

XIII. A HARMONIKUS KÖZELÍTÉS: NORMÁLREZGÉSEK, NORMÁLKOORDINÁTÁK

Alapvető referencia: E. Bright Wilson, Jr., J. C. Decius, és Paul C. Cross, *Molecular Vibrations, The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*, Dover: New York, 1980.

Vizsgáljunk egy N -atomos molekulát. Rögzítsük a testcentrált koordináta rendszer origóját a tömegközéppontban (TKP), ahogy ezt a forgási mozgás tárgyalásánál is tettük. Hasonlóan, a molekulatengelyeket vegyük fel az a , b , és c tehetetlenségi fő tengelyeknek megfelelően (NB: csak merev pörgettyű esetén megfelelő ez a választás).

Kinetikus energia

A 0 alsó indexszel jelölt egyensúlyi magkonfigurációhoz képest történő Descartes elmozdulás koordinátákat a következőképpen definiáljuk:

$$x_\alpha = a_\alpha - a_{\alpha,0}, \quad y_\alpha = b_\alpha - b_{\alpha,0}, \quad z_\alpha = c_\alpha - c_{\alpha,0},$$

a kinetikus energia képlete pedig a következő:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N m_\alpha \left[\left(\frac{dx_\alpha}{dt} \right)^2 + \left(\frac{dy_\alpha}{dt} \right)^2 + \left(\frac{dz_\alpha}{dt} \right)^2 \right].$$

A tömegsúlyozott Descartes koordináták,

$$\begin{aligned} q_1 &:= \sqrt{m_1} x_1 & q_4 &:= \sqrt{m_2} x_2 & \dots & q_{3N-2} &:= \sqrt{m_N} x_N \\ q_2 &:= \sqrt{m_1} y_1 & q_5 &:= \dots & & q_{3N-1} &:= \sqrt{m_N} y_N \\ q_3 &:= \sqrt{m_1} z_1 & & & & q_{3N} &:= \sqrt{m_N} z_N \end{aligned}$$

bevezetésével a kinetikus energia felírható, mint

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{dq_i}{dt} \right)^2 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \dot{q}_i^2 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \dot{q}_1 & \dot{q}_2 & \dots & \dot{q}_{3N} \end{pmatrix} \mathbf{1} = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{q}}^T \mathbf{1} \mathbf{q}.$$

Potenciális energia

Ha a vizsgált molekula kovalens kötésekkel rendelkező jól kötött rendszer, úgy a magok egy mély potenciálvölgynek megfelelően rezegnek. A rezgési állapotok vizsgálhatók a $V(\mathbf{x})$ potenciális energia függvénynek az egyensúlyi pozíció körül sorba fejtett alakja segítségével:

$$V(\mathbf{x}) = V_0 + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial V}{\partial x_i} \right)_0 x_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 x_i x_j + \frac{1}{6} \sum_{ijk} \left(\frac{\partial^3 V}{\partial x_i \partial x_j \partial x_k} \right)_0 x_i x_j x_k + \dots,$$

ahol újra indexeltük a Descartes koordinátákat:

$$(x_1 \ y_1 \ z_1 \ x_2 \ y_2 \ \dots \ x_N \ y_N \ z_N) \mapsto (x_1 \ x_2 \ x_3 \ x_4 \ \dots \ x_{3N-1} \ x_{3N}).$$

Egyensúlyi helyzetben az összes, a magokra ható erő definíció szerint zérus:

$$f_i = - \left(\frac{\partial V}{\partial x_i} \right)_0 = 0 \Rightarrow \text{lineáris tagok eltűnnek.}$$

A multidimenziós harmonikus oszcillátor közelítésben elhanyagoljuk a harmad- és magasabb rendű tagokat (az atomok között feltételezett rugók kielégítik a Hooke-féle erőtvényt), azaz:

$$V(\mathbf{x}) = V_0 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} H_{ij} x_i x_j = V_0 + \frac{1}{2} \mathbf{x}^T \mathbf{H} \mathbf{x}$$

vagyis

$$V(\mathbf{x}) = V_0 + \frac{1}{2} \begin{pmatrix} x_1 & x_2 & \dots & x_{3N} \end{pmatrix} \begin{bmatrix} H_{1,1} & H_{1,2} & \dots & H_{1,3N} \\ H_{2,1} & H_{2,2} & \dots & \\ \vdots & \vdots & & \\ H_{3N,1} & H_{3N,2} & & H_{3N,3N} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_{3N} \end{pmatrix},$$

ahol $H_{ij} := \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0$ az erőállandó mátrix Descartes koordinátákban.

┌Megjegyzendő, hogy a H_{ij} erőállandó mátrix az elektronmozgásra vonatkozó, időtől független Schrödinger-egyenlet megoldásával számítható, az így adódó potenciális energia hiperfelületnek (PES) az egyensúlyi konfigurációban számított, geometriai koordináták szerinti második deriváltjával azonos. A H_{ij} erőállandó mátrixot már egyszerű *ab initio* elektronszerkezet számítások segítségével rendkívül jól lehet becsülni.]

Konvertáljuk a $V(\mathbf{x})$ potenciális energia függvényt tömegsúlyozott Descartes koordinátákba:

$$V(\mathbf{q}) = V_0 + \frac{1}{2} \mathbf{q}^T \mathbf{W} \mathbf{q}, \text{ ahol } W_{ij} = \frac{H_{ij}}{\sqrt{m_i m_j}} .$$

Végre eljutottunk arra a pontra, ahol megfogalmazhatjuk a rezgő mozgásra vonatkozó klasszikus mechanikai alapproblémát: Oldjuk meg Newton mozgásegyenleteit a

$$T = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{q}}^T \dot{\mathbf{q}} \quad \text{és} \quad V(\mathbf{q}) = V_0 + \frac{1}{2} \mathbf{q}^T \mathbf{W} \mathbf{q}$$

kinetikus, illetve potenciális energia függvényekkel jellemzett rendszerre.

Természetesen a megoldás során alkalmazhatnánk a klasszikus mechanika $\mathbf{F} = -\nabla V = m\mathbf{a}$ egyenletét. Ehelyett azonban a Newton-féle mozgásegyenletek egy általánosabb megfogalmazását, a variációszámításból ismert ún. Lagrange-féle formalizmust alkalmazzuk:

$$L(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}}; t) = T - V ,$$

ahol L az adott mozgásra vonatkozó Lagrange-függvény. A megfelelő Lagrange-egyenlet alakja:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0$$

Mint hogy a \mathbf{q}_i általánosított koordináták (eddig csak a tömegsúlyozott Descartes koordináta választásról beszéltünk) csak V -ben, míg időderiváltak csak T -ben szerepelnek, így azt kapjuk, hogy

$$\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}\right) = \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i}\right) = \dot{q}_i$$

és

$$\left(\frac{\partial L}{\partial q_i}\right) = -\left(\frac{\partial V}{\partial q_i}\right) = -\sum_{j=1}^{3N} W_{ij} q_j .$$

Tehát a harmonikus rezgőmozgásra vonatkozó Lagrange-egyenlet a következő egyszerű alakot ölti:

$$\left(\frac{d^2 q_i}{dt^2}\right) + \sum_{j=1}^{3N} W_{ij} q_j = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, 3N).$$

Ez csatolt differenciálegyenletek rendszere, melyet mátrix formában tudunk legtömörebben felírni:

$$\boxed{\ddot{\mathbf{q}} + \mathbf{W}\mathbf{q} = \mathbf{0}}.$$

A csatolt differenciálegyenlet-rendszer helyett nagyságrendekkel egyszerűbb egy nem csatolt differenciálegyenlet-rendszert megoldani, mely az egyszerű analitikus megoldás lehetőségét is felveti. Ehhez a \mathbf{q} általánosított rezgési koordinátákat “szét kell csatolni” egymástól. Ezt egy unitér transzformáció ($\mathbf{U}^T \mathbf{U} = \mathbf{U}\mathbf{U}^T = \mathbf{I}_{3N}$) segítségével próbáljuk meg elérni:

$$Q_k = \sum_{i=1}^{3N} U_{ik} q_i, \text{ vagy másképpen } \mathbf{Q} = \mathbf{U}^T \mathbf{q} \text{ és } \mathbf{q} = \mathbf{U}\mathbf{Q}.$$

Következésképpen, $\ddot{\mathbf{q}} = \mathbf{U}\ddot{\mathbf{Q}}$.

A harmonikus rezgőmozgásra vonatkozó $\ddot{\mathbf{q}} + \mathbf{W}\mathbf{q} = \mathbf{0}$ Lagrange-egyenlet az új, transzformált koordináta rendszerben a következő alakot ölti:

$$\mathbf{U}\ddot{\mathbf{Q}} + \mathbf{W}\mathbf{U}\mathbf{Q} = \mathbf{0} \Rightarrow \ddot{\mathbf{Q}} + (\mathbf{U}^T \mathbf{W}\mathbf{U})\mathbf{Q} = \mathbf{0} .$$

Ha az \mathbf{U} unitér mátrixot úgy választjuk, hogy

$$\mathbf{U}^T \mathbf{W}\mathbf{U} = \mathbf{\Lambda} = \begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \lambda_{3N} \end{bmatrix} ,$$

akkor

$$\ddot{\mathbf{Q}} + \mathbf{\Lambda}\mathbf{Q} = \mathbf{0} \Rightarrow \left(\frac{d^2 Q_k}{dt^2} \right) + \lambda_k Q_k = 0 , k = 1, 2, \dots, 3N.$$

Tehát célkitűzésünknek megfelelően $3N$ egymáshoz nem csatolt egyenletből álló differenciálegyenlet-rendszerhez jutottunk. A Q_k -k a rezgő mozgást jellemző normálkoordináták, az általuk reprezentált mozgások az un. normálrezgések. A normálrezgésekben a molekula minden atomja harmonikus rezgőmozgást végez azonos rezgési frekvenciával, azonos fázisban (a mozgások extrémumain egyszerre haladnak át), de nem azonos amplitúdóval.

A k -adik normálrezgésnek megfelelő rezgési frekvencia

$$\nu_k = \frac{\omega_k}{2\pi} = \frac{\sqrt{\lambda_k}}{2\pi} ,$$

míg a normálkoordináták általános alakja

$$Q_k = c_k \sin(\omega_k t + \phi_k) .$$

Az “utolsó” hat normálkoordináta közül, melyekre $\lambda_k = 0$, három a molekula haladó (transzlációs) mozgásának felel meg, míg 3(2) a forgási mozgásnak. Azaz a normálrezgések száma nemlineáris(lineáris) molekulákra $3N - 6(5)$.

Belső vegyérték koordináták

A (tömegsúlyozott) Descartes koordinátáknál többnyire előnyösebb a belső koordináták használata egy adott rendszer rezgési mozgásainak tárgyalására, illetve az ezen koordinátákon alapuló Hamilton operátor sajátérték egyenletének numerikus megoldására.

Bár a belső koordináták definíciója tulajdonképpen ízlés kérdése (bármely teljes, nem-redundáns belső koordináta rendszer a másikkal elvileg ekvivalens), a kvadratikus erőterek reprezentációjára a spektroszkópusok már hosszú ideje alkalmaztak jól meghatározott szimmetria és lokális belső koordinátákat, melyeket szokás vegyérték koordinátáknak is nevezni. Ezen koordinátáknak öt alaptípusa van: kötésnyújtási (stretching), kötéshajlítási (bending), lineáris kötéshajlítási (akkor lép fel, ha a koordinátát definiáló három atom egy egyensúlyi magkonfigurációban egy egyenes mentén helyezkedik el), síkból történő kitérítési (out-of-plane) és torziós (torsional) koordináták.

Legyen $\mathbf{0} \mathbf{r}_{ab} = r_b - r_a$ az a atomból a b atomba mutató vektor, valamint $\mathbf{e}_{ab} = \mathbf{r}_{ab} / |\mathbf{r}_{ab}|$ az ennek megfelelő egységvektor. Ekkor az öt alapvető vegyérték koordináta definícióját a következőképpen adhatjuk meg:

STRE $r_{ab} = |\mathbf{r}_{ab}|$, ahol $\mathbf{r}_{ab} = \mathbf{r}_b - \mathbf{r}_a$ $0 < r_{ab} < \infty$

BEND $\phi_{abc} = \cos^{-1}(\mathbf{e}_{bc} \cdot \mathbf{e}_{ba})$, ahol $\mathbf{e}_{ab} = \mathbf{r}_{ab} / |\mathbf{r}_{ab}|$ $0 < \phi_{abc} < \pi$

LIN $\Theta_{abc}^d = \sin^{-1}[\mathbf{e}_d \cdot (\mathbf{e}_{bc} \times \mathbf{e}_{ba})]$,
ahol \mathbf{e}_d rögzített, a hajlítási síkra merőleges irányvektor; azaz Θ invariáns a haladó mozgásokra, de nem invariáns minden forgatásra.

OUT $\gamma_{abcd} = \sin^{-1}(\mathbf{e}_{bc} \cdot (\mathbf{e}_{ba} \times \mathbf{e}_{bd})) / \sin \phi_{cbd}$ $-\pi < \gamma_{abcd} < \pi$

TORS $\sin \tau_{abcd} = \mathbf{e}_{ba} \cdot (\mathbf{e}_{cb} \times \mathbf{e}_{cd}) / (\sin \phi_{abc} \sin \phi_{bcd})$ $-\pi/2 < \tau_{abcd} < 3\pi/2$

Természetesen további belső illetve vegyérték koordinátákat is lehet definiálni. Ezek közül az egyik legismertebb a Simons–Parr–Finlan (SPF) koordináta, mely a nyújtási koordináta reciprokával arányos és definíciója a következő: $\rho_{ab} = (r_{ab} - r_{ab}^0) / r_{ab} = 1 - r_{ab}^0 / r_{ab}$, ahol r_{ab}^0 egy (rögzített) referencia kötéshossz (r_{ab}^0 -t tipikusan az r_{ab} kötéshossz egyensúlyi értékével vesszük azonosnak). További szívesen alkalmazott koordináta típusok: Jacobi koordináták, Radau koordináták, hipergömbi koordináták, stb.

XIV. HARMONIKUS REZGÉSI ANALÍZIS: A GF MÓDSZER

A Jeljasevics és Wilson által kidolgozott GF-módszer a molekularezgések nulladrendű megoldását adja belső koordinátákban (harmonikus rezgési analízis). A $3N - 6$ dimenziós rezgési probléma szétcsatolását lineáris transzformációk segítségével érjük el. A módszer vázlata:

1. $T = \frac{1}{2}mv^2 \Rightarrow 2T = \sum_{i=1}^{3N} \dot{\rho}_i^2 = \dot{\boldsymbol{\rho}}^T \dot{\boldsymbol{\rho}}$ a kinetikus energia tömegsúlyozott Descartes koordinátákban
2. $V = \frac{1}{2}kx^2 \Rightarrow 2V = \sum_{ij} F_{ij} \rho_i \rho_j$ a potenciális energia (\mathbf{F} az erőállandó mátrix)
3. $d_{i\alpha} = r_{i\alpha} - a_{i\alpha}$ az un. Descartes-féle elmozduláskoordináták, a jelöli az egyensúlyi helyzetet
4. $2T = (\dot{\mathbf{d}}^T \mathbf{M}^{1/2}) (\mathbf{M}^{1/2} \dot{\mathbf{d}})$
5. $\mathbf{s} = \mathbf{Bd}$ linearizált transzformációs egyenlet, ahol \mathbf{B} a Jeljasevics–Wilson-féle \mathbf{B} mátrix, míg \mathbf{s} az elmozduláskoordinátákat adja belső koordinátákban
6. $2T = \dot{\mathbf{s}}^T (\mathbf{B}^{-1})^T \mathbf{M} \mathbf{B}^{-1} \dot{\mathbf{s}}$
7. $\mathbf{G} = \mathbf{B} \mathbf{M}^{-1} \mathbf{B}^T$, azaz $2T = \dot{\mathbf{s}}^T (\mathbf{B}^{-1})^T \mathbf{M} \mathbf{B}^{-1} \dot{\mathbf{s}}$
8. $\mathbf{s} = \mathbf{LQ}$ a további linearizált transzformációs egyenlet

$$\begin{array}{ccc}
 2T = \dot{\mathbf{s}}^T \mathbf{G}^{-1} \dot{\mathbf{s}} & & 2V = \mathbf{s}^T \mathbf{F} \mathbf{s} \\
 \Downarrow & & \Downarrow \\
 2T = (\dot{\mathbf{Q}}^T \mathbf{L}^T) \mathbf{G}^{-1} (\mathbf{L} \dot{\mathbf{Q}}) & & 2V = (\mathbf{Q}^T \mathbf{L}^T) \mathbf{F} (\mathbf{L} \mathbf{Q}) \\
 \Downarrow & & \Downarrow \\
 \mathbf{L}^T \mathbf{G}^{-1} \mathbf{L} = \mathbf{I} & & \mathbf{L}^T \mathbf{F} \mathbf{L} = \boldsymbol{\Lambda} \\
 \Downarrow & & \Downarrow \\
 \mathbf{L} \mathbf{L}^T = \mathbf{G} & \Rightarrow & \boxed{(\mathbf{GF}) \mathbf{L} = \boldsymbol{\Lambda}}
 \end{array}$$

A téglalap alakú \mathbf{B} mátrix általánosított inverze $\mathbf{A} = \mathbf{mB}^T(\mathbf{BmB}^T)^{-1}$, hiszen

$$\mathbf{AB} = \mathbf{mB}^T(\mathbf{BmB}^T)^{-1}\mathbf{B} = \mathbf{mB}^T(\mathbf{B}^T)^{-1}\mathbf{m}^{-1}\mathbf{B}^{-1}\mathbf{B} = \mathbf{I}.$$

A végeredményünk tehát az, hogy az \mathbf{L} transzformációs mátrix oszlopait azon nem-ortogonális sajátvektorok alkotják, melyek a *nem-szimmetrikus* \mathbf{GF} mátrix sajátvektorai. Mindazonáltal a fenti analízis újrafogalmazható, mint egy szimmetrikus sajátérték-probléma. Ehhez definiáljuk az $\mathbf{L}' = \mathbf{G}^{-1/2}\mathbf{L}$ mátrixot, ekkor

$$(\mathbf{GF})\mathbf{G}^{1/2}\mathbf{L}' = \mathbf{G}^{1/2}\mathbf{L}'\mathbf{A} \quad \Rightarrow \quad (\mathbf{G}^{1/2}\mathbf{FG}^{1/2})\mathbf{L}' = \mathbf{L}'\mathbf{A}$$

Azaz az \mathbf{L} mátrix meghatározható a szimmetrikus $\mathbf{G}^{1/2}\mathbf{FG}^{1/2}$ mátrix diagonalizálásával, majd a $\mathbf{G}^{1/2}$ mátrix segítségével történő visszatranszformációval.

A GF-módszer segítségével a csatolatlan nulladrendű

$$\hat{H}_0 = \sum_m^{\text{vibr}} \hat{h}_m(Q_m)$$

Hamilton operátort kaptuk meg, ahol görbevonalú normálkoordináták esetén

$$\hat{h}_m(Q_m) = -\frac{\hbar^2}{2} \left(\mu_m \frac{d^2}{dQ_m^2} + \tau_m \frac{d}{dQ_m} \right) + \frac{1}{2} \lambda_m Q_m^2,$$

megfelelő koefficiensek felvétele esetén.

A GF MÓDSZER DESCARTES KOORDINÁTÁKBAN

Az elektronszerkezet-számító programok többnyire nem a $3N - 6$ belső, hanem a $3N$ Descartes koordinátában oldják meg az N -atomos rendszerre vonatkozó harmonikus oszcillátor sajátérték problémát.

(1) Transzláció:

$$T_1 = N_1 \sum_{\alpha=1}^N m_{\alpha}^{1/2} q_{x\alpha} ,$$

$$T_2 = N_2 \sum_{\alpha=1}^N m_{\alpha}^{1/2} q_{y\alpha} ,$$

$$T_3 = N_3 \sum_{\alpha=1}^N m_{\alpha}^{1/2} q_{z\alpha} .$$

(2) Rotáció:

$$R_1 = N_1 \sum_{\alpha=1}^N m_{\alpha}^{1/2} (b_{\alpha} q_{z\alpha} - c_{\alpha} q_{y\alpha}) ,$$

$$R_2 = N_2 \sum_{\alpha=1}^N m_{\alpha}^{1/2} (c_{\alpha} q_{x\alpha} - a_{\alpha} q_{z\alpha}) ,$$

$$R_3 = N_3 \sum_{\alpha=1}^N m_{\alpha}^{1/2} (a_{\alpha} q_{y\alpha} - b_{\alpha} q_{x\alpha}) ,$$

ahol $q_{x\alpha} = \sqrt{m_{\alpha}} \Delta x_{\alpha}$, α az atomokra vonatkozik és nem a koordinátákra, valamint $a_{\alpha}, b_{\alpha}, c_{\alpha}$ az α -adik atom egyensúlyi koordinátája.

$$(\mathbf{M}^{-1} \mathbf{F}^X) \mathbf{L}^X = \mathbf{L}^X \mathbf{\Lambda}$$

XV. TELJES REZGÉSI ENERGIA ELOSZLÁS (TED)

Arra vagyunk kíváncsiak, hogy mely belső koordináták (S_i) milyen amplitúdóval mozognak, amikor a Q_k normálkoordináta mozgásáról van szó.

Klasszikus mechanikai energia kifejezések:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{ij} G_{ij}^{-1} \dot{S}_i \dot{S}_j \quad \text{és} \quad V = \frac{1}{2} \sum_{ij} F_{ij} S_i S_j.$$

Ha a molekula csak a k -adik normálkoordináta mentén van mozgásban:

$$S_i = L_{ik} Q_k \quad \text{és} \quad \dot{S}_i = L_{ik} \dot{Q}_k,$$

valamint

$$T_k = \frac{\dot{Q}_k^2}{2} \left(\sum_{ij} G_{ij}^{-1} L_{ik} L_{jk} \right) = \frac{\dot{Q}_k^2}{2} \left(\sum_i [\text{KED}]_i^k \right),$$

$$V_k = \frac{Q_k^2}{2} \left(\sum_{ij} F_{ij} L_{ik} L_{jk} \right) = \frac{\lambda_k Q_k^2}{2} \left(\sum_i [\text{PED}]_i^k \right),$$

ahol

a kinetikus energia eloszlás $[\text{KED}]_i^k = \sum_j (L_{ik} G_{ij}^{-1} L_{jk}),$

míg a potenciális energia eloszlás $[\text{PED}]_i^k = \sum_j (L_{ik} F_{ij} L_{jk}) / \lambda_k.$

Tudjuk, hogy $(\mathbf{G}^{1/2} \mathbf{F} \mathbf{G}^{1/2}) \mathbf{C} = \mathbf{C} \mathbf{\Lambda}$, ahol $\mathbf{C} = \mathbf{G}^{-1/2} \mathbf{L}$. Nyilván

$$\mathbf{C}^T \mathbf{C} = \mathbf{L}^T \mathbf{G}^{-1} \mathbf{L} = \mathbf{I} \quad \Rightarrow \quad \mathbf{G}^{-1} \mathbf{L} = (\mathbf{L}^{-1})^T \quad \Rightarrow \quad \mathbf{G} = \mathbf{L} \mathbf{L}^T,$$

a középső kifejezés a KED alkalmazásához jön jól.

Azt is tudjuk, hogy

$$(\mathbf{GF})\mathbf{L} = \mathbf{L}\mathbf{\Lambda} \Rightarrow (\mathbf{L}\mathbf{L}^T\mathbf{F})\mathbf{L} = \mathbf{L}\mathbf{\Lambda} \Rightarrow (\mathbf{L}^T\mathbf{FL}) = \mathbf{\Lambda} \Rightarrow \mathbf{FL}\mathbf{\Lambda}^{-1} = (\mathbf{L}^T)^{-1},$$

ami a PED alkalmazásához jön jól.

A fenti megfontolásokat a KED, illetve a PED képletébe beírva a következő egyszerű kifejezéshez jutunk:

$$[\mathbf{KED}]_i^k = [\mathbf{PED}]_i^k = L_{ik} L_{ki}^{-1}.$$

A teljes energia eloszlás (TED) a legalkalmasabb módja a harmonikus rezgési frekvenciák asszignálásának, s a legtisztábban fejezi ki, hogy a belső koordinátáknak milyen hozzájárulása van a normálkoordinátákhoz:

$$[\mathbf{TED}]_i^k = L_{ik} L_{ki}^{-1}.$$

A PED alkalmazása esetén gyakran előfordul, hogy a λ_k -val történő osztás beprogramozása nem történik meg.

**XVI. A \mathbf{B} mátrix elemeinek meghatározása
egyszerűbb belső vegyértékkordinátákra**

$$S_k = S_k^0 + \sum_{i_1}^{3N} B_{i_1}^k x_{i_1} + \frac{1}{2} \sum_{i_1 i_2}^{3N} B_{i_1 i_2}^k x_{i_1} x_{i_2} + \frac{1}{6} \sum_{i_1 i_2 i_3}^{3N} B_{i_1 i_2 i_3}^k x_{i_1} x_{i_2} x_{i_3} + \dots$$

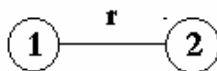
$$B_{i_1 i_2 \dots i_n}^k \equiv \left(\frac{\partial^n S_k}{\partial x_{i_1} \partial x_{i_2} \dots \partial x_{i_n}} \right)_0$$

Az elsőrendű \mathbf{B} tenzort (\mathbf{B} mátrixot) leggyakrabban az \mathbf{s} atomi vektorok segítségével (ez az ún. \mathbf{s} -vektor technika) írják fel:

$$\mathbf{s}_\alpha^k \equiv (B_{\alpha\alpha}^k, B_{\alpha\gamma}^k, B_{\alpha\zeta}^k),$$

ahol a k index a k -edik belső koordinátára, az α index pedig az α -edik atomra utal.

STRE



$$\gamma \in \{x, y, z\}$$

$$r = \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2}$$

$$\frac{\partial r}{\partial \gamma_1} = \frac{\gamma_1 - \gamma_2}{r} \qquad \frac{\partial r}{\partial \gamma_2} = \frac{\gamma_2 - \gamma_1}{r}$$

$$\mathbf{s}_1^r = \frac{(x_1 - x_2, y_1 - y_2, z_1 - z_2)}{r} = \frac{\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2}{r} = \mathbf{e}_{21}$$

$$\mathbf{s}_2^r = \frac{(x_2 - x_1, y_2 - y_1, z_2 - z_1)}{r} = \frac{\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_1}{r} = \mathbf{e}_{12} = -\mathbf{e}_{21}$$

$\mathbf{s}_1^r = \mathbf{e}_{21}$	$\mathbf{s}_2^r = -\mathbf{e}_{21}$
------------------------------------	-------------------------------------

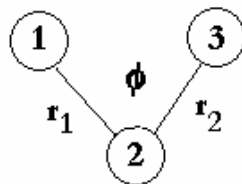
Észrevételek:

1. Az \mathbf{s} -vektorok, melyek maguk valójában gradiensek, ennek megfelelően a kötés mentén irányítottak.
2. A nyújtási (2-pont, Q_2) koordinátákra translációs invariációs összefüggés írható fel, mely tetszőleges rendben

$$B_{1\mu_1, 1\mu_2, \dots, 1\mu_m, 2\nu_1, 2\nu_2, \dots, 2\nu_n}^{Q_2} = (-1)^n B_{2\mu_1, 2\mu_2, \dots, 2\mu_m, 1\nu_1, 1\nu_2, \dots, 1\nu_n}^{Q_2}$$

alakban írható fel.

BEND



$$\cos \phi = \mathbf{e}_{23} \cdot \mathbf{e}_{21} = \frac{(\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_3) \cdot (\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_1)}{r_2 r_1} = \frac{(x_2 - x_3)(x_2 - x_1) + (y_2 - y_3)(y_2 - y_1) + (z_2 - z_3)(z_2 - z_1)}{r_2 r_1}$$

Deriváljuk γ_1 (stb.) szerint a kifejezés mindkét oldalát:

$$-\sin \phi \mathbf{s}_1^\phi = -\frac{(\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_3)}{r_1 r_2} - \frac{(\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_3) \cdot (\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_1)}{r_1^2 r_2} \mathbf{s}_1^{r_1} = \frac{\mathbf{e}_{23}}{r_1} - \frac{\mathbf{e}_{21} \cos \phi}{r_1},$$

hiszen $\cos \phi = \frac{(\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_3) \cdot (\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_1)}{r_2 r_1}$. Így közvetlenül adódik, hogy

$$\mathbf{s}_1^\phi = \frac{\mathbf{e}_{21} \cos \phi - \mathbf{e}_{23}}{r_1 \sin \phi}$$

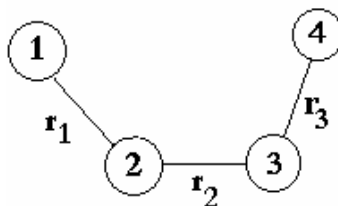
$$\mathbf{s}_3^\phi = \frac{\mathbf{e}_{23} \cos \phi - \mathbf{e}_{21}}{r_2 \sin \phi}$$

$$\mathbf{s}_2^\phi = -\mathbf{s}_1^\phi - \mathbf{s}_3^\phi = \frac{\mathbf{e}_{21}(r_1 - r_2 \cos \phi) + \mathbf{e}_{23}(r_2 - r_1 \cos \phi)}{r_1 r_2 \sin \phi}$$

Észrevételek:

1. Az \mathbf{s} -vektorokra fennáll, hogy $\mathbf{s}_1^\phi \cdot \mathbf{e}_{21} = \mathbf{s}_3^\phi \cdot \mathbf{e}_{23} = 0$, azaz a végatomok \mathbf{s} vektorai a kötés tengelyére merőlegesek.
2. A hajlítási (3-pont, Q_3) koordinátákra is felírható egy translációs invariációs összefüggés, de ennek alakja némileg bonyolultabb, mint a nyújtási mozgásra megismert összefüggésé.

TORS



$$\cos \tau = \frac{(\mathbf{e}_{21} \times \mathbf{e}_{23}) \cdot (\mathbf{e}_{32} \times \mathbf{e}_{34})}{\sin \phi_2 \sin \phi_3} = \frac{(\mathbf{e}_{21} \cdot \mathbf{e}_{32})(\mathbf{e}_{23} \cdot \mathbf{e}_{34}) - (\mathbf{e}_{21} \cdot \mathbf{e}_{34})(\mathbf{e}_{23} \cdot \mathbf{e}_{32})}{\sin \phi_2 \sin \phi_3} =$$

$$\frac{\cos \phi_2 \cos \phi_3 + \mathbf{e}_{21} \cdot \mathbf{e}_{34}}{\sin \phi_2 \sin \phi_3}$$

illetve

$$\sin \tau = \frac{\mathbf{e}_{21} \cdot (\mathbf{e}_{32} \times \mathbf{e}_{34})}{\sin \phi_2 \sin \phi_3}$$

Sajnálatosan hosszas algebrai manipulálás után adódik, hogy

$$\mathbf{s}_1^\tau = \frac{\mathbf{e}_{21} \times \mathbf{e}_{23}}{r_1 \sin^2 \phi_2}$$

$$\mathbf{s}_2^\tau = \left(\frac{r_2 - r_1 \cos \phi_2}{r_1 r_2 \sin^2 \phi_2} \right) (\mathbf{e}_{23} \times \mathbf{e}_{21}) + \frac{\cos \phi_3}{r_2 \sin^2 \phi_3} (\mathbf{e}_{32} \times \mathbf{e}_{34})$$

$$\mathbf{s}_3^\tau = \left(\frac{r_2 - r_3 \cos \phi_3}{r_2 r_3 \sin^2 \phi_3} \right) (\mathbf{e}_{32} \times \mathbf{e}_{34}) + \frac{\cos \phi_2}{r_2 \sin^2 \phi_2} (\mathbf{e}_{23} \times \mathbf{e}_{21})$$

$$\mathbf{s}_4^\tau = \frac{\mathbf{e}_{34} \times \mathbf{e}_{32}}{r_3 \sin^2 \phi_3}$$

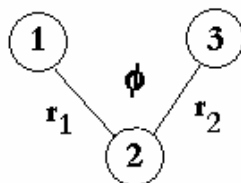
A levezetés során fel kell használni az ún. Lagrange-azonosságot:

$$(\mathbf{a} \times \mathbf{b})(\mathbf{c} \times \mathbf{d}) = (\mathbf{a} \cdot \mathbf{c})(\mathbf{b} \cdot \mathbf{d}) - (\mathbf{b} \cdot \mathbf{c})(\mathbf{a} \cdot \mathbf{d}).$$

XVII. A G mátrix elemek számítása

Általánosan alkalmazható összefüggés ($\mathbf{G} := \mathbf{B}\mathbf{M}^{-1}\mathbf{B}^T$):

$$G_{ij} = \sum_n \frac{B_n^i B_n^j}{m_n} = \sum_\alpha \frac{s_\alpha^i s_\alpha^j}{m_\alpha}$$



Kötésnyújtási és hajlítási mozgásokra a fenti képlet alkalmazása:

$$\boxed{G_{r_1 r_1} = \mu_1 + \mu_2}$$

Bizonyítás:

$$G_{r_1 r_1} = \frac{\mathbf{s}_1^{r_1} \cdot \mathbf{s}_1^{r_1}}{m_1} + \frac{\mathbf{s}_2^{r_1} \cdot \mathbf{s}_2^{r_1}}{m_2} = \frac{\mathbf{e}_{21} \cdot \mathbf{e}_{21}}{m_1} + \frac{\mathbf{e}_{12} \cdot \mathbf{e}_{12}}{m_2} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} = \mu_1 + \mu_2$$

$$\boxed{G_{r_1 r_2} = \mu_2 \cos \phi}$$

Bizonyítás:

$$G_{r_1 r_2} = \frac{\mathbf{s}_1^{r_1} \cdot \mathbf{s}_1^{r_2}}{m_1} + \frac{\mathbf{s}_2^{r_1} \cdot \mathbf{s}_2^{r_2}}{m_2} + \frac{\mathbf{s}_3^{r_1} \cdot \mathbf{s}_3^{r_2}}{m_3} = \frac{\mathbf{s}_2^{r_1} \cdot \mathbf{s}_2^{r_2}}{m_2} = \frac{\mathbf{e}_{12} \cdot \mathbf{e}_{32}}{m_2} = \frac{\cos \phi}{m_2} = \mu_2 \cos \phi$$

$$G_{r_1\phi} = -\frac{\mu_2 \sin \phi}{r_2}$$

Bizonyítás:

$$G_{r_1\phi} = \frac{\mathbf{s}_1^{r_1} \cdot \mathbf{s}_1^\phi}{m_1} + \frac{\mathbf{s}_2^{r_1} \cdot \mathbf{s}_2^\phi}{m_2} + \frac{\mathbf{s}_3^{r_1} \cdot \mathbf{s}_3^\phi}{m_3} = \frac{\mathbf{e}_{21} \cdot \mathbf{s}_1^\phi}{m_1} + \frac{\mathbf{e}_{12} \cdot \mathbf{s}_2^\phi}{m_2} + \frac{\mathbf{e}_{23} \cdot \mathbf{s}_3^\phi}{m_3} = -\frac{\mathbf{e}_{21} \cdot \mathbf{s}_2^\phi}{m_2} = -\frac{\mu_2 \sin \phi}{r_2}$$

$$G_{\phi\phi} = \frac{\mu_1 + \mu_2}{r_1^2} + \frac{\mu_2 + \mu_3}{r_2^2} - \frac{2\mu_2 \cos \phi}{r_1 r_2}$$

Bizonyítás:

$$\begin{aligned} G_{\phi\phi} &= \frac{\mathbf{s}_1^\phi \cdot \mathbf{s}_1^\phi}{m_1} + \frac{\mathbf{s}_2^\phi \cdot \mathbf{s}_2^\phi}{m_2} + \frac{\mathbf{s}_3^\phi \cdot \mathbf{s}_3^\phi}{m_3} = \frac{\mathbf{s}_1^\phi \cdot \mathbf{s}_1^\phi}{m_1} + \frac{(-\mathbf{s}_1^\phi - \mathbf{s}_3^\phi) \cdot (-\mathbf{s}_1^\phi - \mathbf{s}_3^\phi)}{m_2} + \frac{\mathbf{s}_3^\phi \cdot \mathbf{s}_3^\phi}{m_3} = \\ &= (\mu_1 + \mu_2) \mathbf{s}_1^\phi \cdot \mathbf{s}_1^\phi + (\mu_2 + \mu_3) \mathbf{s}_3^\phi \cdot \mathbf{s}_3^\phi + 2\mu_2 \mathbf{s}_1^\phi \cdot \mathbf{s}_3^\phi \end{aligned}$$

és például $\mathbf{s}_1^\phi = \frac{\mathbf{e}_{21} \cos \phi - \mathbf{e}_{23}}{r_1 \sin \phi}$ alkalmazásával

$$\mathbf{s}_1^\phi \cdot \mathbf{s}_1^\phi = \frac{\mathbf{e}_{21} \cos \phi - \mathbf{e}_{23}}{r_1 \sin \phi} \cdot \frac{\mathbf{e}_{21} \cos \phi - \mathbf{e}_{23}}{r_1 \sin \phi} = \frac{1}{r_1^2 \sin^2 \phi} (\cos^2 \phi + 1 - 2 \cos^2 \phi) = \frac{1}{r_1^2}$$

XVIII. Az SQM módszer

Legfontosabb, összefoglaló jellegű referencia (de azért ld. korábbi, mások által végzett munkákat is): P. Pulay, G. Fogarasi, F. Pang és J. E. Boggs, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 2550 (1979).

I. Elméleti szint

RHF/4-21G (80-as évek)

DFT(B3LYP)/6-31G* (90-es évek)

– elegendően olcsó, hogy nagy molekulák kvadratikus erőterei és eképpen rezgési színeképei is rutinszerűen számíthatók legyenek

II. Belső koordináták választása

– a kvadratikus erőállandók transzferálását, skálázását és értelmes összehasonlítását kell elősegíteniük (\Rightarrow lokális vegyértékkoordináták)

– a magasabbrendű domináns anharmonikus erőállandók egyszerű reprezentációját segítsék elő (\Rightarrow egyedi kötésnyújtási koordináták)

– a H atom speciális szerepe miatt külön kezelendő

– gyűrűs molekulákban a maximális D_{nh} szimmetria szerint vegyük fel a hajlítási szimmetria koordinátákat, ezzel egyben a redundáns koordináták használatát is el lehet kerülni

– kötésnyújtásra esetleg inverz nyújtási koordináta vagy a Simons–Parr–Finlan (SPF) koordináta, $\rho = (r - r_e)/r = 1 - r_e/r$, alkalmazható

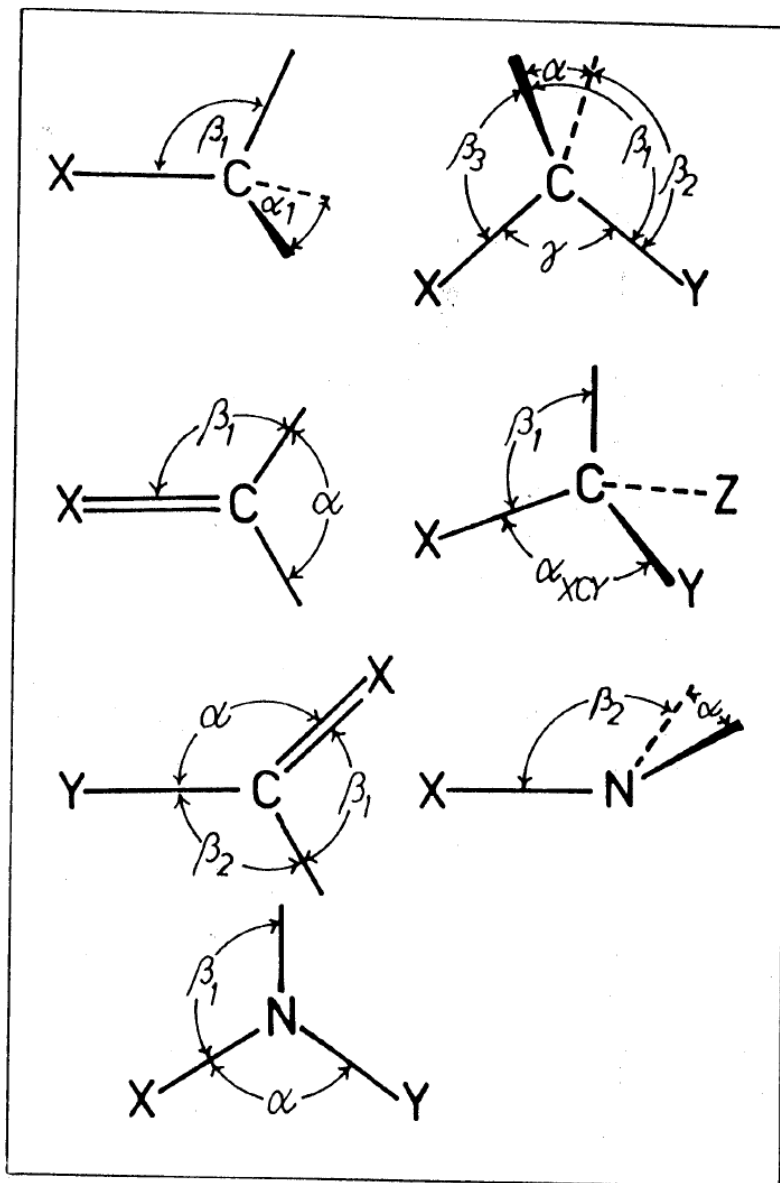


Figure 1. Definition of internal coordinates in methyl, methylene (sp^3), methylene (sp^2), methine (sp^3), methine (sp^2), amino, and imino groups.

Table III. Recommended Internal Coordinate System^a

1. bond stretchings:	individual coordinates rather than combinations, possible exceptions: methyl and methylene groups where symmetrized combinations of the CH stretchings may be used
2. $X_m A - B Y_n$ and $X_m A = B Y_n$	torsions and twistings: the sum of all possible dihedral angles $X_i A B Y_j$
3. methyl:	sym def = $\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 - \beta_1 - \beta_2 - \beta_3$ asym def = $2\alpha_1 - \alpha_2 - \alpha_3$ asym def' = $\alpha_2 - \alpha_3$ rocking = $2\beta_1 - \beta_2 - \beta_3$ rocking' = $\beta_2 - \beta_3$ CH ₂ scissoring = $5\alpha + \gamma$
4. methylene (sp ³):	CXY scissoring = $\alpha + 5\gamma$ CH ₂ rocking = $\beta_1 - \beta_2 + \beta_3 - \beta_4$ CH ₂ wagging = $\beta_1 + \beta_2 - \beta_3 - \beta_4$ CH ₂ twisting = $\beta_1 - \beta_2 - \beta_3 + \beta_4$
5. methylene (sp ²):	sym def = $2\alpha - \beta_1 - \beta_2$ rocking = $\beta_1 - \beta_2$ wagging = X out of CH ₂ plane CH rocking = $\beta_1 - \beta_2$
6. methine (sp ²):	XCY def = $2\alpha - \beta_1 - \beta_2$
7. methine (sp ³):	CH wagging = H out of XCY plane CH rocking = $2\beta_1 - \beta_2 - \beta_3$ CH rocking' = $\beta_2 - \beta_3$
8. amino:	XCY def = $4\alpha_{XCY} + \alpha_{XCZ} + \alpha_{YCZ}$ XCZ and YCZ deformations are analogously defined scissoring = $2\alpha - \beta_1 - \beta_2$ rocking = $\beta_1 - \beta_2$
9. imino (sp ³):	wagging = X out of NH ₂ plane NH rocking = $\beta_1 - \beta_2$
10. four-ring:	XNY def = $2\alpha - \beta_1 - \beta_2$ wagging = H out of XNY plane ring def = $\alpha_1 - \alpha_2 + \alpha_3 - \alpha_4$
11. five-ring:	puckering = $\tau_1 - \tau_2 + \tau_3 - \tau_4$ ring def = $\alpha_1 + a(\alpha_2 + \alpha_5) + b(\alpha_3 + \alpha_4)$ ring def' = $(a - b)(\alpha_2 - \alpha_5) + (1 - a)(\alpha_3 - \alpha_4)$ torsion = $b(\tau_1 + \tau_5) + a(\tau_2 + \tau_4) + \tau_3$ torsion' = $(a - b)(\tau_4 - \tau_2) + (1 - a)(\tau_5 - \tau_1)$ where $a = \cos 144^\circ$, $b = \cos 72^\circ$
12. six-ring:	trigonal def = $\alpha_1 - \alpha_2 + \alpha_3 - \alpha_4 + \alpha_5 - \alpha_6$ asym def = $2\alpha_1 - \alpha_2 - \alpha_3 + 2\alpha_4 - \alpha_5 - \alpha_6$ asym def' = $\alpha_2 - \alpha_3 + \alpha_5 - \alpha_6$ puckering = $\tau_1 - \tau_2 + \tau_3 - \tau_4 + \tau_5 - \tau_6$ asym torsion = $\tau_1 - \tau_3 + \tau_4 - \tau_6$ asym torsion' = $-\tau_1 + 2\tau_2 - \tau_3 - \tau_4 + 2\tau_5 - \tau_6$

^a See Figure 1 for the definition of bond angles. In the rings, α_2 is, e.g., the angle 1-2-3 and τ_2 is the dihedral angle 1-2-3-4. Note that the coordinates are still subject to some arbitrariness owing to the freedom in the numbering of the atoms for degenerate coordinates. Also, the sign of the out-of-plane coordinates must be specified in each case. Normalization constants are not given here. For definiteness, they are chosen as $N = (\sum c_i^2)^{-1/2}$, where the c_i are the coefficients of the individual valence coordinates. In some cases, e.g., for compounds containing divalent oxygen, the definition of coordinates is obvious and is not given. Note the possibility of using nonstandard valence coordinates: the inverse bond length coordinate, or the coordinate replacing the out-of-plane angle, ($\mathbf{e}_1 \times (\mathbf{e}_2 \cdot \mathbf{e}_3)$), where $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2$, and \mathbf{e}_3 are unit vectors directed along the bonds.

III. Referencia geometria választása

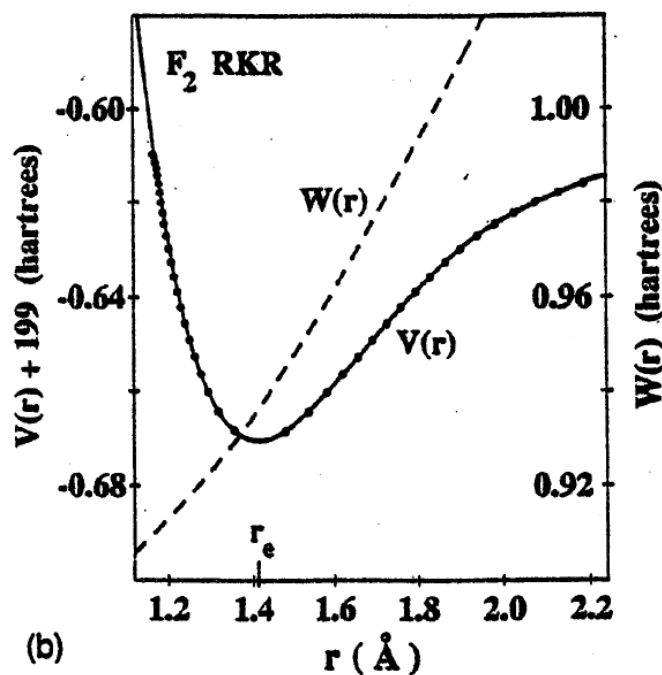
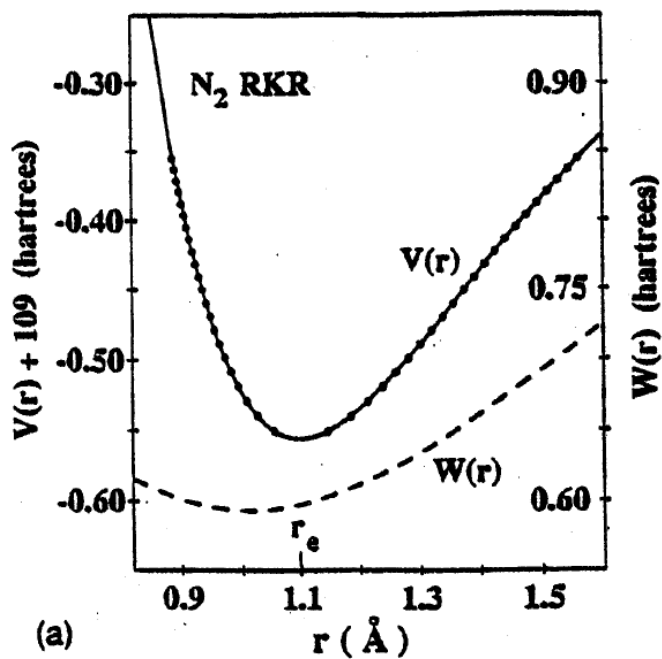


FIG. 2. Plots of the fitted RKR potential curves and the difference function $W(r) \equiv V_{\text{RHF}}(r) - V_{\text{RKR}}(r)$ for (a) N_2 and (b) F_2 .

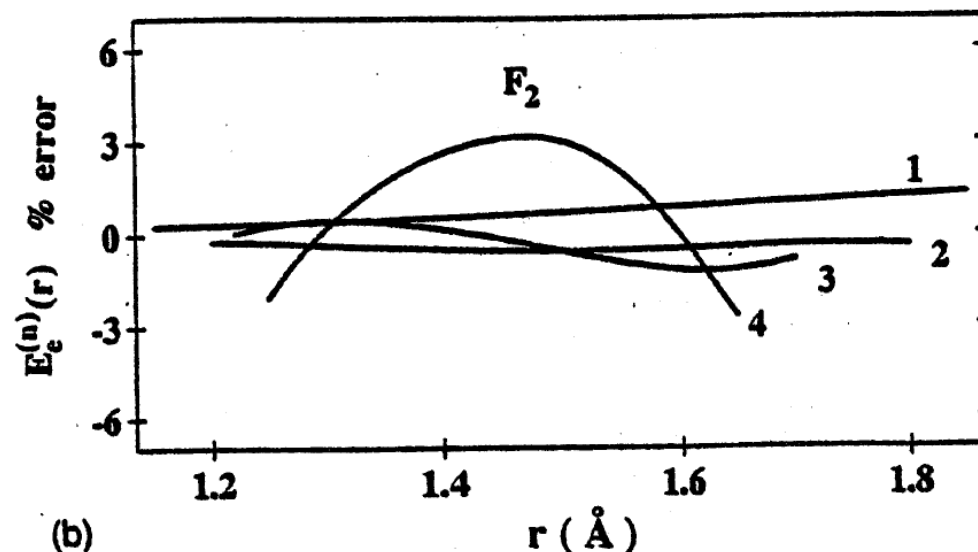
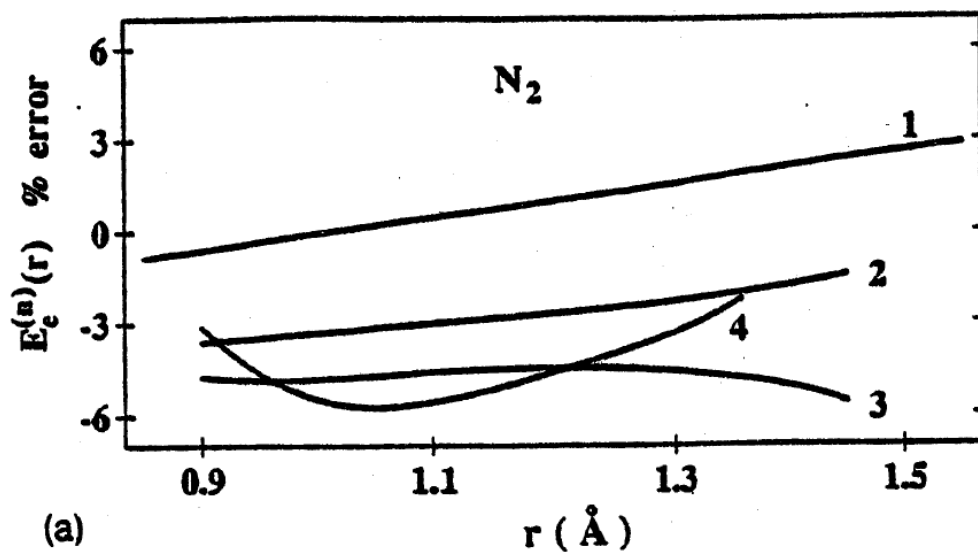


FIG. 4. Percent error curves for the DZP RHF electronic energy derivatives of (a) N_2 and (b) F_2 as referenced to the analogous RKR functions. The experimental data do not determine the RKR third and fourth derivatives to better than 1%; hence, some of the structure in the percent error curves at third and fourth order may be artifactual.

TABLE III. A comparison of DZP RHF theoretical and RKR experimental data for the electronic (E_e) and total (V) energies of F_2 and their geometric derivatives through fourth order.^a

	At r_e (DZP RHF) = 1.334 980 Å				At r_e (expt) = 1.411 930 Å			
	DZP RHF	RKR	% error	DZP RHF	RKR	% error	PZ(3d2,1g) CCSD(T)	
$E_e(F_2)$	-230.847 255	-231.773 494	-0.40	-229.092 257	-230.027 524	-0.41	-229.724 951	
E'_e	104.859	104.371	0.47	94.277	93.741	0.57	93.735	
E''_e	-148.28	-148.98	-0.5	-127.42	-128.08	-0.5	-128.00	
E'''_e	298.1	296.8	0.4	245.9	245.7	0.08	247.1	
E''''_e	-755.4	-745.8	1.3	-604.6	-588.0	2.8	-622.5	
$V(F_2)$	-198.739 402	-199.665 641	-0.46	-198.734 278	-199.669 545	-0.47	-199.366 961	
V'	0.00	-0.4873	...	0.5365	0.00	...	-0.0044	
V''	8.818	8.217	7.3	5.365	4.703	14.1	4.778	
V'''	-54.95	-56.24	-2.3	-36.18	-36.39	-0.6	-34.99	
V''''	302.3	311.9	-3.1	194.7	211.3	-7.9	176.8	

^aSee footnotes a-c of Table II.

IV. Erőállandók számítása

- analitikus második derivált
- analitikus első derivált (erők)

$$F_{ij} = [\phi_j(q_i = -\Delta_i) - \phi_j(q_i = +\Delta_i)] / 2\Delta_i = [\phi_i(q_j = -\Delta_j) - \phi_i(q_j = +\Delta_j)] / 2\Delta_j$$

V. Kitérített geometriák számítása

A jól ismert $\mathbf{q} = \mathbf{B}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0)$ összefüggés invertálásával $\mathbf{x}^1 = \mathbf{x}_0 + \mathbf{A}\mathbf{q}$, ahol $\mathbf{A} = \mathbf{m}\mathbf{B}^T (\mathbf{B}\mathbf{m}\mathbf{B}^T)^{-1}$, m egy tetszőleges $3N \times 3N$ nem-szinguláris mátrix (az inverz atomtömegek tripletteit tartalmazza vektorjellegű mennyiségek transzformációjakor), \mathbf{A} pedig a \mathbf{B} mátrix általánosított inverze. A megfelelő iteratív eljárás:

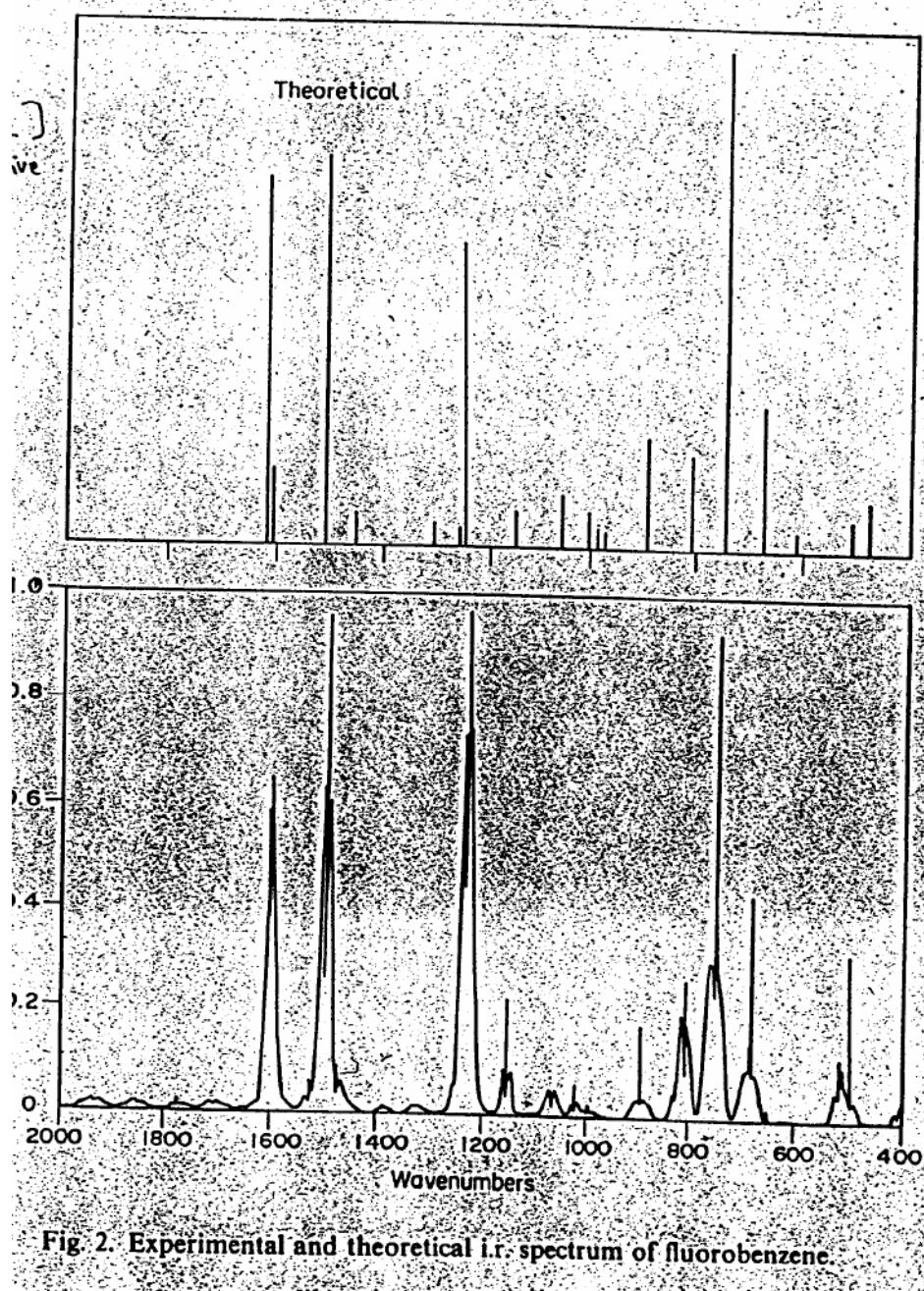
$$\mathbf{x}^{i+1} = \mathbf{A}(\mathbf{q} - \mathbf{q}^i) + \mathbf{x}^i .$$

VI. Kvadrátikus erőter skálázása

Mátrixként felírva a kvadrátikus erőter skálázását

$$\mathbf{F} = \mathbf{C}^{1/2} \mathbf{F}^{\text{elm}} \mathbf{C}^{1/2} .$$

A kémiai értelemben hasonló koordinátáknak megfelelő erőállandók azonos skálafaktorral skálázódnak, így az adjusztálható skálafaktorok száma minimális értéken tartható. Fontos: a skálafaktorok átvihetősége lényegesen jobb, mint az erőállandóké.



Infrared Spectra of Acetone

