

# Chimica computazionale

Loriano Storchi

[loriano@storchi.org](mailto:loriano@storchi.org)

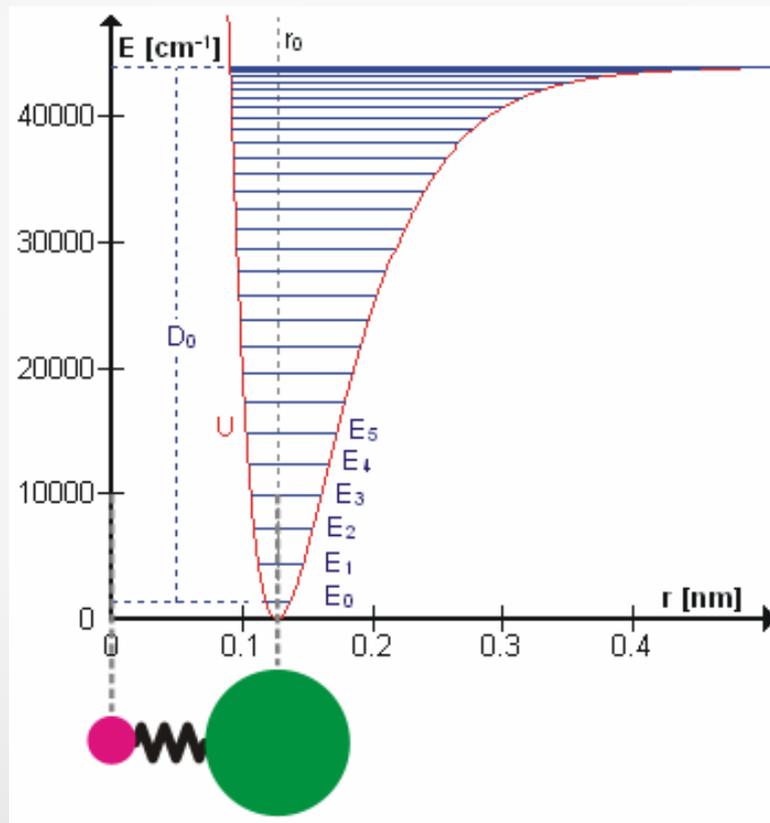
<http://www.storchi.org/>

# Spettro IR

- **La spettroscopia IR e' un tecnica normalmente usata in ambito chimico analitico oltre che in ambito chimico fisico nello studio del legame**
- Quando una molecola viene irradiata con una radiazione infrarossa l'energia viene convertita in energia vibrazionale
- I due modi fondamentali con cui una molecola puo' vibrare sono:
  - **STRETCHING**: stiramento lungo l'asse di legame
  - **BENDING**: piegamento dovuto alla variazione di angoli di legame

# Spettro IR

- La vibrazione molecolare, la spettroscopia IR, riguarda dunque transizioni vibrazionali. E' dunque strettamente legata al moto Nucleare



# Spettro IR

- Se conosco la **PES** di una molecola , e dunque conosco la **funzione  $U(\mathbf{q})$  dell'energia potenziale in funzione delle coordinate nucleari**:

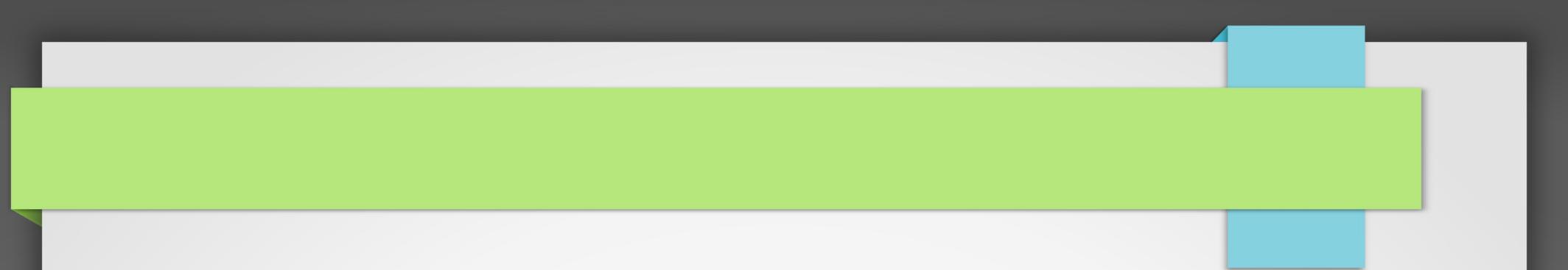
$$\left[ - \sum_i^N \frac{1}{2m_i} \nabla_i^2 - U(\mathbf{q}) \right] \Xi(\mathbf{q}) = E \Xi(\mathbf{q})$$

- Equazione di **SCHRÖDINGER** ma questa volta per i **nuclei**, dove compare la funzione d'onda nucleare ed un operatore hamiltoniano:
  - Contributo cinetico dei nuclei
  - E la PES

# Spettro IR

- Quando facciamo un'ottimizzazione di geometria non calcoliamo tutta la PES
- Ma di certo determiniamo i punti di minimo, quelli in cui le derivate di  $U(q)$  rispetto alle coordinate sono nulle
- Immaginiamo una semplice molecola biatomica A-B ed indichiamo con  $r_{eq}$  la distanza d'equilibrio del legame. Usando la serie di Taylor già vista possiamo approssimare  $U(q)$ :

$$U(r) = U(r_{eq}) + \left. \frac{dU}{dr} \right|_{r=r_{eq}} (r - r_{eq}) + \frac{1}{2!} \left. \frac{d^2U}{dr^2} \right|_{r=r_{eq}} (r - r_{eq})^2 + \frac{1}{3!} \left. \frac{d^3U}{dr^3} \right|_{r=r_{eq}} (r - r_{eq})^3 + \dots$$



# APPROSSIMAZIONE ARMONICA

# Spettro IR

- Visto che al minimo la **derivata prima e' nulla** imponendo **U(q) all'equilibrio uguale a zero**, limitando la serie di Taylor **al termine quadratico** ottengo:

$$U(r) = \frac{1}{2} \left. \frac{d^2U}{dr^2} \right|_{r=r_{eq}} (r - r_{eq})^2, \text{ dove } \left. \frac{d^2U}{dr^2} \right|_{r=r_{eq}} = k^{AB} \text{ (costante di forza)}$$

- Questa e' appunto l'approssimazione armonica e posso **sostituire il potenziale U(q) nell'equazione del moto nucleare**

# Spettro IR

- Equazione di SCHRÖDINGER per il **moto nucleare** per una molecola biatomica, in **approssimazione armonica**, diventa dunque:

$$\left[ -\frac{1}{2m^*} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{1}{2} \frac{d^2U}{dr^2} \Big|_{r=r_{eq}} (r - r_{eq})^2 \right] \Xi(q) = E^{vibr} \Xi(q)$$

- $m^* = \text{massa ridotta} = (m_A + m_B) / (m_A * m_B)$

# Spettro IR

- Chiaramente possiamo estendere la **trattazione ad un molecola generica** ed ottenere:

$$\left[ -\sum_k \frac{1}{2m_k} \nabla_k^2 + \frac{1}{2} (q - q_{eq}) H_{eq} (q - q_{eq}) \right] \Xi(q) = E^{vibr} \Xi(q)$$

- Dove compaiono le **coordinate all'equilibrio**  $q_{eq}$  oltre che la matrice **Hessiana delle derivate seconde dell'energia potenziale**  $U(q)$

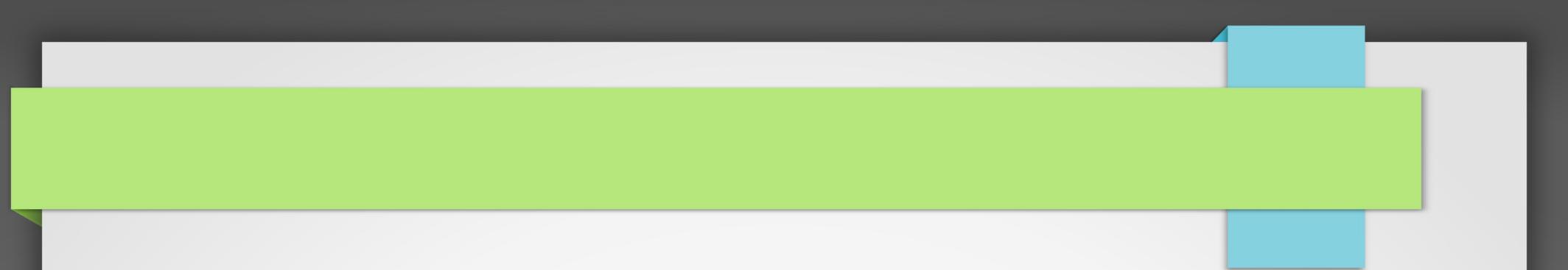
# Spettro IR

- Gli **autovalori** corrispondenti alla funzione d'onda  $\Xi(q)$  sono le **energie dei vari livelli vibrazionali**, e per un dato modo vibrazionale sono:

$$E_m^{\text{vibr}} = \left(n + \frac{1}{2}\right)h\omega_m \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

- Dove  $n$  e' il numero quantico vibrazionale e data a regola di selezione nell'approssimazione armonica avremo:

$$\Delta E_m^{\text{vibr}} = h\omega_m$$



INTENSITA' DELLE BANDE

# Spettro IR

- Determinati gli autovalori abbiamo il primo fondamentale ingrediente utile all'ottenimento dello spettro. Quello che ci manca e' una **stima delle intensita'**.
- **L'idea di fondo e' che quando una molecola vibra si produce una variazione del momento di dipolo. Dunque vibrando questa molecola produce una variazione del campo elettrico e dunque si ha uno "scambio di energia con le onde elettromagnetiche"**

$$\mu = q \cdot \bar{d}$$

$\mu$  = momento dipolare

$q$  = carica elettrica

$d$  = distanza vettoriale



# Spettro IR

- Date queste considerazioni possiamo ottenere l'intensità di banda dal quadrato del momenti di dipolo della transizione:

$$I_m \propto |\mu_m^{trans}|^2$$

- Se consideriamo dunque le **funzioni d'onda nucleari** dello stato fondamentale e di quello eccitato otteniamo:

$$\mu_m^{trans} = \frac{d\mu}{dq} \int \Xi_m^{excited}(q) \Xi^{ground} dq$$

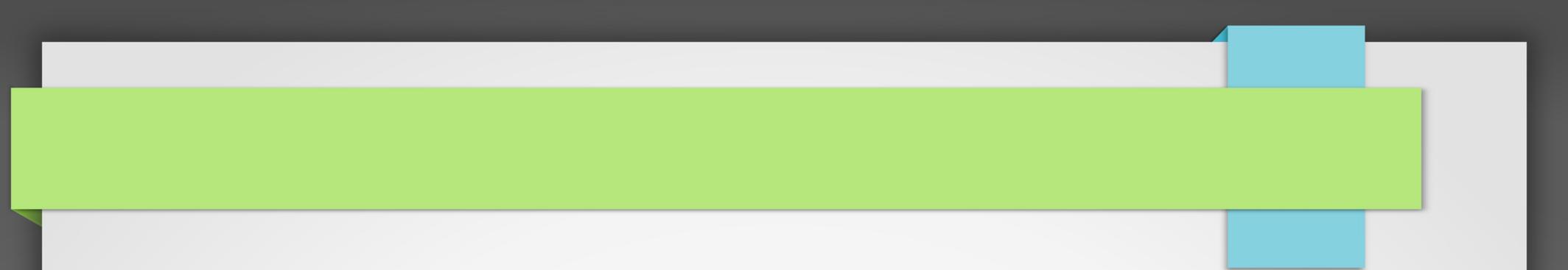
# Spettro IR

- Vendo l'espressione

$$\mu_m^{trans} = \frac{d\mu}{dq} \int \Xi_m^{excited}(q) \Xi_m^{ground} dq$$

- Si capisce bene come l'intensita' di banda sia **direttamente proporzionale alla variazione del momento di dipolo generata dalla vibrazione**, come atteso. Dunque dato il **campo esterno F** la stima dell'intensita' di banda e' fatta (momento di dipolo e' la derivata di U rispetto al campo esterno):

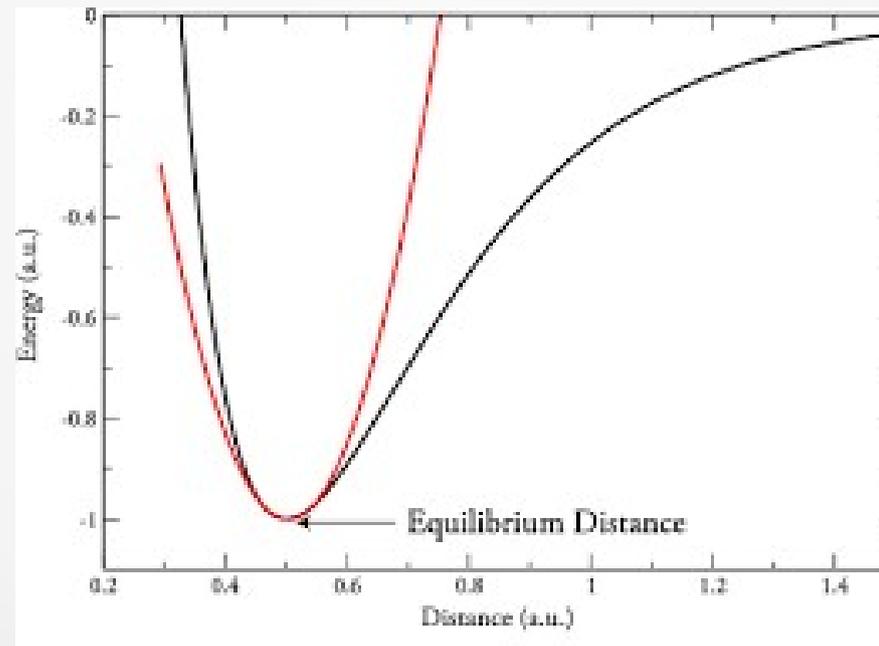
$$I_m \propto \left( \frac{\partial^2 U}{\partial F \partial q} \right)$$



# CONSIDERAZIONI GENERALI

# Spettro IR

- **Approssimazione armonica:** stiamo al solito troncando la serie di Taylor, e di fatto nel caso di una molecola biatomica stiamo considerando una parabola invece che:



# Spettro IR

- Se ricordate abbiamo imposto che la derivata prima fosse nulla, quindi l'espressione e' approssimata e **“valida” solo in punti di minimo o sella**

$$U(r) = \frac{1}{2} \left. \frac{d^2U}{dr^2} \right|_{r=r_{eq}} (r - r_{eq})^2, \text{ dove } \left. \frac{d^2U}{dr^2} \right|_{r=r_{eq}} = k^{AB} \text{ (costante di forza)}$$

**possiamo dunque effettuare una simulazione IR solo a seguito di una ottimizzazione di geometria. La simulazione va fatta allo stesso livello di teoria dell'ottimizzazione, altrimenti i minimi possono differire**

# Spettro IR

- **La regola di selezione  $\Delta n = \pm 1$  sono valide solo nel caso armonico** dunque possiamo avere bande nello spettro simulato non presenti in quello sperimentale
- Se ci fermiamo a livello HF dobbiamo aspettarci differenze dell'ordine almeno del 10% sull'energia delle bande IR

# Spettro IR

- **Frequenze immaginarie: E' chiaro che l'approssimazione vista e' valida per tutti i punti stazionari e non solo per i punti di minimo.**

Se sono in un punto stazionario generico ma non in un minimo (**sella**) quindi ricordando:

$$\left[ -\sum_i^{3N} \frac{1}{2m_i} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{1}{2} (\mathbf{x} - \mathbf{x}_{eq})^\dagger \mathbf{H} (\mathbf{x} - \mathbf{x}_{eq}) \right] \Xi(\mathbf{x}) = E \Xi(\mathbf{x})$$

$$H_{ij}^{(k)} = \left. \frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial x_j} \right|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}^{(k)}}$$

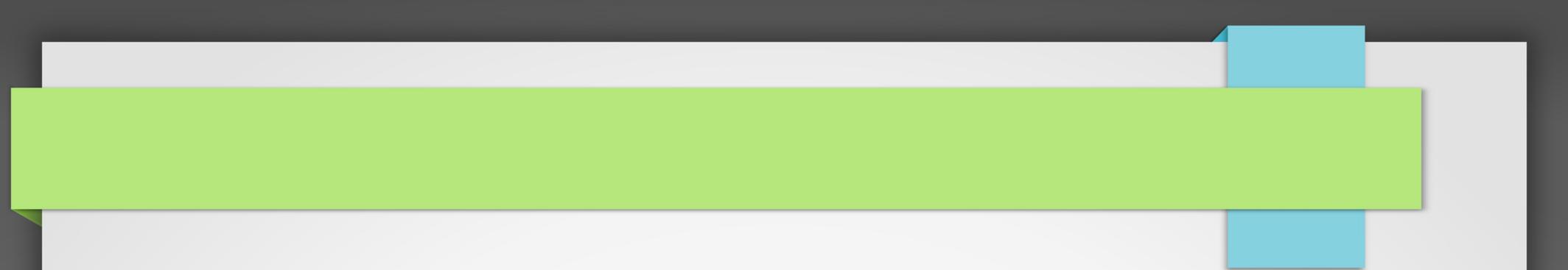
# Spettro IR

Se **non siamo in un minimo** e' dunque facile immaginare che **alcune derivate saranno negative** e dunque potro' avere **frequenze immaginarie** (attraversamento dello stato di transizione).

Fisicamente, un autovalore negativo corrisponde alla curvatura negativa della coordinata normale corrispondente.

La geometria su cui viene prodotta questa derivata seconda passa attraverso un massimo di energia (**e' la geometria corrisponde a un punto di sella**).

La presenza di una sola frequenza immaginaria puo' essere usata per individuare uno **stato di transizione**



# ESERCITAZIONE

# Spettro IR

- Disegnate l'acido acetico e facciamo prima un'ottimizzazione di geometria MM
- poi ottimizzazione RHF (3-21G) ed estraiamo la geometria a convergenza con molden
- **Non strettamente necessario ma facciamo pratica**
- E quindi impostiamo un calcolo di spettro IR (3-21G)

# Spettro IR

The screenshot shows the Avogadro software interface. A dialog box titled "GAMESS Input" is open, displaying the "Basic Setup" tab. The dialog contains the following settings:

- Calculate: Frequencies
- With: RHF, 3-21G
- In: Gas
- Multiplicity: Singlet
- Charge: Neutral

Below the settings, a message states: "File created by the GAMESS Input Deck Generator Plugin for Avogadro". The generated input deck is shown as follows:

```
! File created by the GAMESS Input Deck Generator Plugin for Avogadro
$BASIS GBASIS=N21 NGAUSS=3 $END
$CONTROL SCFTYP=RHF RUNTYP=HESSIAN $END
$FORCE METHOD=ANALYTIC VIBANL=.TRUE. $END

$DATA
Title
C1
C 6.0 -2.59590 1.01310 0.19260
O 8.0 -2.93690 1.35280 1.28690
O 8.0 -1.44980 1.51210 -0.35300
C 6.0 -3.34270 0.03990 -0.69080
H 1.0 -1.24530 1.18870 -1.23720
H 1.0 -4.22520 -0.29920 -0.17390
H 1.0 -2.71380 -0.81170 -0.92710
H 1.0 -2.62120 0.52000 1.61010
```

At the bottom of the dialog, there are buttons for "Reset All", "Defaults", "Compute...", "Generate...", and "Close".

# Spettro IR

The screenshot displays a molecular simulation software interface. The central window shows a 3D ball-and-stick model of a molecule with red and grey atoms. To the left, the 'Display Types' panel lists various visualization options, with 'Ball and Stick' and 'Surfaces' checked. Below it, 'Navigate Settings' includes a checked option for 'Display visual cues'. To the right, the 'Orbitals' panel shows a table of energy levels and symmetries. Below that, the 'Vibrations' panel includes a filter and a table of vibrational frequencies and intensities. A 'Show Spectra...' button is highlighted with a red box. At the bottom, a 'Spectra Visualization' window shows an IR spectrum plot with Transmittance (%) on the y-axis and Wavenumber (cm<sup>-1</sup>) on the x-axis.

**Orbitals**

Orbital	Energy (eV)	Symmetry	
44	LUMO+27	2.690,618	A
43	LUMO+26	2.521,876	A
42	LUMO+25	1.741,842	A
41	LUMO+24	1.559,550	A
40	LUMO+23	1.510,608	A
39	LUMO+22	1.450,116	A
38	LUMO+21	1.432,716	A
37	LUMO+20	1.398,064	A

Quality: Medium Render Configure

**Vibrations**

Filter: km/mol

v (cm <sup>-1</sup> )	I (km/mol)
166.88	45.671
424.91	47.883
445.07	112.948
635.04	230.201
644.55	108.586

Show Spectra...

**Spectra Visualization**

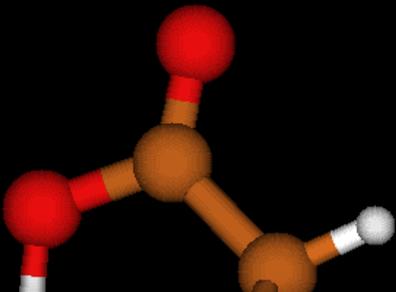
Transmittance (%)

Wavenumber (cm<sup>-1</sup>)

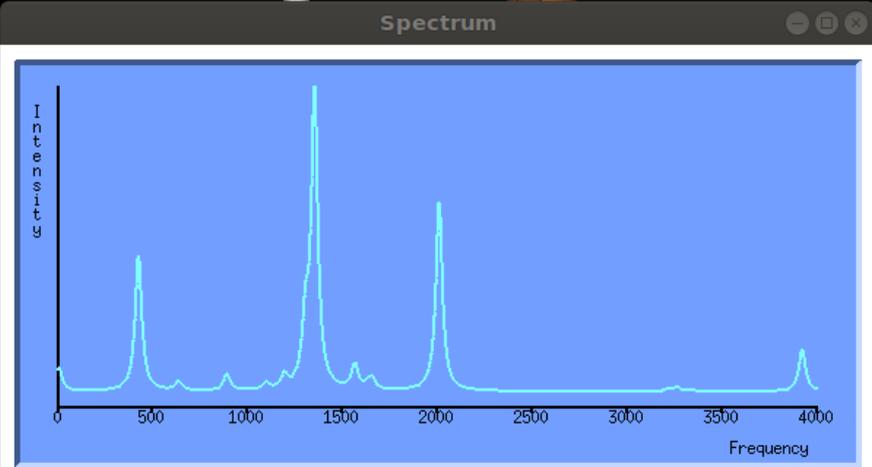
# Spettro IR

MOLDEN

MOLDEN



Spectrum



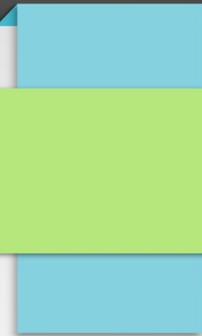
Molden Control

Frequency:

Nr.	Frequency (cm-1)
12	890.609985
13	1096.989990
14	1193.650024
15	1304.939941
16	1352.140015
17	1564.920044
18	1634.979980
19	1656.130005
20	2008.209961
21	3208.139893
22	3260.820068
23	3334.699951
24	3919.929932

Scale Factor ? 0.100000

|| 2018-12-05 13:...



=====