

Od kvantové mechaniky k chemii

Jan Řezáč

UOCHB AV ČR

20. září 2018

Vztah mezi molekulovou strukturou a makroskopickými vlastnostmi

- 1 Energie
- 2 Kvantová mechanika
- 3 Elektrony v atomu
- 4 Elektrony v molekule
- 5 Atomová jádra v molekule

Energie

Definice

Schopnost hmoty konat práci.

- Základní koncept ve fyzikální chemii (a fyzice)
- Základní přírodní zákon:
Zákon zachování energie = zákon zachování hmoty
($e = mc^2$)

Klasická mechanika

- Dva druhy energie:
 - Kinetická - univerzální tvar

$$E = \frac{1}{2}mv^2$$

- Potenciální - závisí na působícím poli
Gravitační:

$$E = mgh$$

Elektrostatická:

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r}$$

- Klasická mechanika je aproximací platnou pro makroskopické objekty

Příklady v chemii

- Kovalentní vazba: C-C, C=C a C≡C 400, 600 a 800 kJ/mol
- Iontová vazba - NaCl: 400 kJ/mol
- Vodíková vazba - dimer vody: 20 kJ/mol
- Londonova disperze - Ar₂: 1.2 kJ/mol

Kvantová mechanika

V molekulárním měřítku ale klasická mechanika neplatí.
Řešením je kvantová mechanika.

Jak spočítat energii molekuly?

Historie

- Elmag. pole: $E = h\nu$ (Max Planck, 1890 - považoval kvantování jen za formální nástroj)
- Einstein (1905): kvantování je vlastností světla, nikoli procesu emise - fotony
- Bohrov model atomu (1913): kvantování jako rozdíl mezi oběžnými drahami
- deBroglie (1924): Dualita částice-vlna platí pro všechny částice

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

- (1999) difrakce fullerenu C_{60} v interferometru

deBroglieova vlnová délka

- elektron v atomu
- $m_e = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$
- $v = 1/137c$ (průměrná hodnota v atomu H)

- Fuleren C_{60} (velikost cca $7 \times 10^{-10} \text{ m}$)
- $v = 100 \text{ m/s}$

- $h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
- $c = 300 \times 10^6 \text{ m/s}$
- $N_A = 6 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Princip neurčitosti

- Některé dvojice veličin nelze určit současně
- Heisenbergův princip neurčitosti

$$\Delta x \Delta p > \frac{\hbar}{2}$$

- Místo jednoznačného popisu pravděpodobnost

Schrödingerova rovnice

- Základní axiom kvantové mechaniky (obdoba Newtonových rovnic)
- Plný popis stavu a vývoje systému

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(r, t) = \hat{H} \Psi(r, t)$$

- Popis stacionárního stavu - "Bezčasová" SR

Základní rovnice kvantové chemie:

$$\hat{H} \Psi(r) = E \Psi(r)$$

Schrödingerova rovnice

- Základní axiom kvantové mechaniky (obdoba Newtonových rovnic)
- Plný popis stavu a vývoje systému

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(r, t) = \hat{H} \Psi(r, t)$$

- Popis stacionárního stavu - "Bezčasová" SR

$$\hat{H} \Psi(r) = E \Psi(r)$$

- Ψ je vlnová funkce, popisuje systém, nelze přímo interpretovat
- Born interpretoval $|\Psi|^2$ jako pravděpodobnost výskytu částice
- \hat{H} - hamiltonián, operátor celkové energie
- E energie stavu (více řešení, více hladin)

Hamiltonián

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}(r) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \hat{V}(r)$$

Hamiltonián

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}(r) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \hat{V}(r)$$

Aplikace v chemii - jak popsat molekulu?

Hamiltonián

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}(r) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \hat{V}(r)$$

Aplikace v chemii - jak popsat molekulu?
Vlnová funkce
Energie

Hamiltonián molekuly

Hamiltonián molekuly: součet kinetických energií elektronů a jader a potenciální energie jejich vzájemného působení (elektrostatická)

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne}$$

Energie molekuly

- Jaké formy může mít energie molekuly?
- Je možné je separovat?

Energie molekuly

- Jaké formy může mít energie molekuly?
- Je možné je separovat?

- Elektron vs. jádra

Born-Oppenheimerova aproximace

- Separace vlnové funkce jader a elektronů
- $m_N \gg m_e \rightarrow v_n \ll v_e$
- Řešíme schrödingerovu rovnici pro elektrony v elektrostatickém poli jader
- Dostatečné pro statické vlastnosti molekuly
- Pohyb jader lze často popsat jen klasicky

Řešení Schrödingerovy rovnice

- Náročný výpočet: analyticky max. 1 elektron (H atom, H_2^+ , ...)
- Numerický výpočet + aproximace - kvantová chemie

Princip neurčitosti - důsledky

- Základní stav (stav s nejnižší možnou energií) není statický, má nenulovou energii.
 - Elektrony - vždy delokalizované
 - Jádra - "nulová vibrace" o při 0K

Atom

- Jaké elementární znalosti jsou třeba k popisu atomu?

Spektrum vodíku

- Pozorované spektrum

$$\tilde{\nu} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad n_1 = 1, 2, \dots \quad n_2 = n_1 + 1, n_1 + 2, \dots$$

Spektrum vodíku

- Pozorované spektrum

$$\tilde{\nu} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad n_1 = 1, 2, \dots \quad n_2 = n_1 + 1, n_1 + 2, \dots$$

- Elektron pohybující se v el. poli jádra
- Hamiltonián

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}(r) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{q_e q_N}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Spektrum vodíku

- Pozorované spektrum

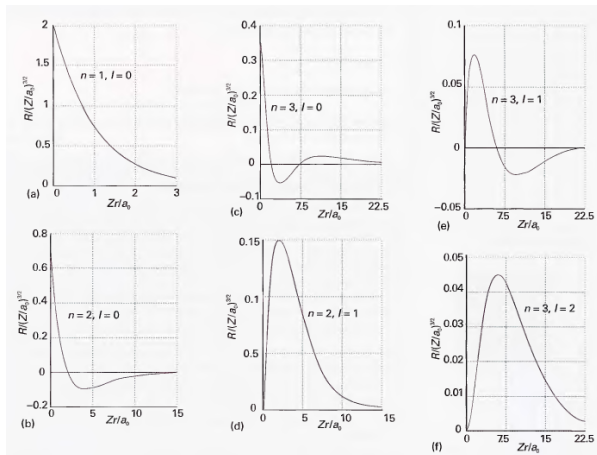
$$\tilde{\nu} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad n_1 = 1, 2, \dots \quad n_2 = n_1 + 1, n_1 + 2, \dots$$

- Separace radiální a úhlové složky

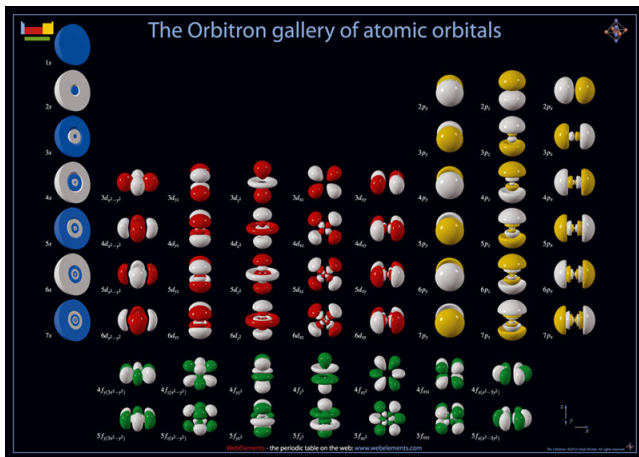
$$\Psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi)$$

- $R = N_{l,m} r^l e^{-\frac{r}{2n}} * L(n, l)$ - L je polynom
- $E(n, l = 0) \sim -k \frac{1}{n^2}$
- $Y = Y_{l,m_l}$ - sférické harmonické funkce
- m_l neovlivňuje E
- $\Psi_{n,l,m_l} = \mathbf{orbital}$

Orbitaly



Orbitaly



Orbitaly

- Kvantová čísla
 - $n = 1, 2, 3, \dots$ - Hlavní kv. číslo (K, L, M ...)
 - $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$ - Vedlejší kv. č., moment hybnosti (s, p, d, f, ...)
 - $m_l = 0, \pm 1, \dots, \pm l$ - Magnetické kv. č. moment hybnosti v z ()
- Orbital: energie, tvar, orientace
- Spin
 - $s = \frac{1}{2}$ (elektron)
 - $m_s = \pm s$
- Pauliho princip: dva elektrony s rozdílným spinem mají stejná n, l, m_l

Ostatní atomy

- Jakýkoli atom s jedním elektronem - stejné jako vodík
- Více elektronů - nemožné analytické řešení
- Jednoelektronové orbitály jsou dobrou aproximací
- Efektivní náboj jádra, stínění

Molekulové orbitály

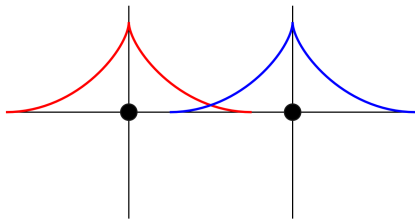
- Analytické řešení Schrödingerovy rovnice nemožné
- LCAO aproximace - lineární kombinace atomových orbitalů
 - N AO \rightarrow N MO
 - Míchání AO závisí na rozdílu E
 - Symetrie

Jednoduché molekuly

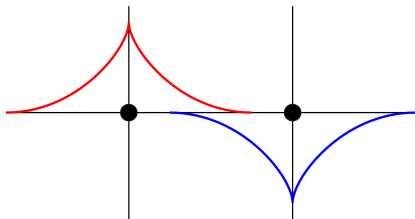
- Molekula vodíku - dva AO, dva MO
 - $1s(1) + 1s(2)$
 - $1s(1) - 1s(2)$
- 2 elektrony

Jednoduché molekuly

$$1s(1) + 1s(2)$$

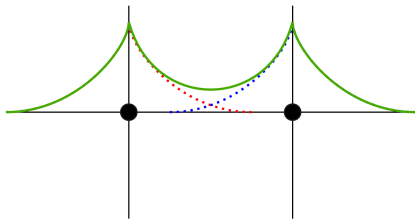


$$1s(1) - 1s(2)$$

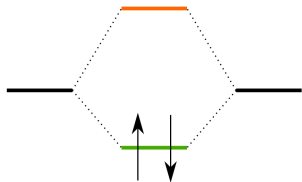
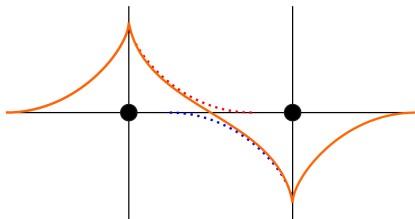


Jednoduché molekuly

$1s(1) + 1s(2)$

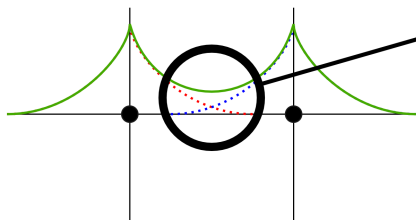


$1s(1) - 1s(2)$



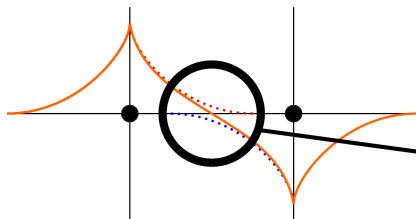
Jednoduché molekuly

$$1s(1) + 1s(2)$$

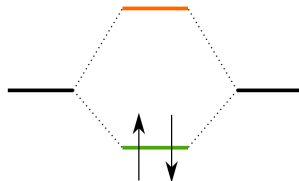


zvýšená elektronová hustota
mezi jádry - energeticky výhodné

$$1s(1) - 1s(2)$$



snížená elektronová hustota
mezi jádry (nodální plocha s
nulovou hustotou) -
- energeticky nevýhodné



Chemická vazba

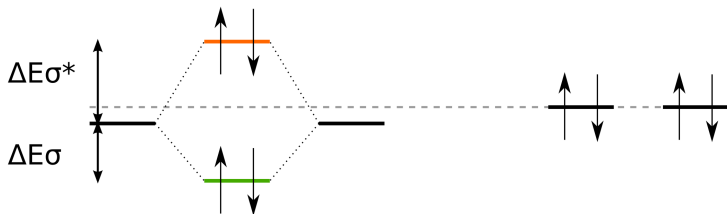
- Potenciální energie - výhodná interakce elektronu s oběma jádry
- Kinetická energie - větší prostor pro pohyb elektronů (důležitější)
Analogie částice v potenciálové jámě

$$E = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}, n = 1, 2, 3, \dots$$

Jednoduché molekuly

- Molekula helia
 - Proč neexistuje?

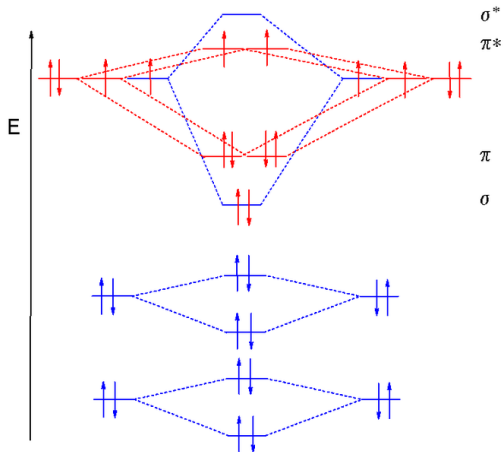
Jednoduché molekuly



Energie protivazebného orbitalu $\Delta E\sigma^*$ je větší než energie vazebného orbitalu $\Delta E\sigma$.

Složitější molekuly

- Interagují valenční elektrony se stejnou symetrií
- Energie MO lze získat složitějším výpočtem



Výpočetní chemie

- Numericky lze spočítat vlnovou funkci (MO)
- Vstup: struktura
- Energie, vlastnosti molekuly
- Různé úrovně aproximace

- Samostatná přednáška

Atomová jádra

- Separace pomocí volby souřadnicové soustavy
 - Vibrace
 - Rotace
 - Translace
- Energie klesá v tomto pořadí

Vibrace

- Soustava pohybující se s molekulou
- Složité vzájemné působení (v B.-O. aproximaci potenciál definován elektronovou energií)
- 1. aproximace - vibrace jako harmonické oscilátory
- Separace do normálních módů - vnitřní souřadnice ve kterých jsou vibrace nezávislé

$$E_\nu = h\nu_0\left(n + \frac{1}{2}\right)$$

- Ekvidistantní energetické hladiny
 - Energie nulové vibrace je nedílná součást energie molekuly
- IČ spektroskopie

Rotace

- Molekulu považujeme z pevné těleso popsané momenty setrvačnosti ve třech osách
- Závisí na symetrii molekuly, lineární molekula:

$$E = BI(I + 1)$$

$$B = \frac{\hbar^2}{2I}$$

Translace

- Potenciál je definován volným prostorem ve kterém se molekula pohybuje
- Molekulu charakterizuje pouze její hmotnost
- V jedné ose:

$$E_x = \frac{n^2 h^2}{8mX^2}$$

- Energie téměř spojitá