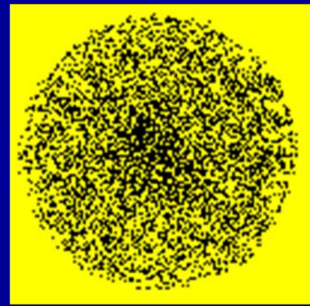
Nobel Prize in Chemistry 2018

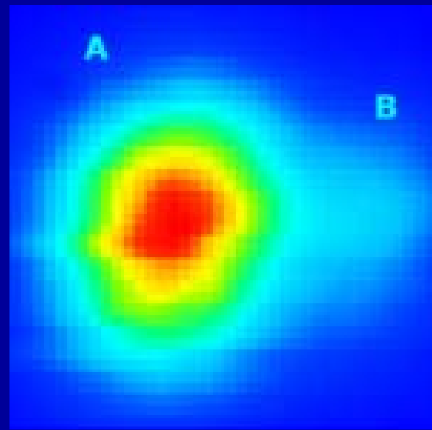
Frances H. Arnold
CALTECH, Pasadena, USA
"for the directed evolution of enzymes"

George P. Smith
University of Missouri, Columbia, USA
and
Sir Gregory P. Winter
MRC Laboratory of Molecular Biology, Cambridge, UK
"for the phage display of peptides and antibodies"

Elektronový obal atomu



Chemické vlastnosti atomů (a molekul) jsou určeny vlastnostmi elektronového obalu.

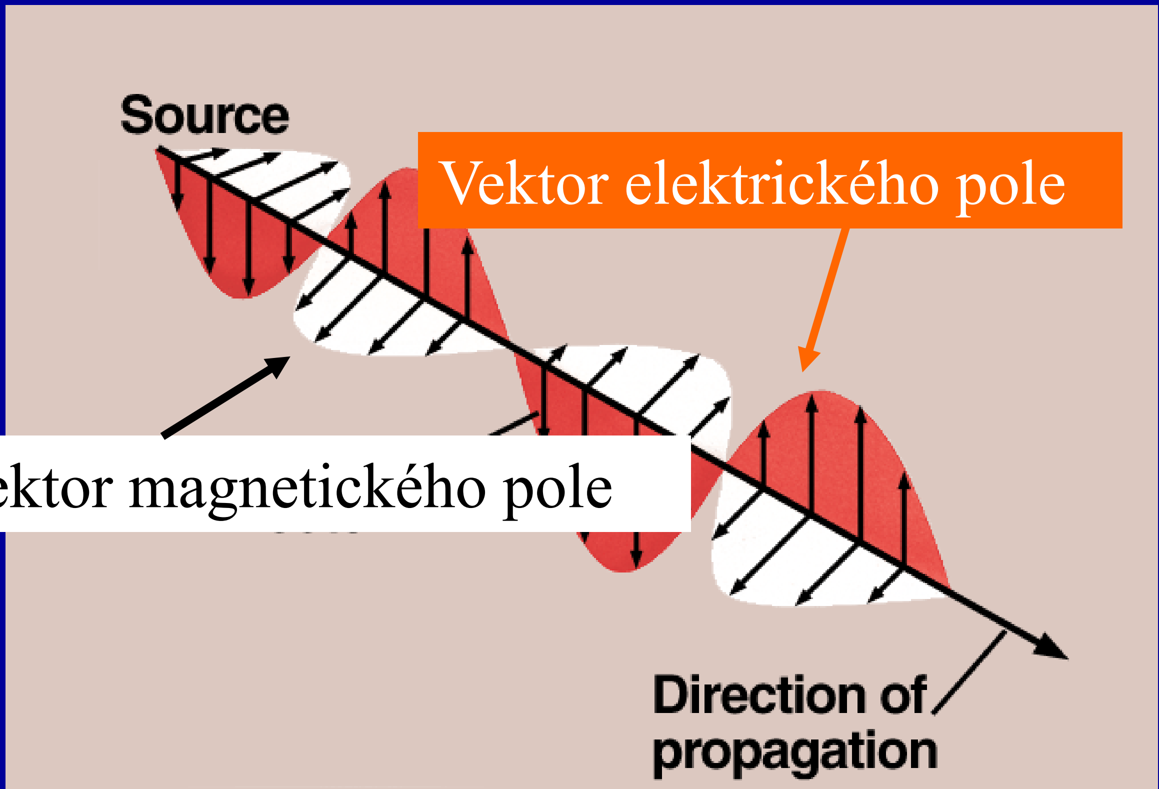


Chceme znát:
- **energii** elektronů
- **prostorové rozložení** elektronů

Znalosti o **elektronovém obalu** byly získány studiem **záření** emitovaného excitovanými atomy (vybuzení ze základního stavu do stavu excitovaného dodáním energie – tepelné, elektrické - jiskra, oblouk)

Elektromagnetické záření

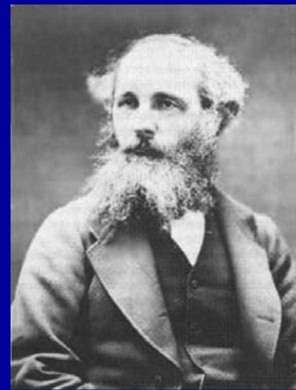
$c = 2{,}998\ 10^{8}\ m\ s^{-1}$ rychlost šíření světla ve vakuu



Vektor elektrického pole

Vektor magnetického pole

Elektromagnetické vlny =
oscilující elektrické a magnetické pole



James C. Maxwell
(1831 - 1879)

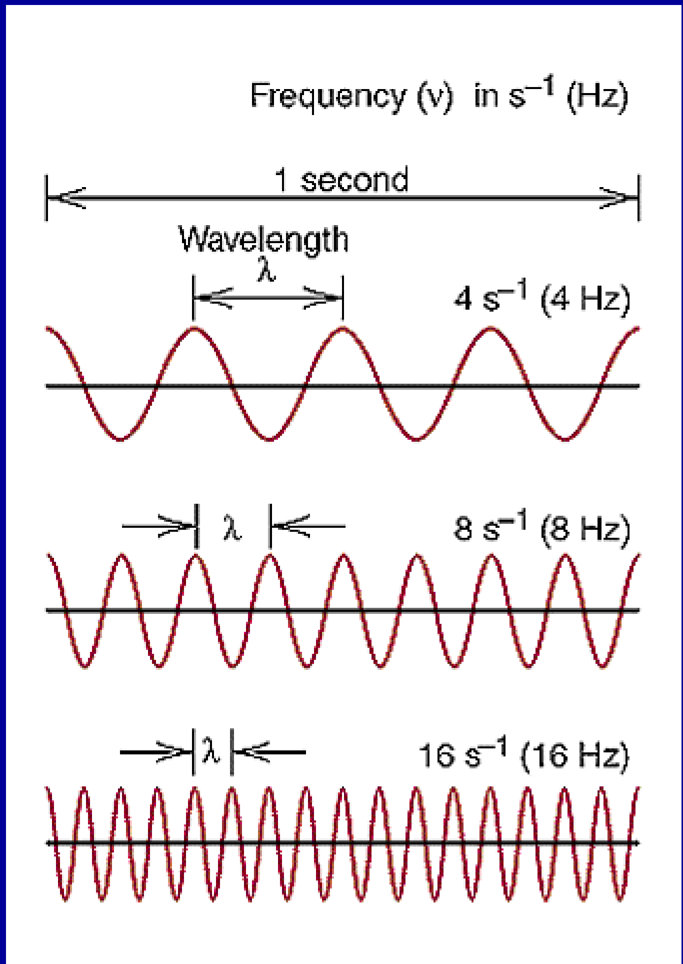
Heinrich Hertz
(1857 - 1894)

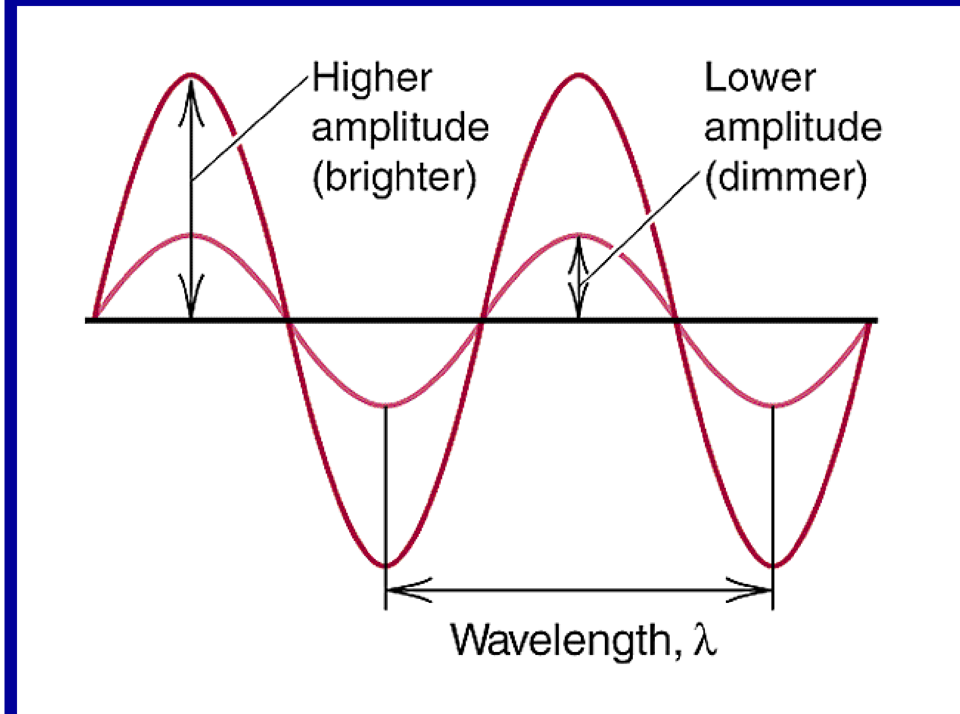
Vlnová délka λ, frekvence ν, vlnočet $\tilde{\nu}$ amplituda

$\nu \lambda = c$

$c = 2{,}998\ 10^{8}\ \mathrm{m\ s^{-1}}$

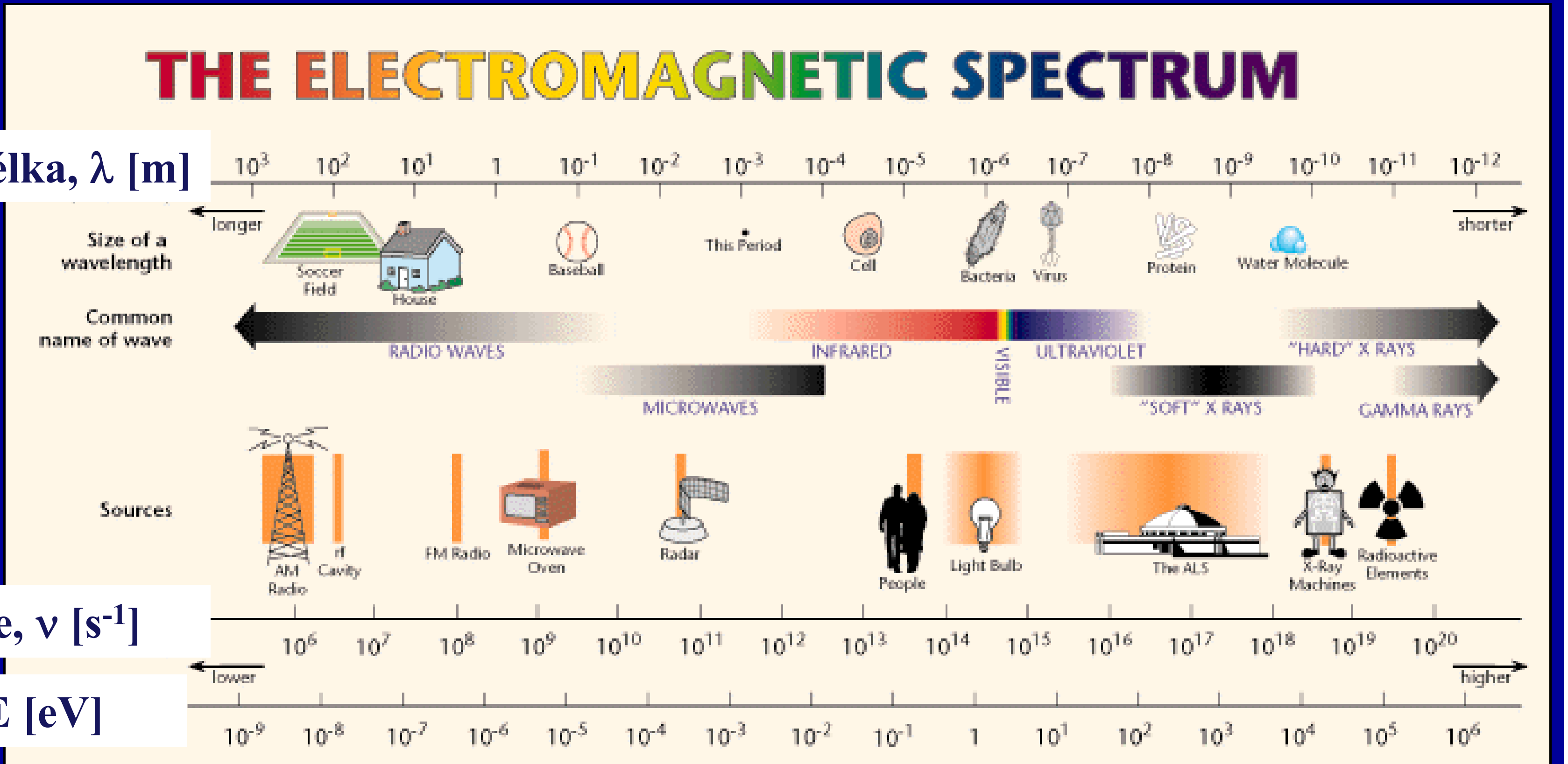
$\tilde{\nu} = 1/\lambda\ [\mathrm{cm^{-1}}]$





Elektromagnetické záření

Vlnová délka, λ [m]



$\nu \lambda = c$

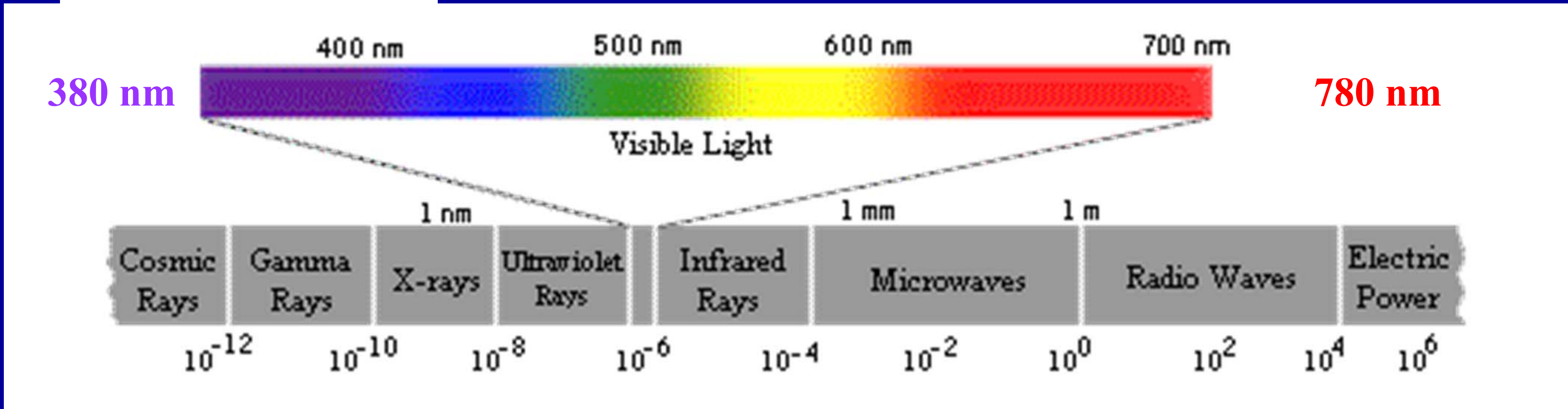
Frekvence, ν [s^{-1}]

Energie, E [eV]

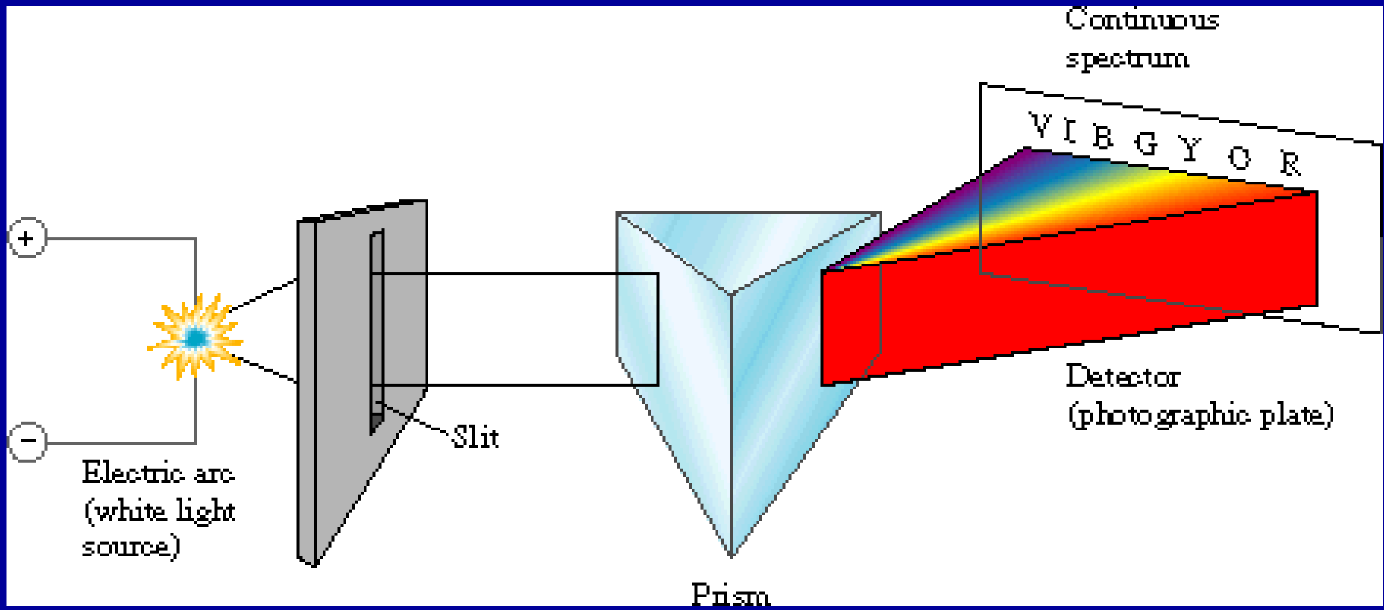
$E = h \nu$

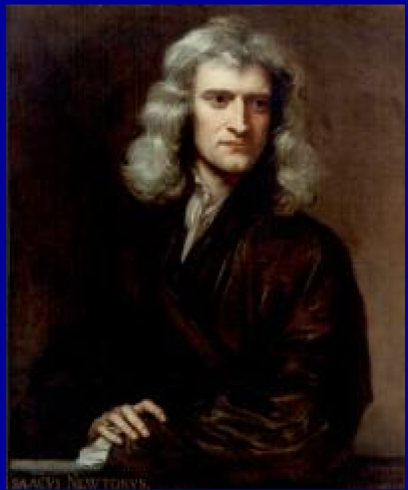
Elektromagnetické záření – viditelné světlo

Vlnová délka, λ [m]

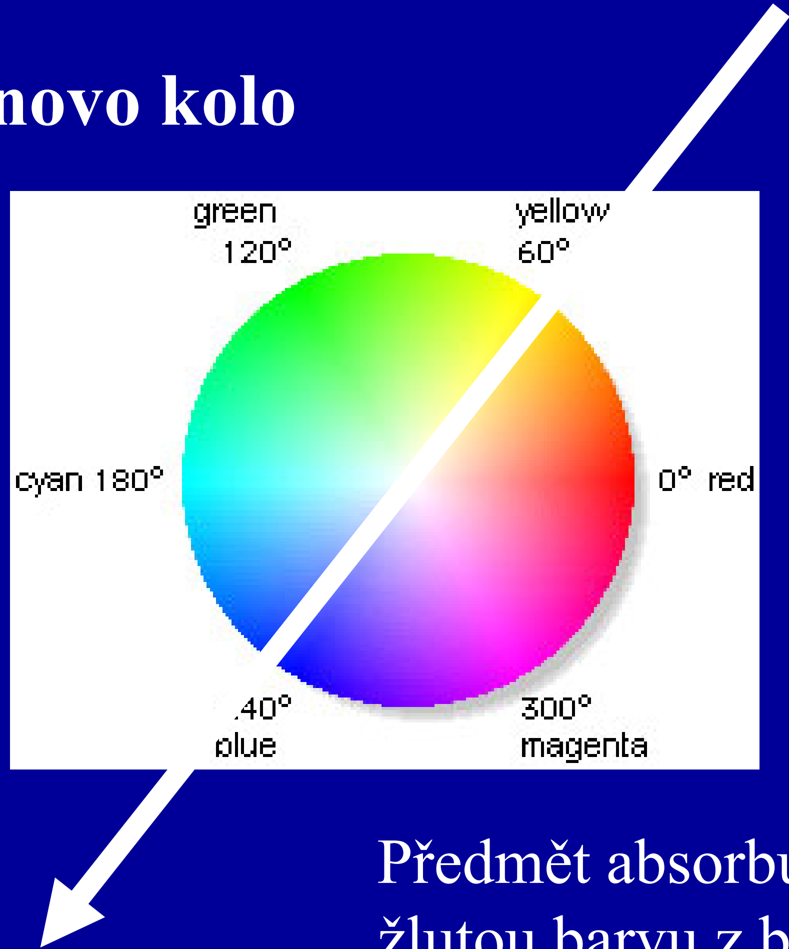


Spektrum záření





Newtonovo kolo



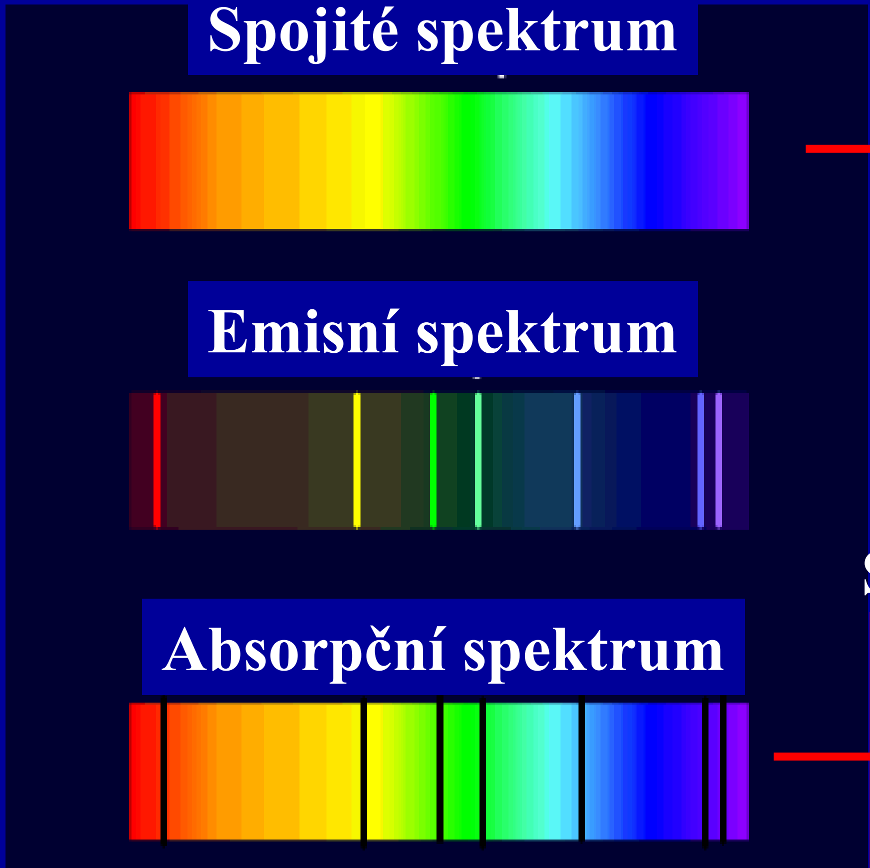
Světlo má charakter:

• vlnový (interference)
Huygens, Young

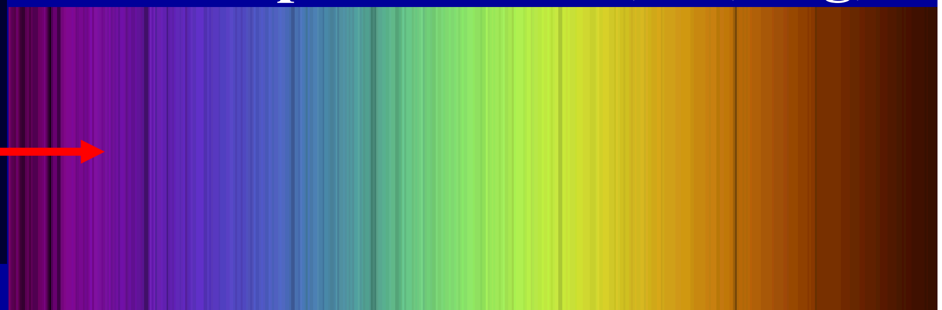
• částicový (pohyb po přímce, odraz)
Newton

Předmět absorbuje žlutou barvu z bílého světla a jeví se jako modrý

Spektrum záření



Sluneční spektrum: He, Fe, Mg,...

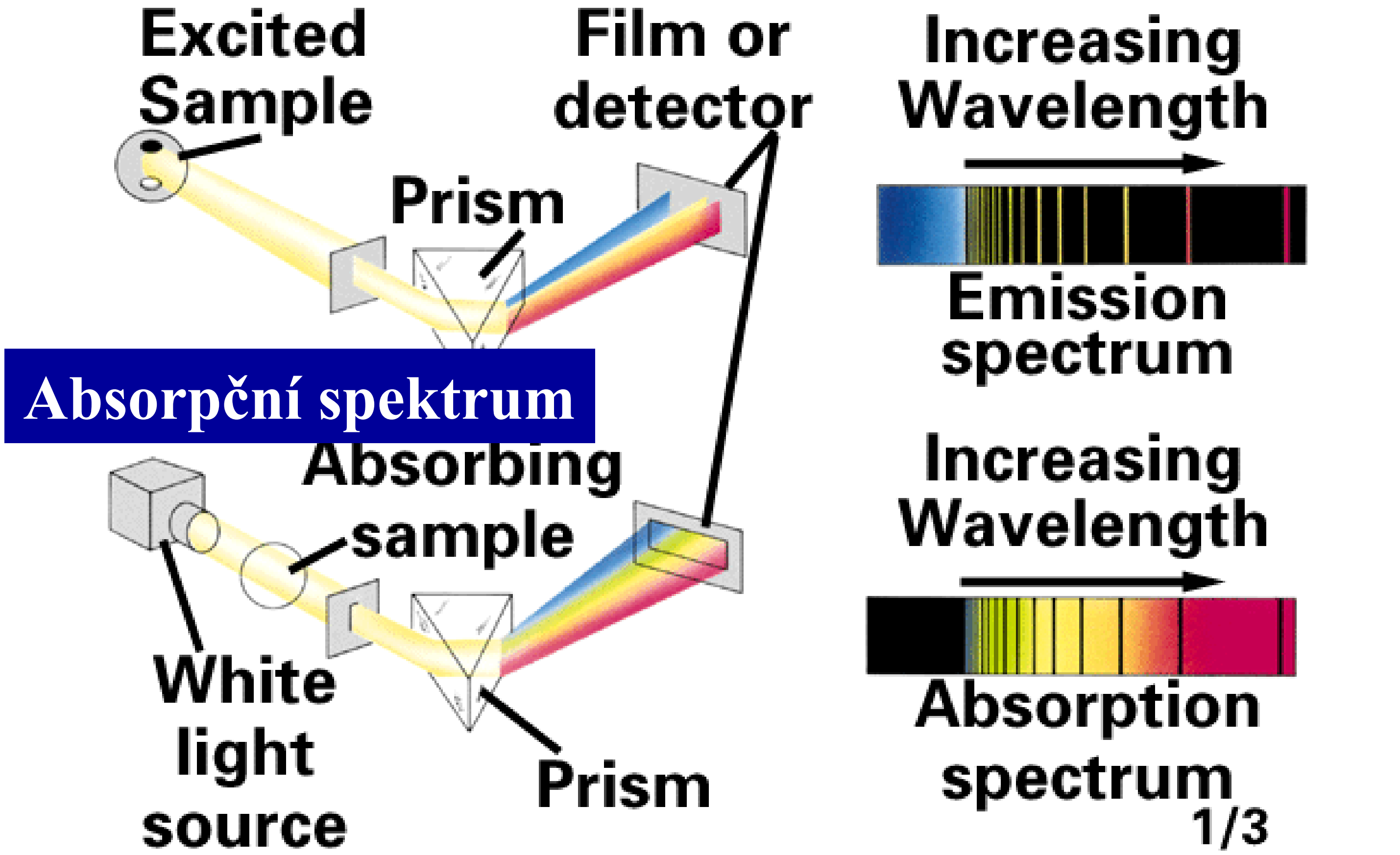


He – 1868 spektrum sluneční korony

Čárová spektra prvků

Emisní spektrum

Absorpční spektrum

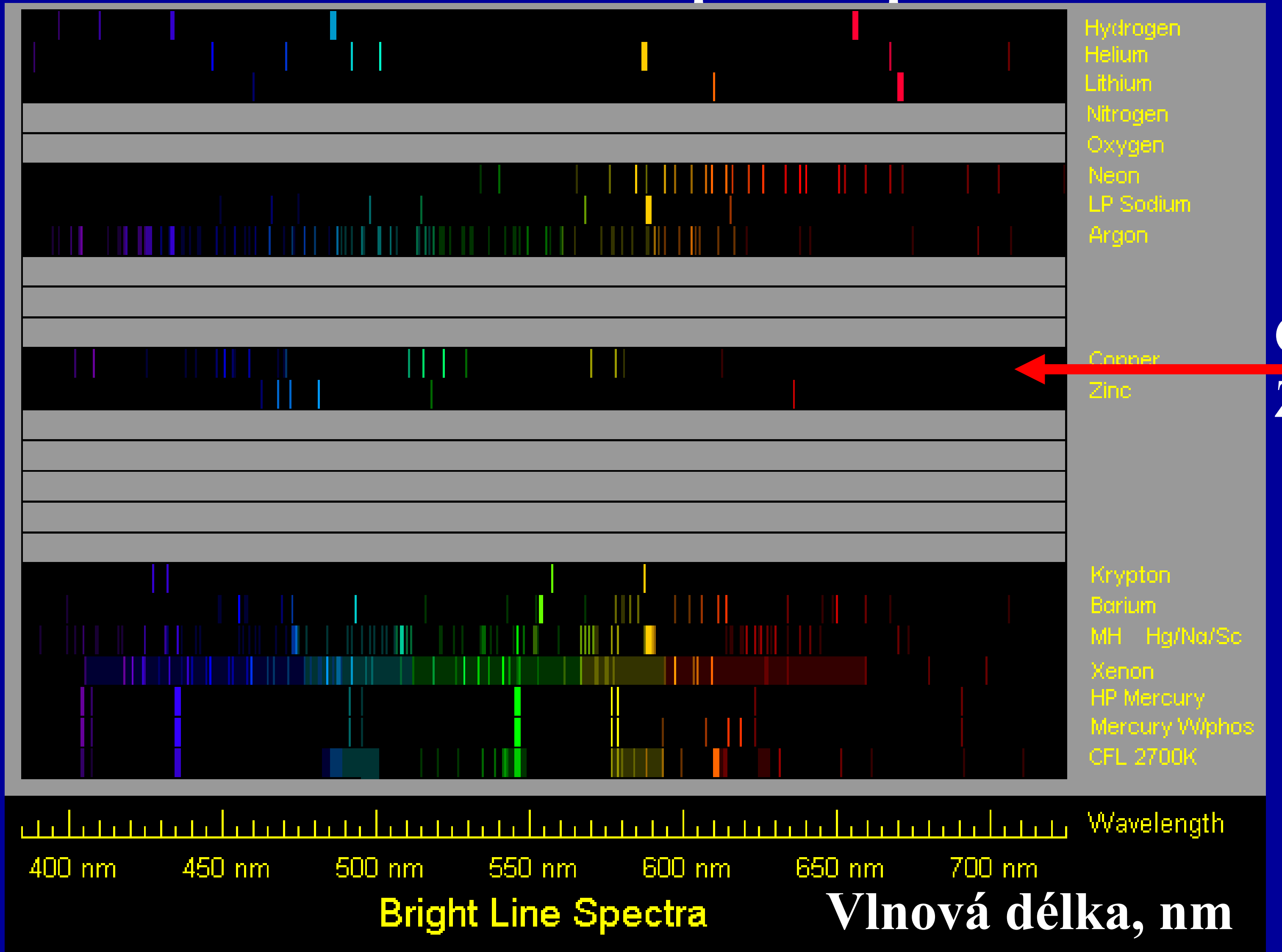


Emisní čárová spektra prvků

H

He

Li

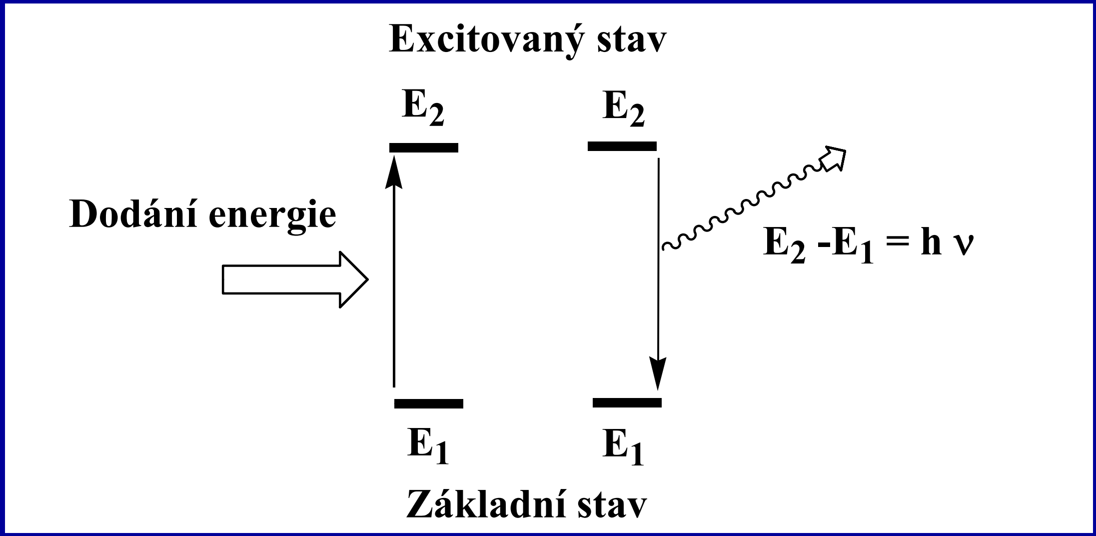


Cu

Zn

Kvantování energie

1900 Energie záření o vlnové délce λ se může absorbovat nebo emitovat po diskrétních množstvích = **kvantech**



Světelná kvanta = **fotony**

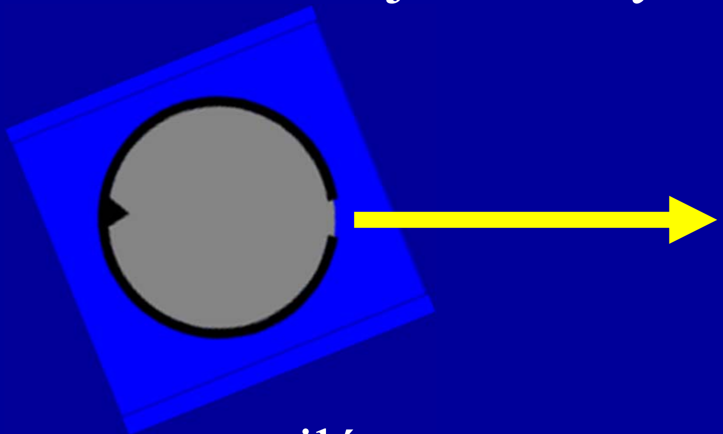
Max Planck
(1858 - 1947)
NP za fyziku 1918

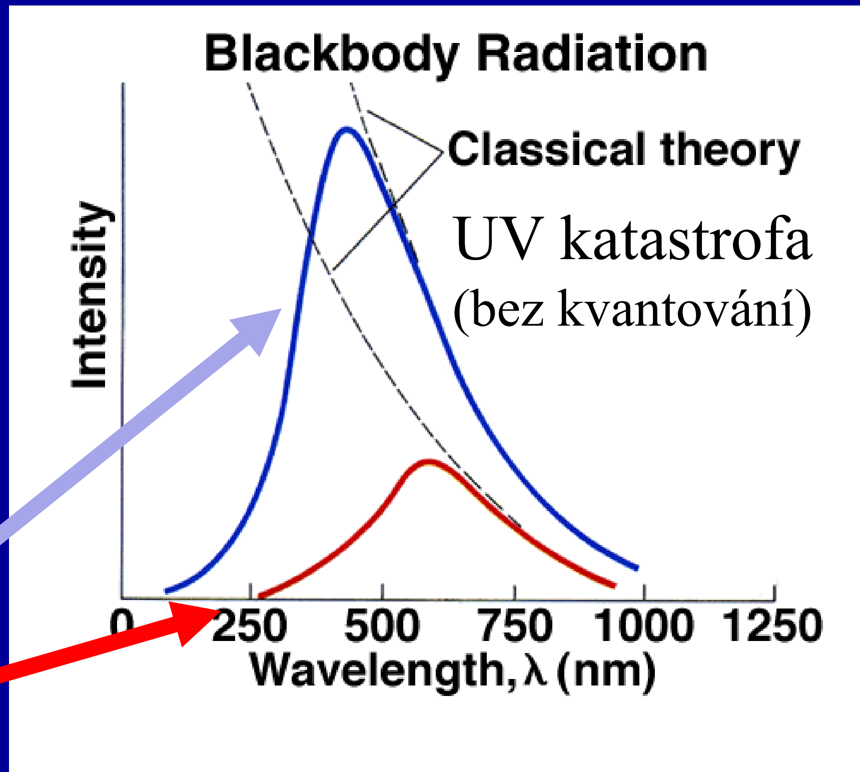
$$\Delta E = n\, h\, \nu = n\, h\, c / \lambda$$

Planckova konstanta $h = 6{,}626\ 10^{-34}$ J s

Záření černého tělesa

Černé těleso = dokonale absorbuje veškeré dopadající záření, dokonale emituje všechny vlnové délky





Atomy = oscilátory

Kvantování energie E = h ν

Max Planck odvodil

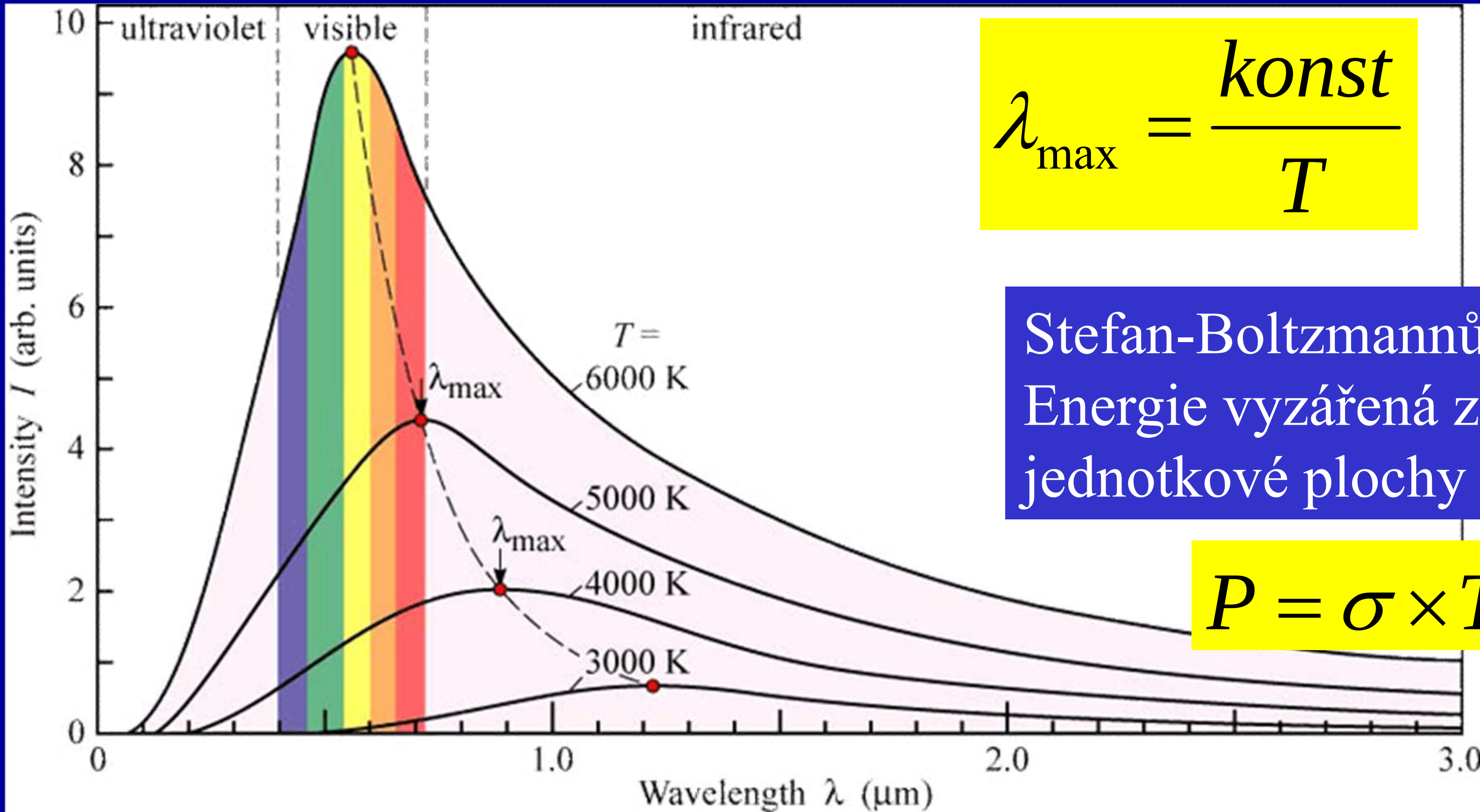
$$P_\lambda = \frac{2\pi h c^2}{\lambda^5\left(e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1\right)}$$

Vyzářená energie při dané vlnové délce λ je funkcí pouze teploty

Záření černého tělesa

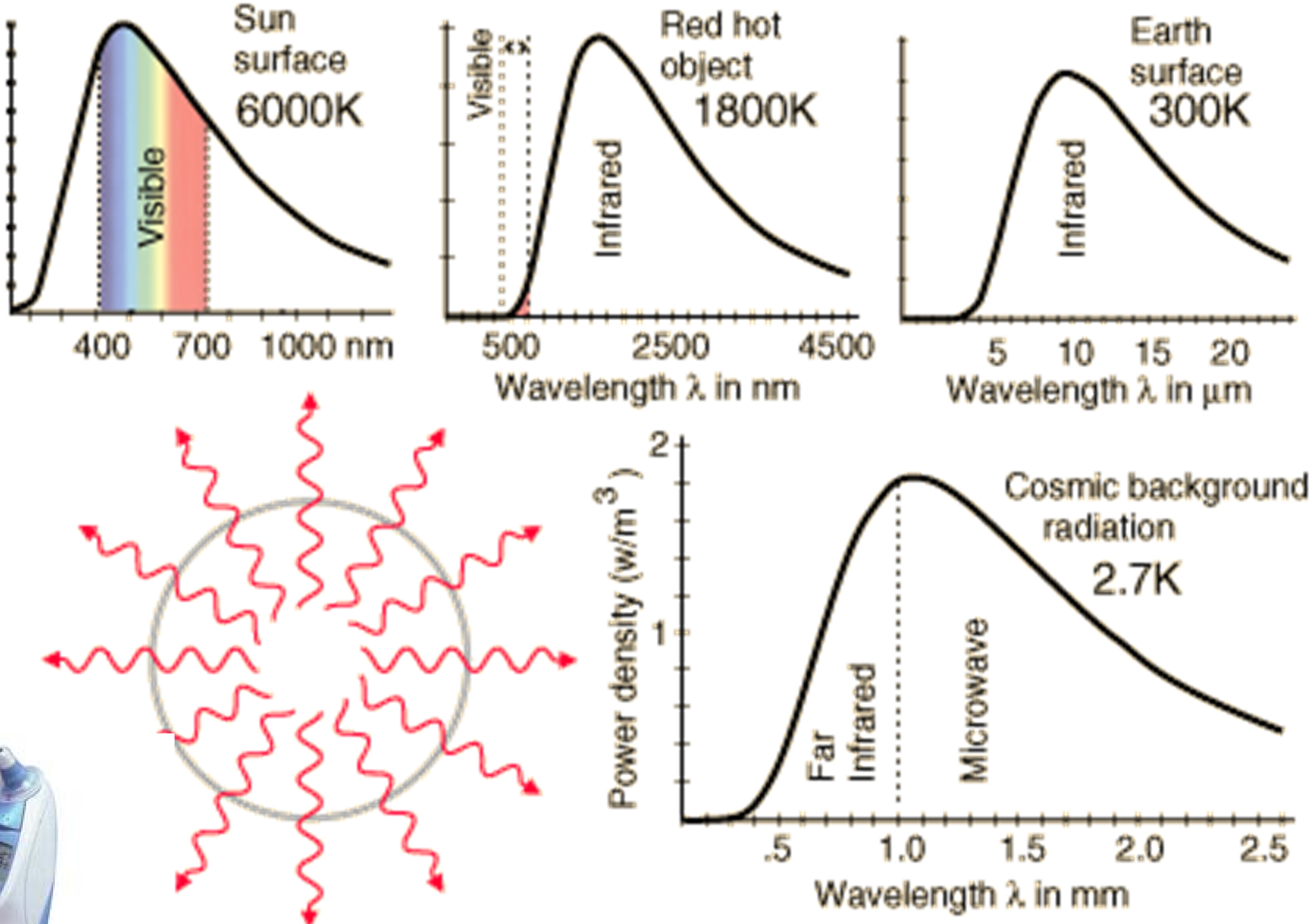
Wienův zákon

$$\lambda_{max} = \frac{konst}{T}$$

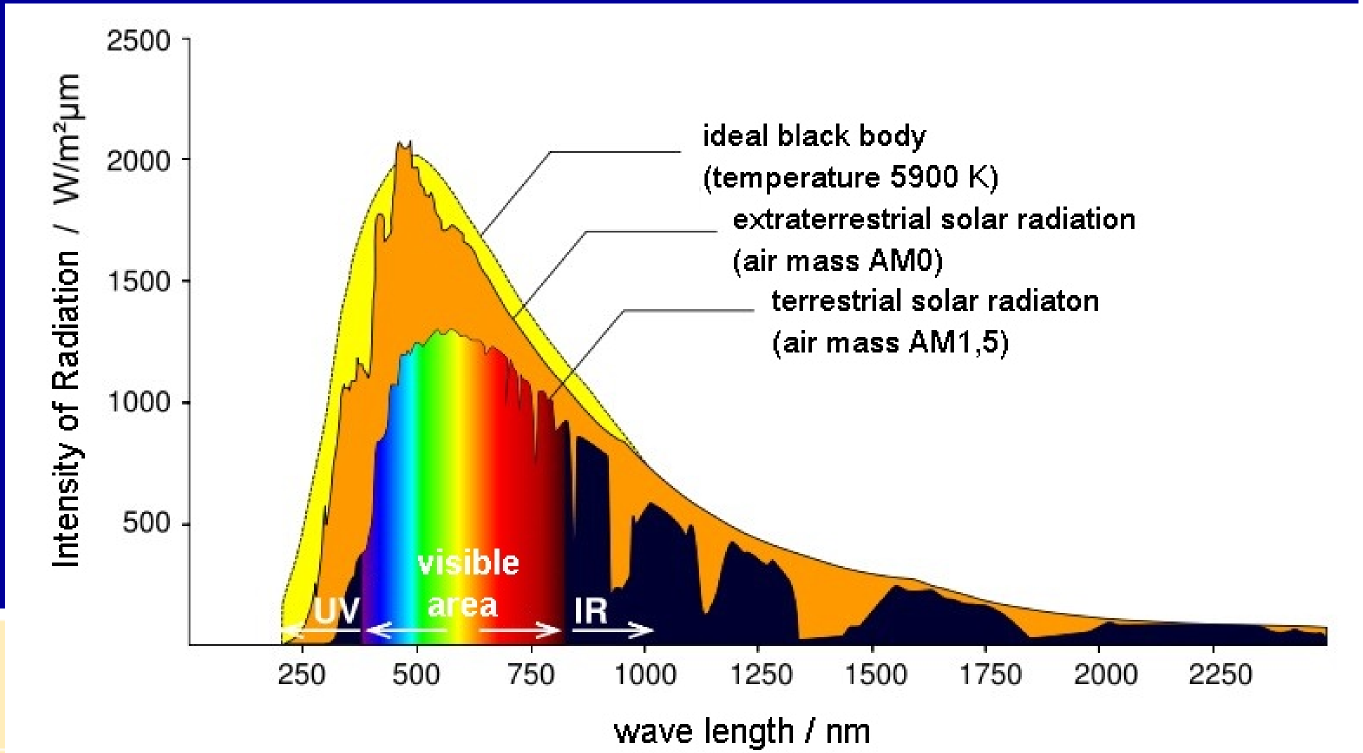


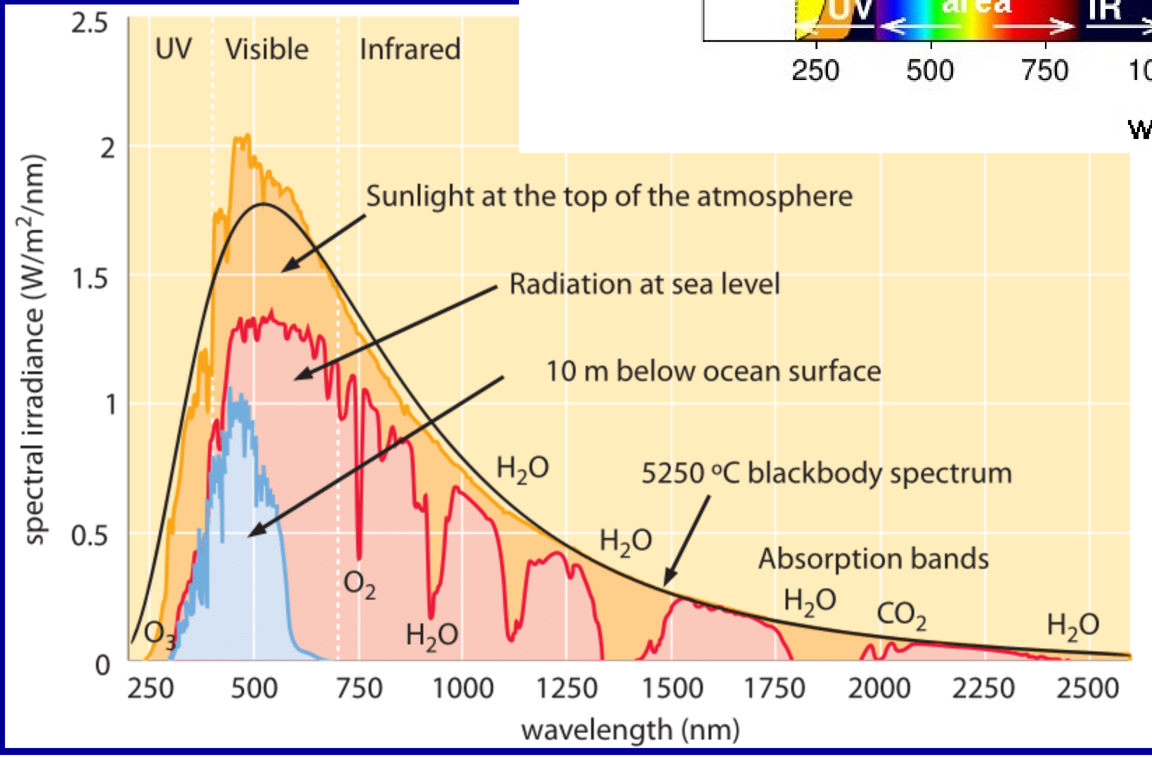
Stefan-Boltzmannův zákon
Energie vyzářená z jednotkové plochy za čas

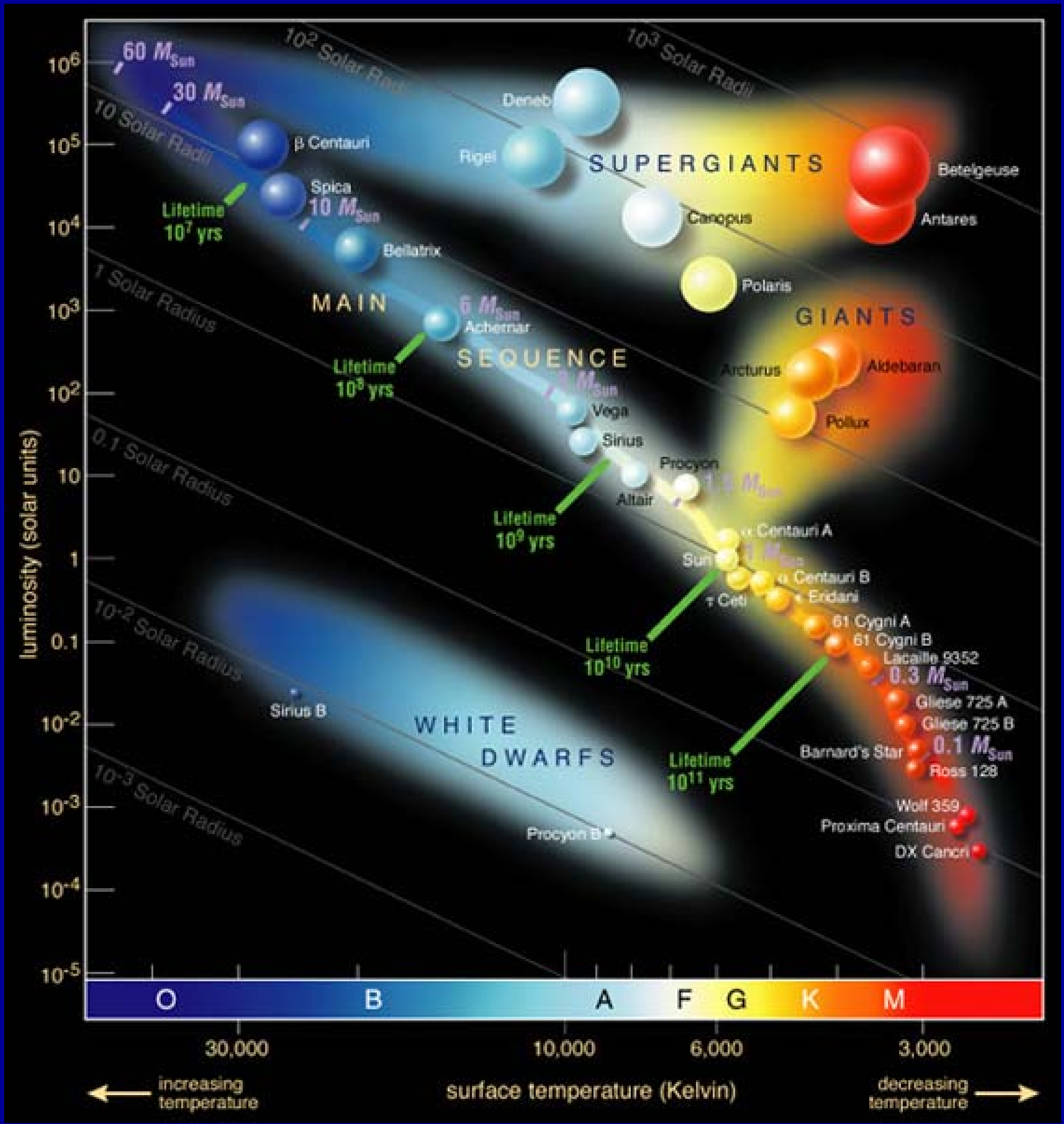
$$P = \sigma \times T^4$$



Teplota záření vesmíru
2,73 K


2500
2000
1500
1000
500
Intensity of Radiation / W/m²µm
ideal black body
(temperature 5900 K)
extraterrestrial solar radiation
(air mass AM0)
terrestrial solar radiaton
(air mass AM1,5)
visible
area
UV
IR
250
500
750
1000
1250
1500
1750
2000
2250
wave length / nm

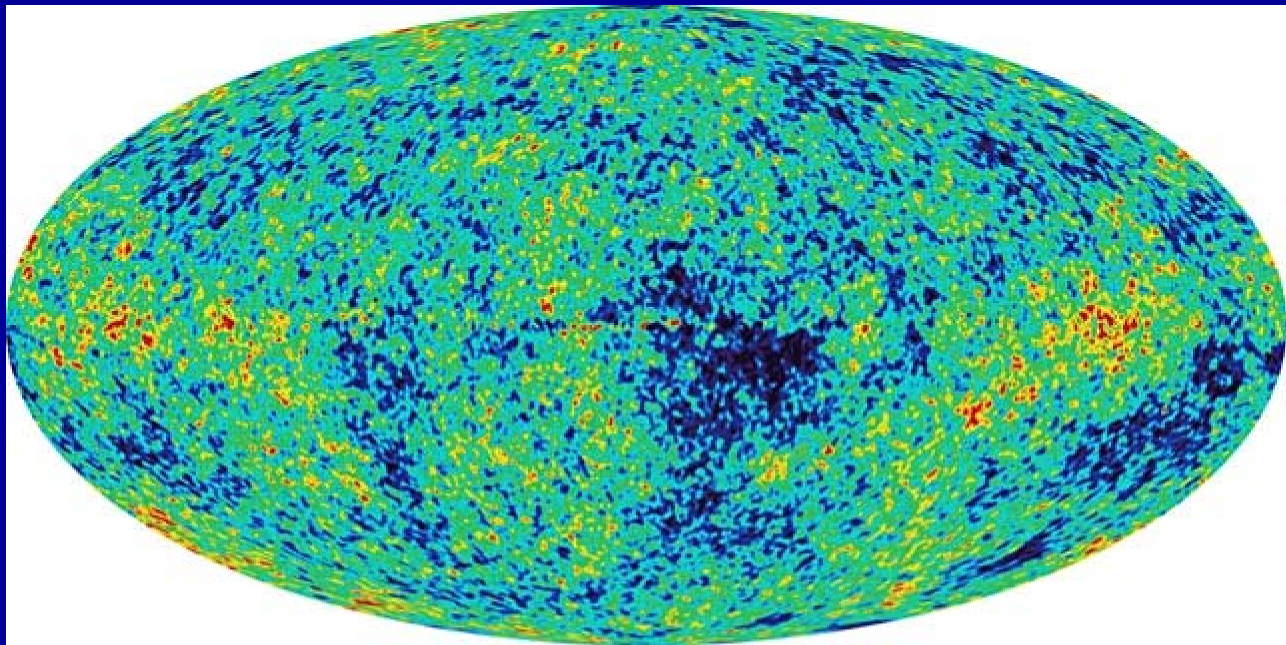

2.5
2
1.5
1
0.5
0
spectral irradiance (W/m²/nm)
UV
Visible
Infrared
Sunlight at the top of the atmosphere
Radiation at sea level
10 m below ocean surface
H₂O
5250 °C blackbody spectrum
H₂O
Absorption bands
O₂
H₂O
O₃
H₂O
CO₂
H₂O
250
500
750
1000
1250
1500
1750
2000
2250
2500
wavelength (nm)



60 M_{Sun}
30 M_{Sun}
10 M_{Sun}
6 M_{Sun}
1 M_{Sun}
0.3 M_{Sun}
0.1 M_{Sun}
10^2 Solar Radii
10^3 Solar Radii
10 Solar Radii
1 Solar Radius
0.1 Solar Radius
10^{-2} Solar Radius
10^{-3} Solar Radius
β Centauri
Spica
Bellatrix
Achernar
Deneb
Rigel
Canopus
Polaris
Betelgeuse
Antares
SUPERGIANTS
GIANTS
Arcturus
Aldebaran
Pollux
MAIN
SEQUENCE
Vega
Sirius
Procyon
Altair
α Centauri A
Sun
α Centauri B
τ Ceti
ε Eridani
61 Cygni A
61 Cygni B
Lacaille 9352
Gliese 725 A
Gliese 725 B
Barnard's Star
Ross 128
Wolf 359
Proxima Centauri
DX Cancri
Lifetime 10^7 yrs
Lifetime 10^8 yrs
Lifetime 10^9 yrs
Lifetime 10^{10} yrs
Lifetime 10^{11} yrs
Sirius B
WHITE
DWARFS
Procyon B
luminosity (solar units)
10^6
10^5
10^4
10^3
10^2
10
1
0.1
10^{-2}
10^{-3}
10^{-4}
10^{-5}
O
B
A
F
G
K
M
30,000
10,000
6,000
3,000
increasing temperature
surface temperature (Kelvin)
decreasing temperature

Kosmické záření

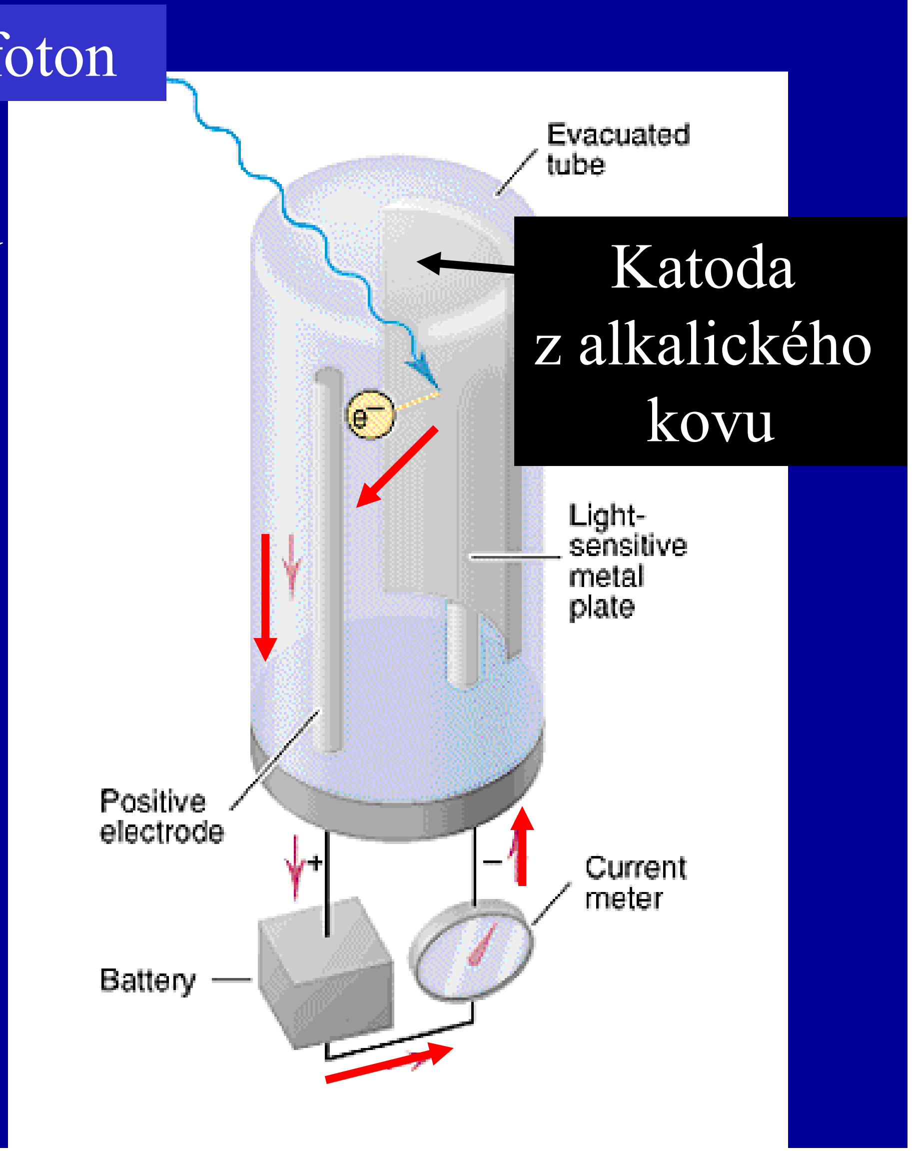
1964 Penzias a Wilson
Reliktní záření po Velkém třesku



Teplota záření vesmíru 2,728 K

Fotoelektrický jev

1887 Heinrich Hertz
1898 J. J. Thomson



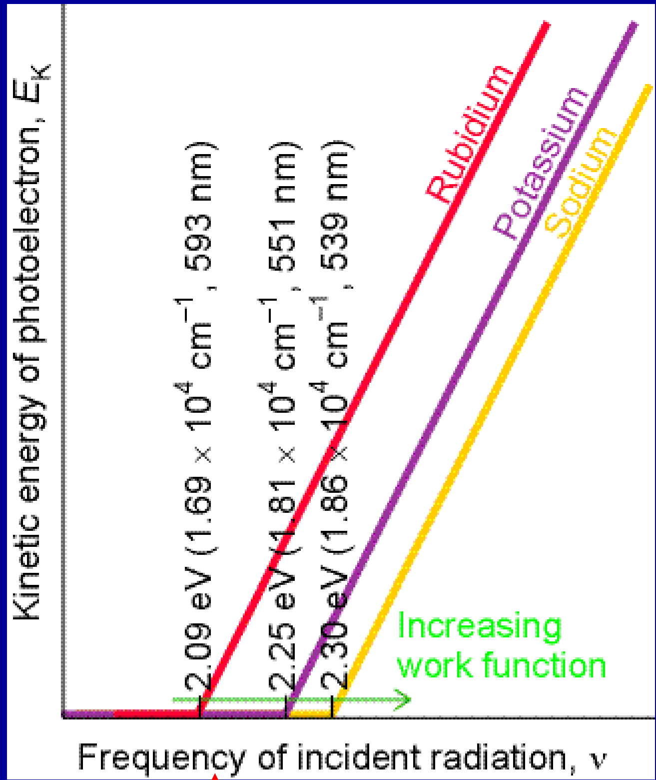
- elektrony jsou emitovány z povrchu kovu při ozařování (UV zářením, alkalické kovy viditelným světlem)

- existuje minimální ν, fotony s nižší energií už nevyrazí elektrony

- kinetická energie fotoelektronů závisí na ν, roste s vyšší energií světla, ale nezávisí na jeho intenzitě

Fotoelektrický jev

Kinetická energie fotoelektronů



kinetická energie fotoelektronů závisí na ν, roste s vyšší energií světla, ale nezávisí na jeho intenzitě

Pod ν_0 žádná emise bez ohledu na intenzitu světla!

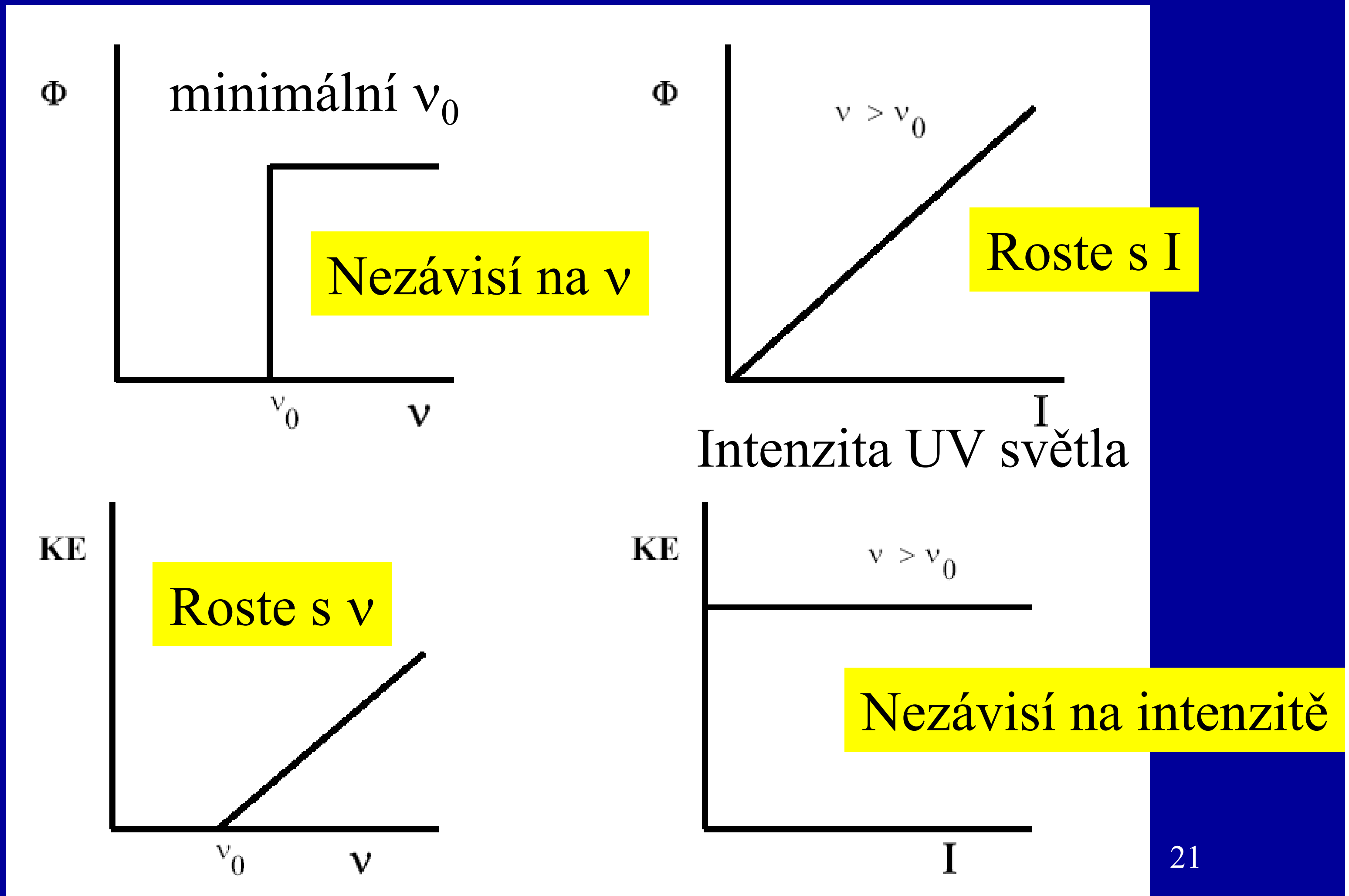
Fotoelektrický jev

Φ = Tok fotoelektronů

$h\nu_0$ = výstupní práce

I = Intenzita UV světla

KE = Kinetická energie



1905

Fotoelektrický jev

Částicový charakter elektromagnetického záření

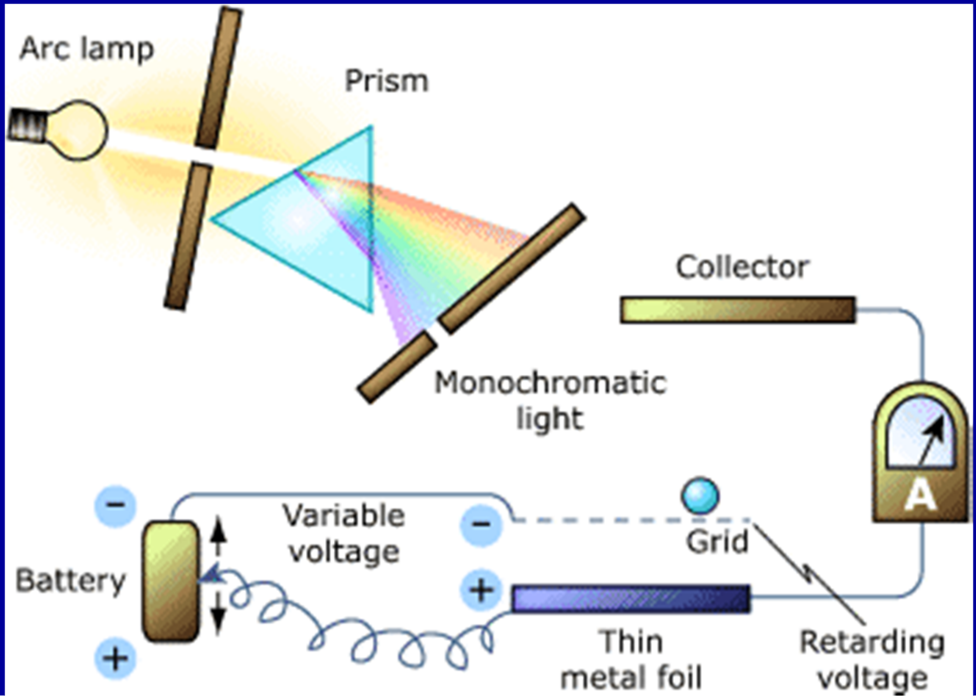
Světlo = fotony

energie fotonu $E = h\,\nu$

energie vyletujícího elektronu $E_{kin} = \frac{1}{2} mv^2$

$h\,\nu = E_i + \frac{1}{2} mv^2$ - Zákon zachování energie

Albert Einstein
(1879 - 1955)
NP za fyziku 1921



$E_{kin} = h\,(\nu - \nu_0)$

ν_0 = konstanta kovu

h = Planckova konstanta

$E_i = h\nu_0$ = výstupní práce

$h\,\nu = E_i + \frac{1}{2} mv^2$

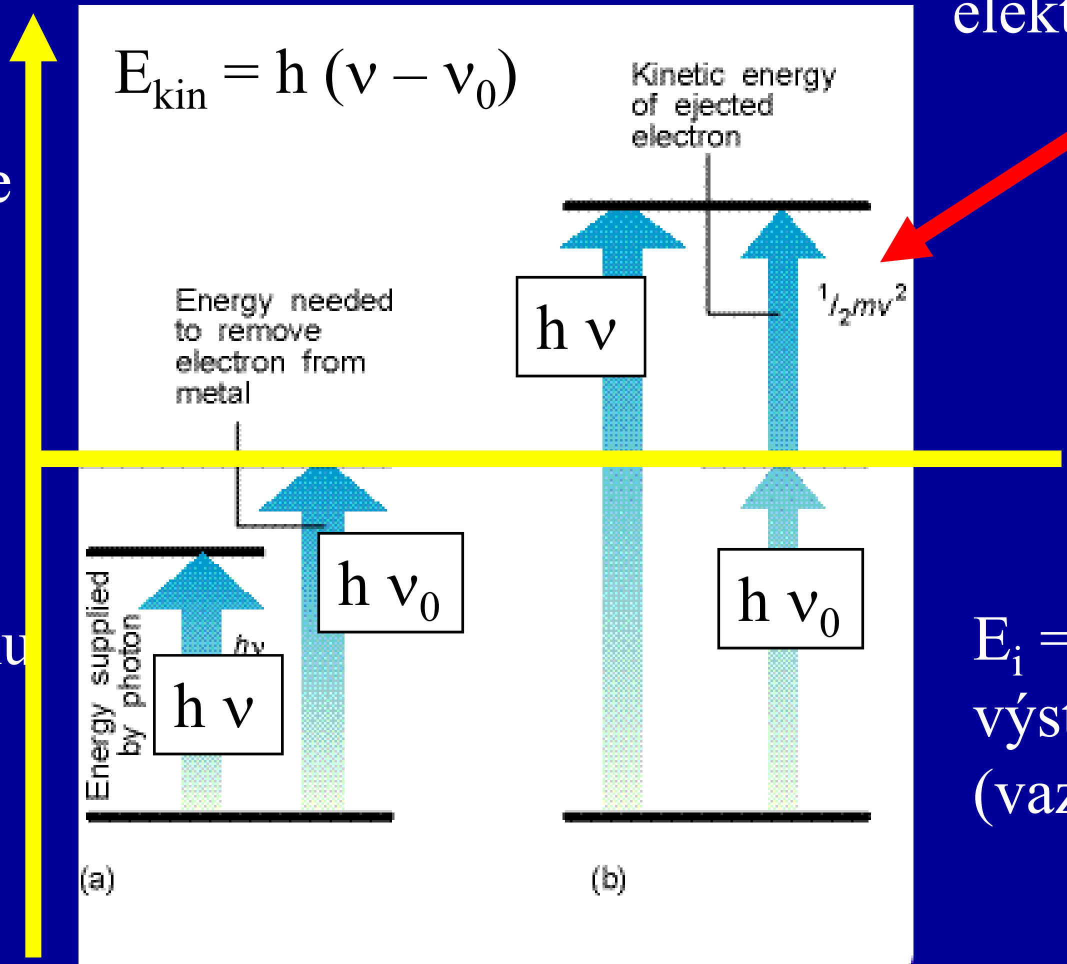
Fotoelektrický jev

Energie vyletujícího elektronu E_{kin}

Energie

$E = 0$

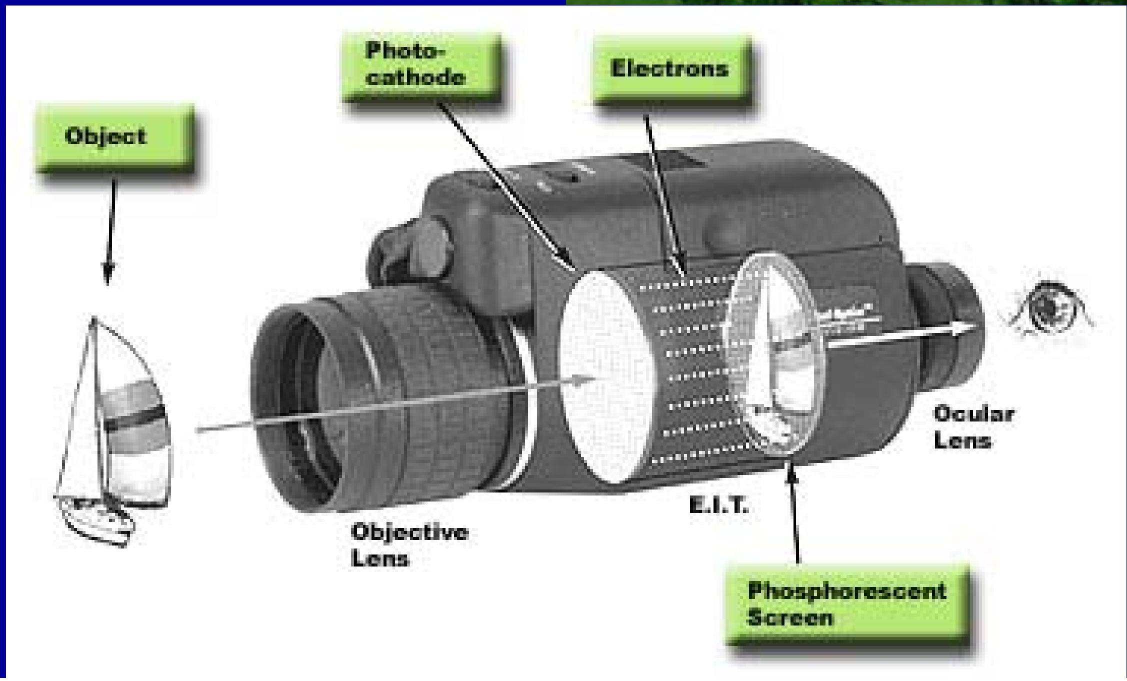
Energie fotonu
$E = h\,\nu$



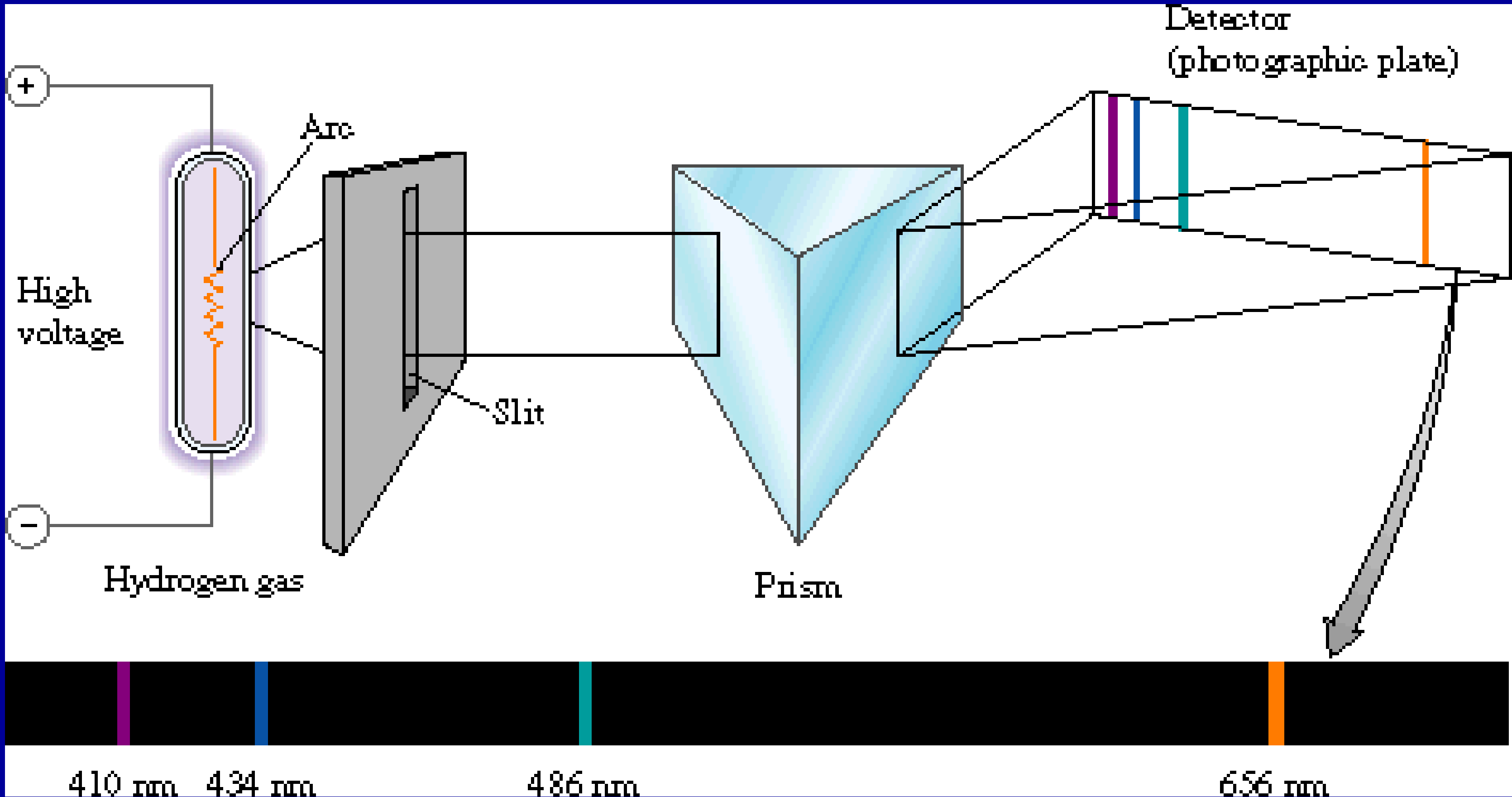
Energie volného elektronu ve vakuu

$E_i = h\nu_0$
výstupní práce
(vazebná energie)

Aplikace fotoelektrického jevu - Night Vision



Emisní spektrum vodíku



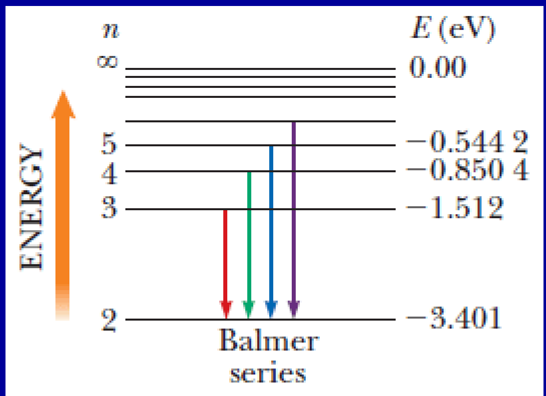
Spektrum světla emitovaného H atomy není spojité
= **čárové spektrum -** čáry mají vždy stejnou vlnovou délku

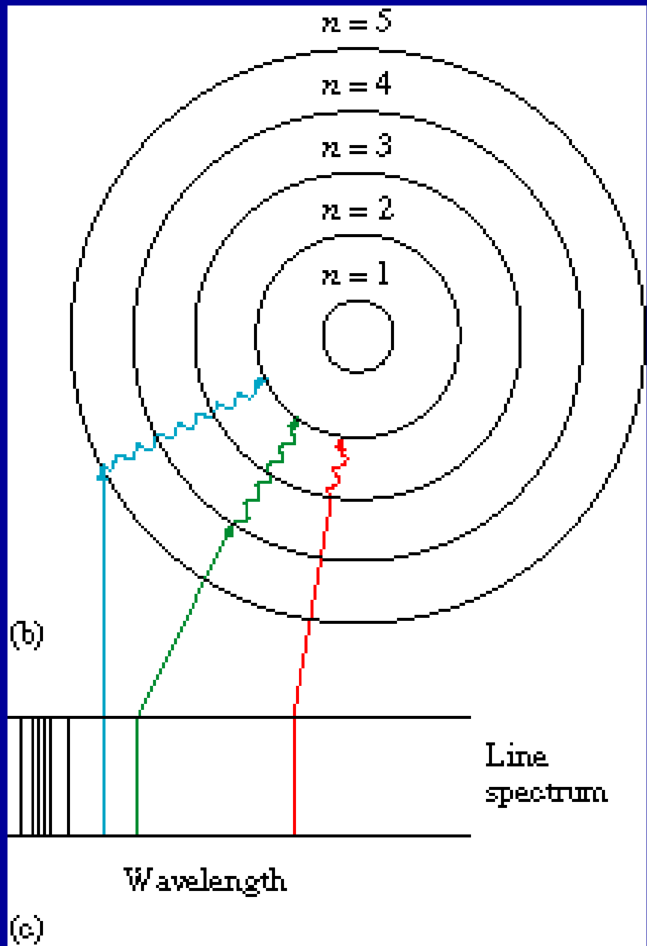
Spektrum atomu vodíku – Balmerova série

1885 – viditelná oblast

$$\frac{1}{\lambda} = konst\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2}\right)$$

$m = 3, 4, 5, 6$





Johann Balmer
(1825–1898)

Rydbergova rovnice

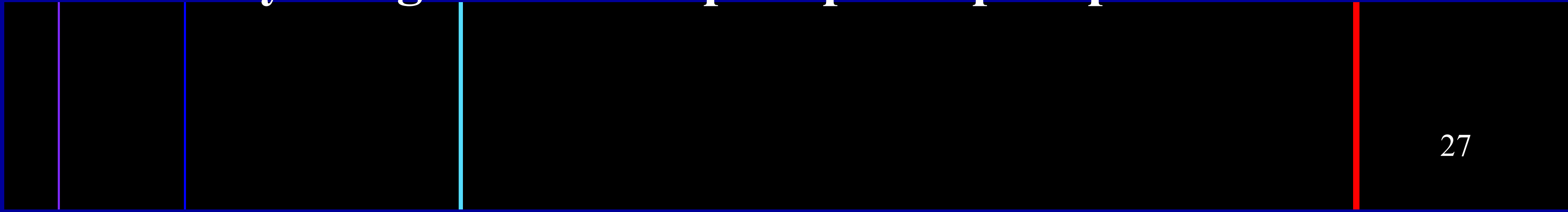
$$\frac{1}{\lambda} = R_{\infty}\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right)$$

1890 Johannes Rydberg
Universita v Lundu

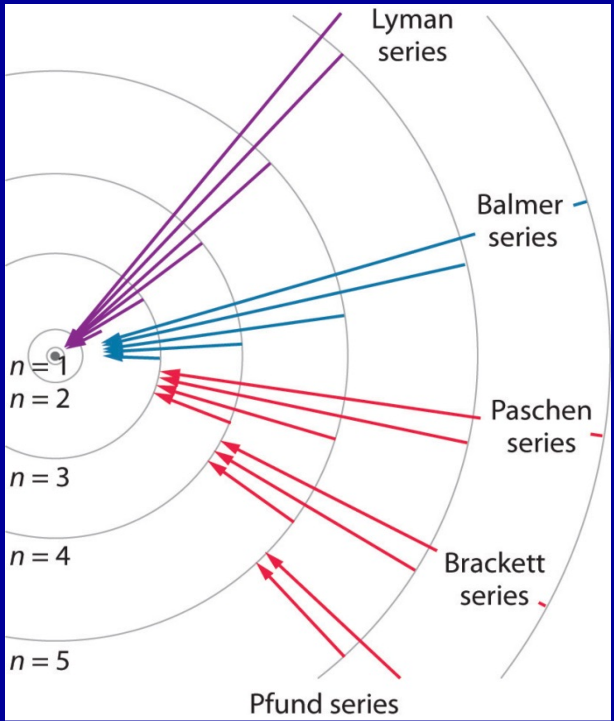
Zobecnění Balmerovy série z viditelné oblasti na další čáry
Experimentálně získaná rovnice z výsledků spektrálních měření (viditelná, infračervená, ultrafialová oblast)

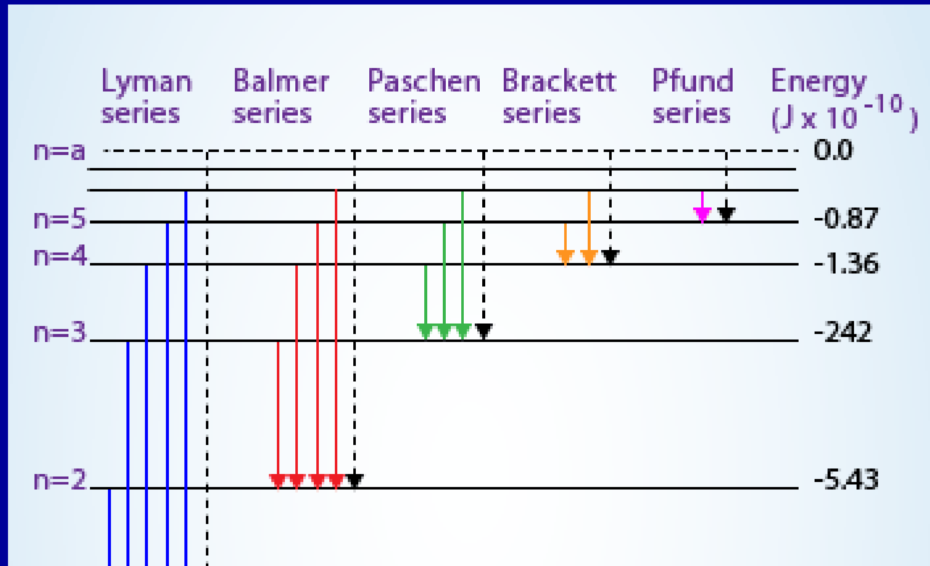
Rydbergova konstanta, $R_{\infty} = 109678\ \mathrm{cm}^{-1}$
n, m celá čísla

Rydbergova rovnice platí pouze pro spektrum H



Spektrální série





$$\frac{1}{\lambda} = R_{\infty}\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right)$$

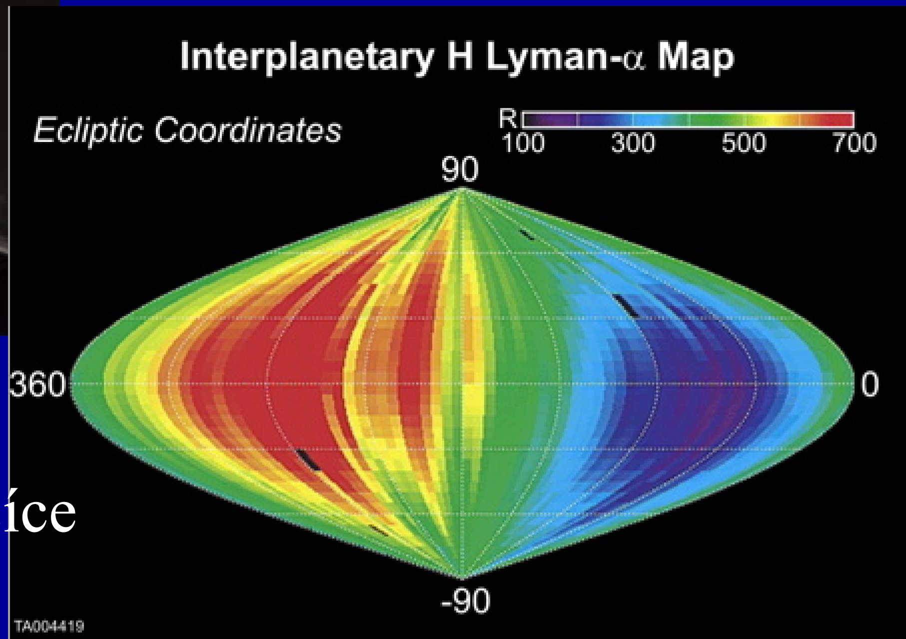
n = 1, m = 2, 3,.... Lymanova
n = 2, m = 3, 4,.... Balmerova
n = 3, m = 4, 5,.... Paschenova
n = 4, m = 5, 6,.... Bracketova
n = 5, m = 6, 7,.... Pfundova

The Lyman-Alpha Mapping Project (LAMP)

Seeing in the Dark

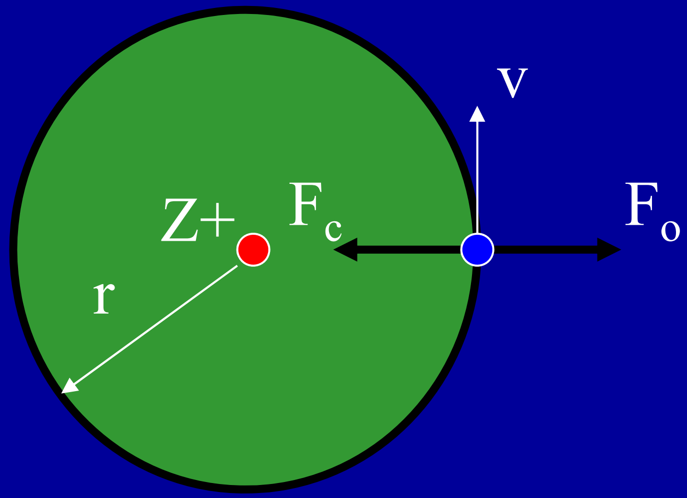
Vodík λ = 121.6 nm

UV světlo z hvězd

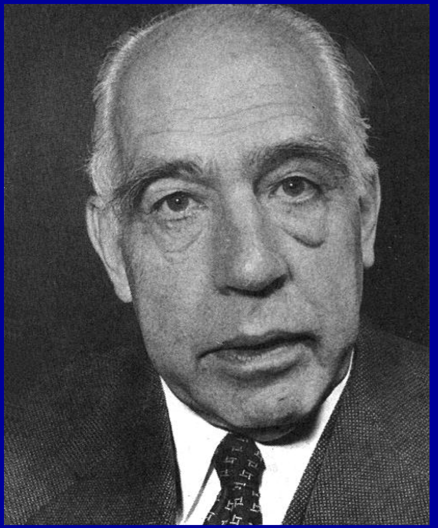


Mapování odvrácené strany Měsíce

Bohrův model atomu



1913



Niels Bohr
(1885 - 1962)
NP za fyziku 1922

Elektrony obíhají kolem jádra po kruhových drahách, rovnováha odstředivé a Coulombovské přitažlivé síly

$F_O = F_C$

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2}$$

Bohrův model atomu

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} \longrightarrow r = \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 m v^2}$$

$E = E_{kin} + E_{pot} = {}^1/_2\, m\, v^2 - Z\, e^2 / 4\, \pi\, \varepsilon_0\, r = -Z\, e^2 / 8\, \pi\, \varepsilon_0\, r$

Pokud je r libovolné, obíhající e ztrácí (vyzařuje) energii, r se snižuje, e se srazí s jádrem. Není to ve skutečnosti pravda. Elektron tedy musí obíhat jen po určitých drahách s danou E a r, na kterých nevyzařuje energii = **dovolené stacionární stavy**.

Nejnižší energetický stav = nejstabilnější = základní stav

Vyšší stavy = excitované stavy

Změna energetického stavu kvantována $E_2 - E_1 = h\nu$

Vznik čáry ve spektru

Bohrův model atomu

Bohrův postulát: moment hybnosti elektronu je celočíselným násobkem Planckova kvanta h/2π

n = kvantové číslo

$$mvr = n\frac{h}{2\pi} = n\hbar$$

Poloměr dráhy

$$r = n^2\frac{a_0}{Z}$$

dosadíme z

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2}$$

pro n = 1 a Z = 1

$a_0 = \varepsilon_0\, h^2 / \pi\, m\, e^2$

a_0 = 0,529 Å Bohrův poloměr atomu H

Rychlost elektronu

$$v = \frac{Ze^2}{2\varepsilon_0 nh}$$

Bohrův model atomu

$E = E_{kin} + E_{pot} = {}^1/_2\, m\, v^2 - Z\, e^2 / 4\, \pi\, \varepsilon_0\, r$

Energie elektronu na hladině n

$$E_n = -E_0 \frac{Z^2}{n^2}$$

zavedením kvantování

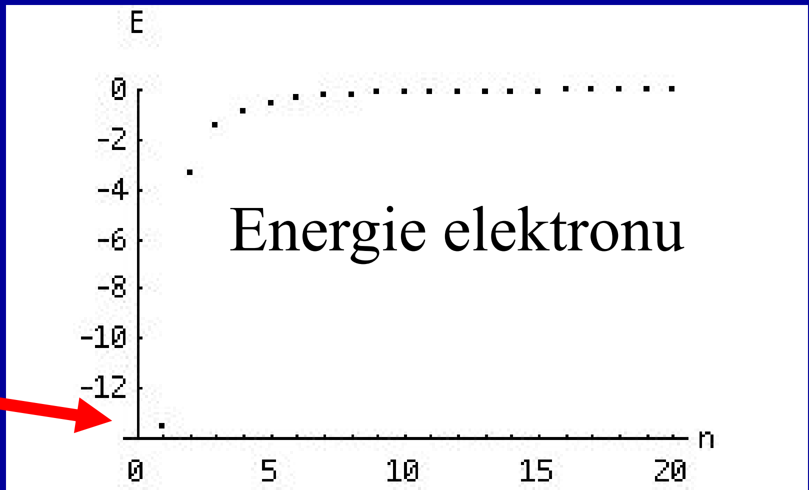
$E_0\ (= m\, e^4 / 8\, \varepsilon_0^2\, h^2) = 2{,}18\ 10^{-18}$ J

(1 eV = 1,6 10^{-19} J)

E_0 = 13,6 eV

Ionizační potenciál

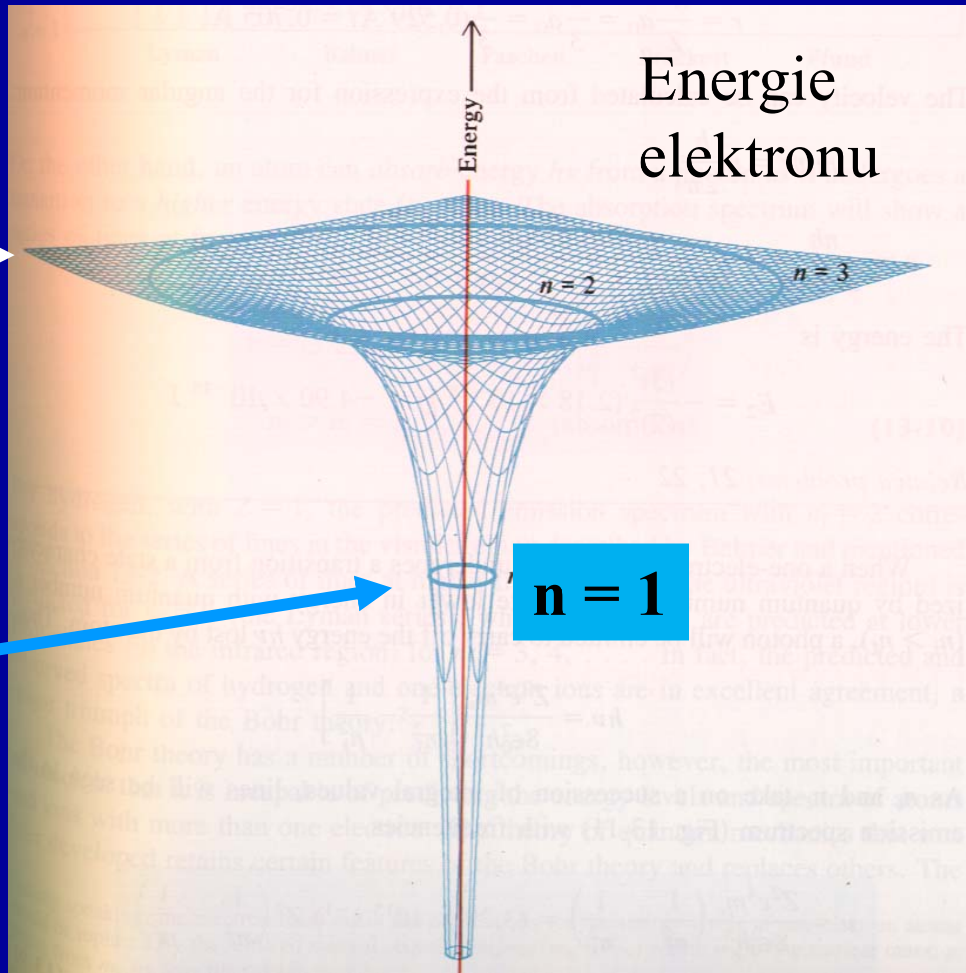
H atomu n = 1



Bohrův model atomu

Energie volného elektronu ve vakuu

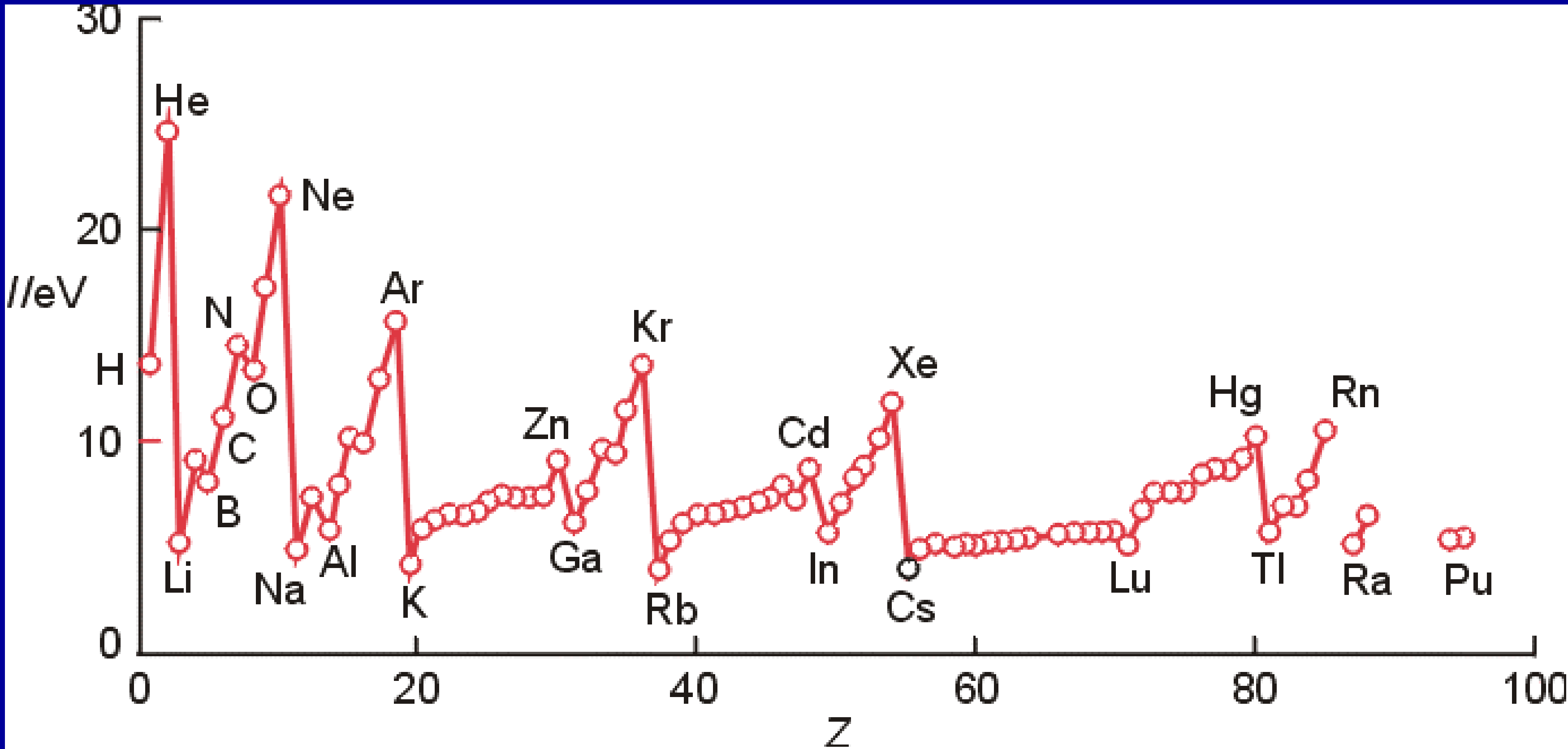
E = 0



Čím je elektron pevněji vázán k jádru, tím je jeho energie negativnější, více energie se uvolní.

Ionizační energie

Energie potřebná na odtržení vázaného elektronu



Atomové číslo, Z

Bohrův model atomu

Energie elektronu na hladině n

$$E_n = -E_0 \frac{Z^2}{n^2} = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \frac{Z^2}{n^2}$$

Rozdíl energií mezi dvěma hladinami

$E_2 - E_1 = (- E_0\, Z^2 / n_2^2) - (- E_0\, Z^2 / n_1^2)$

$\Delta E = h\,\nu = h\,c / \lambda$

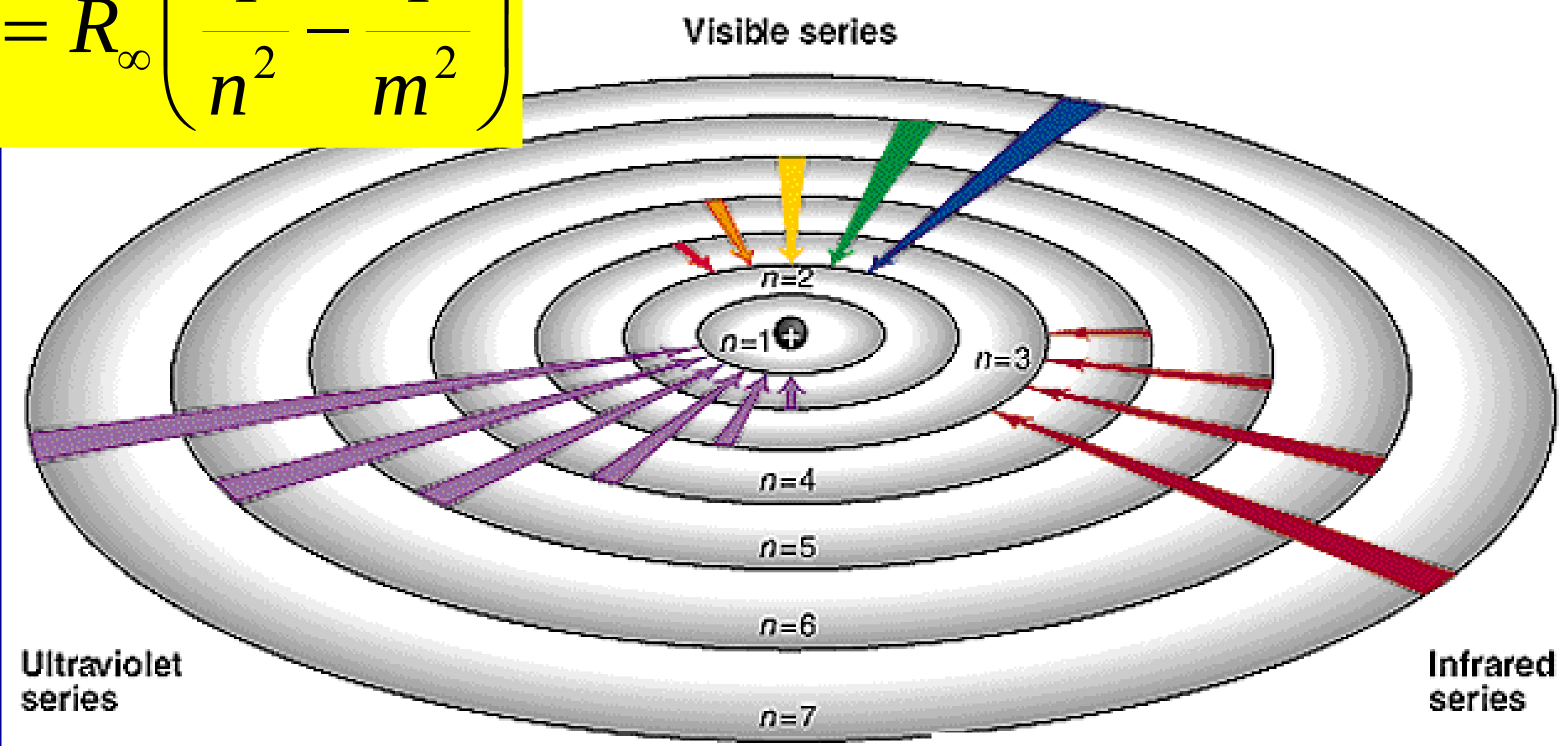
$$\frac{1}{\lambda} = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c}\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right)$$

Identická rovnice s **Rydbergovou** !!!

Spektrum atomu vodíku

$$\frac{1}{\lambda} = R_\infty \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

n = 2, m = 3, 4,.... Balmerova



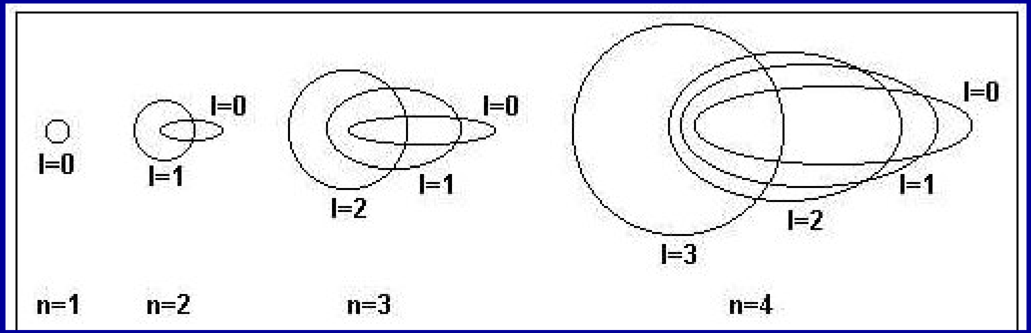
n = 3, m = 4, 5,.... Paschenova

n = 1, m = 2, 3,.... Lymanova

Sommerfeldův model atomu

Vylepšení Bohrova modelu:

- Eliptické dráhy
- Dvě kvantová čísla
- Výběrová pravidla pro přechody
- Vysvětlení jemné struktury čar H spektra (v magnetickém poli)



Arnold Sommerfeld
(1868 - 1951)

Vzestup a pád Bohrova modelu atomu

Bohrův (planetární) model atomu:

- Jednoduchý a snadno srozumitelný
- Vysvětlil dokonale linie ve vodíkovém spektru
- Vysvětlil kvantování energie v atomu
- Nevysvětloval spektra víceelektronových atomů
- Použitelný jen pro atomy “vodíkového typu” (jádro = Z^+, jediný elektron)

Fundamentálně nesprávný model
byl překonán kvantově-mechanickým modelem

Vlnový charakter světla

Rozptyl na mřížce, interference, difrakce, lom, polarizace

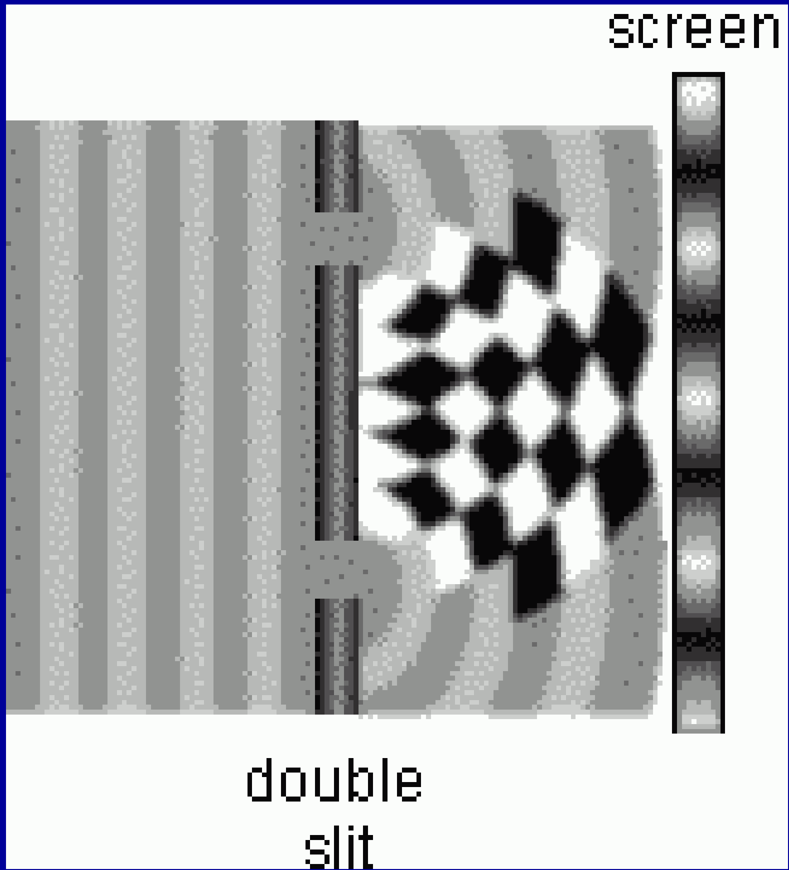
Christian Huygens

Augustin J. Fresnel

Thomas Young

James C. Maxwell

Heinrich Hertz



Částicový charakter světla

Záření černého tělesa, fotoelektrický jev, čárová spektra, maximální vlnová délka rentgenova záření, Comptonův jev

Albert Einstein

Max Planck

Wilhelm K. Roentgen

Henry Moseley

Niels Bohr

Arthur Compton

Částicový charakter světla

Elektromagnetické záření = **vlnění**

$E = h\,\nu$

nebo

Elektromagnetické záření = **částice** – fotony

Comptonův jev 1922

Foton má hmotnost m_f

Planck $E = h\,\nu = h\,c / \lambda$

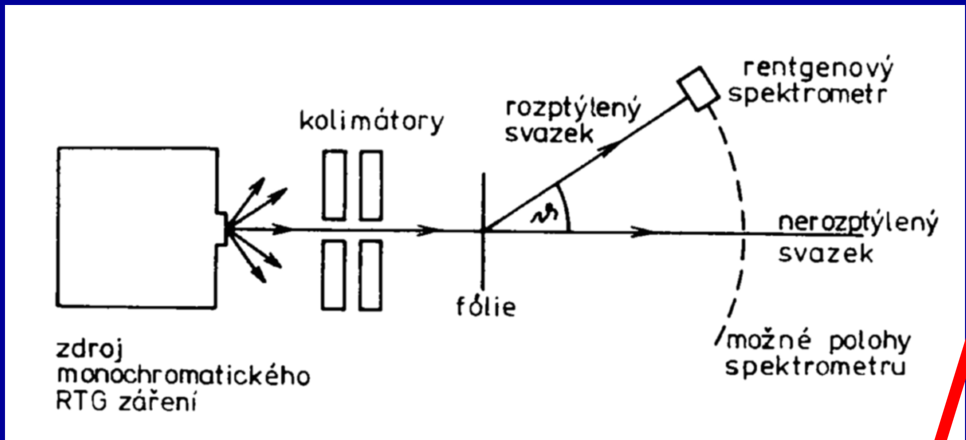
Einstein $E = m_f\,c^2$

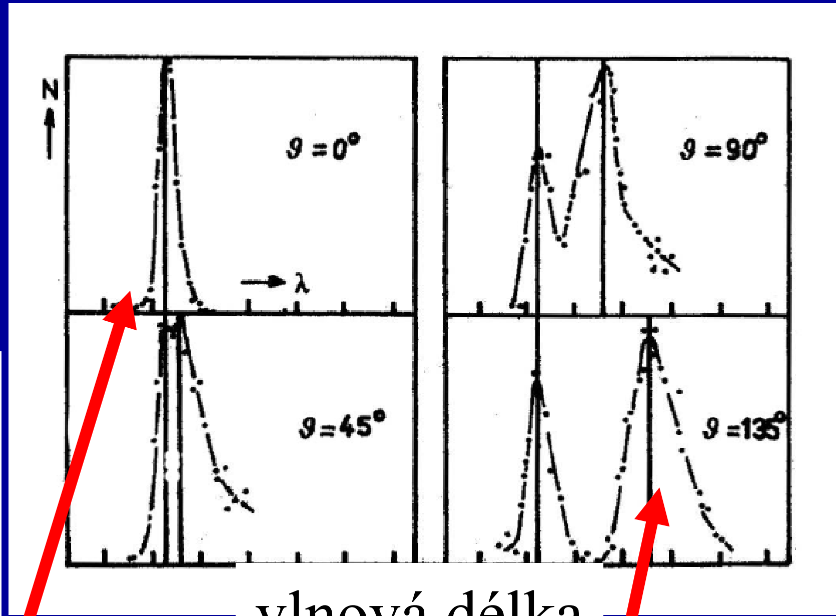
$$m_f = \frac{h}{\lambda c}$$

Arthur H. Compton
(1892 - 1962)
NP za fyziku 1927

Comptonův experiment

Rozptyl monochromatického RTG na uhlíku.
N = počet detekovaných fotonů v závislosti na vlnové délce





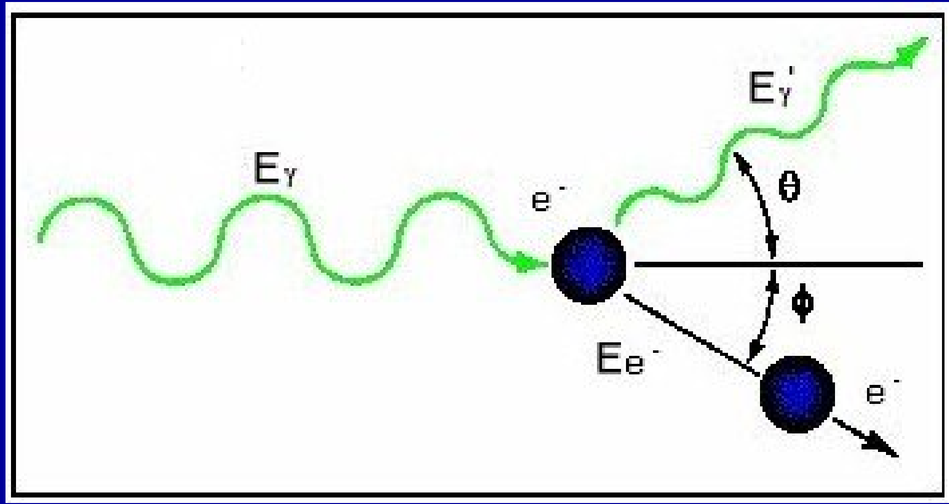
vlnová délka

Fotony rozptýlené na jádrech (velmi hmotná, nedojde ke změně vlnové délky).

Fotony rozptýlené na statických elektronech, změna směru, vzrůst vlnové délky = část energie předána.

Duální charakter světla

Vlnová délka fotonu se prodlužuje po kolizi s elektronem = předání energie
Čím větší úhel θ, tím předal foton více energie elektronu, vlnová délka klesla



Fotony elektromagnetického záření = **částice**

$$E_{\gamma}^{'} = \frac{E_r}{1+(1-\cos\theta)\frac{E_r}{mc^2}}$$

Vlnový charakter elektronu

1923 de Broglieho rovnice

Elektronu přísluší vlnová délka

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

Planck + Einstein

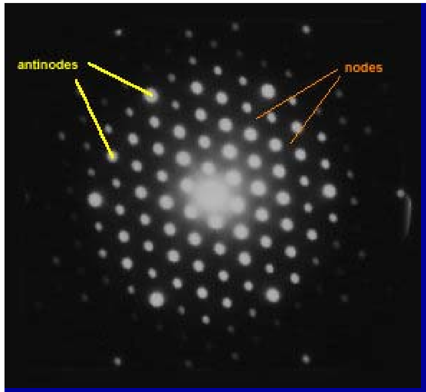
$E = h\,f = h\ \ v/\lambda$ $\quad$ $E = m\,v^2$

částice

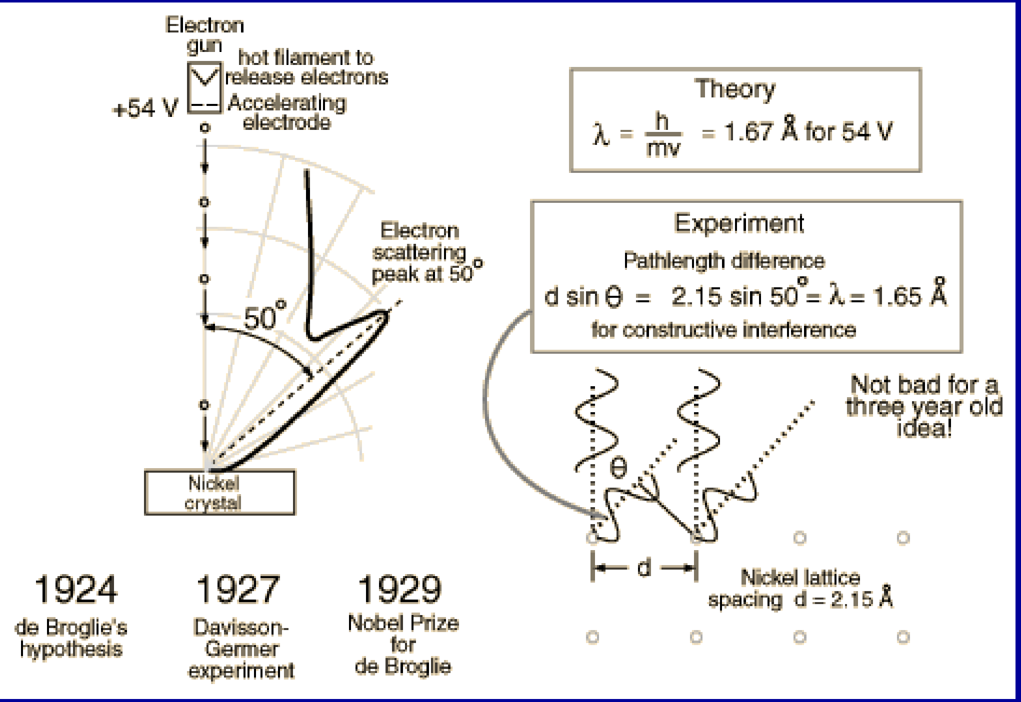
v = rychlost elektronu

mv = p = hybnost elektronu

Louis de Broglie
(1892 - 1987)
NP za fyziku 1929



Rozptyl elektronů na krystalu Ni



1927

C. J. Davisson
(1881-1958)
L. H. Germer
(1896-1971)

G. P. Thomson
(1892-1975)

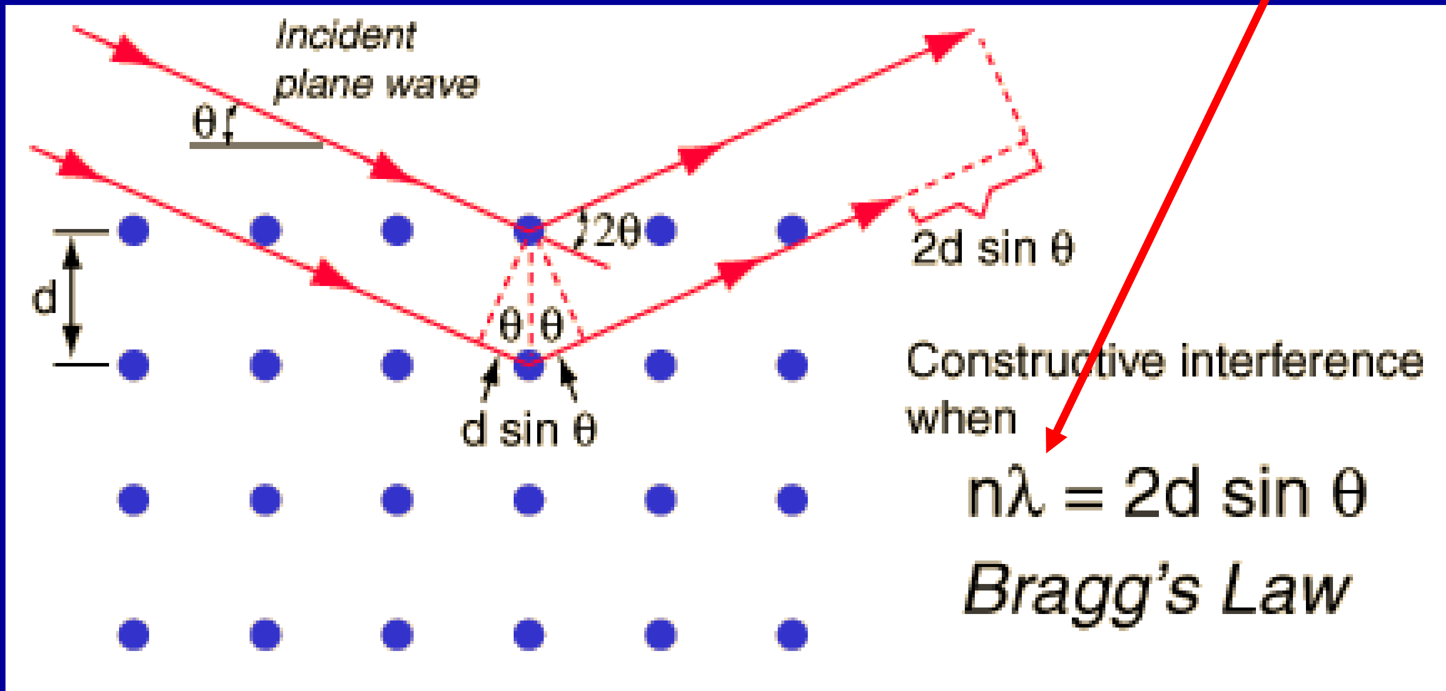
NP za fyziku 1937

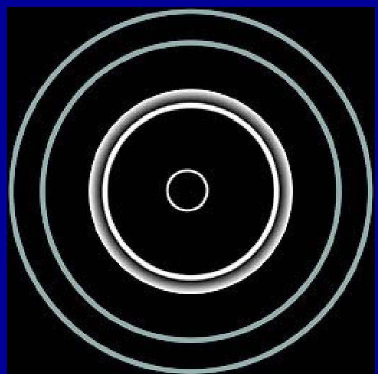
$$E = e\,V = \tfrac{1}{2}\,m\,v^2$$

Experimentální důkaz vlnového charakteru elektronu. Částice by se rozptylovaly do všech směrů stejně.

Braggova rovnice

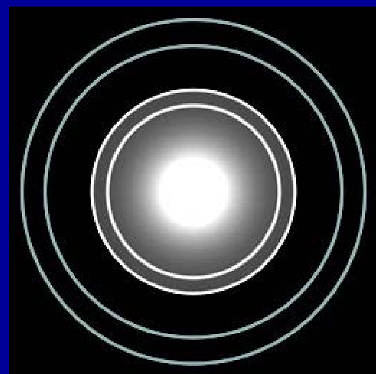
de Broglieho
vlnová délka
elektronu λ





Rentgenovo záření

Elektrony

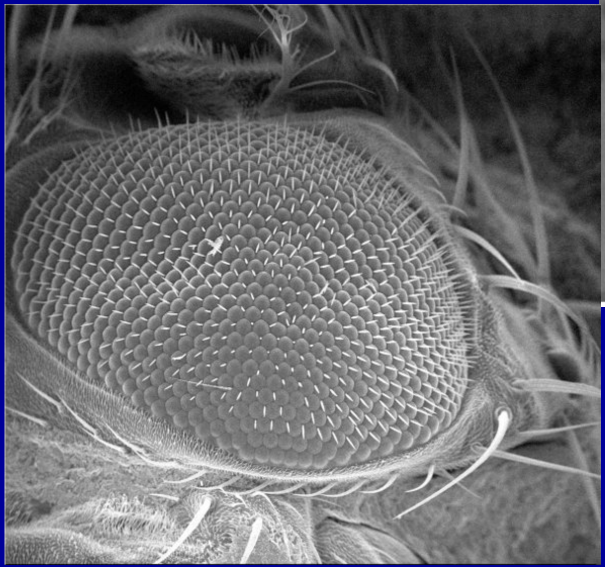
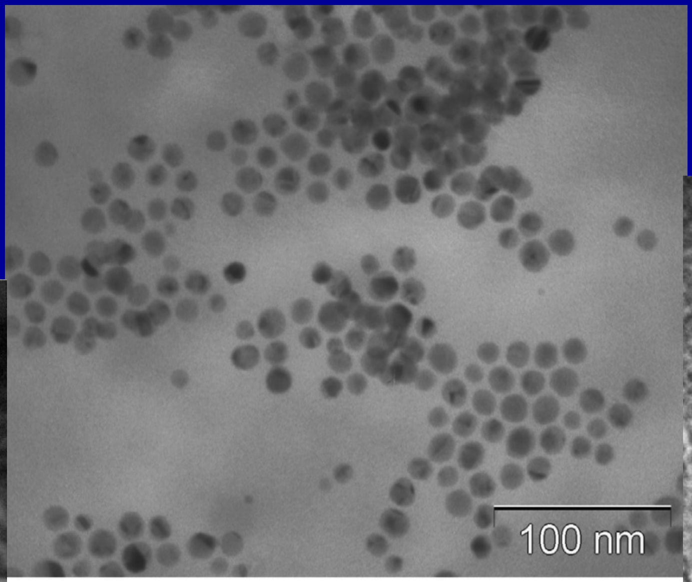


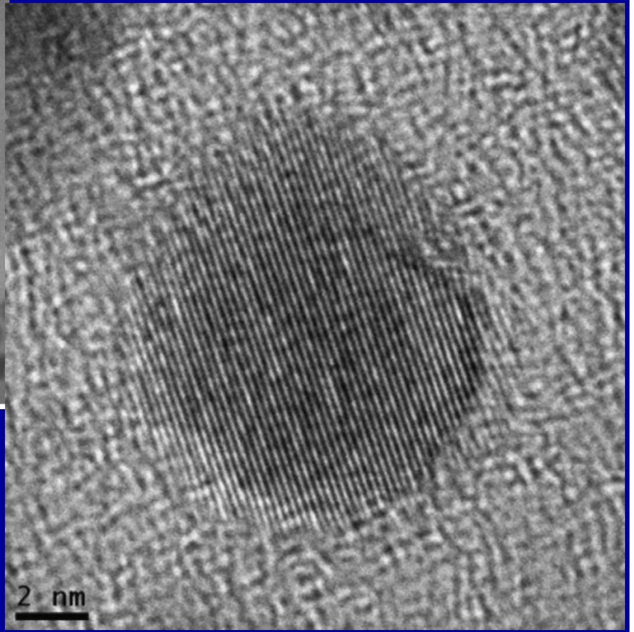
Vlnový charakter elektronu - elektronová mikroskopie

Joseph John Thomson

Katodové paprsky, 1898 - 1903

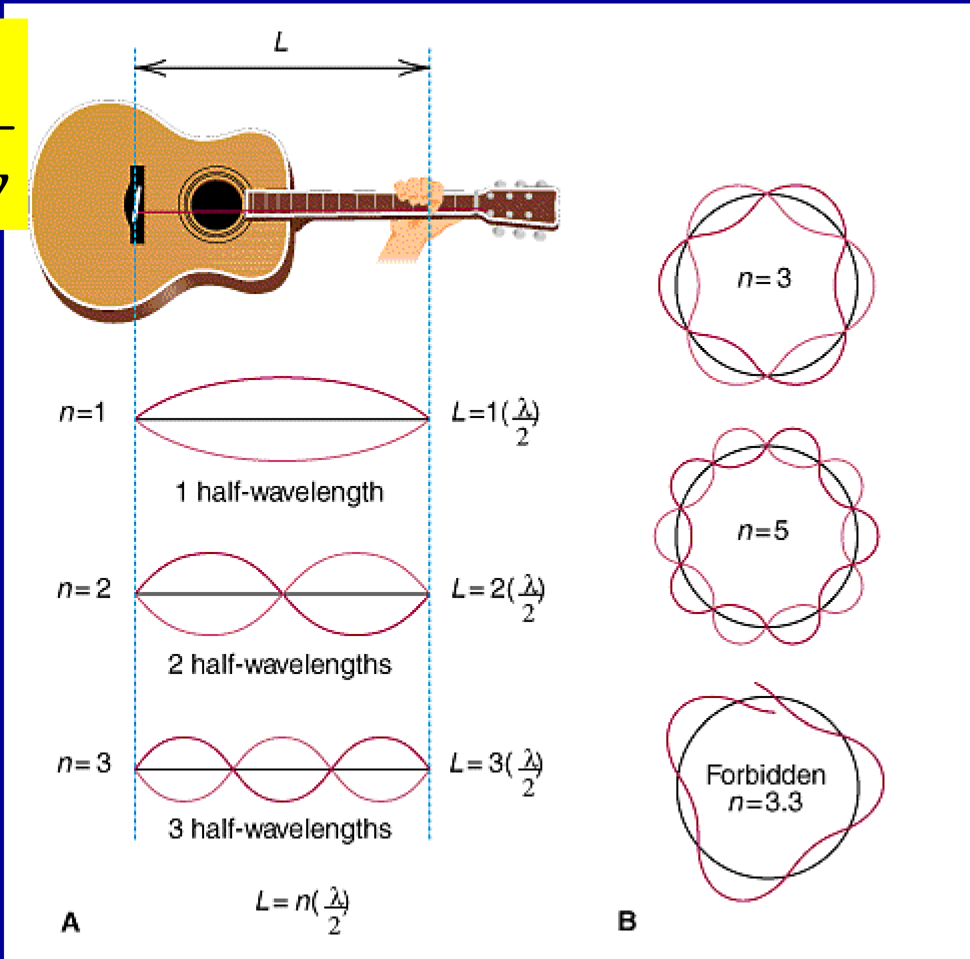
experimentální potvrzení existence elektronu



Elektron jako stojaté vlnění

Elektron = vlna
de Broglieho rovnice $\lambda = \dfrac{h}{mv}$



Stojaté vlnění na kružnici
o poloměru r

$n\,\lambda = 2\,\pi\,r$

spojením rovnic dostaneme

$$n\frac{h}{2\pi} = mvr$$

Toto je ale Bohrův postulát !

Vlnový charakter částic

$^{1}/_{2}\, mv^2 = {}^{3}/_{2}\, kT$

$\lambda = h/(3kTm)^{1/2}$

S klesající teplotou roste vlnová délka částice

Ochlazení plynu – malá rychlost, překryv vlnových funkcí

Kvantový plyn – Bose-Einsteinův kondenzát

^{4}He pod 2.17 K kvantová kapalina = ztráta viskozity, superfluidita

Klasická teorie:

Hmota je částicová, má hmotnost

Energie je kontinuální, vlnový charakter

Černé těleso, Planck, energie záření kvantována
Fotoelektrický jev, Einstein, světlo je částicové, fotony
Atomová spektra, Bohr, energie atomů kvantována

Difrakce elektronů na krystalu Ni, Davisson
de Broglie, hmota má vlnový charakter, energie atomů je kvantována, protože elektrony se chovají jako vlny

Vlnová délka fotonu se prodlužuje po kolizi s elektronem, Compton

Kvantová teorie:

Hmota a energie jsou ekvivalentní, mají hmotnost, jsou částicové, mají vlnový charakter

Heisenbergův princip neurčitosti

1927

Není možné určit zároveň přesně polohu (x) a hybnost (p = m v) elektronu

$$\boxed{\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}}$$

$h = 6{,}626\ 10^{-34}$ J s

Werner Heisenberg
(1901 - 1976)
NP za fyziku 1932

Elektron v atomu H v základním stavu

$v = 2{,}18\ 10^{6}$ m s^{-1}

přesnost 1%, $\Delta v = 10^{4}$ m s^{-1}

$\Delta x = 0{,}7\ 10^{-7}$ m = 70 nm

$a_0 = 0{,}053$ nm

Nelze určit přesnou polohu elektronu v atomu

Heisenbergův princip neurčitosti

Není možné určit zároveň přesně energii elektronu v daném časovém intervalu (Δt doba měření)

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$$

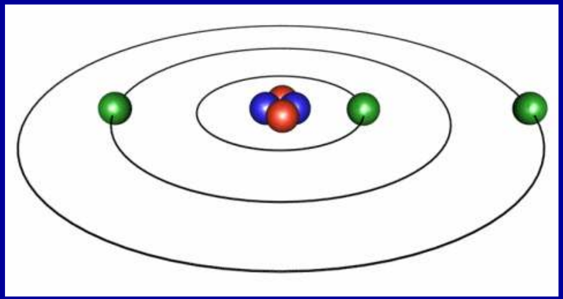
h = 6,626 10^{-34} J s

Důsledek Heisenbergova principu neurčitosti

Energie elektronu je známa velmi přesně (emisní spektra)

Poloha elektronu tedy nemůže být určena přesně (a_0 = 0,053 nm)

Kruhové dráhy elektronů kolem jádra s určitým poloměrem jsou nesmysl



Stav elektronu je nutno popsat pomocí kvantové mechaniky

a_0 = 0,053 nm je nejpravděpodobnější poloměr dráhy elektronu

Schrödingerova rovnice

1926 Schrödingerova rovnice
= postulát, nelze odvodit

$$\hat{H}\,\Psi = E\,\Psi$$

Erwin Schrödinger
(1887 - 1961)
NP za fyziku 1933

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - V)\,\Psi = 0$$

$\hat{H}$ = Hamiltonův operátor celkové energie (E), kinetická a potenciální (V) energie

Schrödingerova rovnice

Ψ = vlnová funkce

Schrödingerova rovnice

$$\hat{H}\,\Psi = E\,\Psi$$

Parciální diferenciální rovnice druhého řádu

exaktní řešení jen pro H a jednoelektronové systémy (He^{+}, Li^{2+},....)

přibližná řešení pro víceelektronové **atomy** (He,...) a **molekuly**

Řešením diferenciální rovnice jsou dvojice (**E**, **Ψ**):

- Vlastní **vlnové funkce**, **Ψ** - orbitaly $|\,\Psi\,|^2$ - prostorové rozložení e
- Vlastní hodnoty **energie** elektronu v orbitalech, **E**, jedné vlastní hodnotě E může příslušet více vlnových funkcí (degenerované)

Vlastní vlnové funkce

Ψ(x,y,z) je řešením stacionární Schrödingerovy rovnice

Jen některé stavy elektronu jsou povoleny - Ψ(x,y,z)

Ψ je komplexní funkce souřadnic x, y, z, nemá fyzikální význam, může nabývat kladných i záporných hodnot

$|\Psi|^2$ má význam **hustoty pravděpodobnosti** výskytu e

Ψ závisí na kvantových číslech (celá čísla): n, l, m_l, m_s

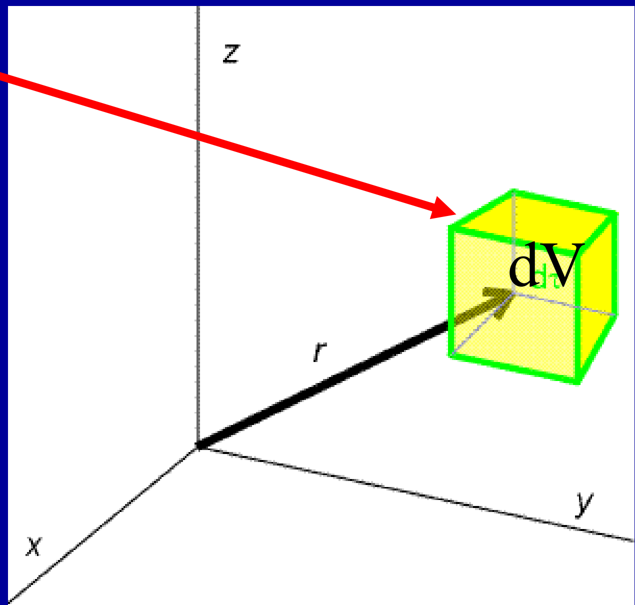
Bornova interpretace vlnové funkce

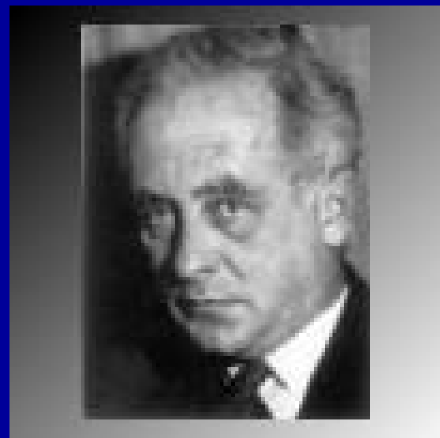
$\mathbf{\Psi(x, y, z)}$ je řešením stacionární Schrödingerovy rovnice,

(Ψ nemá fyzikální význam)

$|\, \Psi \,|^2 \, dV$ pravděpodobnost výskytu elektronu v objemu dV v místě **r**

(dV= dx dy dz)





Max Born
(1882 - 1970)
NP za fyziku 1954

•**Heisenbergův princip neurčitosti -** dvojice konjugovaných proměnných (poloha a hybnost nebo energie a čas) nelze měřit se stejnou přesností ve stejný okamžik, neboť nemají v daný okamžik stejně definované hodnoty.

•**Bornův zákon pravděpodobnosti -** druhá mocnina absolutní hodnoty vlnové funkce odpovídá pravděpodobnosti toho, že se systém nachází ve stavu popsaném danou vlnovou funkcí.

•**Bohrův princip komplementarity -** Heisenbergův princip neurčitosti je vnitřní vlastnost přírody a nikoliv problém měření. Pozorovatel, jeho měřící přístroj a měřený systém tvoří celek, který nelze rozdělit.

•**Heisenbergova interpretace znalosti -** vlnová funkce není fyzickou vlnou, která se pohybuje prostorem ani není přímým popisem fyzikálního systému, ale matematickým popisem znalosti pozorovatele, kterou získal měřením systému.

•**Heisenbergův positivismus -** nemá smysl diskuse o aspektech reality, které leží za formalismem kvantové mechaniky, neboť diskutované veličiny nebo fyzikální entity lze měřit experimentálně.

“I think I can safely say that nobody understands Quantum Mechanics”