte <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>.