

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

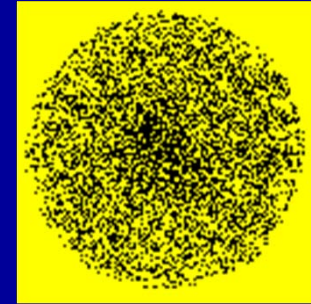
Sir Gregory P. Winter

MRC Laboratory of Molecular Biology,
Cambridge, UK

*“for the phage display of peptides and
antibodies”*



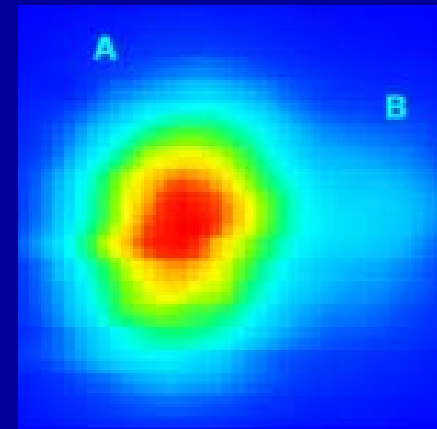
Elektronový obal atomu



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

Chceme znát:

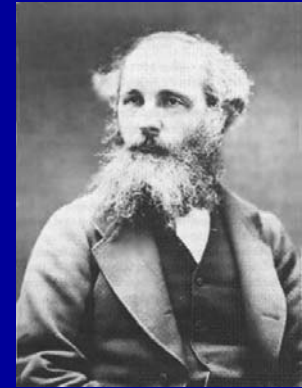
- **energii** elektronů
- **prostorové rozložení** elektronů



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

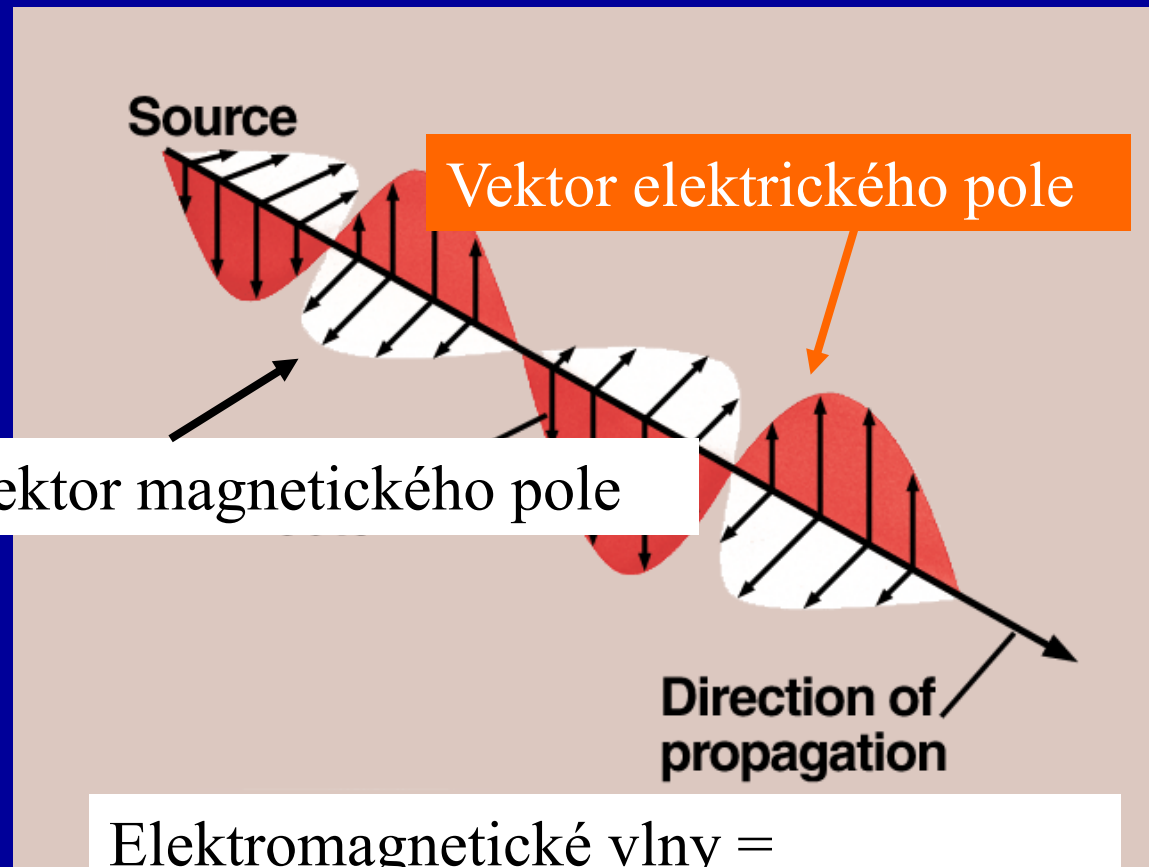
$c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$ rychlost šíření světla ve vakuu



James C. Maxwell
(1831 - 1879)



Heinrich Hertz
(1857 - 1894)



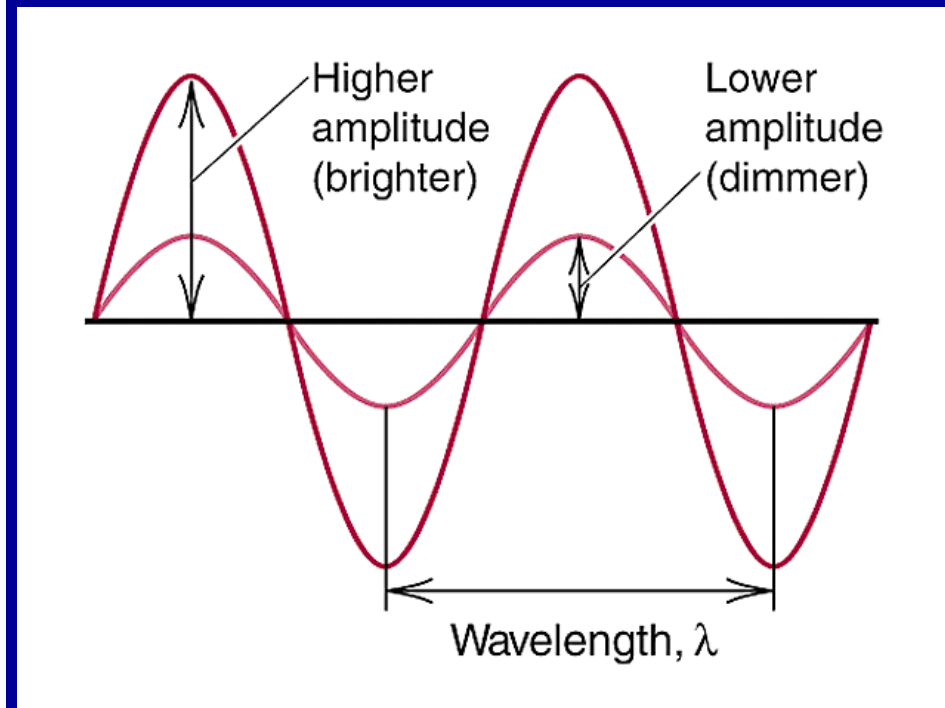
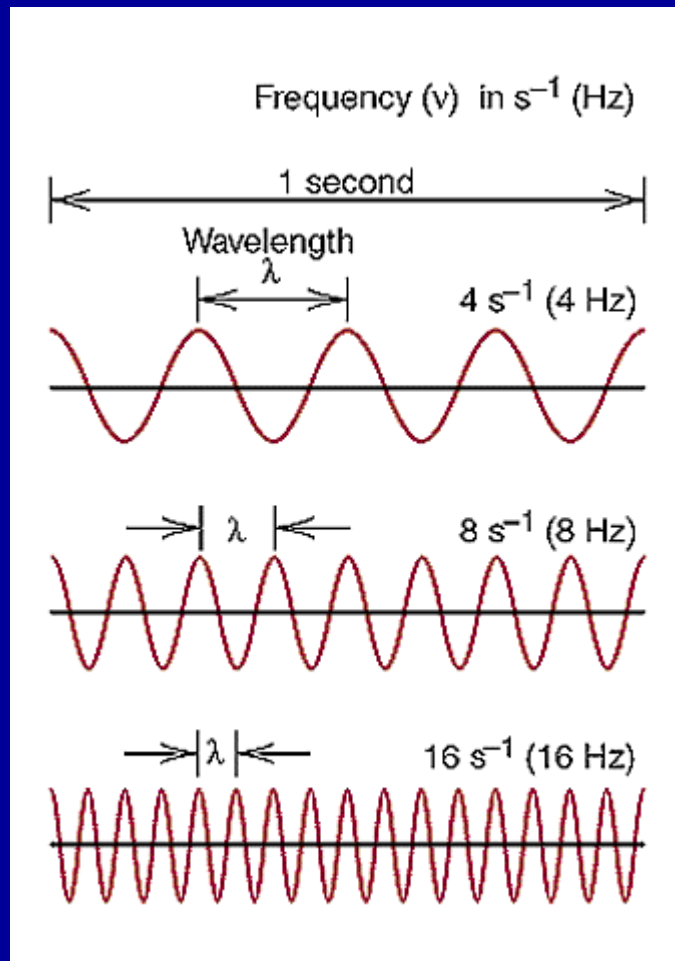
Elektromagnetické vlny =
oscilující elektrické a magnetické pole

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

$$\nu \lambda = c$$

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

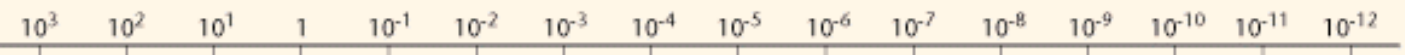
$$\tilde{\nu} = 1/\lambda \text{ [cm}^{-1}\text{]}$$



Elektromagnetické záření

THE ELECTROMAGNETIC SPECTRUM

Vlnová délka, λ [m]



Size of a wavelength



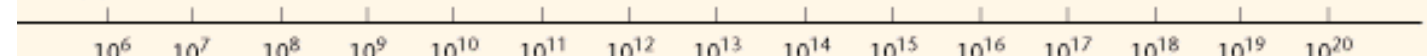
Common name of wave



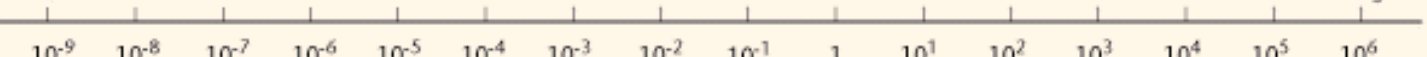
Sources



Frekvence, ν [s^{-1}]



Energie, E [eV]

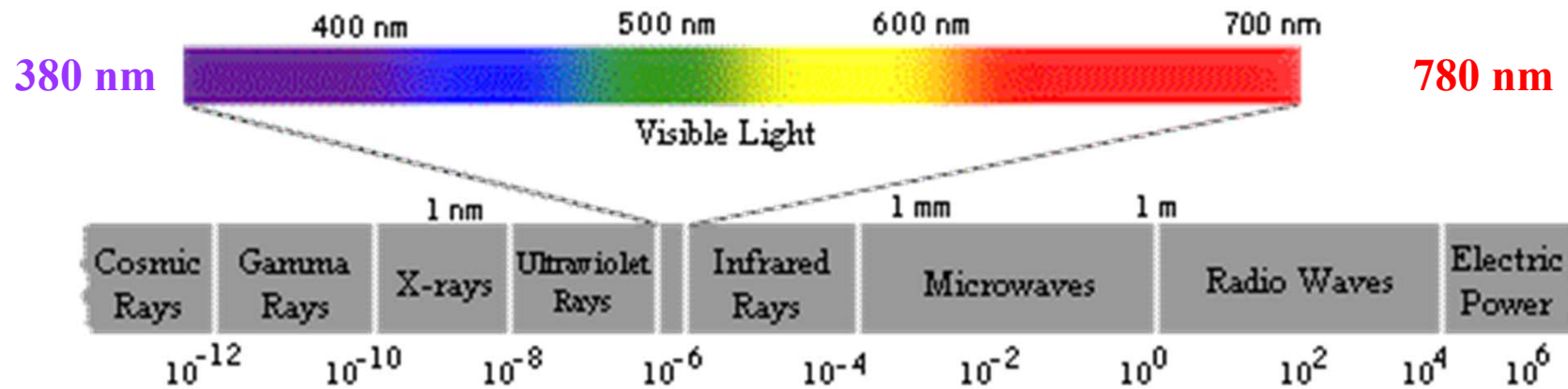


$$\nu \lambda = c$$

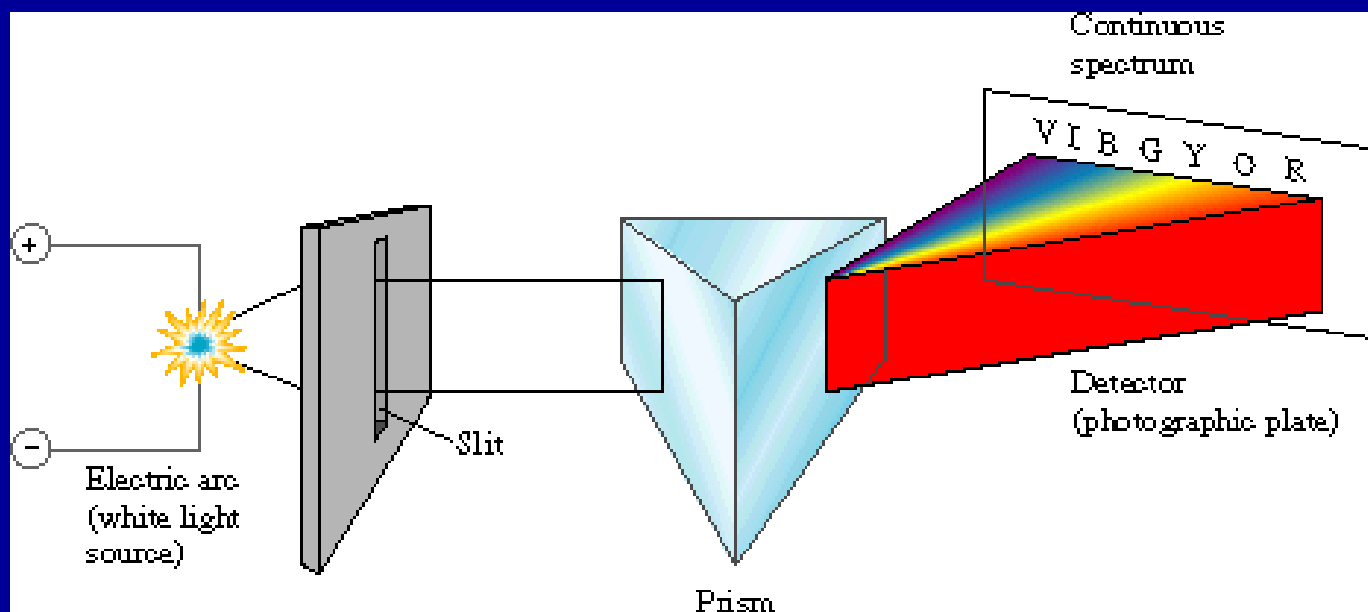
$$E = h \nu$$

Elektromagnetické záření – viditelné světlo

Vlnová délka, λ [m]

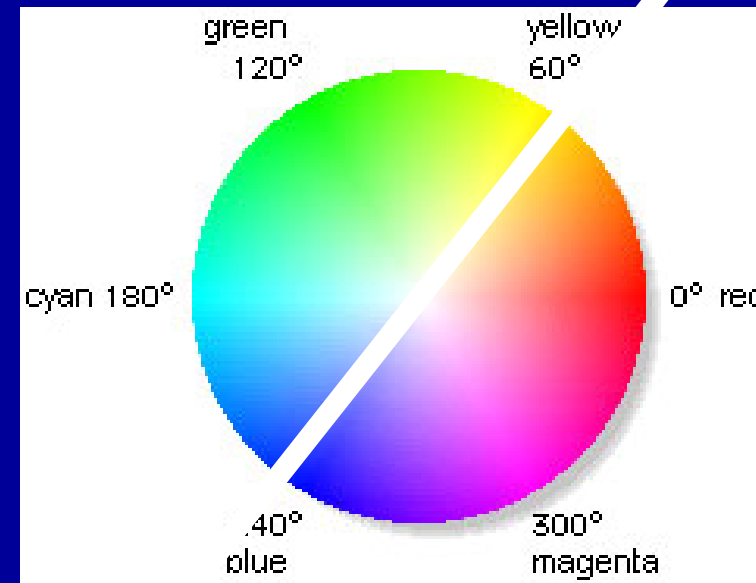


Spektrum záření





Newtonovo kolo



Světlo má charakter:

- vlnový (interference)
Huygens, Young
- částicový (pohyb po přímce, odraz)
Newton

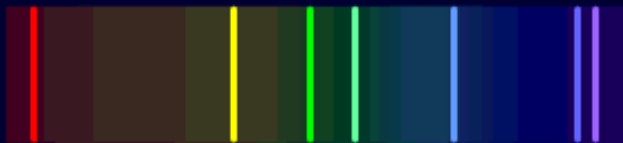
Předmět absorbuje
žlutou barvu z bílého
světla a jeví se jako
modrý

Spektrum záření

Spojité spektrum



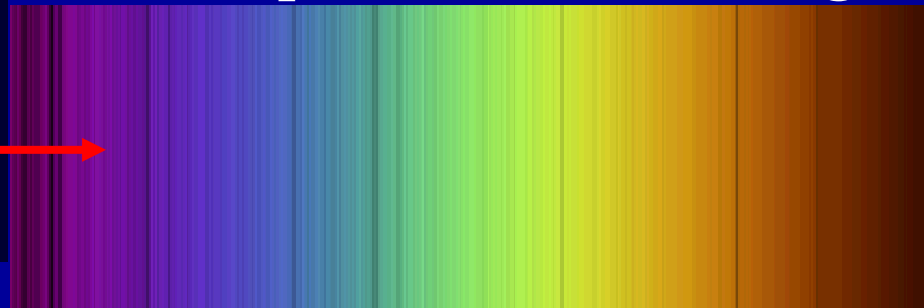
Emisní spektrum



Absorpční spektrum



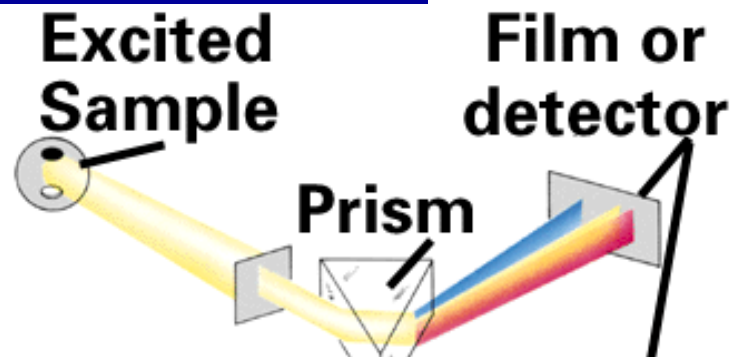
Sluneční spektrum: He, Fe, Mg,...



He – 1868 spektrum sluneční korony

Čárová spektra prvků

Emisní spektrum

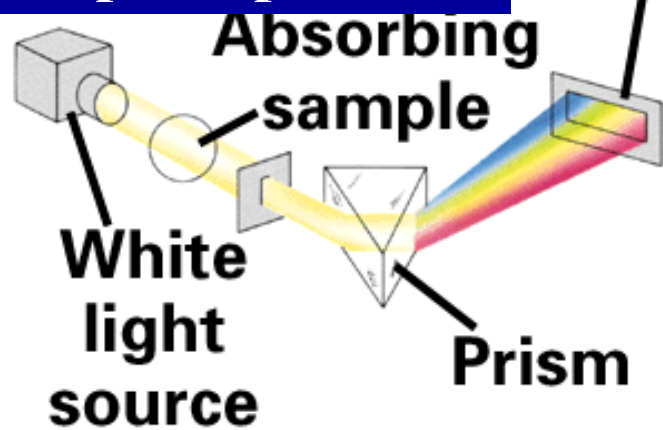


Increasing Wavelength



Emission spectrum

Absorpční spektrum



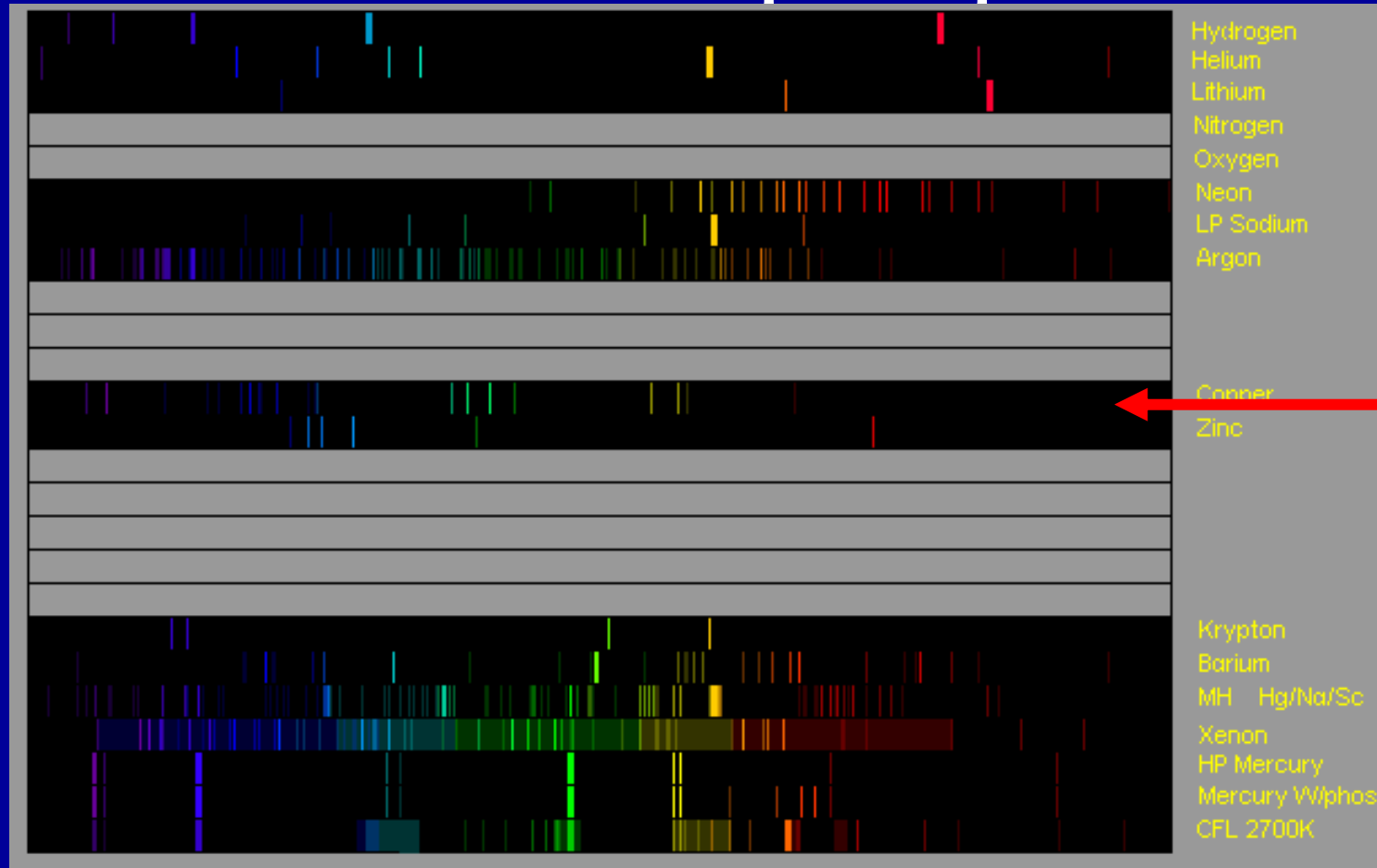
Increasing Wavelength



Absorption spectrum

1/3

Emisní čárová spektra prvků



H
He
Li

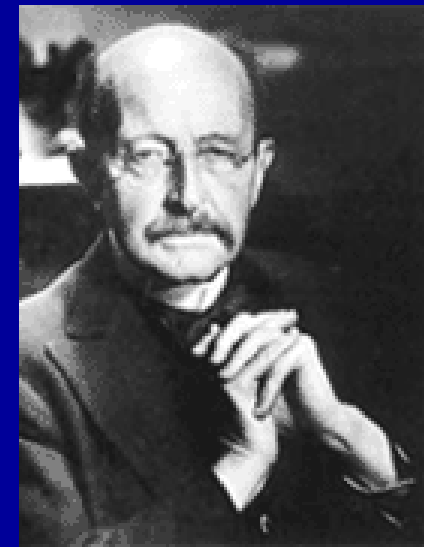
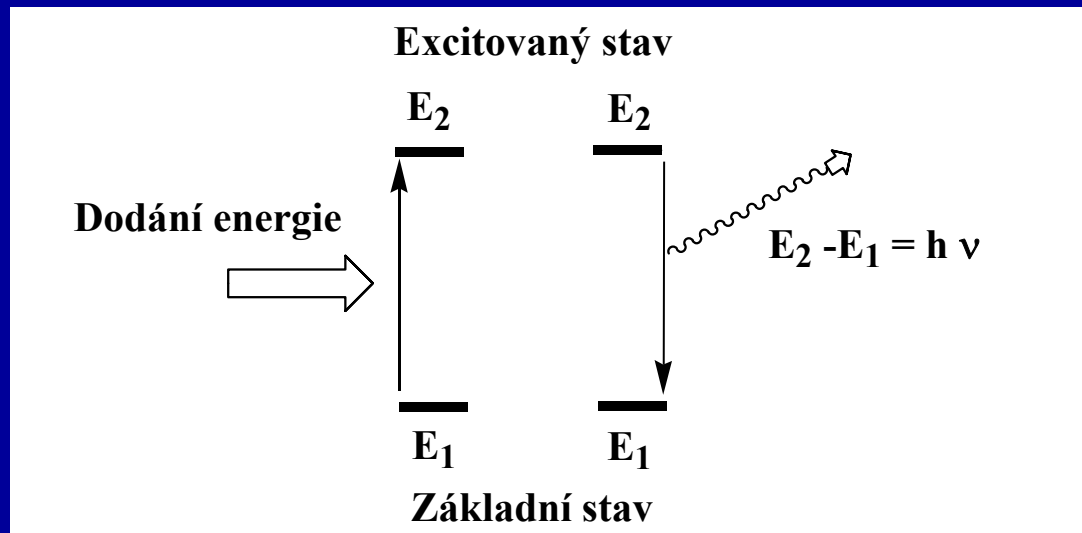
Cu
Zn

400 nm 450 nm 500 nm 550 nm 600 nm 650 nm 700 nm Wavelength

Bright Line Spectra Vlnová délka, nm

Kvantování energie

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



Světelná kvanta = **fotony**

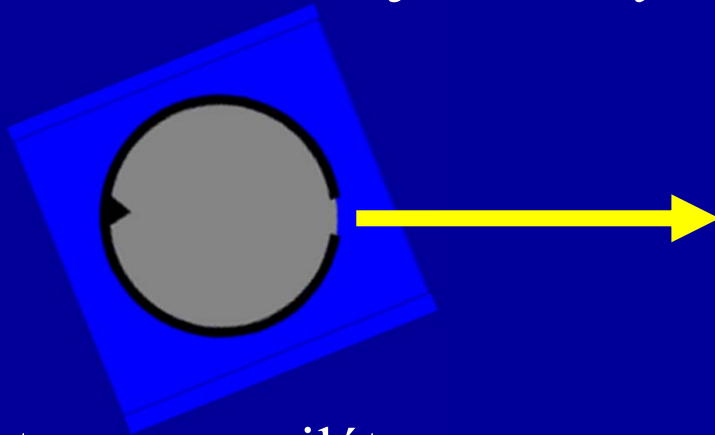
$$\Delta E = n h \nu = n h c / \lambda$$

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

Max Planck
(1858 - 1947)
NP za fyziku 1918

Záření černého tělesa

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

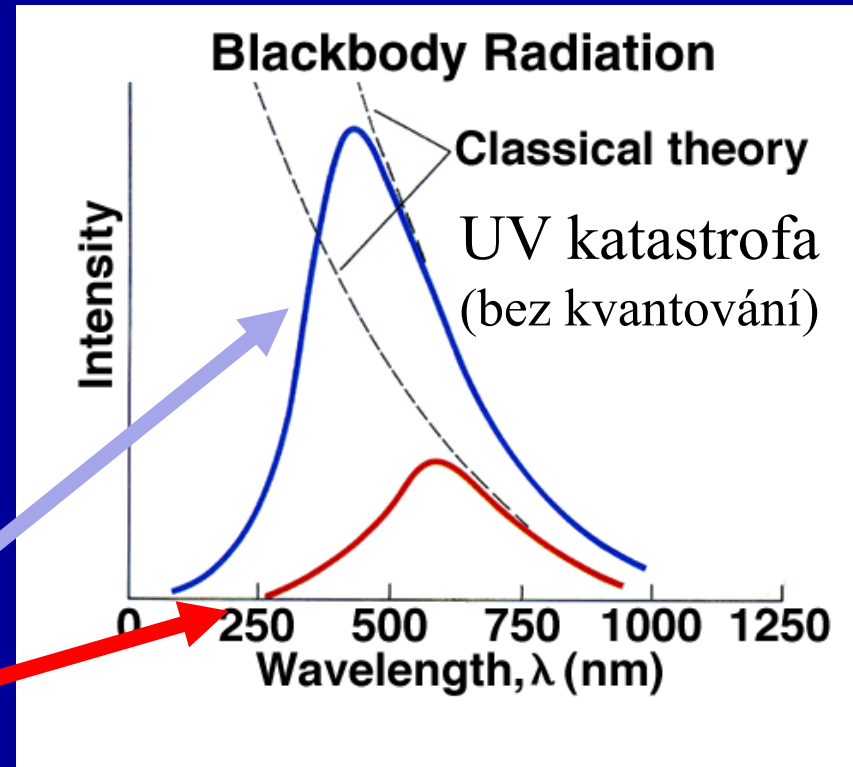


Atomy = oscilátory

Kvantování energie $E = h \nu$

Max Planck odvodil

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

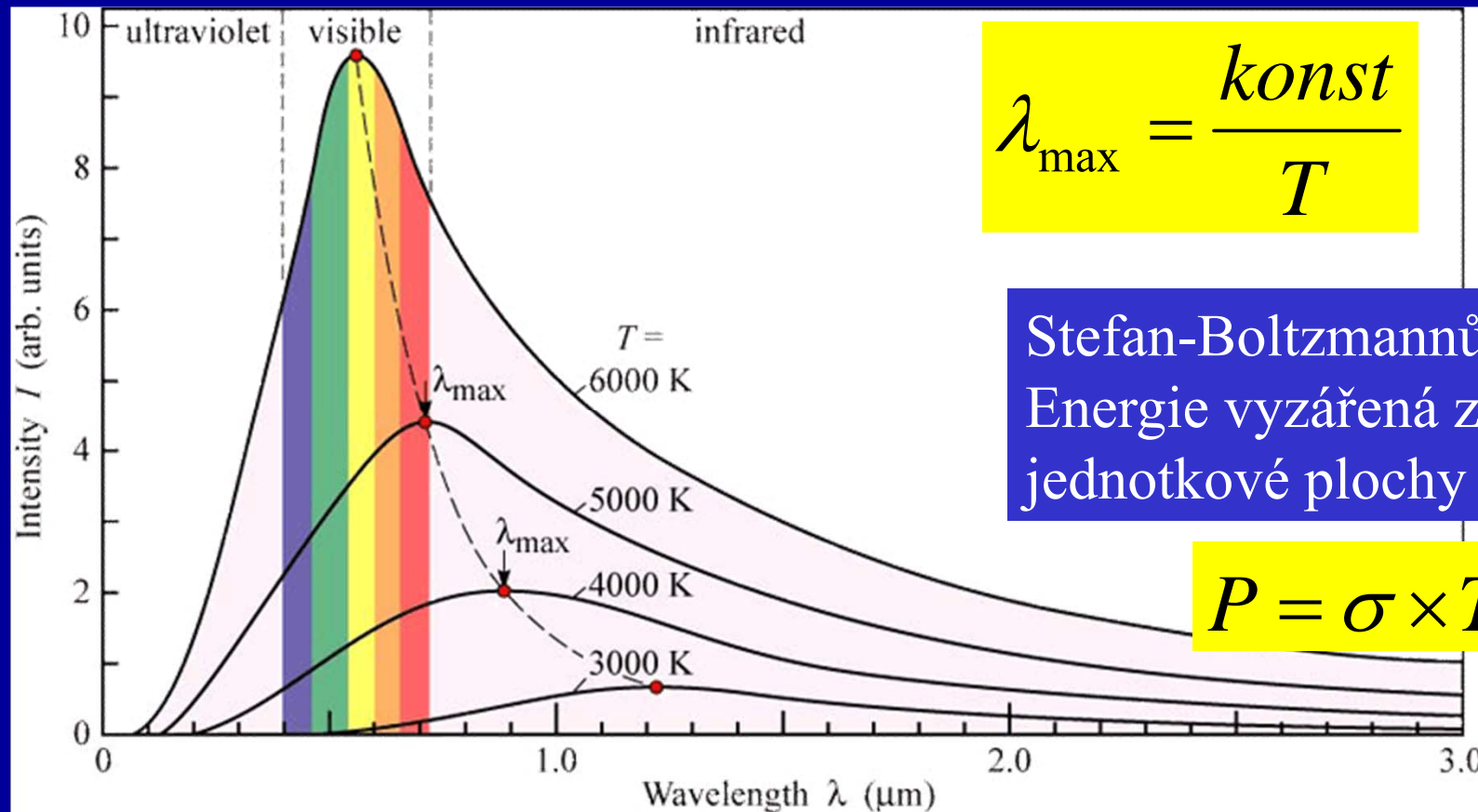


Vyzářená energie při dané vlnové délce λ
je funkcí **pouze teploty**

Záření černého tělesa

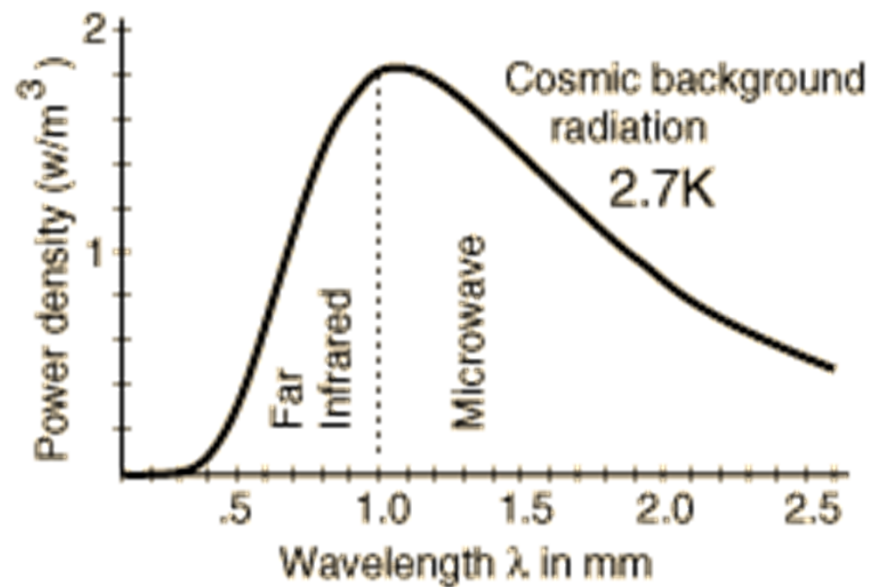
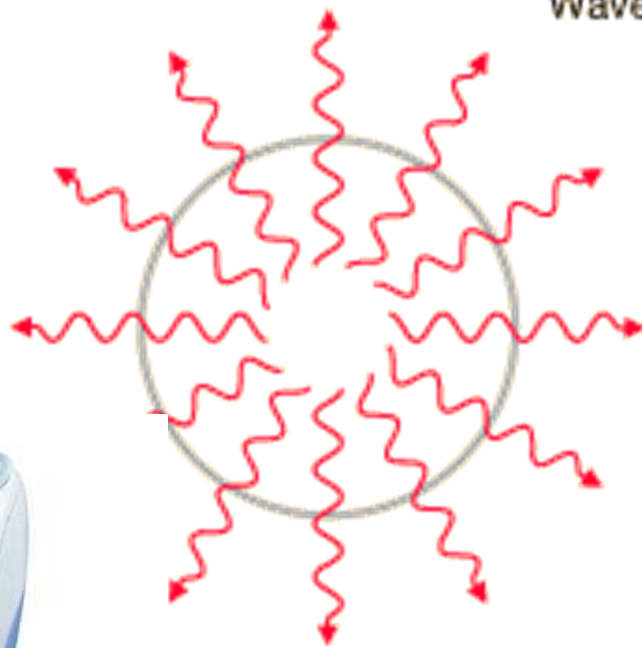
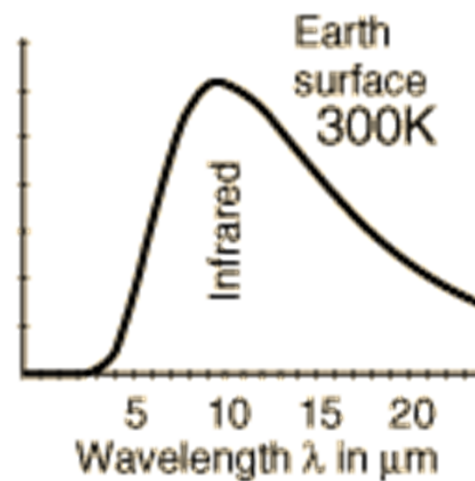
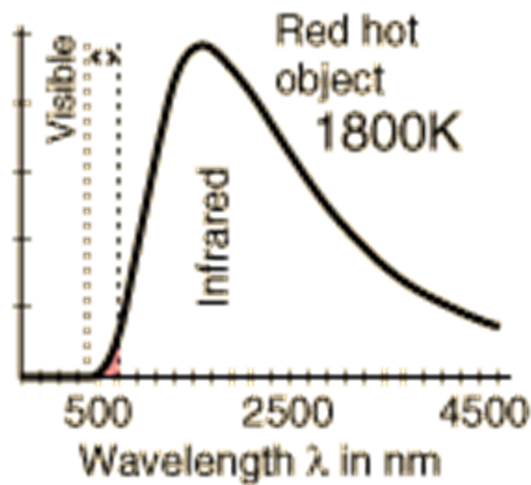
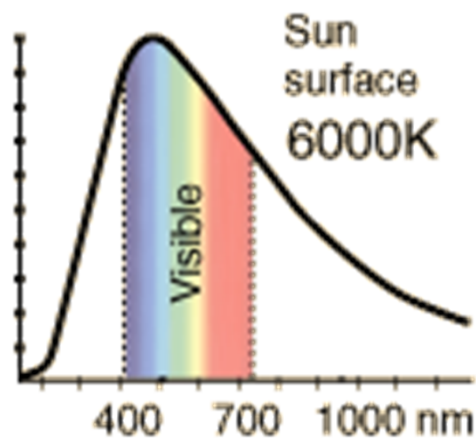
Wienův zákon

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

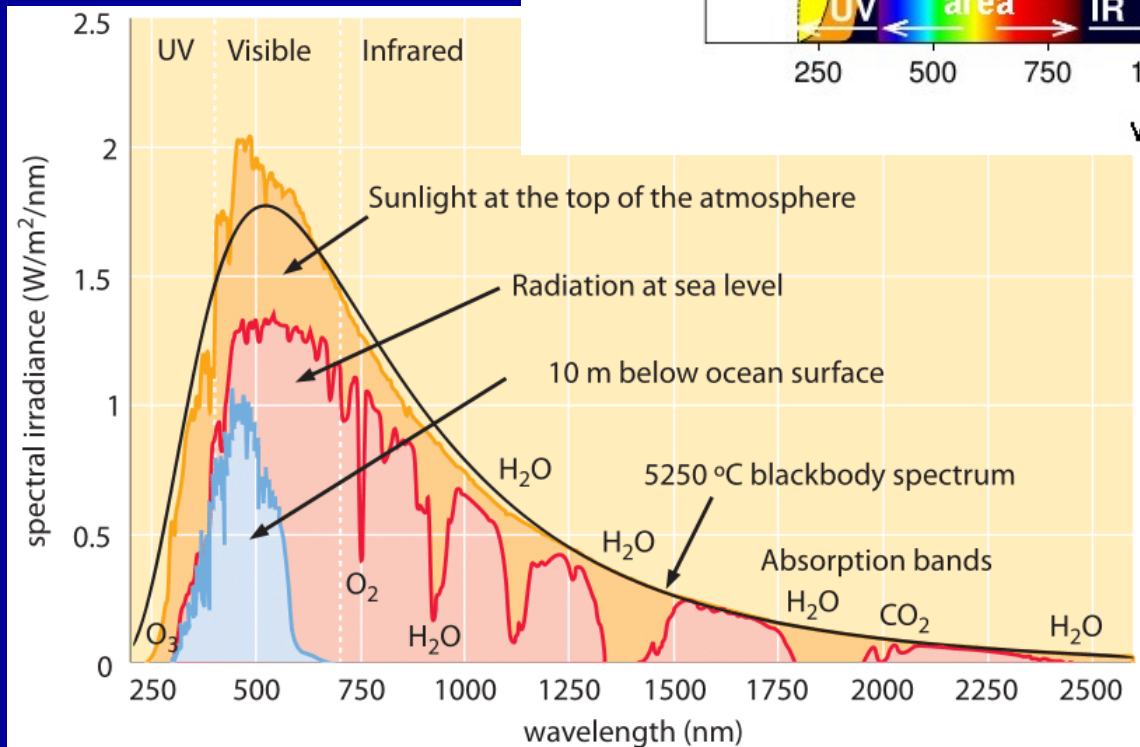
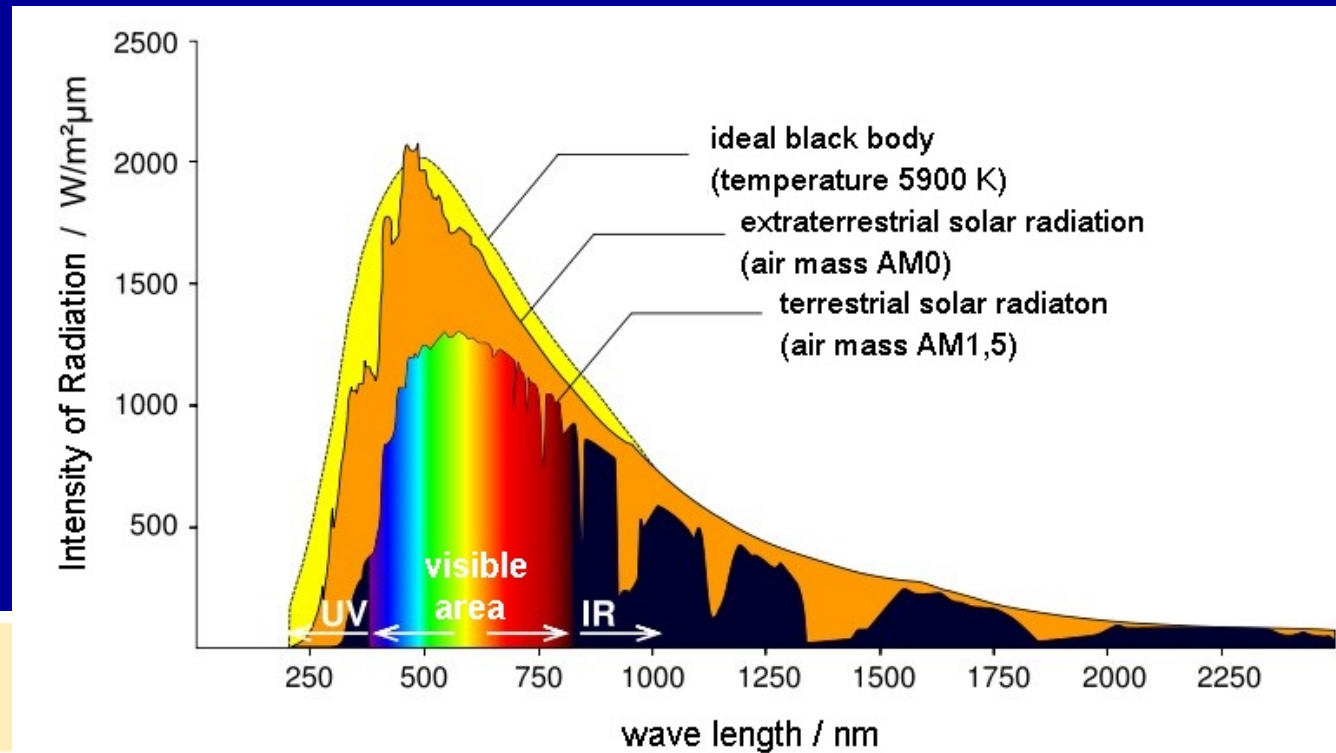


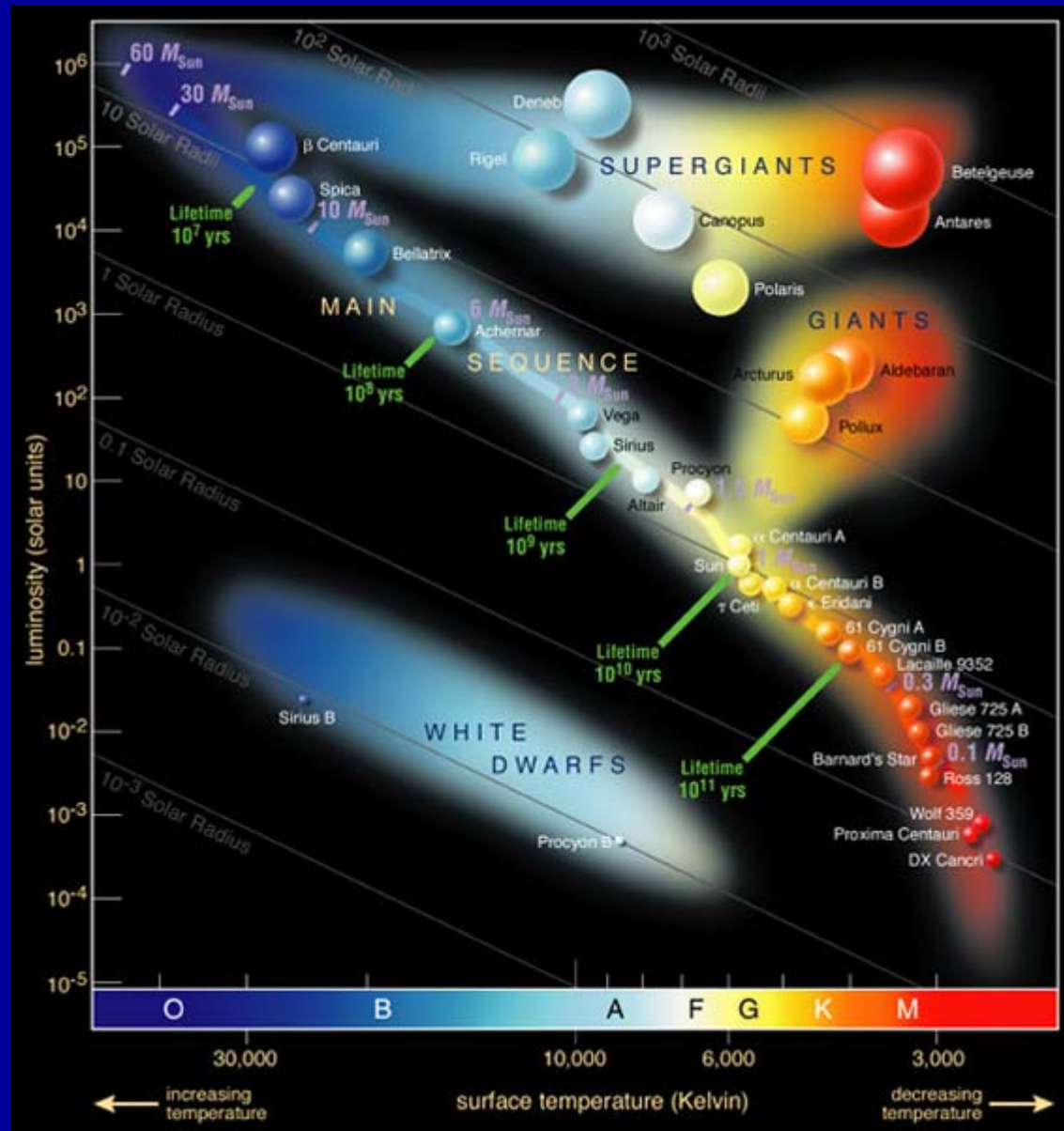
Stefan-Boltzmannův zákon
Energie vyzářená z
jednotkové plochy za čas

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



Teplota záření vesmíru
2,73 K

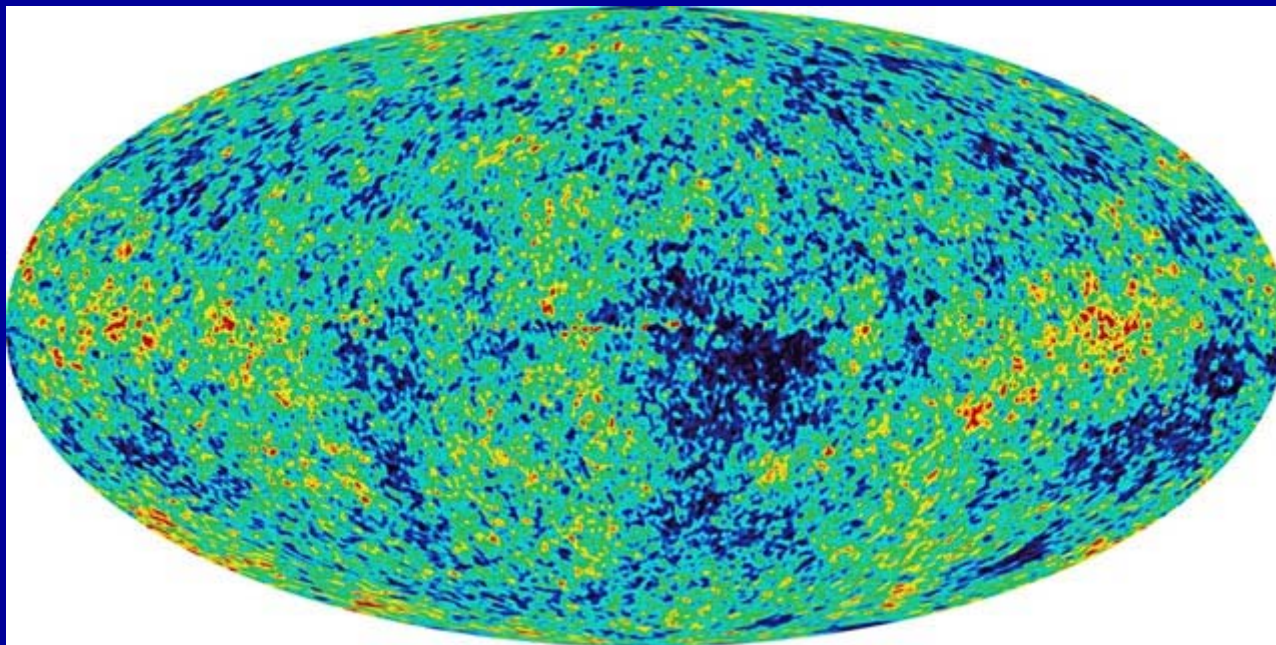




Kosmické záření

1964 Penzias a Wilson

Reliktní záření po Velkém třesku



Teplota záření vesmíru 2,728 K

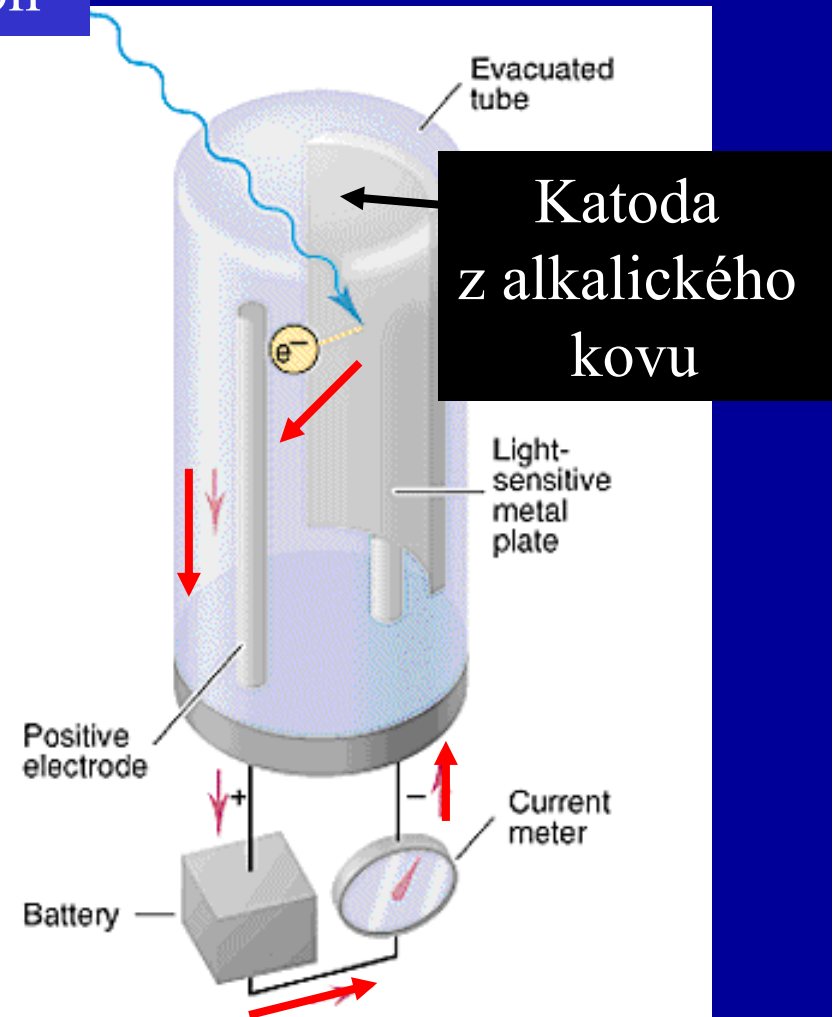
Fotoelektrický jev

1887 Heinrich Hertz

1898 J. J. Thomson

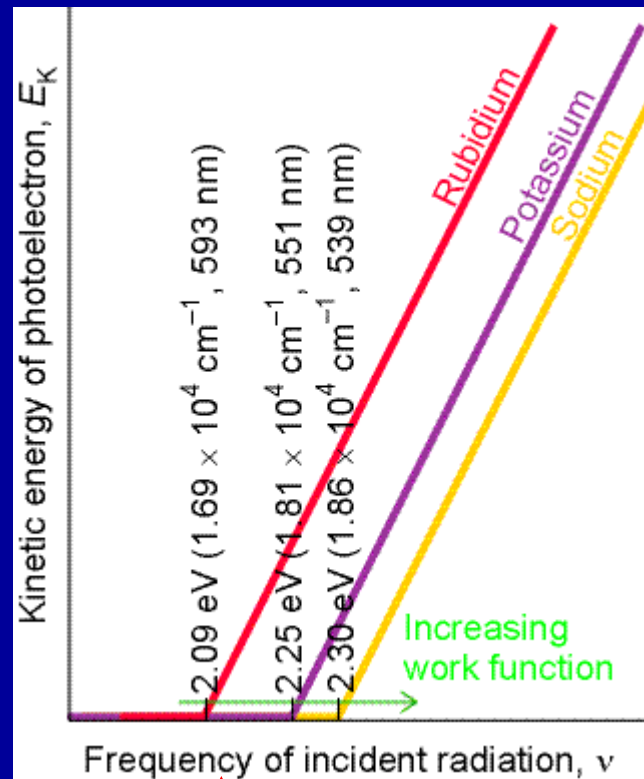
- elektrony jsou emitovány z povrchu kovu při ozařování (UV zářením, alkalické kovy viditelným světlem)
- existuje minimální ν , fotony s nižší energií už nevyrazí elektrony
- kinetická energie fotoelektronů závisí na ν , roste s vyšší energií světla, ale nezávisí na jeho intenzitě

foton



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!

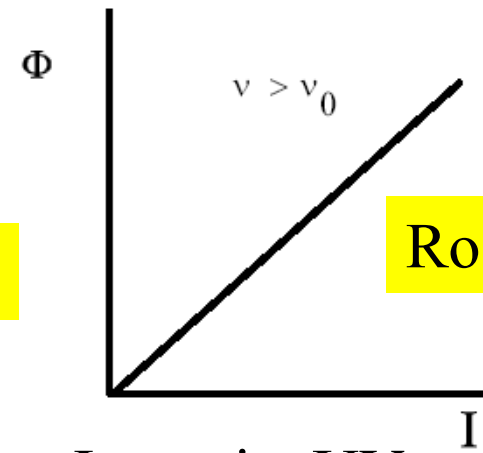
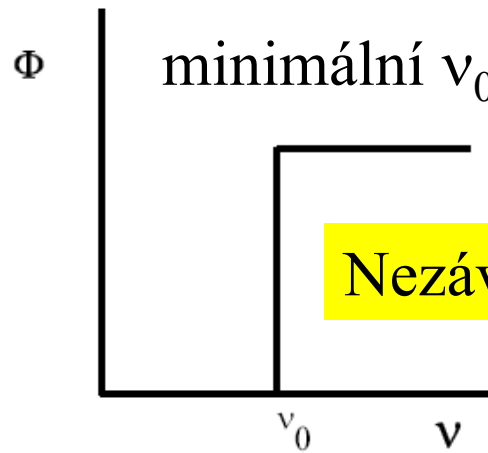
Fotoelektrický jev

Φ = Tok fotoelektronů

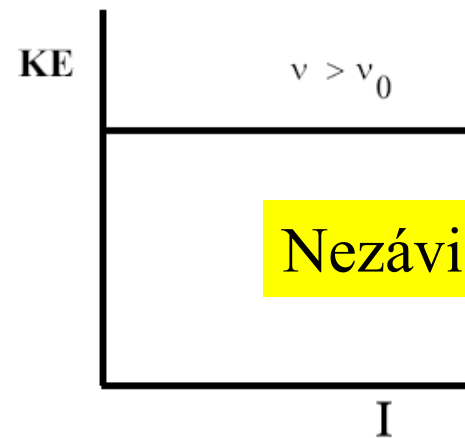
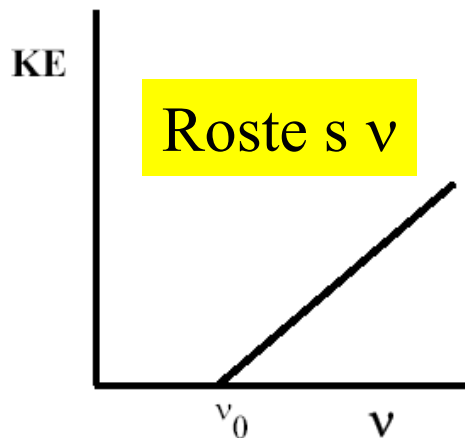
$h\nu_0$ = výstupní práce

I =
Intenzita
UV světla

KE =
Kinetická
energie



Intenzita UV světla



1905

Fotoelektrický jev

Částicový charakter elektromagnetického záření

Světlo = fotony

Energie fotonu $E = h \nu$

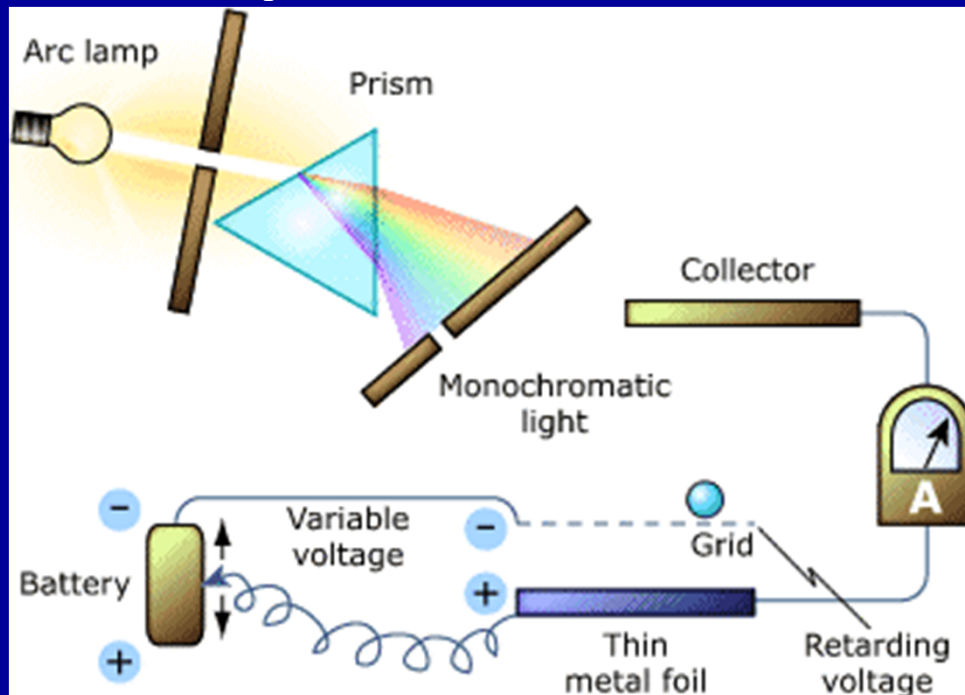
Energie vyletujícího elektronu $E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} m v^2$

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



Albert Einstein
(1879 - 1955)

NP za fyziku 1921



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

ν_0 = konstanta kovu

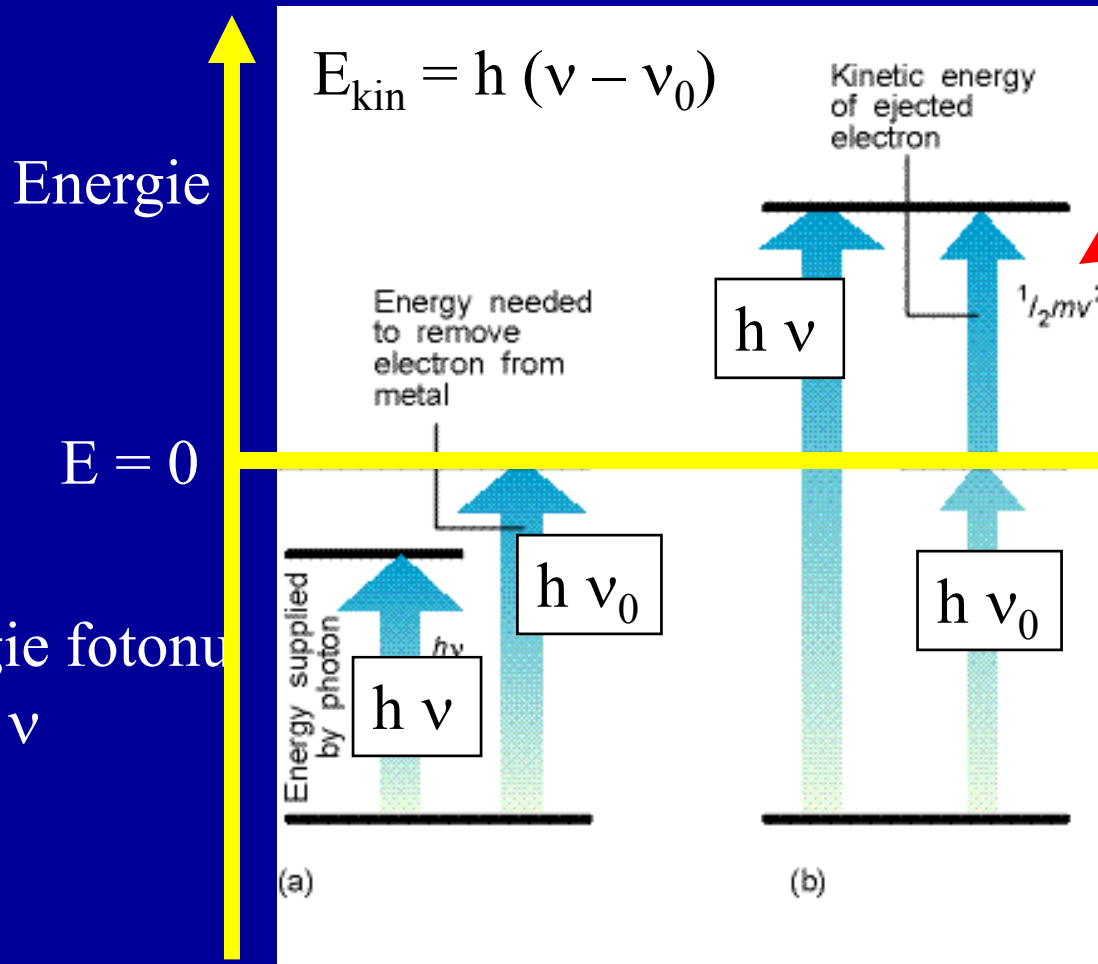
h = Planckova konstanta

$E_i = h \nu_0 =$ výstupní práce

$$h \nu = E_i + \frac{1}{2} m v^2$$

Fotoelektrický jev

Energie vyletujícího elektronu E_{kin}

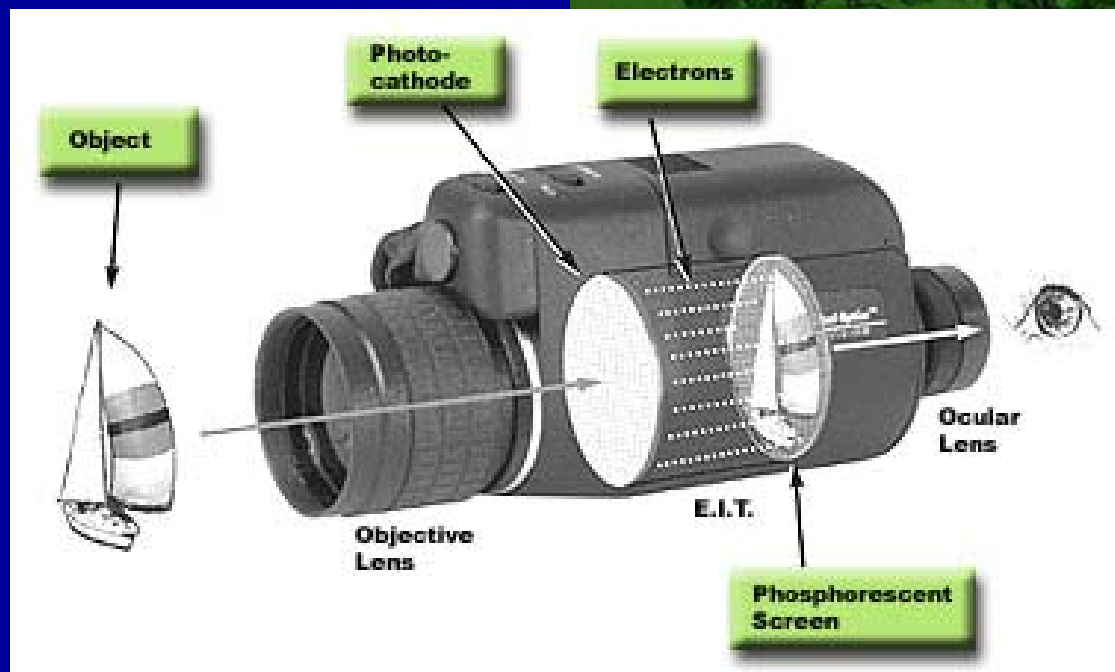


Energie volného elektronu ve vakuu

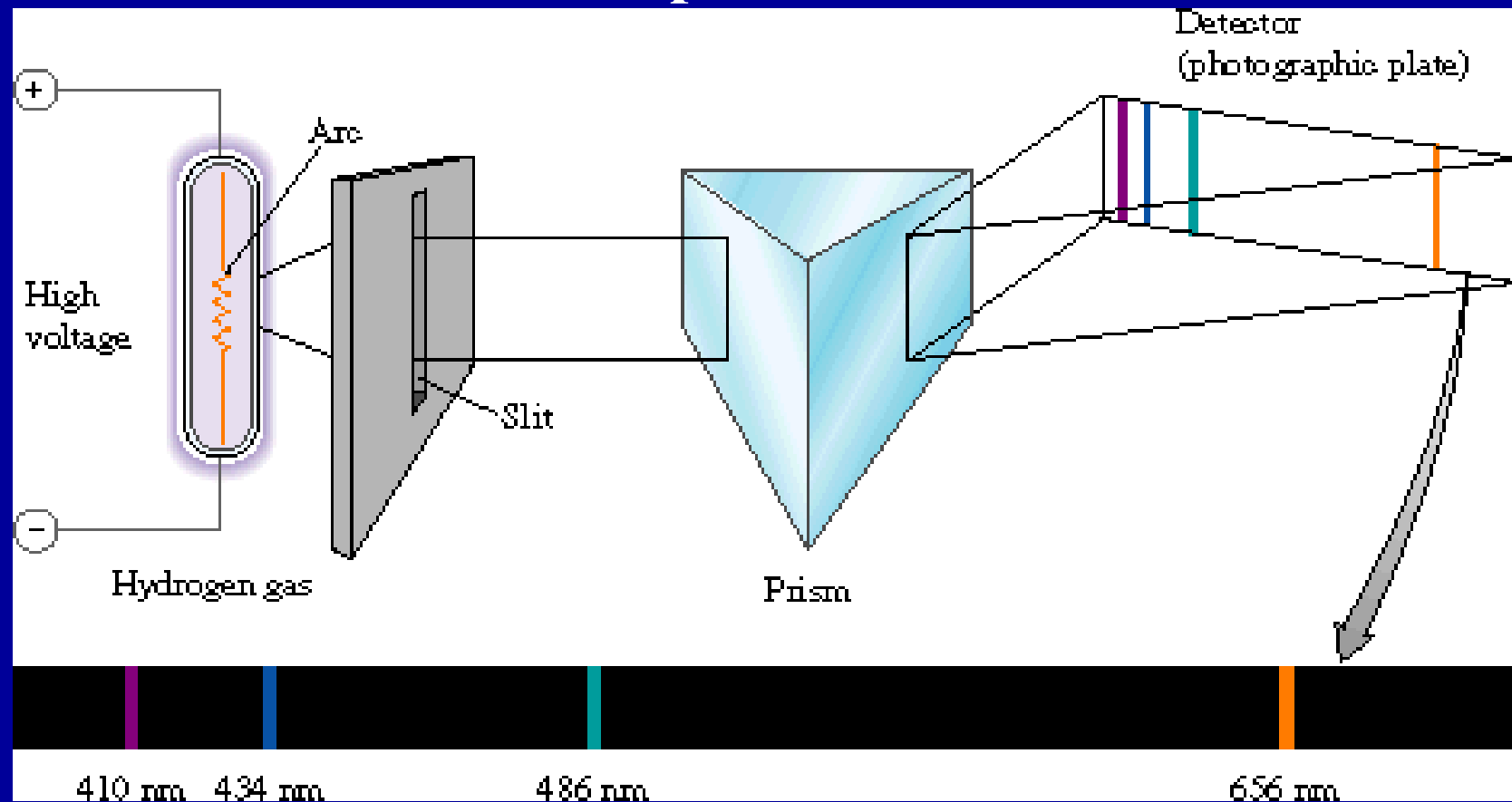
Energie fotonu
 $E = h \nu$

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

Aplikace fotoelektrického jevu - Night Vision



Emisní spektrum vodíku



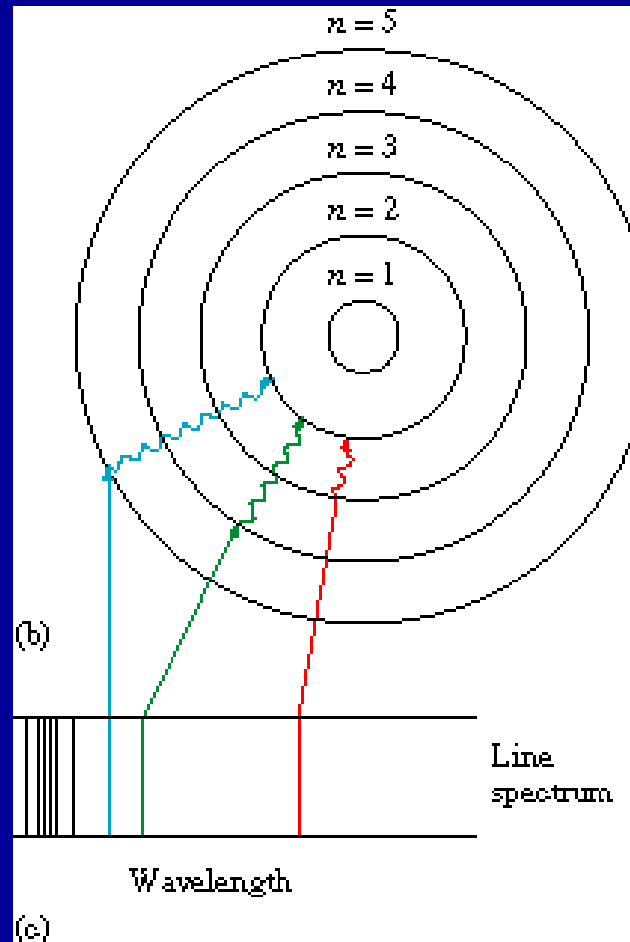
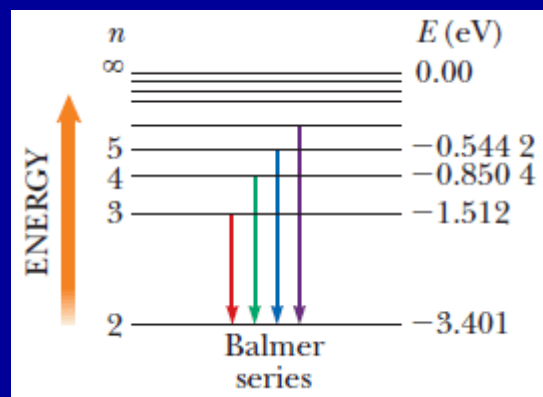
Spektrum světla emitovaného H atomy není spojité
= **čárové spektrum** - čáry mají vždy stejnou vlnovou délku ²⁵

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

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

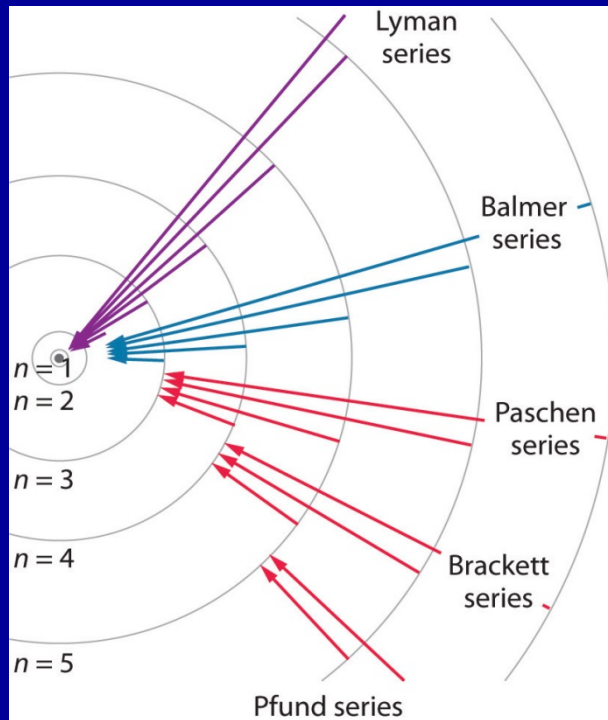
1890 Johannes Rydberg
Universita v Lundu

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

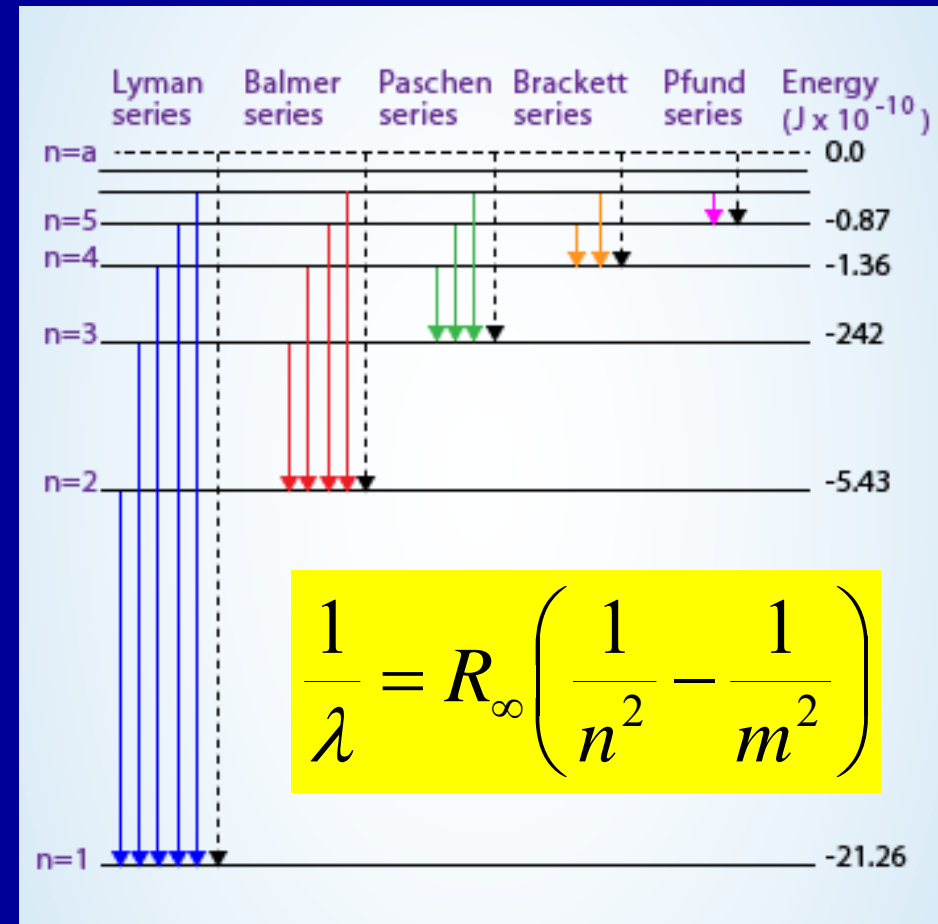
Rydbergova konstanta, $R_{\infty} = 109678 \text{ cm}^{-1}$
 n, m celá čísla

Rydbergova rovnice platí pouze pro spektrum H

Spektrální série



- $n = 1, m = 2, 3, \dots$ Lymanova
- $n = 2, m = 3, 4, \dots$ Balmerova
- $n = 3, m = 4, 5, \dots$ Paschenova
- $n = 4, m = 5, 6, \dots$ Brackettova
- $n = 5, m = 6, 7, \dots$ Pfundova



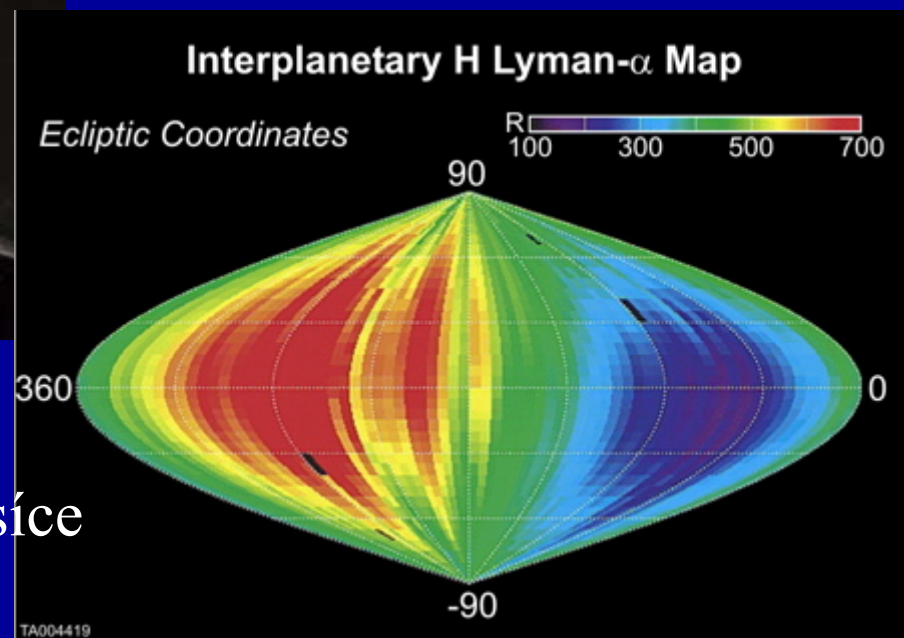
The Lyman-Alpha Mapping Project (LAMP)

Seeing in the Dark



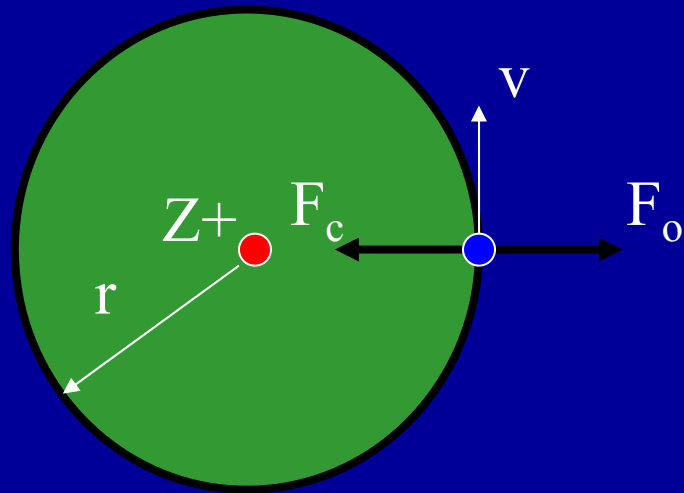
Vodík $\lambda = 121.6 \text{ nm}$

UV světlo z hvězd

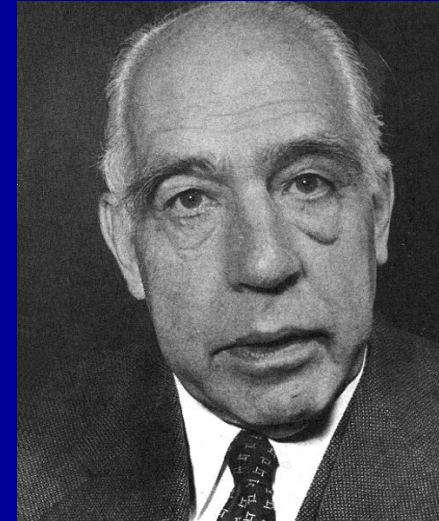


Mapování odvrácené strany Měsíce

Bohrův model atomu

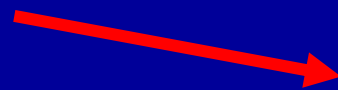


1913



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

$$F_o = F_c$$



$$\frac{mv^2}{r} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

Niels Bohr
(1885 - 1962)
NP za fyziku 1922

Bohrův model atomu

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad \longrightarrow \quad r = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 mv^2}$$

$$E = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} = \frac{1}{2} m v^2 - Z e^2 / 4 \pi \epsilon_0 r = - Z e^2 / 8 \pi \epsilon_0 r$$

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 $h/2\pi$

n = kvantové číslo

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

Poloměr dráhy

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

Rychlost elektronu

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

dosadíme z



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

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

pro $n = 1$ a $Z = 1$

$$\mathbf{r = a_0 = 0,529 \text{ \AA}}$$

Bohrův poloměr atomu H

Bohrův model atomu

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

Energie
elektronu
na hladině n

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

zavedením kvantování

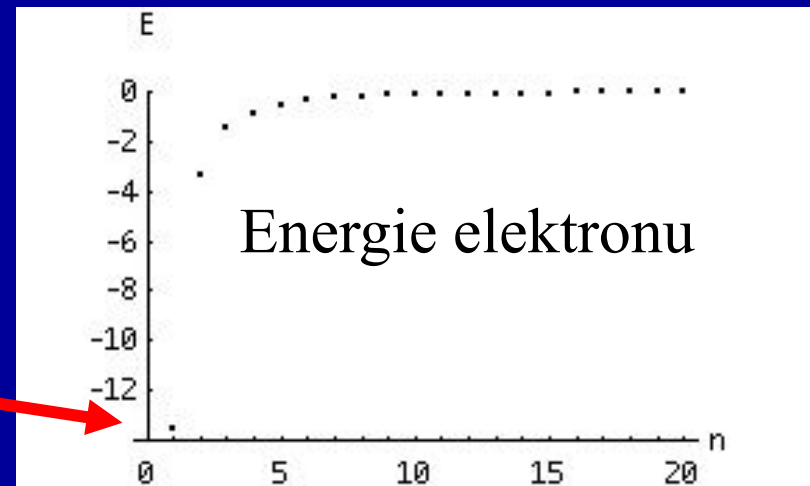
$$E_0 (= m e^4 / 8 \varepsilon_0^2 h^2) = 2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

$$(1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J})$$

$$E_0 = 13,6 \text{ eV}$$

Ionizační potenciál

H atomu $n = 1$



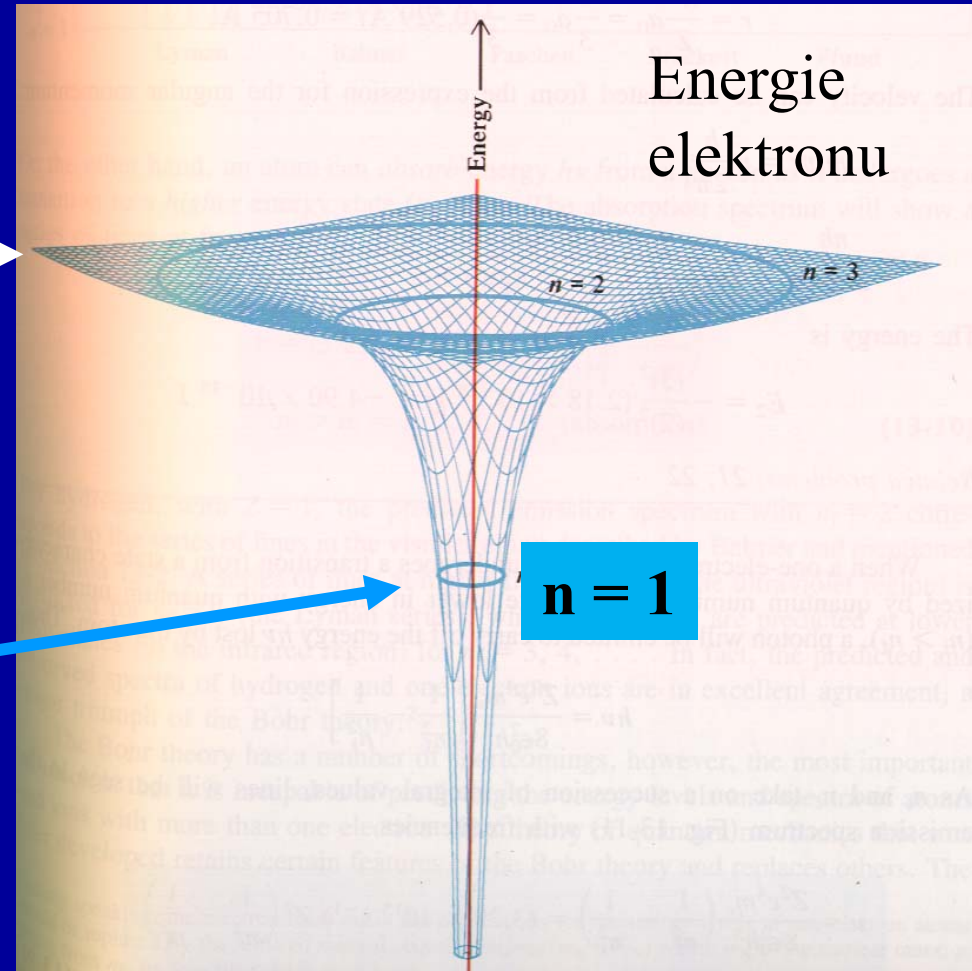
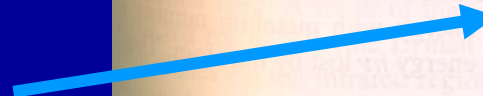
Bohrův model atomu

Energie volného elektronu ve vakuu

$$E = 0$$

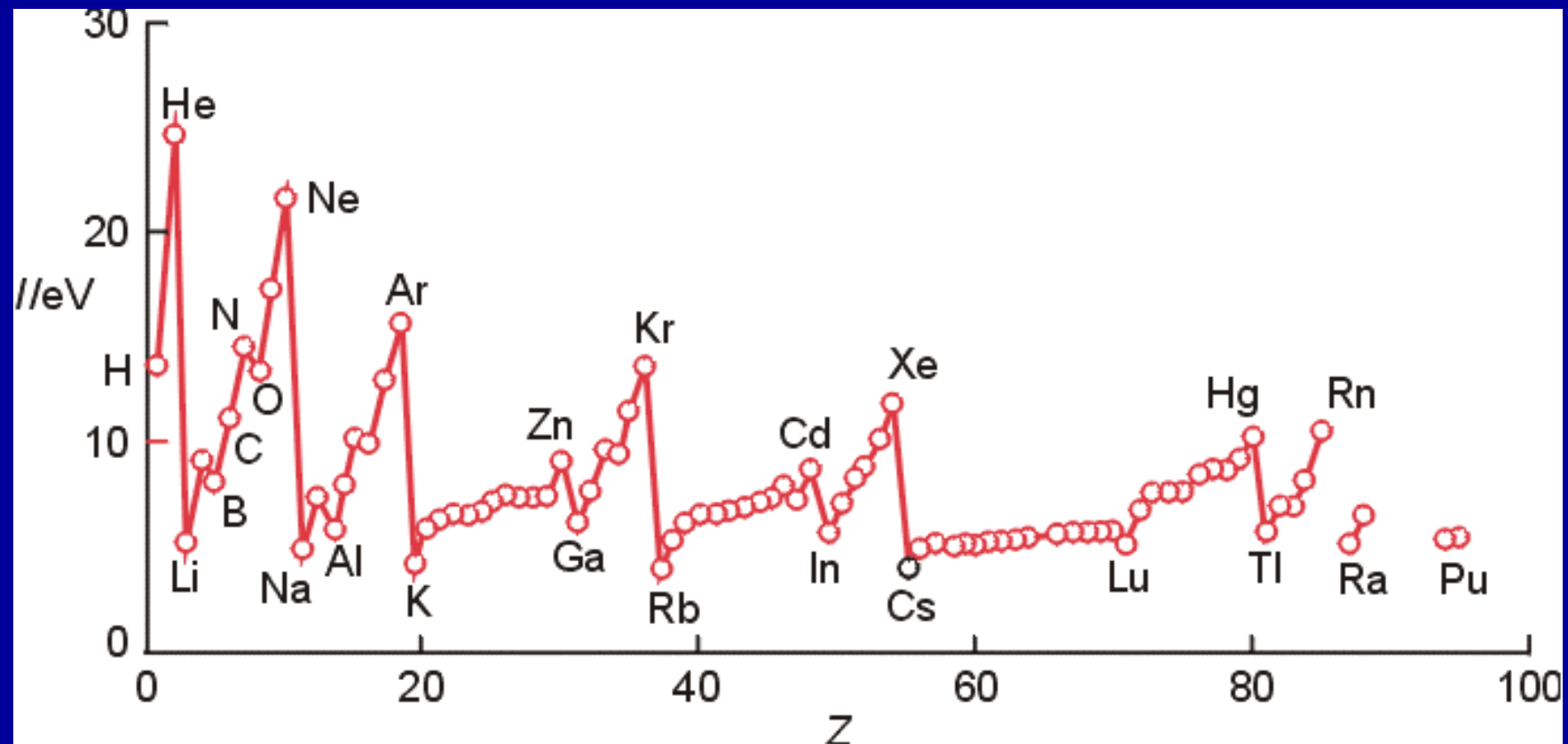


Čím je elektron pevněji vázán k jádru, tím je jeho energie negativnější, více energie se uvolní.



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

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

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

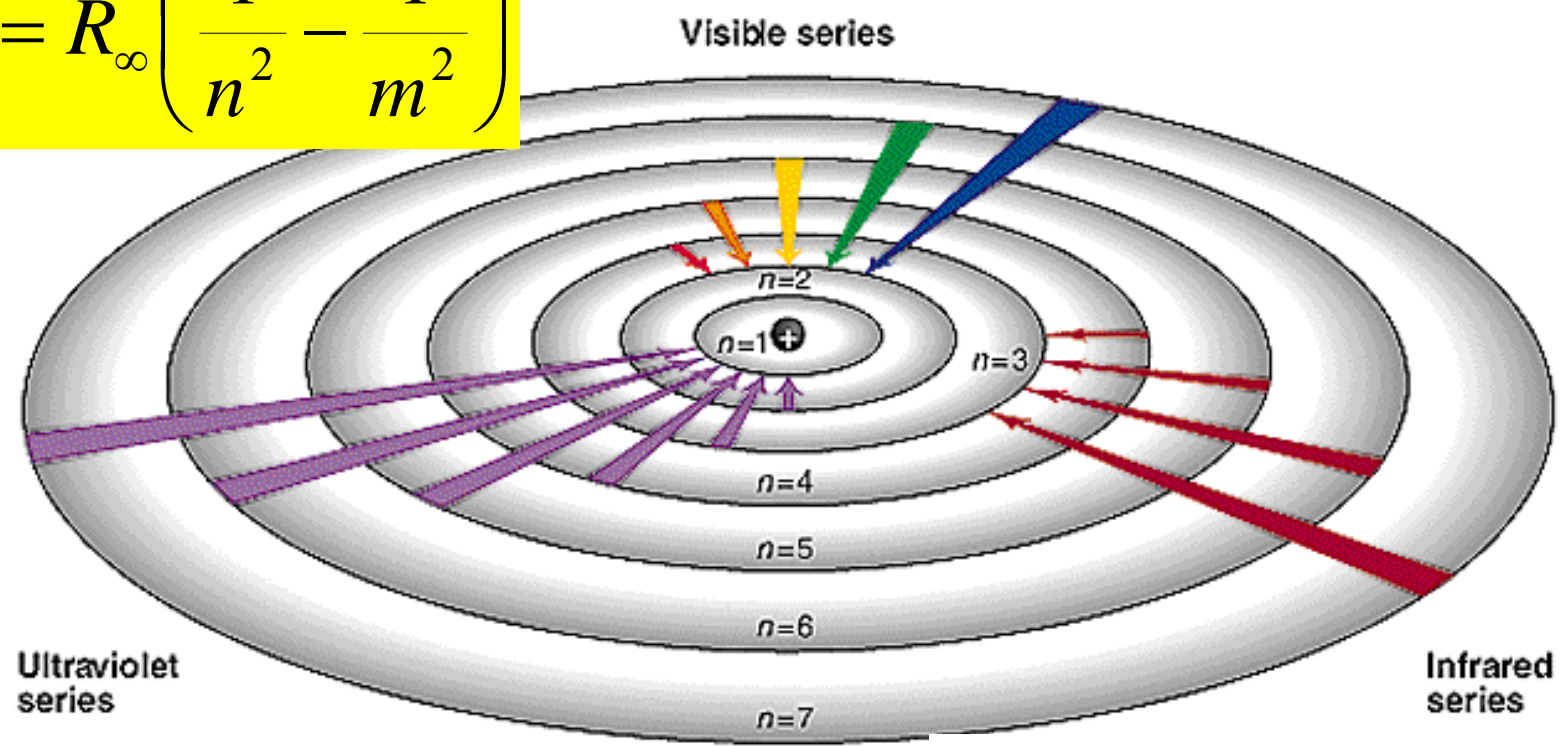
$$\frac{1}{\lambda} = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

Identická rovnice s **Rydbergovou !!!**

Spektrum atomu vodíku

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

$n = 2, m = 3, 4, \dots$ Balmerova



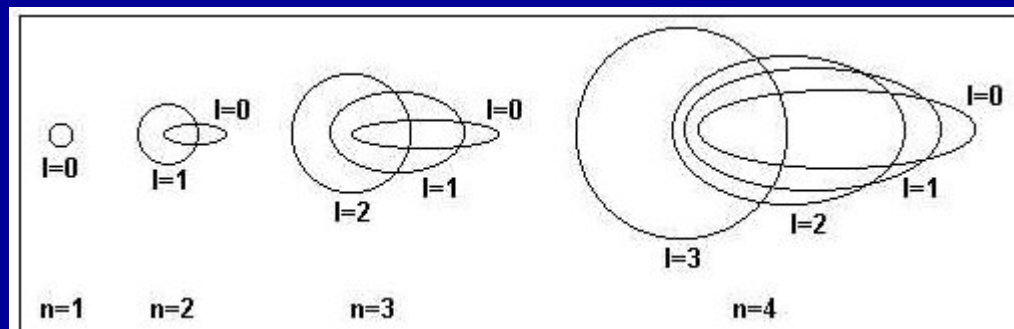
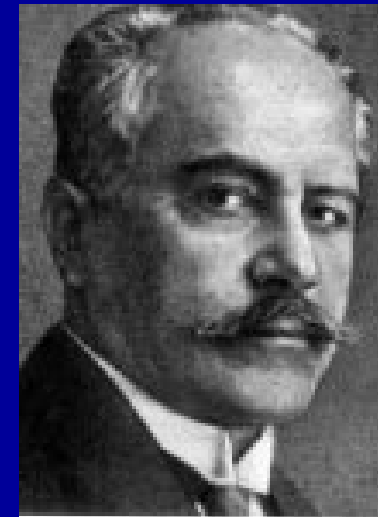
$n = 1, m = 2, 3, \dots$ Lymanova

$n = 3, m = 4, 5, \dots$ Paschenova

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

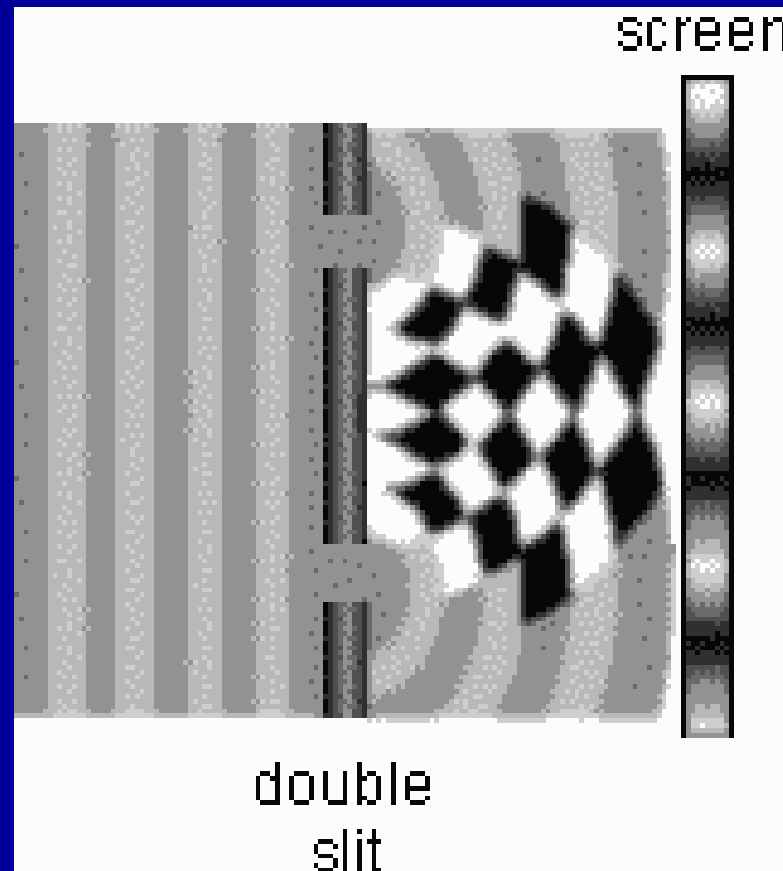
Christian Huygens

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

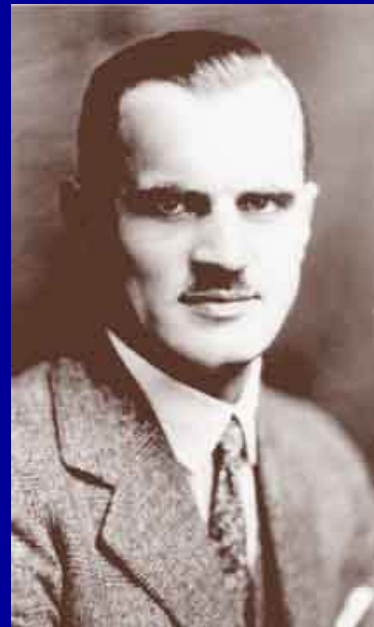
Comptonův jev 1922

Foton má hmotnost m_f

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

Einstein $E = m_f c^2$

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

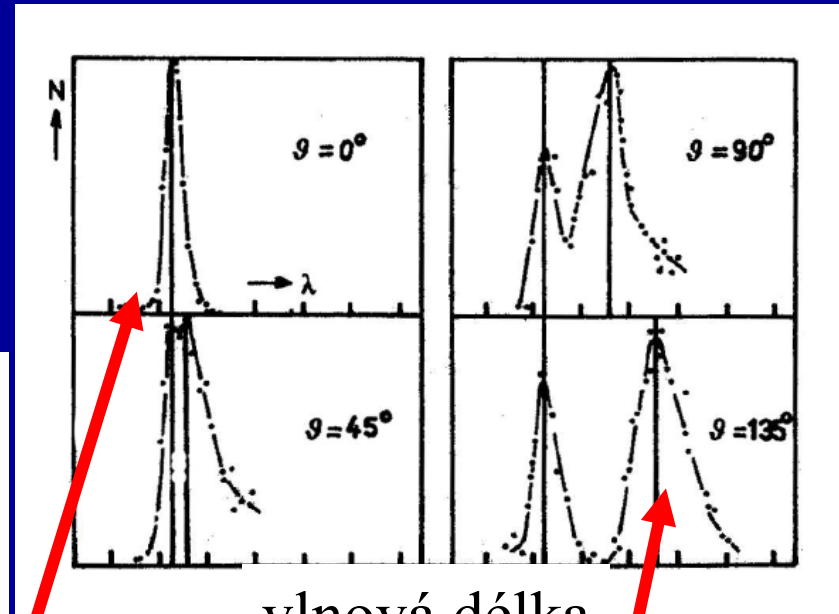
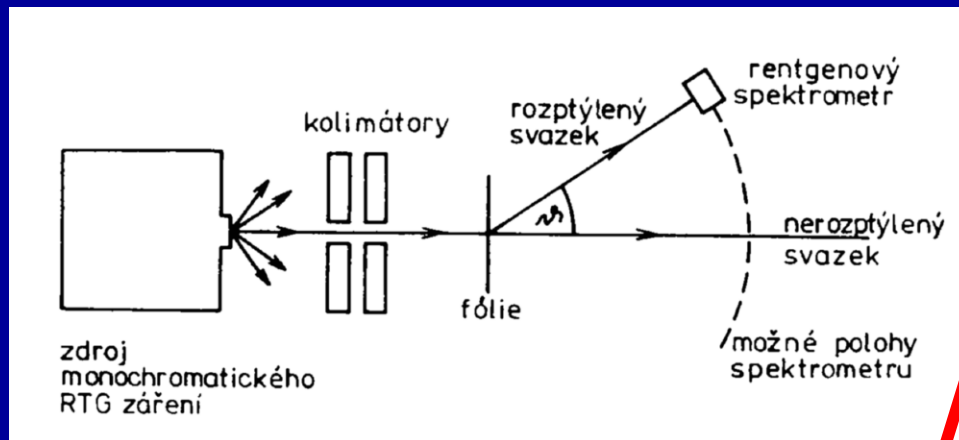


Arthur H. Compton
(1892 - 1962)
NP za fyziku 1927

Comptonův experiment

Rozptyl monochromatického RTG na uhlíku.

N = počet detekovaných fotonů v závislosti na vlnové délce



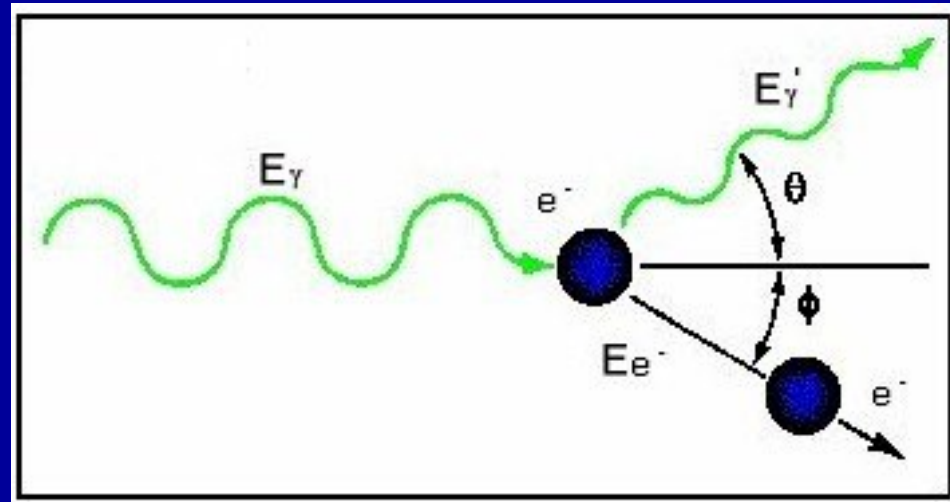
Fotony rozptýlené na jádrech (velmi hmotná, nedojde ke změně vlnové délky).

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
 $E = hf = h \nu / \lambda$

+

Einstein
 $E = mv^2$



částice



v = rychlost elektronu
 $mv = p$ = hybnost elektronu



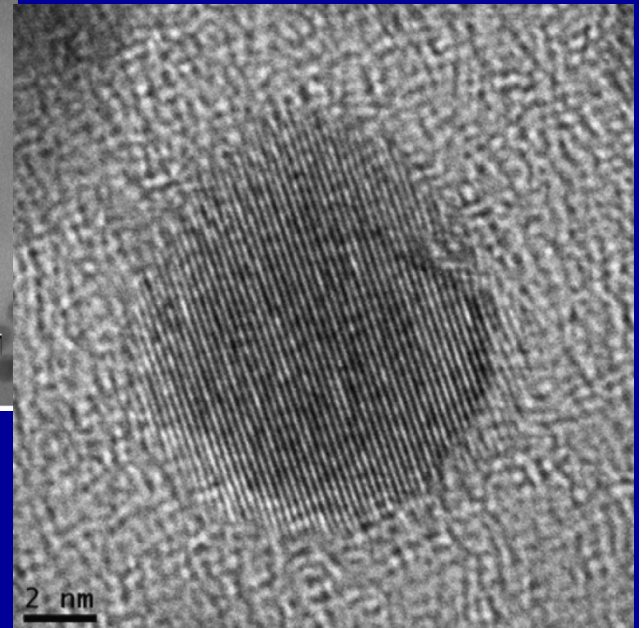
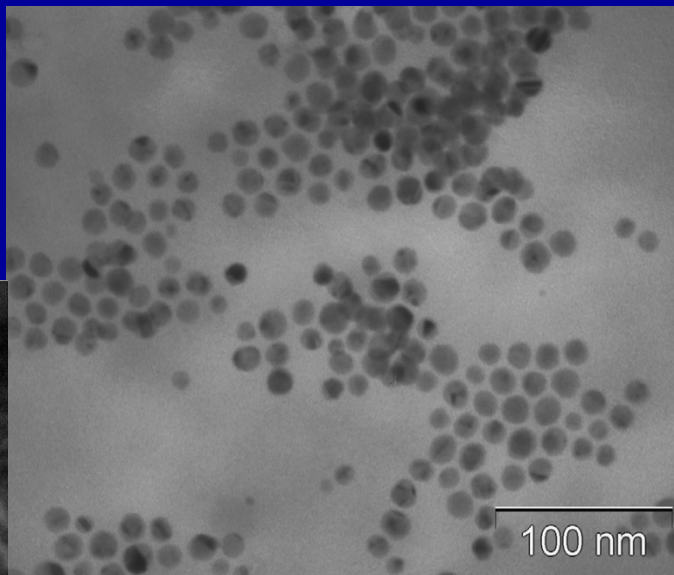
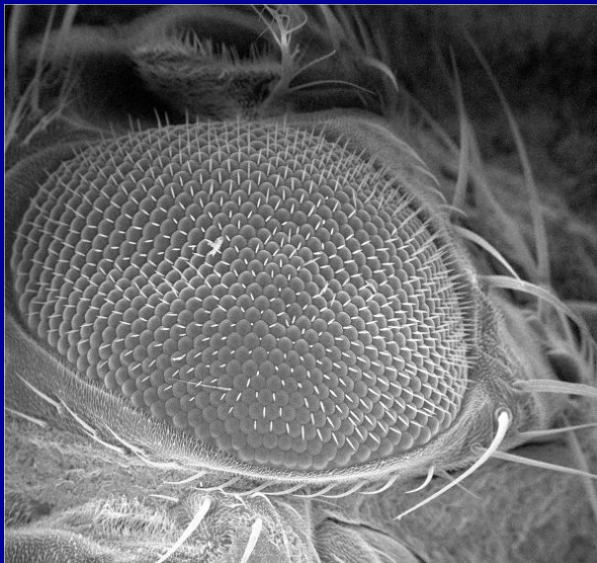
Louis de Broglie
(1892 - 1987)
NP za fyziku 1929

Vlnový charakter elektronu - elektronová mikroskopie

Joseph John Thomson

Katodové paprsky, 1898 - 1903

experimentální potvrzení existence elektronu



Elektronová mikroskopie

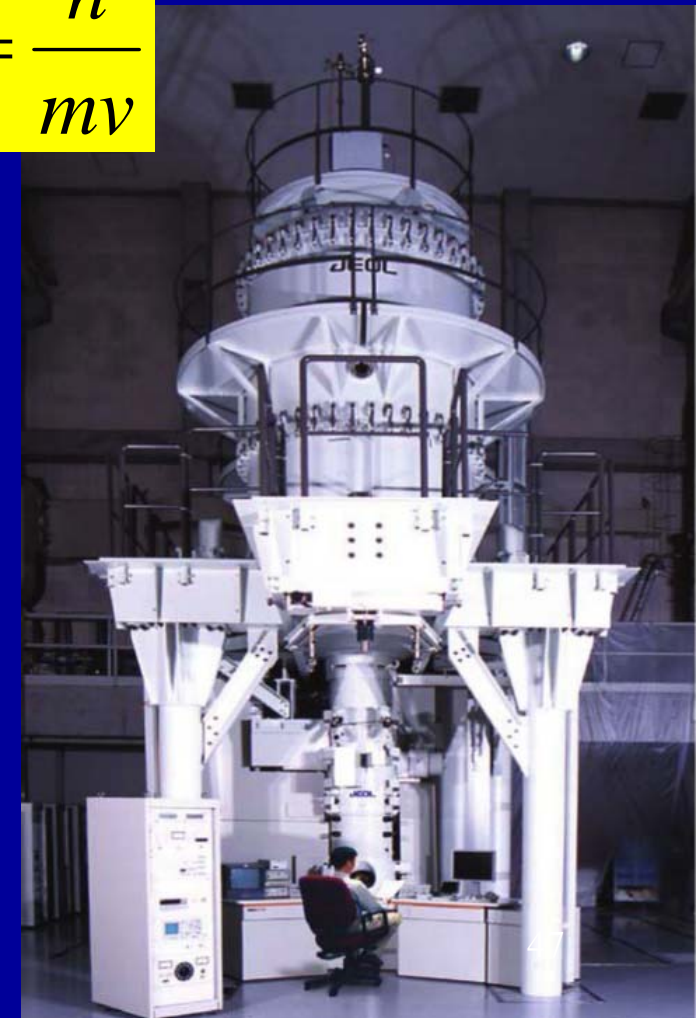
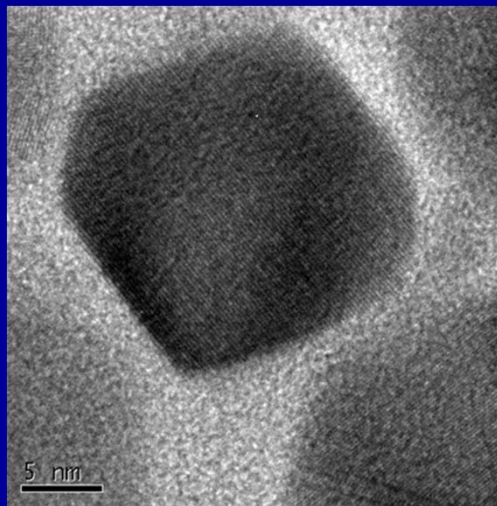
Vlnový charakter elektronu
Elektronu přísluší vlnová délka

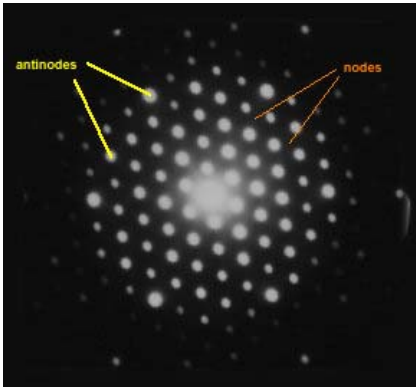
$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

v = rychlost elektronu
 $mv = p$ = hybnost elektronu

Čím rychlejší, tím kratší vlnová délka
Rozlišení odpovídá vlnové délce

Nejlepší pod 0,1 nm





Rozptyl elektronů na krystalu Ni

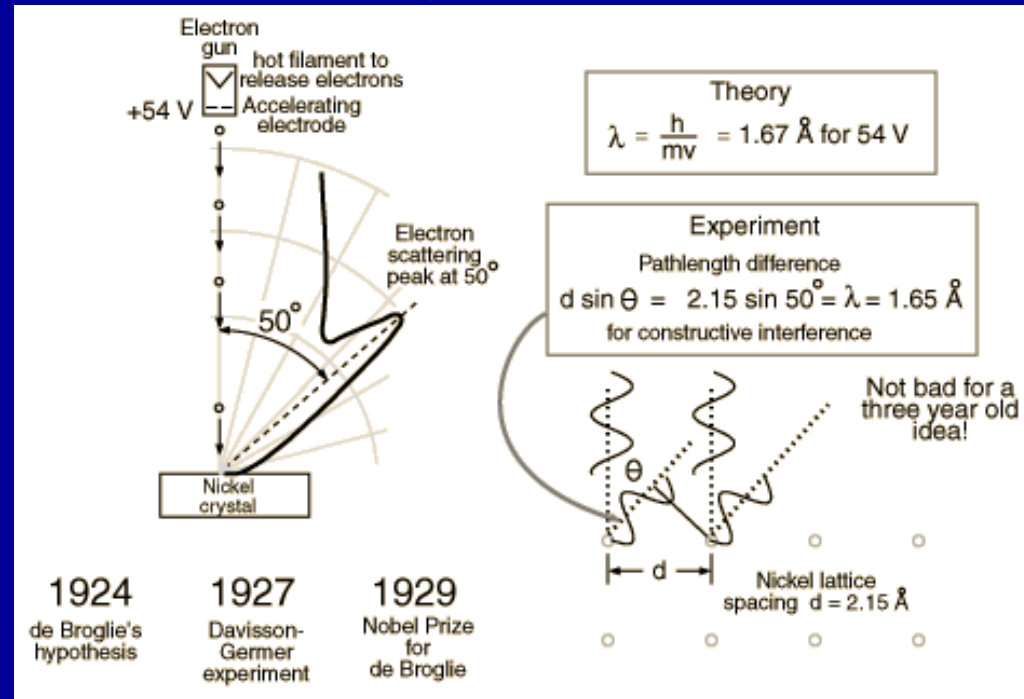
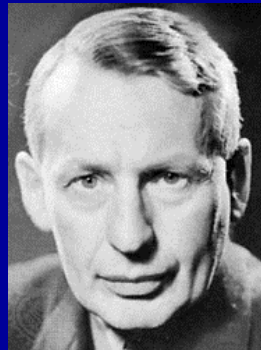
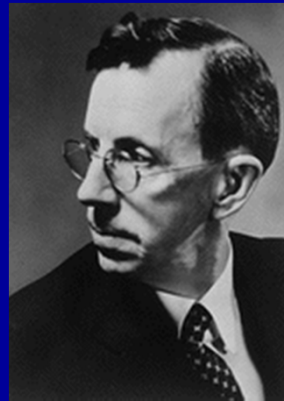
1927

C. J. Davisson
(1881-1958)

L. H. Germer
(1896-1971)

G. P. Thomson
(1892-1975)

NP za fyziku 1937

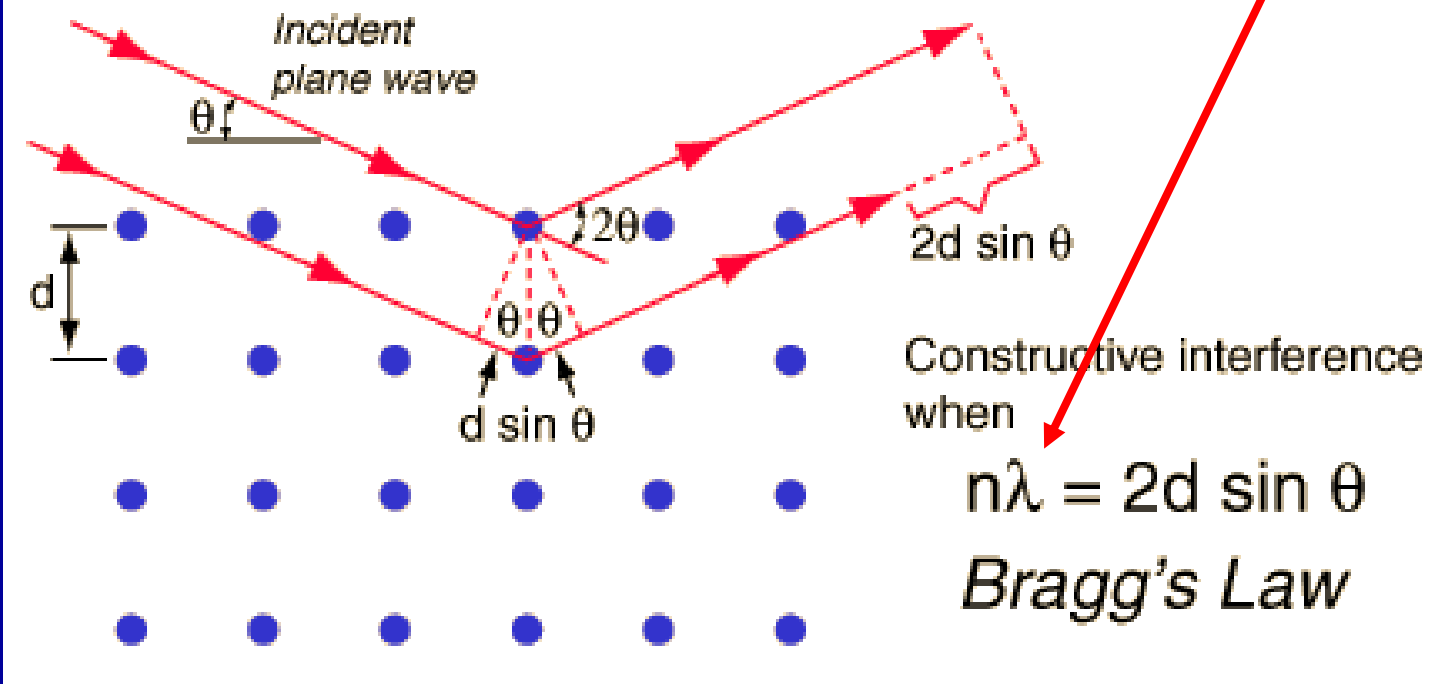


$$E = e V = \frac{1}{2} m v^2$$

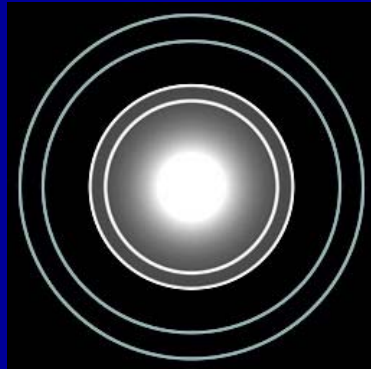
Experimentální důkaz vlnového charakteru elektronu. Částice by se rozptylovaly do všech směrů stejně.⁴⁸

Braggova rovnice

de Broglieho
vlnová délka
elektronu λ



Rentgenovo záření



Elektrony

Elektron jako stojaté vlnění

Elektron = vlna
de Broglieho rovnice

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

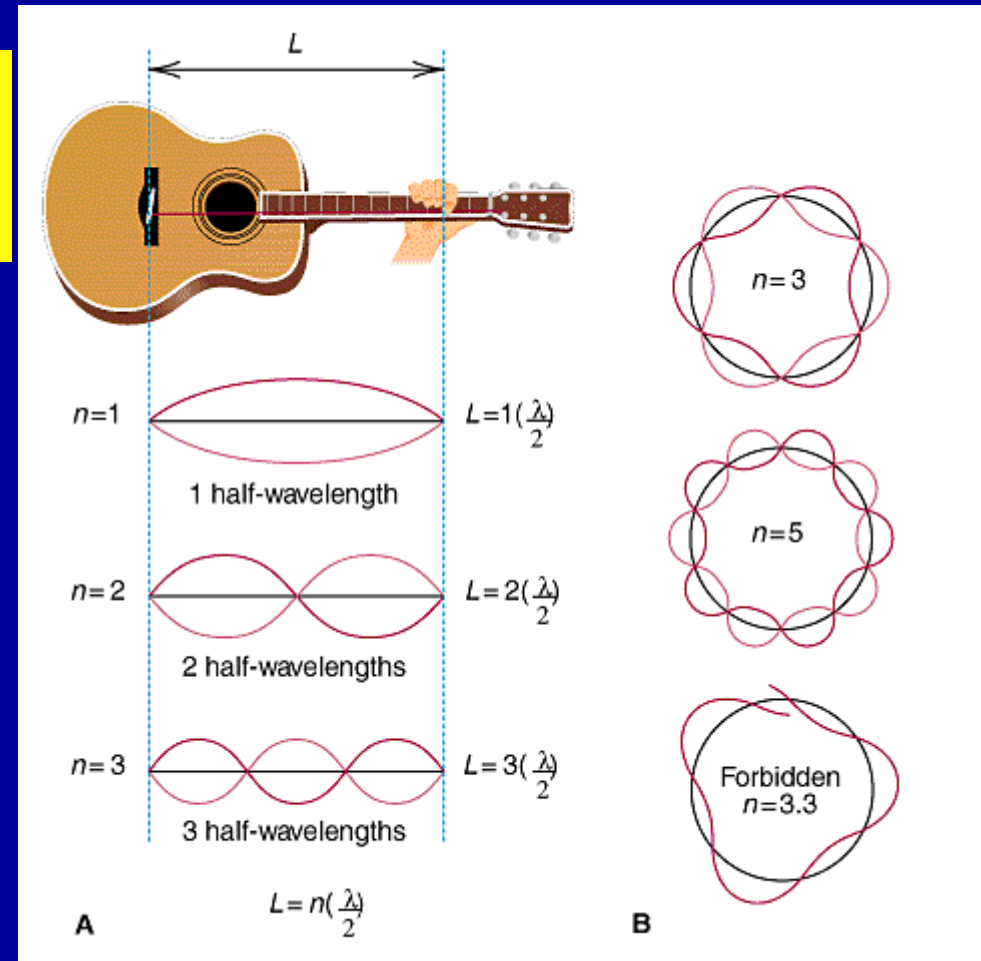
Stojaté vlnění na kružnici
o poloměru r

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

spojením rovnic dostaneme

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

Toto je ale geniální Bohrov postulát !



Vlnový charakter částic

$$\frac{1}{2} mv^2 = \frac{3}{2} kT$$

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

S klesající teplotou roste vlnová délka částice

Ochlazení plynu – malá rychlost, překryv vlnových funkcí

Kvantový plyn – Bose-Einsteinův kondenzát

^4He 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

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

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

Elektron v atomu H v základním stavu

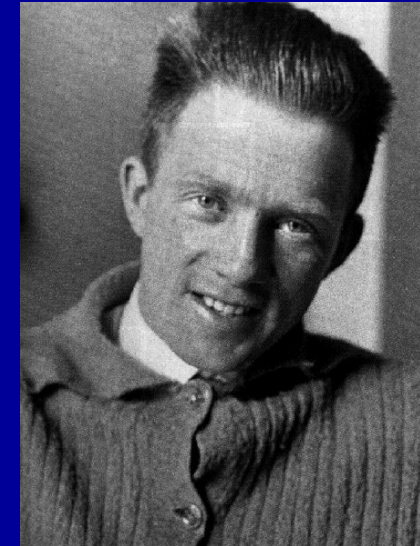
$$v = 2,18 \cdot 10^6 \text{ m s}^{-1}$$

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

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

$$a_0 = 0,0529 \text{ nm}$$

Nelze určit přesnou polohu elektronu v atomu



Werner Heisenberg
(1901 - 1976)

NP za fyziku 1932

Heisenbergův princip neurčitosti

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

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

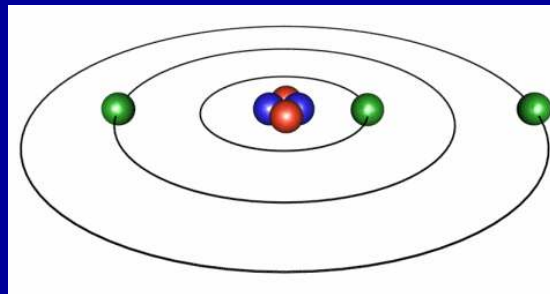
$$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$$

Důsledek Heisenbergova principu neurčitosti

Energie elektronu je známa velmi přesně (emisní spektra)

Poloha elektronu tedy nemůže být určena přesně ($a_0 = 0,0529 \text{ nm}$)

Kruhové dráhy elektronů kolem jádra s určitým poloměrem jsou nesmysl



Stav elektronu je nutno popsat pomocí kvantové mechaniky
 $a_0 = 0,0529 \text{ nm}$ je nejpravděpodobnější poloměr dráhy elektronu

Schrödingerova rovnice

1926 Schrödingerova rovnice
= postulát, nelze odvodit



Erwin Schrödinger
(1887 - 1961)
NP za fyziku 1933

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

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

\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

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

Stacionární = nezávislá na čase

Jen některé stavy elektronu jsou povoleny - $\Psi(\mathbf{x},\mathbf{y},\mathbf{z})$

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

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

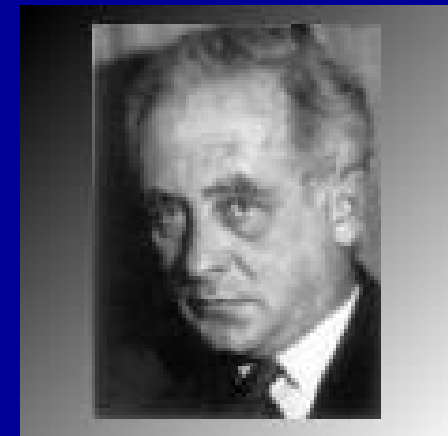
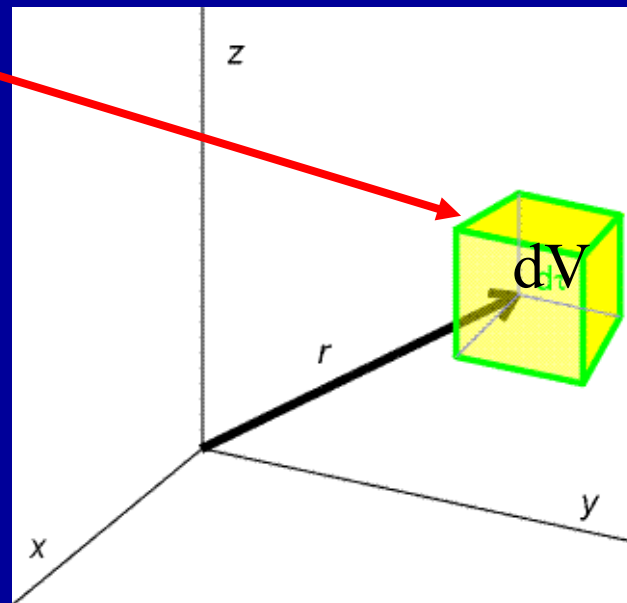
Ψ závisí na kvantových číslech (celá čísla): n, l, m_l, m_s

Bornova interpretace vlnové funkce

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

$|\Psi|^2 dV$ pravděpodobnost výskytu elektronu v objemu dV
v místě \mathbf{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 měřicí 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 pozitivismus** - 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”