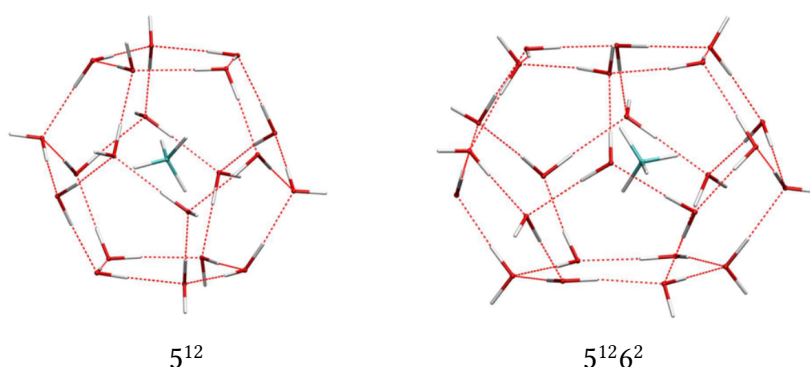


## 6. Molekulaszerkezet és rezgések—MEGOLDÁSSAL (18 pont)

Hűvös tengeri lagúnákban nagy mennyiségű metán csapdázódik metán-víz klatrátok formájában. A tengervíz hőmérsékletének emelkedésével ezek a klatrátok felbomlanak és ezáltal hatalmas mennyiségű metán kerülhet az atmoszférába kontrollálatlanul. A metán pedig a szén-dioxidnál sokkal erősebb üvegházhatású gáz.

Alacsonyabb hőmérsékleten a metán-klatrát egy fehér, jégszerű kristályos anyag (lapátolható a sarkvidéki környezetben). Éghető jégnek is nevezik, mert meggyújtva lánggal ég.

Leggyakoribb kristályos módosulatának elemi celláját két pentagonális dodekaédes ( $5^{12}$ ) és hat tetrakaidekahedrális ( $5^{12}6^2$ ) klatrát alkotja (ld. 1. ábra).



1. ábra. Két leggyakoribb metán-klatrát kalitka szerkezete [Forrás: C. Qu and J. M. Bowman, J. Phys. Chem. C 120, 3167 (2016)]

A klatrátok modellezéséhez szükség van a potenciális energia felületükre. Vélhetően ilyen metán-klatrátok felelősek a földgáz szállítása során gyakran jelentkező „dugulásokért” (időnként eldugulnak a földgázszállító csövek, amit költséges elhárítani), és ennek elkerülése érdekében pontosabban ismerni kellene, hogy milyen koncentráció, hőmérsékleti és nyomásviszonyok mellett kellenek, illetve bomlanak fel ezek a klatrátok.

- (a) Először képzeljünk el egy szabad metánmolekulát! Sorolja fel, hogy hány translációs, forgási és rezgési szabadsági foka van egy szabad metánmolekulának!

A szabad metánnak 3 translációs, 3 forgási, és  $3 \cdot 5 - 6 = 9$  rezgési szabadsági foka van.

**(1 pont)**

- (b) A kalitkába zárt metánnak vajon hány translációs, forgási és rezgési szabadsági foka van? Röviden indokolja válaszát.

Az  $5^{12}$  vagy  $5^{12}6^2$ -es kalitkába zárt metánnak 0 translációs, 0 rotációs és  $3 \cdot 5 = 15$  **rezgési szabadsági foka van**. A szabad metán translációs és forgási szabadsági fokai **rezgési módusokká alakulnak**, mert amikor a fenti kalitkákba zárjuk a metánt, akkor elveszítjük azokat a folytonos

szimmetriákat, amelyek a szabad metán esetén jelen voltak. A kalitkába zárt metán esetén már nem lesz igaz, hogy tetszőleges helyvektorral való konstans eltolás, illetve tetszőleges tengely körül és tetszőleges szöggel történő elforgatás mellett a PES értéke változatlan, ezért hívom mind a 15 módust rezgésnek. Ez persze csak nevezéktan... ezért kértem az indoklást! Különbözően a rezgési spektrumban is észlelhetők új rezgési vonalak a távoli infravörös tartományban, és ezek az „új” rezgési módusok is adnak járulékot a teljes zérusponti rezgési energiához (a járulék  $290\text{ cm}^{-1}$  illetve  $230\text{ cm}^{-1}$  az  $5^{12}$  illetve az  $5^{12}6^2$  esetén).

Senkitől nem láttam hibátlan megoldást, remélem, hogy most tanultak valamit! ☺  
(1 pont)

- (c) Tekintsük a teljes  $5^{12}$ , valamint a teljes  $5^{12}6^2$  klatrátot. Számolja meg, hogy hány atomból áll ( $N$ ), hány belső (transzláció és rotáció nélküli) szabadsági foka van ( $D$ ), és hány mag-mag távolság ( $P$ ) jellemzi az egyes klatrátokat. Hasonlítsa össze  $D$  és  $P$  értékét!

	$5^{12}$	$5^{12}6^2$
$N$	$20 \cdot 3 + 5 = 65$	$24 \cdot 3 + 5 = 77$
$D$	$3 \cdot 65 - 6 = 189$	$3 \cdot 77 - 6 = 225$
$P$	$\binom{65}{2} = 2080$	$\binom{77}{2} = 2926$

(1.5 pont)

Viszonylag nagy számokat kapott a (c) feladatban... Ilyen magas dimenziós PES-eket a gyakorlatban nem tudunk megszerkeszteni (nagyon magas dimenziós függvények pontos illesztését feltételezné). Sokkal kezelhetőbbé válik a probléma, ha meggondoljuk, hogy a klatrátok viszonylag gyengén kölcsönható molekulák halmazai. Vegyük észre, hogy a klatrát potenciális energiájához a legnagyobb járulékot a monomerek potenciális energiája fogja adni. Ezt kiegészíti a molekulapárok kölcsönhatása, és ehhez általában egy kis korrekciót ad a molekulahármasok kölcsönhatása. A „négyes” többletkölcsönhatások, amikor a párokból és a trimerekből adódó járulékkal már elszámoltunk, szerencsére legtöbbször elhanyagolhatóak:

$$V_{\text{CH}_4(\text{H}_2\text{O})_n} = V_{\text{CH}_4}^{(1)} + \sum_i V_{\text{H}_2\text{O}(i)}^{(1)} + \sum_i V_{\text{CH}_4-\text{H}_2\text{O}(i)}^{(2)} + \sum_{i>j} V_{\text{H}_2\text{O}(i)-\text{H}_2\text{O}(j)}^{(2)} + \sum_{i>j} V_{\text{CH}_4-\text{H}_2\text{O}(i)-\text{H}_2\text{O}(j)}^{(3)} + \sum_{i>j>k} V_{\text{H}_2\text{O}(i)-\text{H}_2\text{O}(j)-\text{H}_2\text{O}(k)}^{(3)} + \dots \quad (1)$$

- (d) Számolja ki, hogy hány molekulapár és hány molekulahármas van az  $5^{12}$ , illetve  $5^{12}6^2$  klatrátokban! A tagok száma határozza meg a PES-en egy pont kiszámolásának számítási költségét (ld. 1. egyenlet).

	$5^{12}$	$5^{12}6^2$
Pár	$\binom{21}{2} = 210$	$\binom{25}{2} = 300$
Hármas	$\binom{21}{3} = 1330$	$\binom{25}{3} = 2300$

**(1 pont)**

A kölcsönhatás túlnyomó részét a párkölcsönhatás adja (jóllehet a háromtest kölcsönhatások darabszáma nagyobb, de a járulék nagyságrendekkel kisebb), ezért fontos, hogy a párkölcsönhatást leíró PES-ünk elegendően pontos legyen. Ezt a dimerek vizsgálatával tudjuk biztosítani. Érdekes, hogy nemcsak a víz-víz dimer, de a metán-víz dimer is stabil komplexet képez.

- (e) Vajon a metán-víz dimer létezése nem mond ellent annak az elvnek, amit szerves kémiából tanultunk, hogy a hasonló a hasonlóval szeret elegyedni? Indokolja választát az alábbi táblázat alapján.

	$(\text{H}_2\text{O})_2$	$\text{CH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$(\text{CH}_4)_2$
$D_0$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]	3.162	0.426	0.297

1. táblázat. Metán-klatrát dimerek disszociációs energiája. [Forrás: M. P. Metz, K. Szalewicz, J. Sarka, R. Tóbiás, A. G. Császár, and E. Mátyus, Phys. Chem. Chem. Phys. 21, 13504 (2019).]

Érdekes megfigyelni, hogy nem arról van szó, hogy a víz és a szénhidrogén (legegyszerűbb:  $\text{CH}_4$ ) taszítaná egymást, mindenki-mindenkit „szeret”, de a víz-víz párkölcsönhatás energetikailag sokkal-sokkal kedvezőbb bármi másnál, és ezért lehetőség szerint a víz a vízzel fog kapcsolatba lépni.

**(1 pont)**

- (f) Hány translációs ( $T$ ), rotációs ( $R$ ) és rezgési ( $D$ ) szabadsági foka van a szabad  $\text{CH}_4$ , a szabad  $\text{H}_2\text{O}$ , illetve a szabad  $\text{CH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  dimernek?

	$\text{CH}_4$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
$T$	3	3	3
$R$	3	3	3
$D$	$3 \cdot 5 - 6 = 9$	$3 \cdot 3 - 6 = 3$	$3 \cdot 8 - 6 = 18$

**(1.5 pont)**

- (g) Képzeld el a komplexképződés folyamatát, vajon mi történik a szabad monomerek translációs és rotációs szabadsági fokaival? Miért van kevesebb translációs és rotációs szabadsági foka a dimernek ( $T_{\text{dimer}}$  és  $R_{\text{dimer}}$ ), mint a monomereknek együtt ( $T_{\text{metán}} + T_{\text{víz}}$  és  $R_{\text{metán}} + R_{\text{víz}}$ )?

A translációs és rotációs szabadsági fokok száma szabad, nemlineáris rendszerek esetén mindig 3-3. A komplexképződés során a két monomer 12 darab szabad translációs-rotációs szabadsági fokából lesz  $6 = 3 + 3$  darab kollektív (az összes atom együtt mozog) translációs és rotációs szabadsági fok (a dimer PES invariáns ezekre a mozgástípusokra), és 6 darab relatív ún. intermolekuláris rezgési szabadsági fok (ezektől természetesen függ a PES). Ezen intermolekuláris rezgési szabadsági fokok rezgési frekvenciája jellemzően a távoli infravörös tartományba esik, ezek nagyon gyengén kötött és jellemzően nagyamplitúdójú ('floppy') rezgési szabadsági fokok.  
(vö: (b) kérdés)

**(1 pont)**

- (h) A metán-víz PES-én kétfajta, különböző energiájú (lokális) minimumot találtunk (2. ábra). Összesen hány minimum lehet a PES-en? (Azaz, hányféleképpen tudja beszámozni a hidrogénatomokat ( $\text{CH}_1\text{H}_2\text{H}_3\text{H}_4$  illetve  $\text{H}_a\text{H}_b\text{O}$ ) a 2. ábrán?) A megtalált



2. ábra. Metán-víz dimer egyensúlyi szerkezetei. [Forrás: M. P. Metz, K. Szalewicz, J. Sarka, R. Tóbiás, A. G. Császár, and E. Mátyus, Phys. Chem. Chem. Phys. 21, 13504 (2019).]

minimumok közül hány olyan van (rövid indoklással), amelyek között „könnyű” az átjárás, azaz, a kémiai intuíció alapján vélhetően alacsony gátakon tudunk átjutni az egyik minimumból a másikba?

GM lehetséges beszámozásai:  $4!2! = 48$ , SM lehetséges beszámozásai:  $4!2! = 48$ . Azaz, összesen 96 darab minimum található a PES-en. (Most nem számoljuk, hogy matematikai szempontból a víz és a metán protonjait is meg lehetne cserélni..., mert kémiai szempontból ezek a permutációk ebben a rendszerben teljesen irrelevánsak.)

Észre kellett venni, hogy a metán lehetséges beszámozásai két halmazra oszlanak. A halmazokon belül az egyes verziók a metánmolekula elforgatásával egymásba vihetőek. A két halmaz közötti átjáráshoz azonban invertálni (és forgatni) kell a metán tetraéderét. Ez utóbbihoz (metán inverzió) a kémiai intuíció alapján nagy energiagát tartozik, míg a metán vízhez képest történő elforgatásához kicsi (lazán kötött komplex). Ez mindkét minimumra, GM és SM, igaz. A GM és SM között viszonylag kicsi az energiagát (lazán kötött komplex), lényegesen kisebb, mint a metán inverziójáé. Azaz, az összes (GM és SM) minimum két halmazra osztható 48-48 minimummal. A halmazokon belül kis energiagátak választják el egymástól a minimumokat, míg a halmazok között nagy az energiagát a metáninverzió miatt (biztosan nem megvalósuló a feladatban tárgyalt kísérleti körülmények között).

**(2 pont)**

	Globális minimum			Szekunder minimum		
	x	y	z	x	y	z
$R_{H_a}$	-0.14	0.00	-0.71	-0.20	0.77	-2.27
$R_{H_b}$	-0.81	0.00	-2.09	-0.20	-0.77	-2.27
$R_O$	0.06	0.00	-1.66	0.00	0.00	-1.72
$R_{\text{tkp,H}_2\text{O}}$	...	...	...	...	...	...
$R_{H_1}$	0.47	-0.90	1.40	0.51	-0.90	2.37
$R_{H_2}$	-1.07	0.00	1.60	-1.04	0.00	2.35
$R_{H_3}$	0.47	0.90	1.40	0.01	0.00	0.90
$R_{H_4}$	0.14	-0.00	2.92	0.51	0.90	2.37
$R_C$	0.00	0.00	1.83	0.00	0.00	2.00
$R_{\text{tkp,CH}_4}$	...	...	...	...	...	...

2. táblázat. Globális és szekunder minimum Descartes-koordinátái Å egységben.

- (i) Megadtuk az atomok Descartes-koordinátáit egy-egy megtalált globális (GM) és szekunder (SM) minimum szerkezetben (2. táblázat). Számolja ki a két monomer ( $\text{H}_2\text{O}$  és  $\text{CH}_4$ ) tömegközéppontjának távolságát a GM és SM szerkezetekben! Melyik szerkezetben nagyobb a monomerek távolsága?

Az egyszerűség kedvéért, használjon egészre kerekített atomtömegeket:  $m_H = 1$  u,  $m_O = 16$  u, és  $m_C = 12$  u.

$$\begin{aligned}
 R_{\text{tkp,H}_2\text{O}}^{(\text{GM})}/\text{Å} &= \frac{1}{2m_H + m_O} [m_H(R_{H_a}^{(\text{GM})} + R_{H_b}^{(\text{GM})}) + m_O R_O^{(\text{GM})}] \\
 &= \frac{1}{18} \begin{pmatrix} -0.14 - 0.81 + 0.06 \cdot 16 \\ 0.00 \\ -0.71 - 2.09 - 1.66 \cdot 16 \end{pmatrix} = \frac{1}{18} \begin{pmatrix} -0.14 - 0.81 + 0.06 \cdot 16 \\ 0.00 \\ -0.71 - 2.09 - 1.66 \cdot 16 \end{pmatrix} \\
 &= \frac{1}{18} \begin{pmatrix} 0.01 \\ 0.00 \\ -29.36 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.00 \\ 0.00 \\ -1.63 \end{pmatrix} \quad (2)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 R_{\text{tkp,CH}_4}^{(\text{GM})}/\text{Å} &= \frac{1}{4m_H + m_C} [m_H(R_{H_1}^{(\text{GM})} + R_{H_2}^{(\text{GM})} + R_{H_3}^{(\text{GM})} + R_{H_4}^{(\text{GM})}) + m_C R_C] \\
 &= \frac{1}{16} \begin{pmatrix} 0.01 \\ 0.00 \\ 1.40 + 1.6 + 1.4 + 2.92 + 1.83 \cdot 12 \end{pmatrix} \\
 &= \frac{1}{16} \begin{pmatrix} 0.01 \\ 0.00 \\ 29.28 \end{pmatrix} = \frac{1}{16} \begin{pmatrix} 0.00 \\ 0.00 \\ 1.83 \end{pmatrix} \quad (3)
 \end{aligned}$$

$$d^{\text{GM}} = \left[ \sum_{\alpha=x,y,z} \left( (R_{\text{tkp,H}_2\text{O}}^{(\text{GM})})_{\alpha} - (R_{\text{tkp,CH}_4}^{(\text{GM})})_{\alpha} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} = (1.83 - 1.63) \text{ Å} = 3.46 \text{ Å} \quad (4)$$

$$\begin{aligned}
 \mathbf{R}_{\text{tkp,H}_2\text{O}}^{(\text{SM})}/\text{\AA} &= \frac{1}{2m_{\text{H}} + m_{\text{O}}} [m_{\text{H}}(\mathbf{R}_{\text{H}_a}^{(\text{SM})} + \mathbf{R}_{\text{H}_b}^{(\text{SM})}) + m_{\text{O}}\mathbf{R}_{\text{O}}^{(\text{SM})}] \\
 &= \frac{1}{18} \begin{pmatrix} -0.20 & -0.20 \\ 0.00 & \\ -2.27 & -2.27 - 1.72 \cdot 16 \end{pmatrix} = \frac{1}{18} \begin{pmatrix} -0.40 \\ 0.00 \\ -32.06 \end{pmatrix} \\
 &= \begin{pmatrix} 0.00 \\ 0.00 \\ -1.78 \end{pmatrix} \quad (5)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \mathbf{R}_{\text{tkp,CH}_4}^{(\text{SM})}/\text{\AA} &= \frac{1}{4m_{\text{H}} + m_{\text{C}}} [m_{\text{H}}(\mathbf{R}_{\text{H}_1}^{(\text{SM})} + \mathbf{R}_{\text{H}_2}^{(\text{SM})} + \mathbf{R}_{\text{H}_3}^{(\text{SM})} + \mathbf{R}_{\text{H}_4}^{(\text{SM})}) + m_{\text{C}}\mathbf{R}_{\text{C}}^{(\text{SM})}] \\
 &= \frac{1}{16} \begin{pmatrix} 0.51 - 1.04 + 0.51 + 0.01 \\ 0.00 \\ 2.37 + 2.35 + 0.90 + 2.37 + 2.00 \cdot 12 \end{pmatrix} \\
 &= \frac{1}{16} \begin{pmatrix} -0.01 \\ 0.00 \\ 31.99 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.00 \\ 0.00 \\ 2.00 \end{pmatrix} \quad (6)
 \end{aligned}$$

$$d^{\text{GM}} = \left\{ \sum_{\alpha=x,y,z} [(\mathbf{R}_{\text{tkp,H}_2\text{O}}^{(\text{SM})})_{\alpha} - (\mathbf{R}_{\text{tkp,CH}_4}^{(\text{SM})})_{\alpha}]^2 \right\}^{\frac{1}{2}} = 3.78 \text{\AA}. \quad (7)$$

A két monomer tömegközéppontjának távolsága a szekunder minimumban 3.78 Å, ami nagyobb, mint a globális minimumban számított 3.46 Å.

**(2 pont)**

- (j) Deutériumra cseréljük a hidrogéneket: a CD<sub>4</sub>-D<sub>2</sub>O is létezik. Mit gondol hogyan változik a dimer egyensúlyi szerkezete a CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O-hoz képest? Röviden indokolja választát.

Az egyensúlyi szerkezet nem változik a deuterálás hatására, mert az egyensúlyi szerkezetet definíció szerint a potenciális energia felület egy lokális minimumhelye. A PES pedig csak a magtöltéstől függ, a magtömegtől nem.

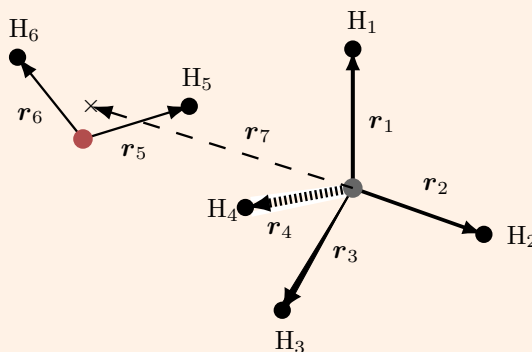
*Megjegyzés:* Emlékezzünk arra, hogy megbeszéltük, hogy a PES egy nagyon fontos és kémiai szemlélet szempontjából egy nagyon hasznos *matematikai* objektum, de kizárólag annak a matematikai konstrukciónak az eredménye, hogy az elektronok és atommagok mozgását külön kezeljük. Ugyanakkor a fizikai-kémiai szemlélet azt sugallja (helyesen), hogy mégis lesz változás a molekula szerkezetében, de ennek a kiszámításához figyelembe kell vennünk a molekularezgések ún. anharmonicitását (harmonikus oszcillátor modellen túli leírását), ami sokszor nem is olyan könnyű, és jelenleg is aktív kutatási terület.

**(1 pont)**

- (k) A  $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$  metánra és vízre történő disszociációját szeretnék vizsgálni. Javasoljon  $N - 1$  darab (ahol  $N$  az atommagok száma a dimerben) relatív, azaz translációsan invariáns, koordinátavektort, amelyek segítségével leírhatjuk a monomerek relatív mozgását és a monomerek belső rezgéseit. Készítsen ábrát.

A disszociáció leírásához az egyik koordinátavektort úgy kell megválasztani, hogy a monomerek tömegközéppontját kösse össze (ld. az ábrán az  $r_7$  jelű vektor). A monomerek belső rezgéseinek és relatív forgásának a leírására egy alkalmas választást például az ábrán látható vegyértékvektorok biztosítják. Ez utóbbira több jó megoldás is lehetséges, lehetnek pl. a monomerek Jacobi-vektorai.

A lényeg, hogy szerepeljen a tömegközéppontokat összekötő vektor, illetve, hogy az egyik monomer hidrogénjeinek a mozgását ne a másik monomer tömegközéppontjához vagy nehézatomjához képest próbáljuk leírni (disszociáció!).



(3 pont)

- (l) A vízmolekula O–H nyújtási alaprezgésének hullámszáma  $\tilde{\nu} = 3800 \text{ cm}^{-1}$ . Egy szuperszonikus molekulasugárban előállítottuk a metán-víz dimereket a globális minimum rezgési alapállapotában. Erre a molekulanyalábra rávilágítunk egy  $3800 \text{ cm}^{-1}$  hullámszámú fényforrással, amely a  $\text{H}_2\text{O}$  molekula rezgését egyszeresen gerjeszti. Mit gondol, mi történik a dimerrel? Számolással indokolja válaszát. *Tipp:* vö. (e) pont alatt levő táblázattal.

Az (e) feladat alapján  $D_0 = 0.426 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Egy mértékegységátváltást kell elvégeznünk, hogy ezt az értéket össze tudjuk hasonlítani a vízmolekula rezgési gerjesztésének energiájával. (Vegyük észre, hogy a moláris disszociációs energiát adja meg az (e) feladat!)

$$\begin{aligned}
 \Delta E_m &= \Delta E \cdot N_A = hc\tilde{\nu} \cdot N_A \\
 &= 6.6261 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \cdot 2.9979 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1} \cdot \tilde{\nu} \cdot 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \\
 &= 11.96 \text{ J cm mol}^{-1} \cdot \tilde{\nu} \\
 &= 2.859 \cdot 10^{-3} \text{ kcal cm mol}^{-1} \cdot \tilde{\nu}
 \end{aligned}
 \tag{8}$$

Ebből  $\tilde{\nu}_{\text{stre}} = 3800 \text{ cm}^{-1}$  esetén:

$$\begin{aligned}\Delta E_{\text{m}} &= 2.859 \cdot 10^{-3} \text{ kcal cm mol}^{-1} \cdot 3800 \text{ cm}^{-1} \\ &= 10.7 \text{ kcal mol}^{-1} \gg D_0 = 0.426 \text{ kcal mol}^{-1} .\end{aligned}\quad (9)$$

vagy fordítva:

$$\begin{aligned}D_0/N_{\text{A}} &= 0.426 \text{ kcal mol}^{-1} \cdot 2.859^{-1} \cdot 10^3 \text{ kcal}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ mol} \\ &= 149 \text{ cm}^{-1} \ll \tilde{\nu}_{\text{stre}} = 3800 \text{ cm}^{-1} .\end{aligned}\quad (10)$$

Az O–H nyújtási rezgés gerjesztése után a vízmolekula, és ezáltal az egész dimer energiája jóval nagyobb lesz, mint a disszociációs energia, ezért a dimer idővel disszociálni fog. Az OH nyújtás gerjesztése után ez némi időt (néhány száz femtoszekundum) vesz igénybe, mert az energiának át kell jutnia az O–H nyújtási szabadsági fokról az intermolekuláris szabadsági fokra, hogy megtörténjen a disszociáció.

**(2 pont)**