

Lekce 5

Mezimolekulové interakce

Osnova

1. Repetitorium základů kvantové teorie
2. Kvantová teorie molekul
3. Kvantová chemie
4. Molekulové a mezimolekulové interakce

Repetitorium základů kvantové teorie

Stav (vlnová funkce)

$$\Psi = \Psi(\vec{r}_1, \xi_1; \vec{r}_2, \xi_2; \dots; \vec{r}_N, \xi_N; t), \quad \sum_{\xi_1, \dots, \xi_N} \int |\Psi(\dots)|^2 d^3\vec{r}_1 \dots d^3\vec{r}_N < +\infty$$

Statika (stacionární Schrödingerova rovnice)

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

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}, \quad \hat{T} = \sum_{k=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_k} \right) \Delta_k, \quad \hat{V} = V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) + \hat{V}_S$$

Dynamika (nestacionární Schrödingerova rovnice)

$$\hat{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

Identické částice

- bosony $\hat{P}\Psi(1, \dots, N) \equiv \Psi(P(1), \dots, P(N)) = \Psi(1, \dots, N),$
- fermiony $\hat{P}\Psi(1, \dots, N) \equiv \Psi(P(1), \dots, P(N)) = \text{sign}(P) \cdot \Psi(1, \dots, N).$

V našem případě má symetrie vlnové funkce velký význam, elektrony jsou fermiony!

Kvantová teorie molekul

Molekulu chápeme jako soustavu kladně nabitých jader a záporně nabitých elektronů. Rozměry jader zanedbáváme.

Molekulu nemůžeme popisovat klasicky, přinejmenším pro elektrony je třeba užít kvantovou teorii.

Toto je možno učinit jen přibližně, zpravidla se musíme spolehnout na celou řadu aproximací (přibližných modelů).

Schrödingerova rovnice - elektrostatické přiblížení

$$\hat{H}\Psi = E\Psi; \quad \Psi = \Psi(\vec{r}_k, \vec{R}_k), \quad \hat{H} = \hat{T}_J + \hat{T}_e + \hat{V}_{JJ} + \hat{V}_{Je} + \hat{V}_{ee}$$

$$\hat{T}_J = \sum_{K=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2M_K} \right) \Delta_K, \quad \hat{T}_e = \sum_{k=1}^n \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \right) \Delta_k,$$

$$\hat{V}_{JJ} = \sum_{K=1}^{N-1} \sum_{L=K+1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_K Z_L e^2}{|\vec{R}_K - \vec{R}_L|}, \quad \hat{V}_{Je} = \sum_{K=1}^N \sum_{k=1}^n \left(-\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_K e^2}{|\vec{r}_k - \vec{R}_K|} \right), \quad \hat{V}_{ee} = \sum_{k=1}^{n-1} \sum_{l=k+1}^n \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_k - \vec{r}_l|}.$$

Kvantová teorie molekul

Bornova-Oppenheimerova aproximace

$$M_k \rightarrow +\infty \Rightarrow \hat{T}_J \rightarrow \hat{O}$$

Schrödingerova rovnice se změní na

$$\hat{H}_e \Psi(\vec{r}_k; \vec{R}_K) = E(\vec{R}_K) \cdot \Psi(\vec{r}_k; \vec{R}_K),$$

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{JJ} + \hat{V}_{Je} + \hat{V}_{ee}.$$

Energie E závisí na polohách jader a je ji možno chápat jako potenciální (interakční) energii pro danou konfiguraci → **nadplocha potenciální energie**.

Problém:

Jak řešit stacionární Schrödingerovu rovnici v Bornově-Oppenheimerově aproximaci?

Kvantová chemie

Teoretický obor na pomezí fyziky a chemie zabývající se strukturou a interakcemi atomů, molekul a jejich komplexů pomocí kvantové teorie.

V užším slova smyslu - (přibližné) řešení stacionární Schrödingerovy rovnice v B-O aproximace a konstrukce nadploch potenciální energie.

Metody kvantové chemie

- **semiempirické** (podstatné aproximace)
- ***ab initio*** (systematická konvergence k přesnému řešení)
 - Hartreeho-Fockova (HF) metoda
 - post HF metody
 - metoda funkcionálu hustoty
 - kvantové Monte Carlo

Molekulové a mezimolekulové interakce

Molekulové (silné, kovalentní) interakce

párování nespárovaných elektronů

- nepolární
- polární
- iontové

Mezimolekulové (slabé) interakce

interakce mezi systémy se spárovanými elektrony

- permanentní elektrické náboje a multipóly
- indukované multipóly
 - indukovaný-permanentní multipól
 - indukovaný-indukovaný multipól
- dispersní
- vodíkové můstky

Doporučená literatura

D. HRIVŇÁK, I. JANEČEK, R. KALUS

Kvantová, atomová a jaderná fyzika, kap. 4 (<http://artemis.osu.cz/mmfiz/index.htm>)
Ostravská univerzita, Ostrava 2004

A. J. STONE

The Theory of Intermolecular Forces, kap. 1, 5
Oxford University Press, New York 1999

A. HINCHLIFFE

Molecular Modelling for Beginners, kap. (16 - 19)
J. Wiley, Chichester 2006