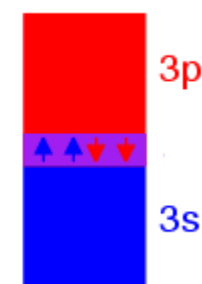
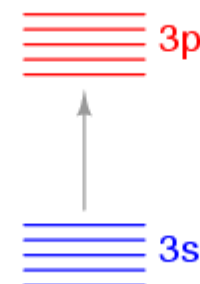
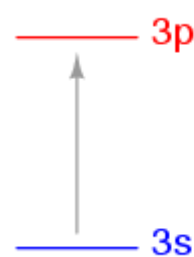
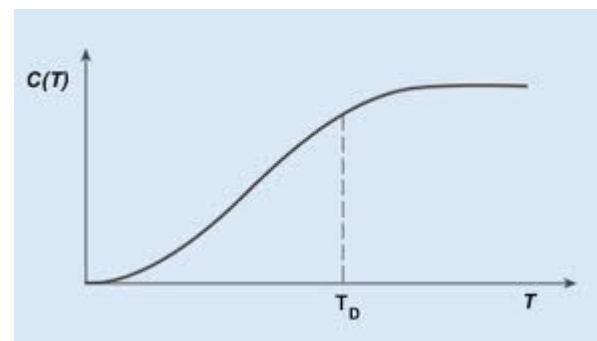
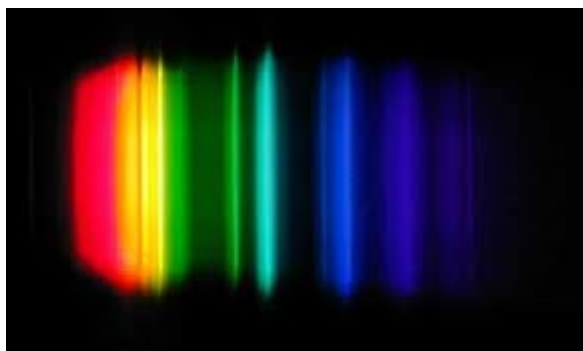
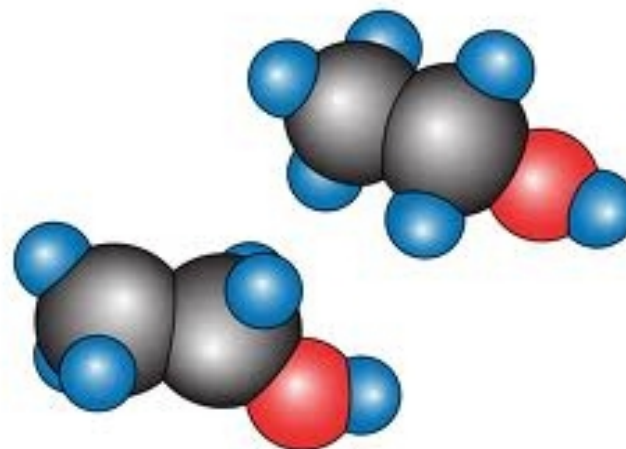


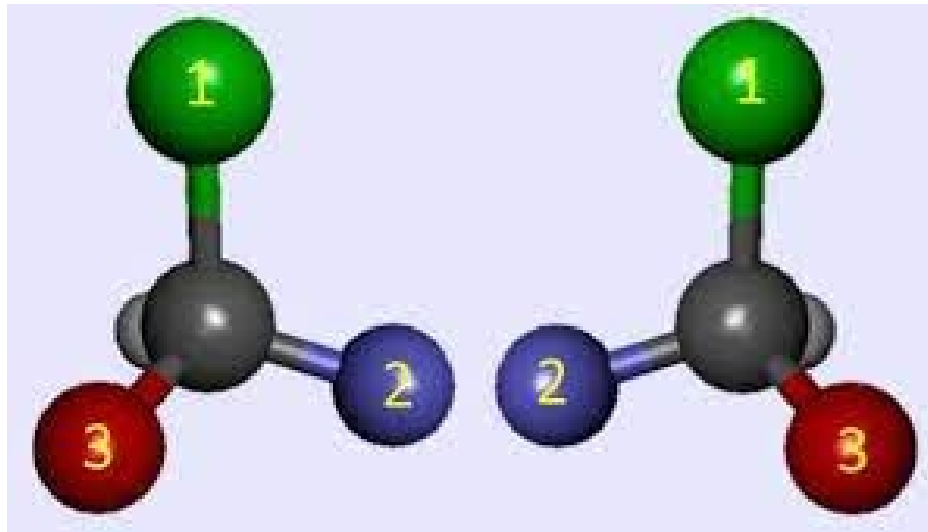
Atomová fyzika a elektronová struktura látek



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

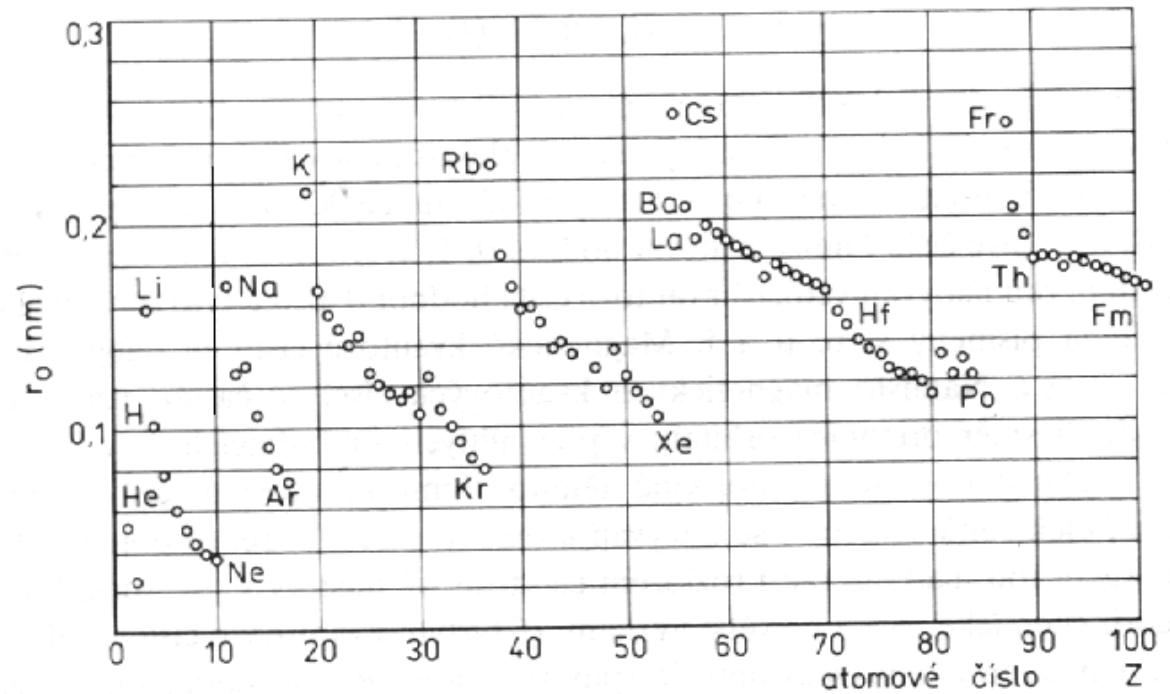
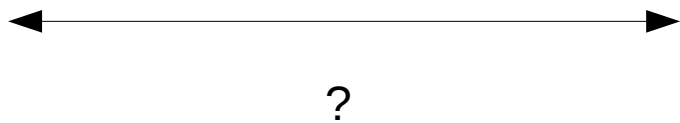
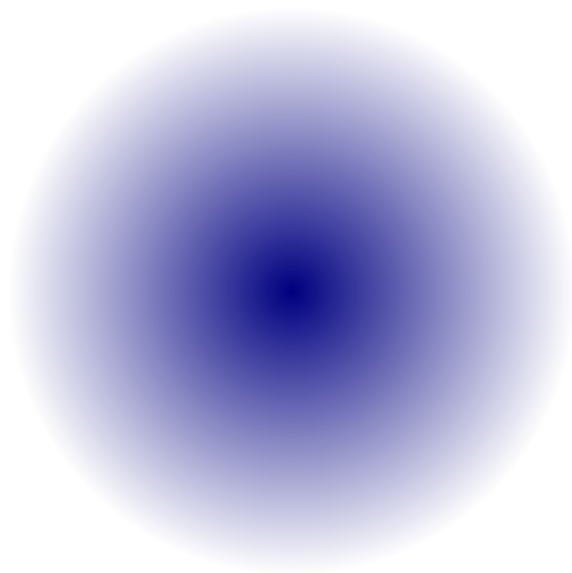
Co byste měli po dnešní přednášce umět:

- vědět a vlastními slovy vysvětlit pojmy prvek a operace symetrie, chiralita, enantiomer
- popsat operace symetrie pomocí matic
- na příkladech vysvětlit pojmy izomerie, stereoizomerie
- vysvětlit pojem korelační funkce, párová distribuční funkce a vysvětlit její změnu při změně krystalické látky na amorfní, popř. mezi skupenstvími (plyn, kapalina, pevná látka)



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Jak velký je atom???



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Od molekul k pevné látce

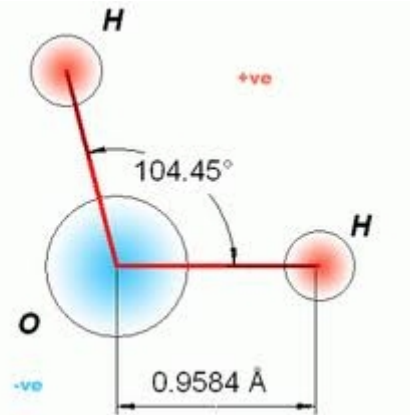
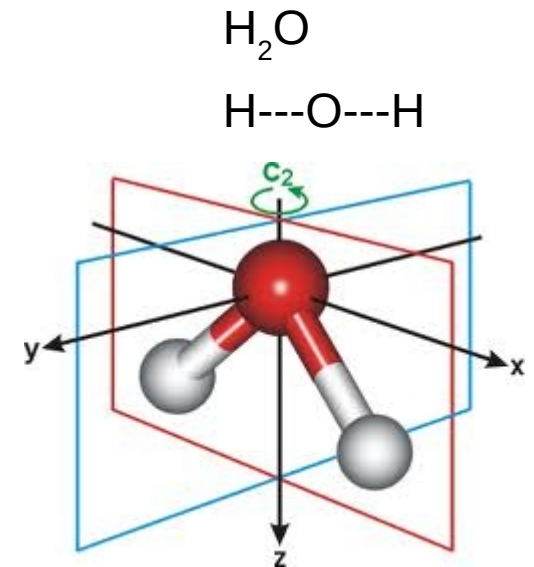
molekula = soubor atomů (vazba)

sumární vzorec (znám hmotnost molekuly)

strukturní vzorec (vazba mezi atomy, topologie)

symetrie molekuly (Euklidovská geometrie)

geometrie molekuly (přesné hodnoty délky vazeb, úhlů,...)



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Od molekul k pevné látce

geometrie molekuly – dle počtu atomů

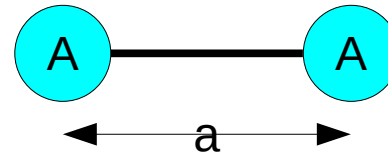
1-atomová (vzácné plyny)

A

He, Ne, Ar, ...

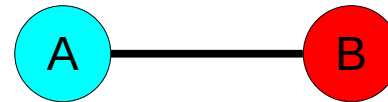
2-atomová

A_2



H_2, Cl_2, \dots

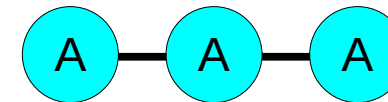
AB



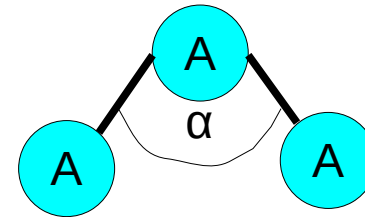
HCl, CO, ...

3-atomová

A_3



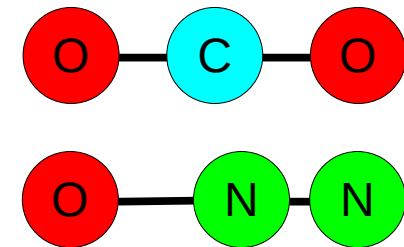
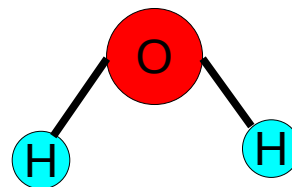
O_3, \dots



A_2B, AB_2

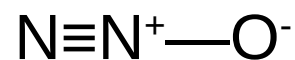
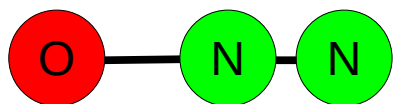
CO_2, N_2O

H_2O



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Od molekul k pevné látce



1304

J. Phys. Chem. A **2000**, *104*, 1304–1310

Electronic Structure Study of the N₂O Isomers Using Post-Hartree–F Functional Theory Calculations

Feng Wang* and Richard D. Harcourt

School of Chemistry, The University of Melbourne, Victoria 3010, Australia

Received: August 24, 1999; In Final Form: November 3, 1999

N₂O Isomers

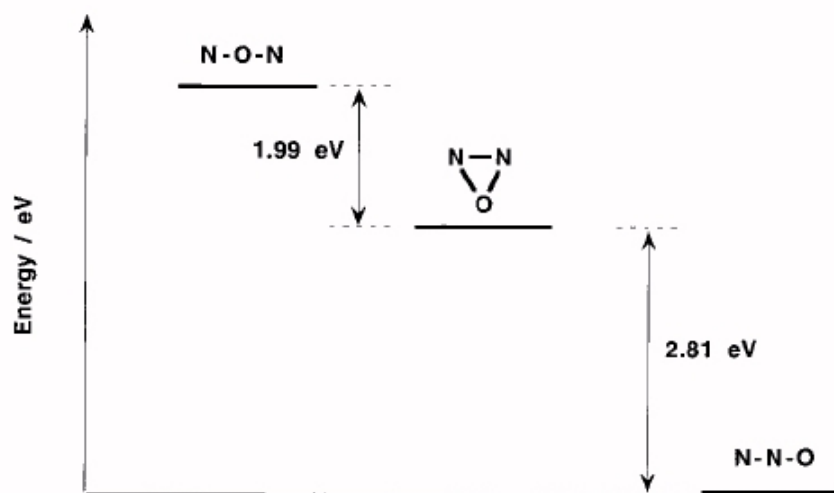


Figure 1. Relative energy diagram for the three isomers of the N₂O based on the CCSD(T)/ANO calculations.

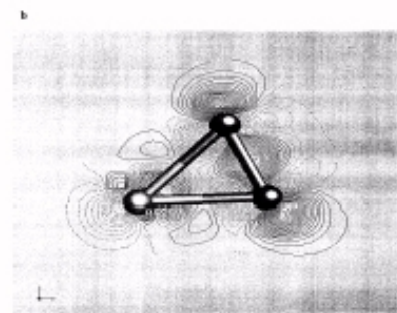
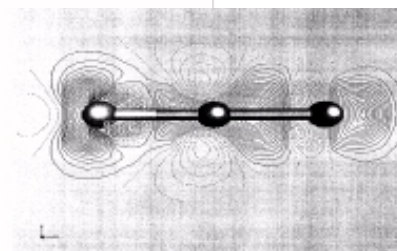
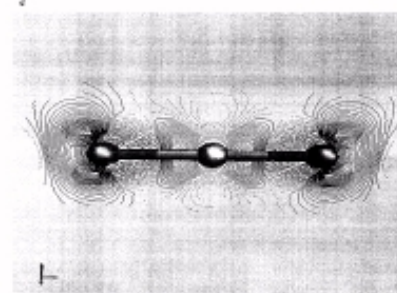


Figure 2. Continued.

N₂O Isomers

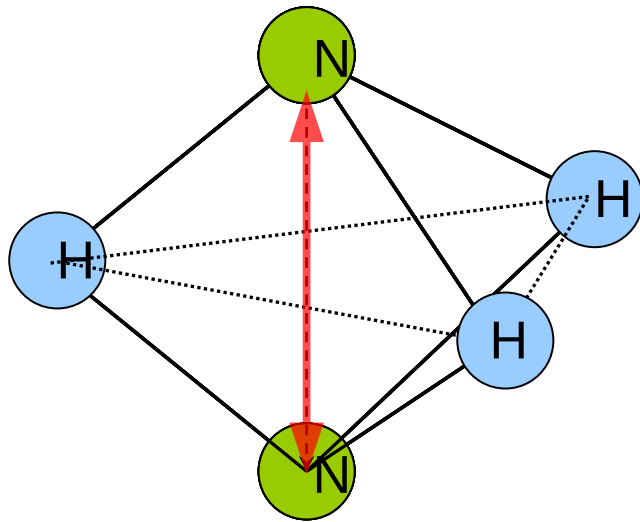
J. Phys. Chem. A, Vol. 104, No. 6, 2000 1305



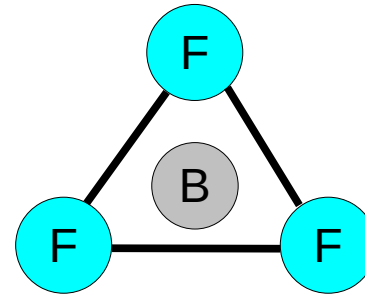
Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Od molekul k pevné látce

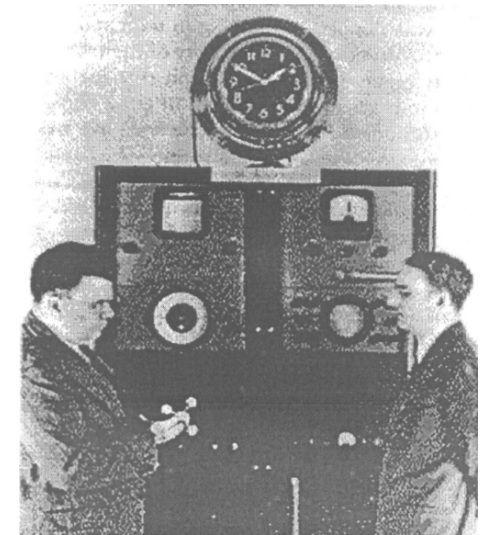
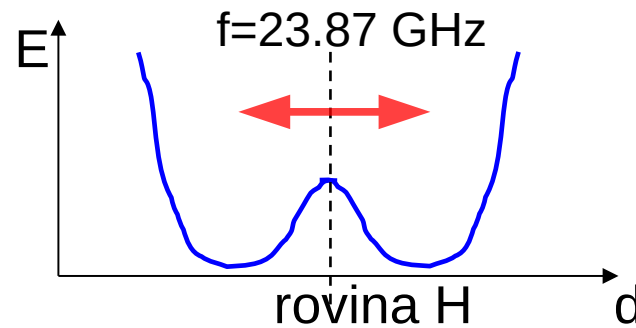
4-atomová



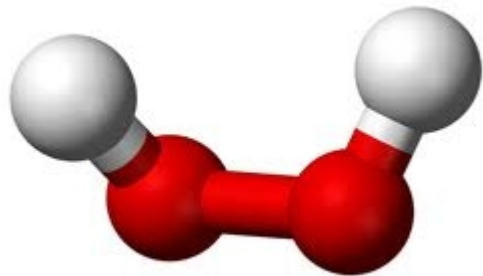
AB_3



BF_3, NH_3



1949, NIST



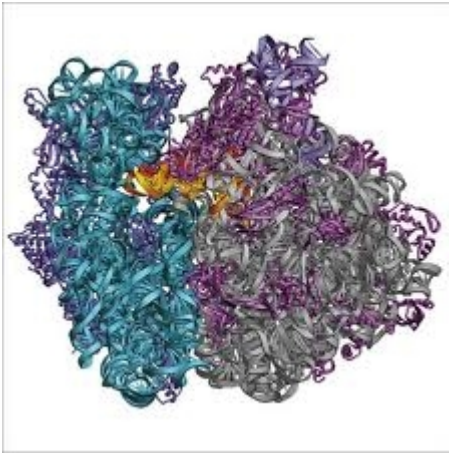
A_2B_2

H_2O_2

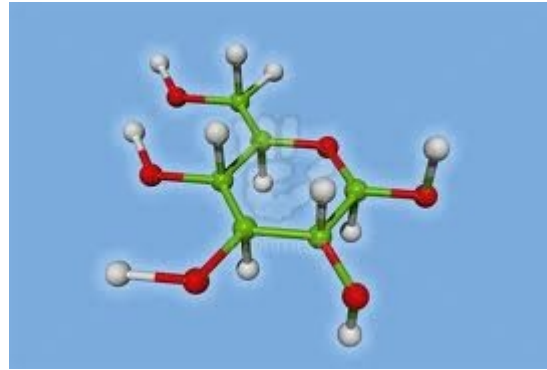
Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Od molekul k pevné látce

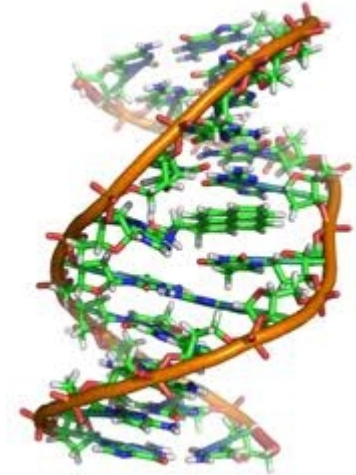
více atomové molekuly (bílkoviny, enzymy, org.kyseliny, cukry,...)



ribozom



glukoza



DNA

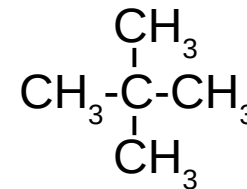
Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Od molekul k pevné látce

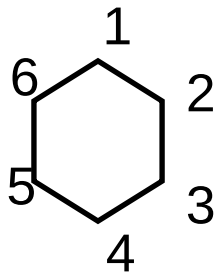
konstituční izomerie – stejný sumární vzorec, liší se strukturní vzorec (pořadí atomů, vazeb)

C_2H_6O – ethylalkohol CH_3-CH_2-OH
dimethylether CH_3-O-CH_3

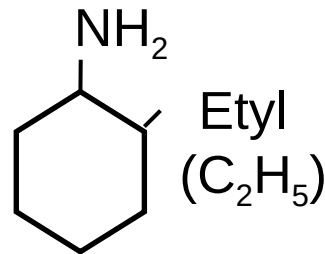
C_5H_{12} – pentan $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$
– 2-metylbutan $CH_3-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{CH}-CH_2-CH_3$



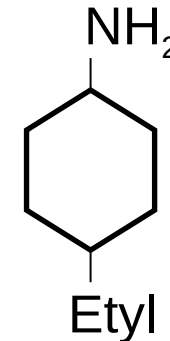
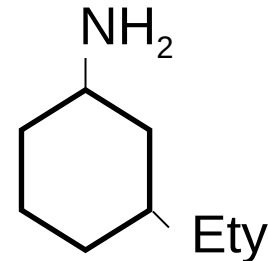
2,2 dimetylpropan



benzen C_6H_6



1-amino 2-etylbenzen



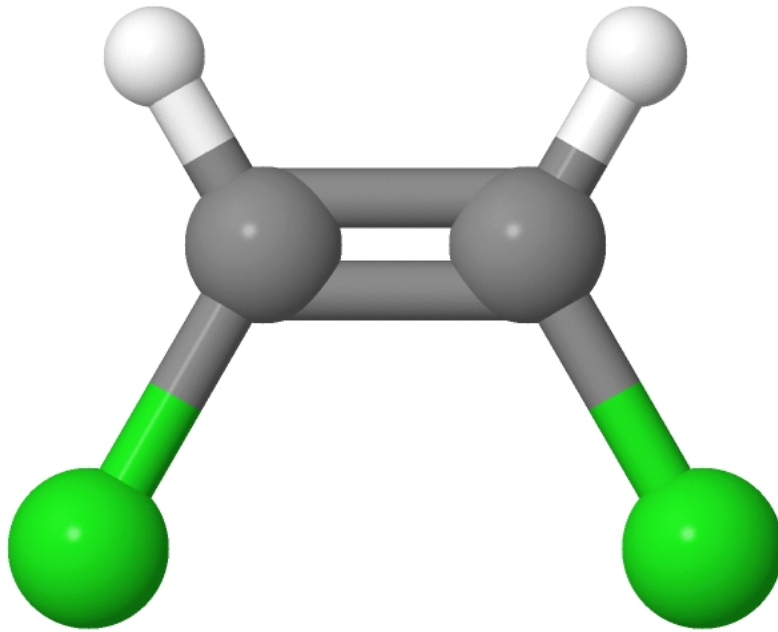
skupinová konstituční izomerie

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

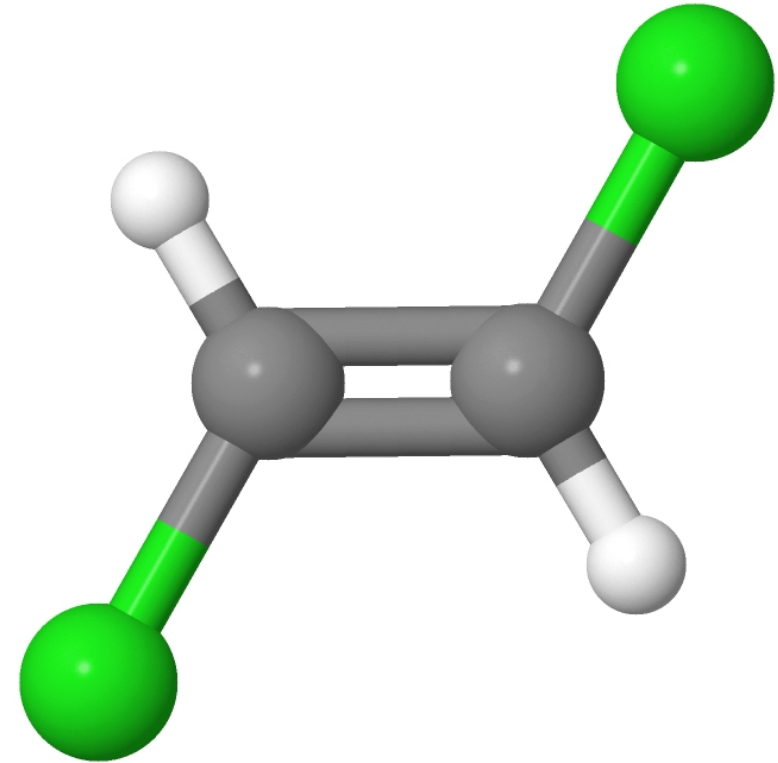
Od molekul k pevné látce

stereoizomerie – stejný sumární i strukturní vzorec, liší se uspořádání v prostoru

(například *cis* a *trans* uspořádání)



cis-1,2-chloroethen



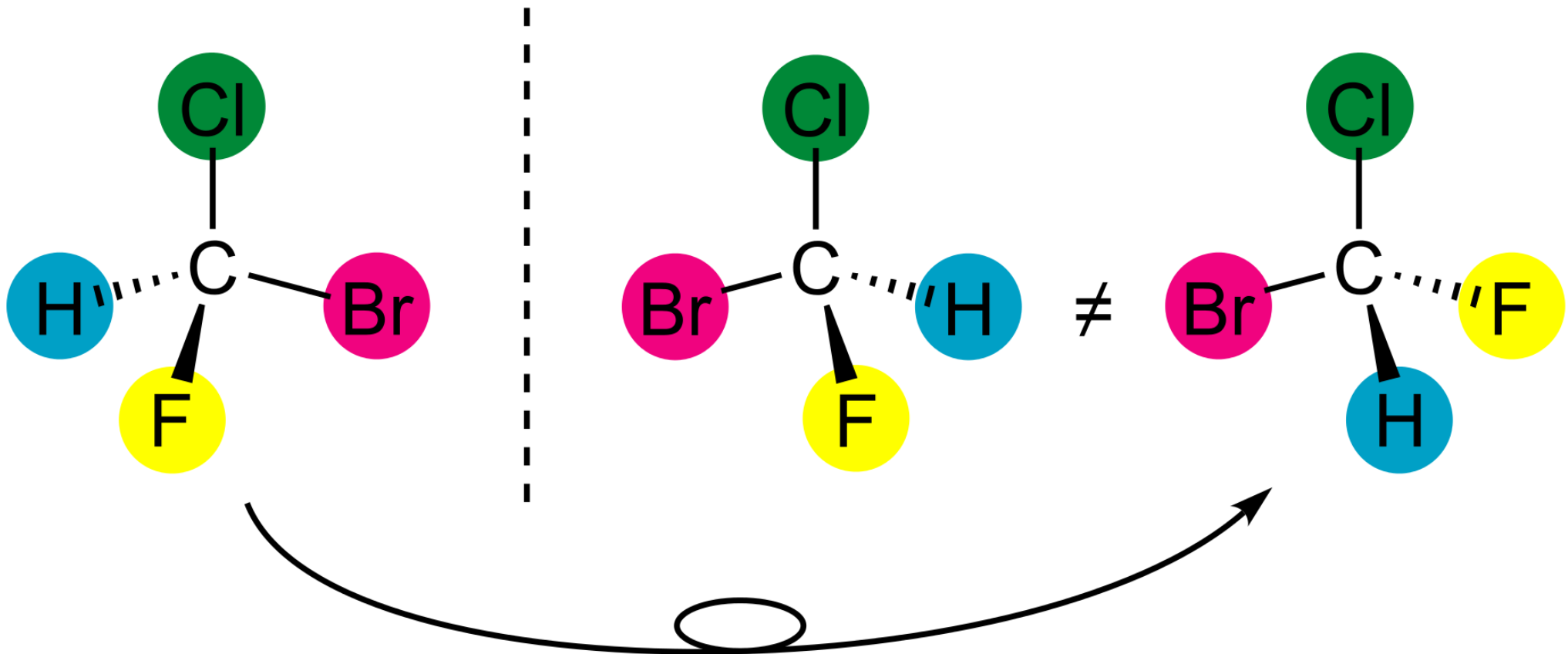
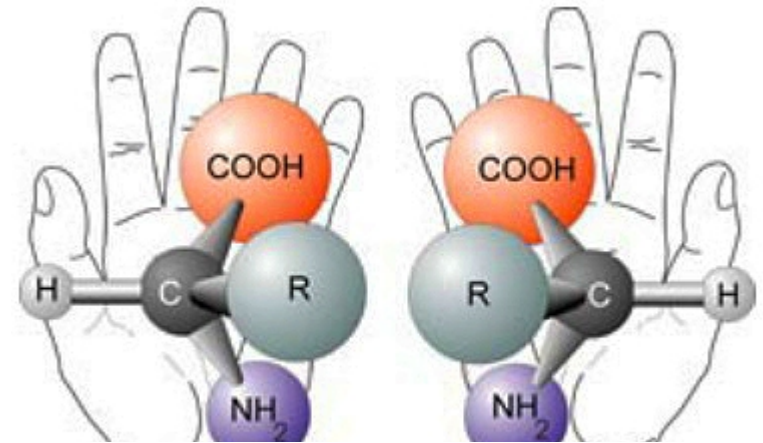
trans-1,2-chloroethen

Izomer	teplota varu, t_v	teplota tání t_t	hustota, d^{15}	dipólový moment, μ
<i>cis</i> -dichlorethen	60 °C	- 80,5 °C	1,29 g.cm ⁻³	6,36.10 ⁻³⁰ C.m
<i>trans</i> -dichlorethen	48 °C	-50,0 °C	1,27 g.cm ⁻³	0,00 C.m

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Od molekul k pevné látce

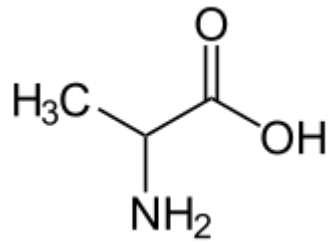
izomerie – enantiomery (pravý/levý), chiralita



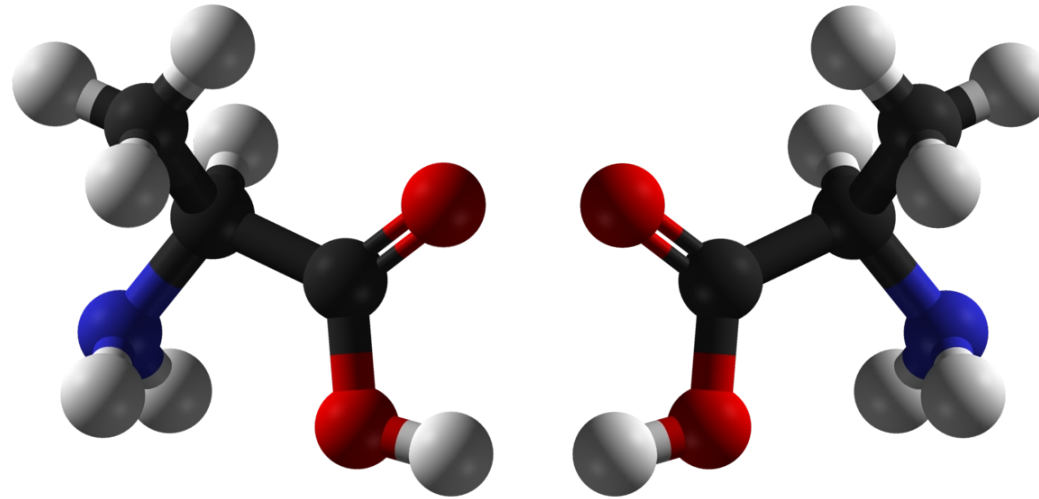
Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Od molekul k pevné látce

izomerie – enantiomery (pravý/levý), chiralita



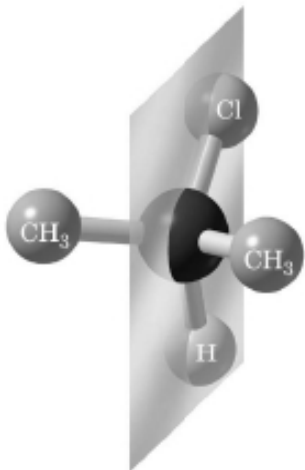
L-alanine



D-alanine

optická aktivita – stáčení roviny polarizovaného světla (sloučenina je *chirální*)

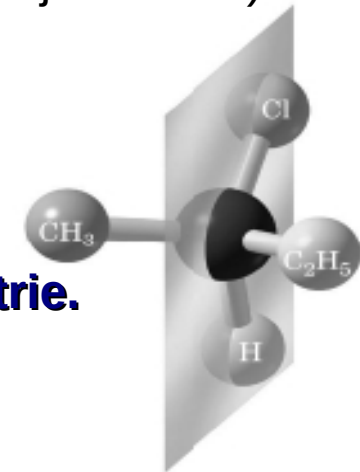
D(R) a L(S) enantiomery
(směs 50:50 není opticky aktivní - racemát)



2-chloropropan

Chirální sloučenina nemá rovinu ani střed symetrie.

(vztah struktury a vlastnosti)



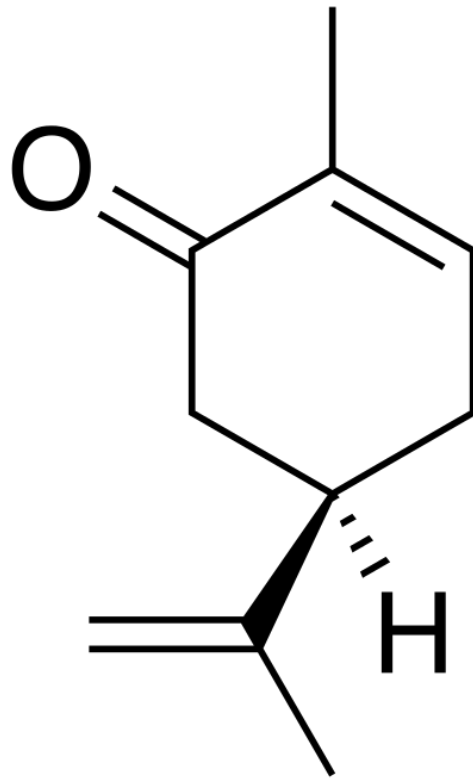
2-chlorbutan

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

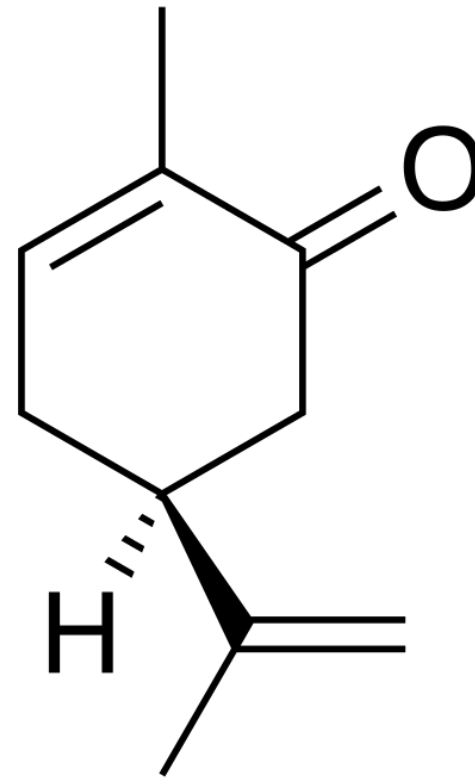
Od molekul k pevné látce

izomerie – enantiomery (pravý/levý), chiralita

karvon

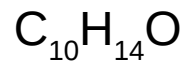


D(R)



L(S)

kmín

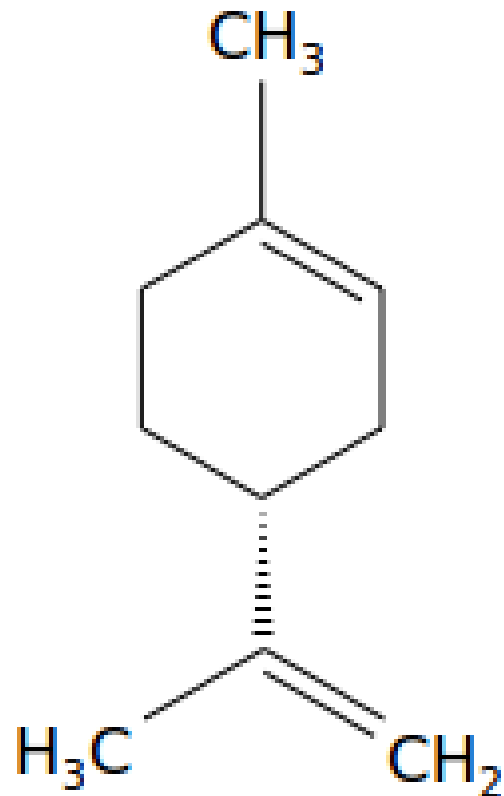


máta

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

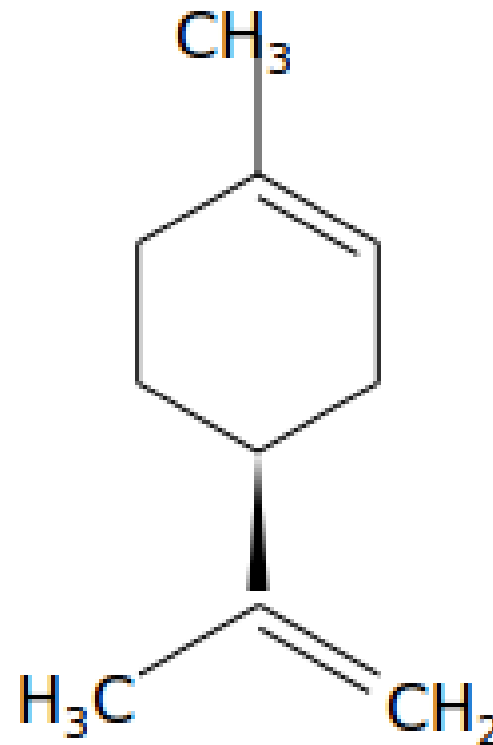
Od molekul k pevné látce

izomerie – enantiomery (pravý/levý), chiralita



D(R)

limonen



L(S)

citrusové plody

C₁₀H₁₆

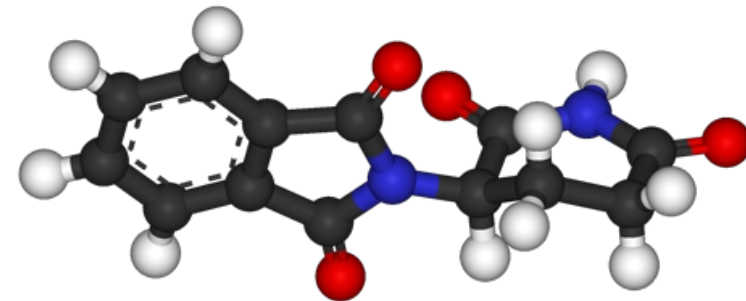
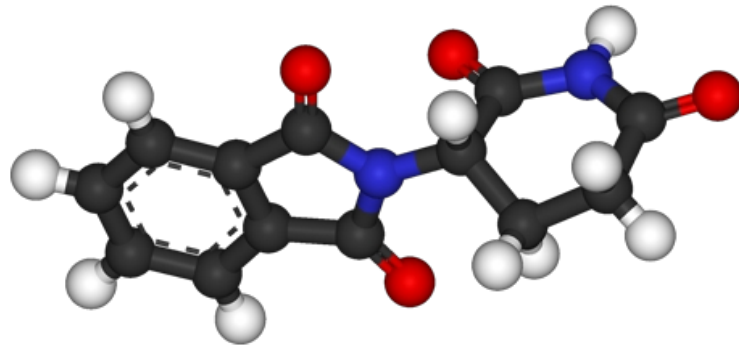
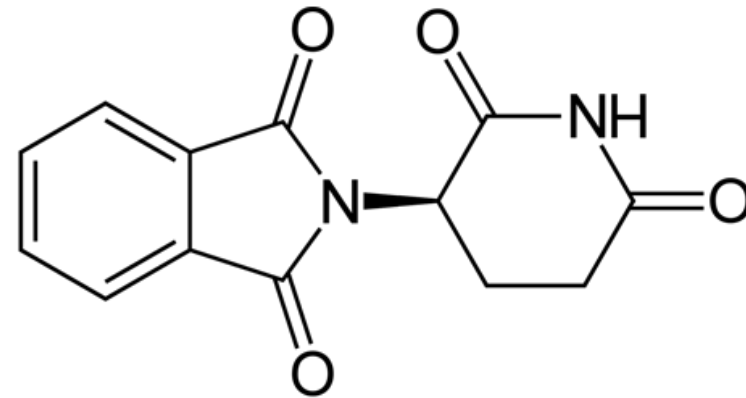
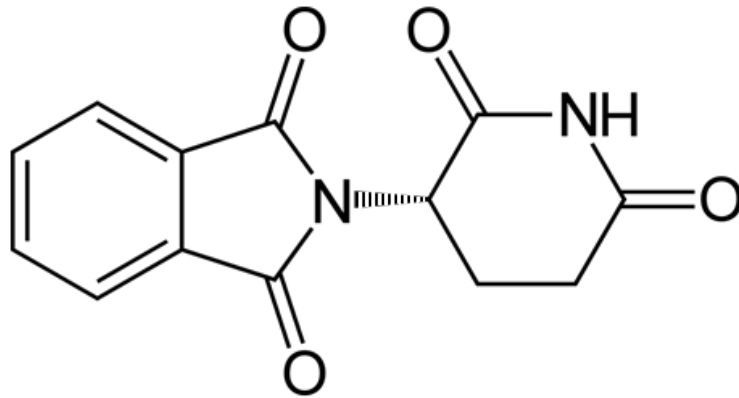
borovice

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Od molekul k pevné látce

izomerie – enantiomery (pravý/levý), chiralita

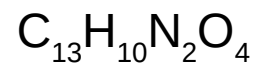
thalidomid



L (S)

D (R)

teratogen



sedativum



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Od molekul k pevné látce

Symetrie molekul

prvek symetrie vs operace symetrie

Prvek symetrie		Operace symetrie	
E	celý objekt	E	identita
C_n	osa rotace	C_n	rotace (o úhel $2\pi/n$)
σ	rovina symetrie	σ	zrcadlení
i	střed symetrie	i	inverze
S_n	rotačně-reflexní osa	S_n	nevlastní rotace (složení rotace kolem osy rotace o úhel $2\pi/n$ a zrcadlení v rovině kolmé k této ose)

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Od molekul k pevné látce

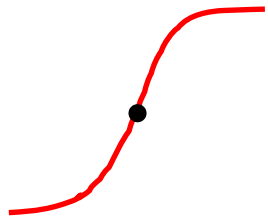
Symetrie molekul

prvky symetrie – osa otáčení (n-četná), rovina zrcadlení, inverze, inverzní osa, identita

prvky symetrie molekul tvoří tzv. **bodovou grupu** (není posunutí, translace)

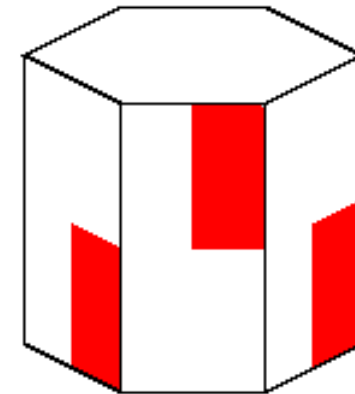
značení (Schönfliesovo):

identita	E
inverze	i
n-četná osa	C_n
rovina zrcadlení	$\sigma_{V,H}$
inverzní osa	S



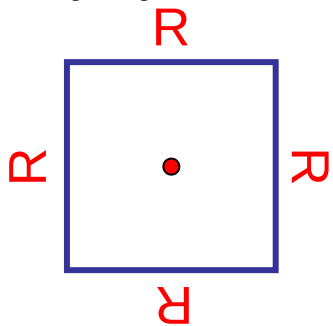
ve 2D: $C_2 = i$

ve 3D: $C_2 \neq i$



$\bar{3} = S_6$ (zrcadlová osa)

prvky symetrie → operace symetrie (bodové ortogonální transformace)



C_4

C_4^3

$C_4^2 = C_2$

$C_4^4 = E$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Od molekul k pevné látce

grupa – matematické náležitosti:

je definované násobením

1) pro $a, b \in G$, $ab \in G$

2) asociativnost, $(ab)c = a(bc)$

3) jednotkový prvek, $ea = a \quad \forall a \in G$

4) inverzní prvek $a^{-1} \quad \forall a, a^{-1}a = e$

provedu postupně

vyhovuje

E

provedu zpět

grupy se značí ... konvence

(Schoenfliesova, mezinárodní symbolika)

n-četná osa otáčení grupa C_n

navíc rovina C_{nv}

horizontální rovina C_{nh}

4

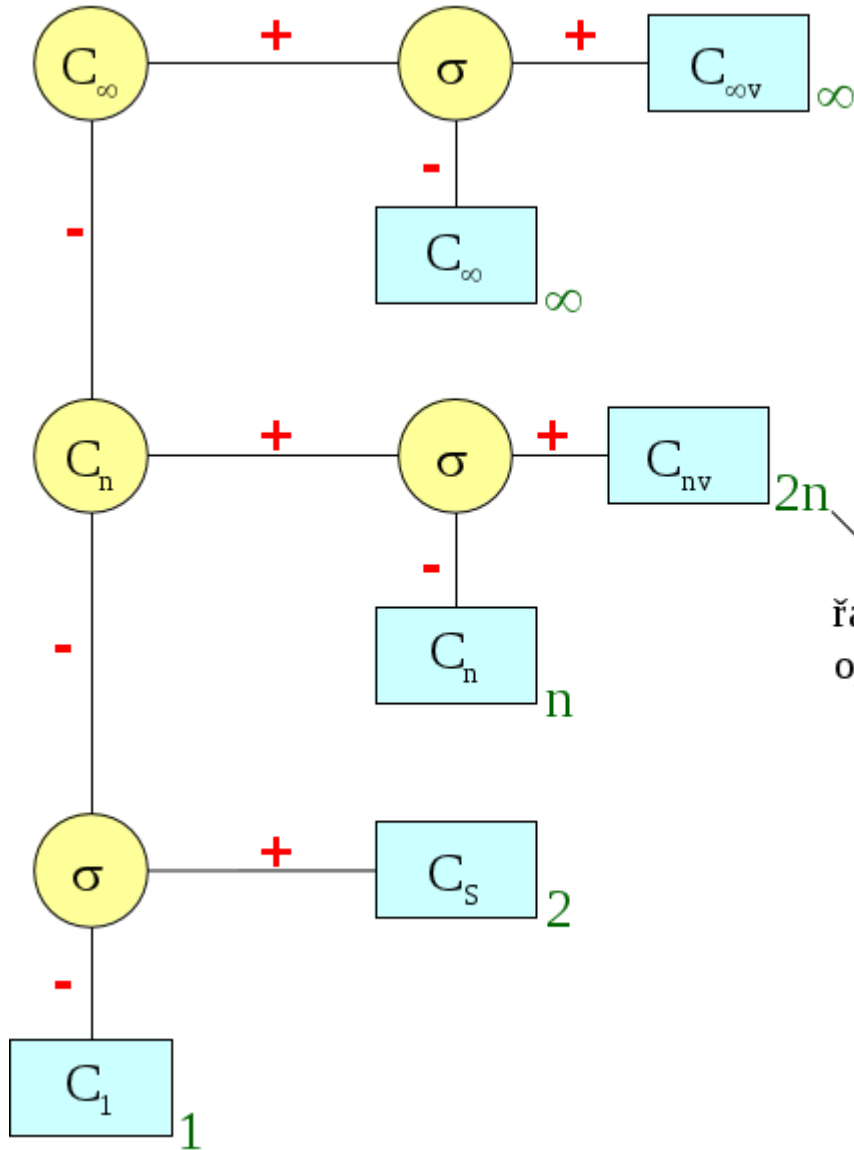
$4mm$ (rovina // s osou otáčení)

$6/m$ (rovina kolmá na osu otáčení)

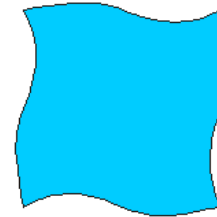
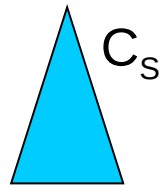
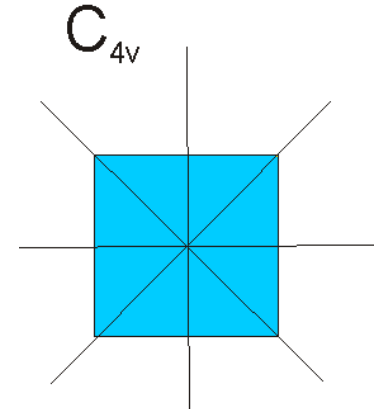
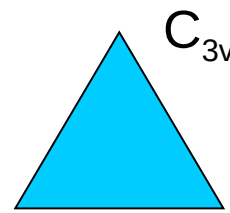
Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Od molekul k pevné látce

Symetrie molekul ve 2D



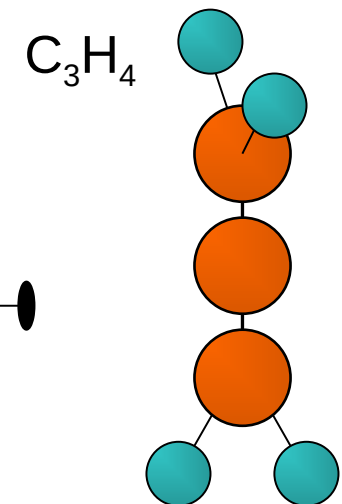
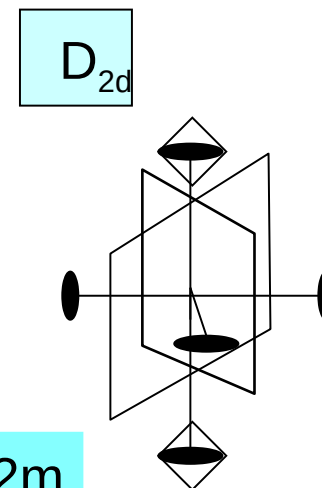
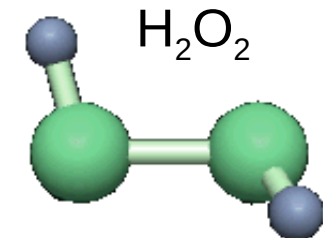
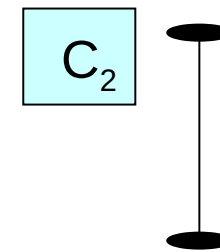
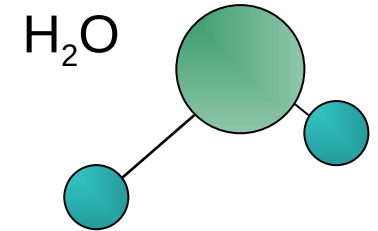
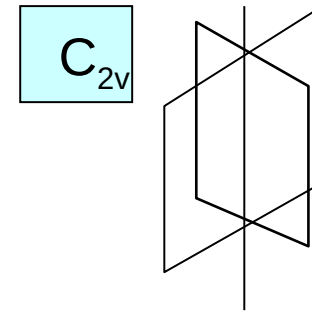
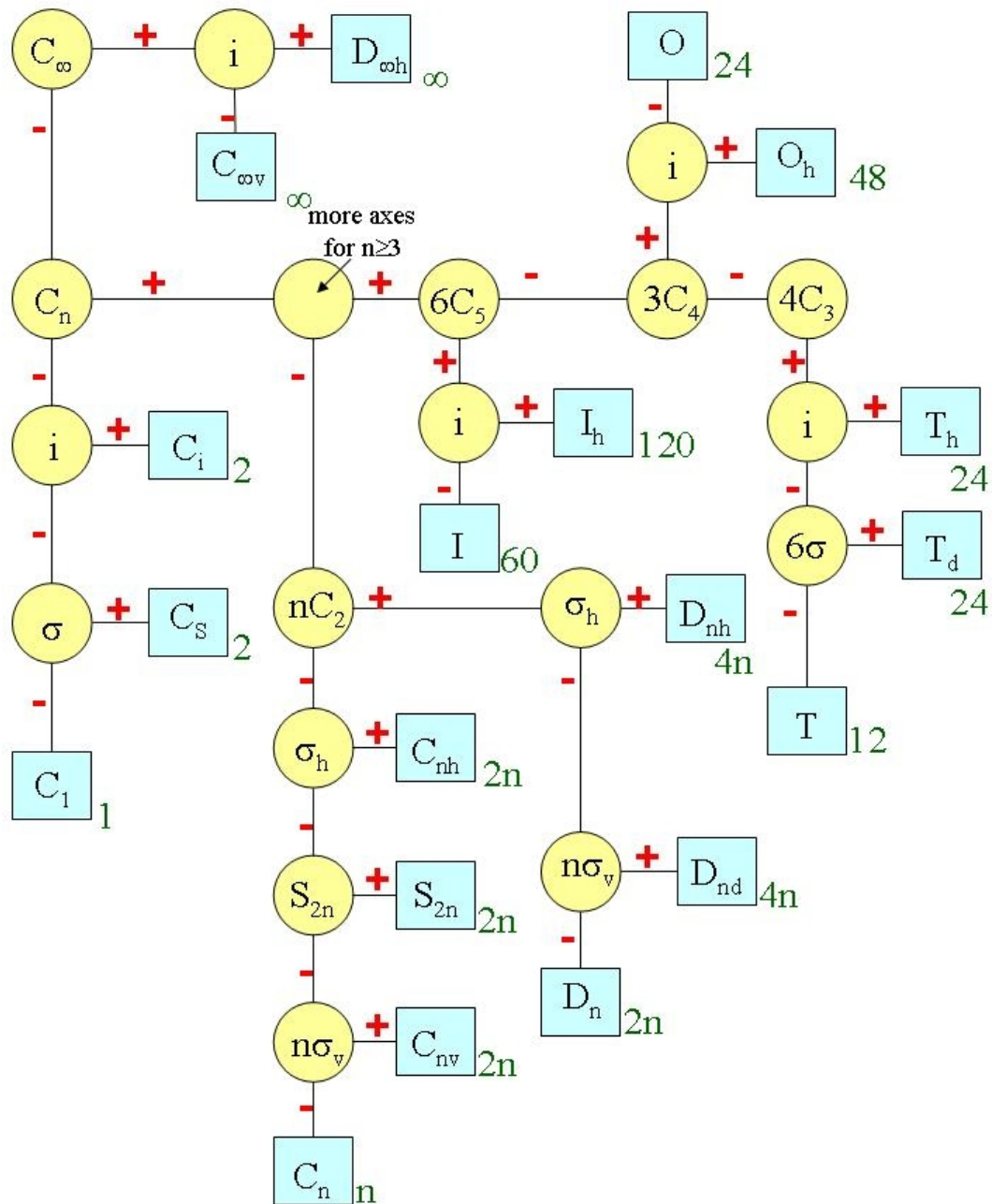
řád grupy = počet operací symetrie



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Od molekul k pevné látce

Symetrie molekul ve 3D

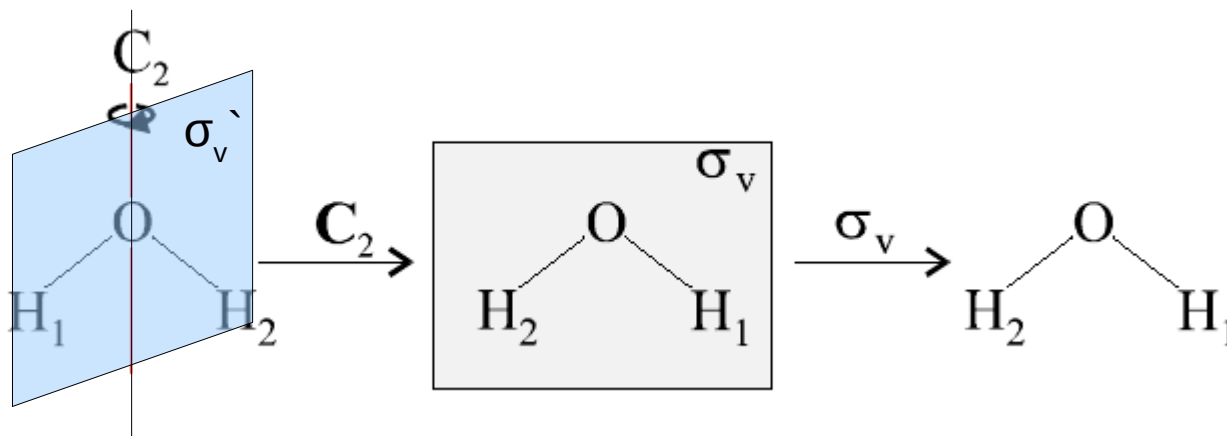


-42m

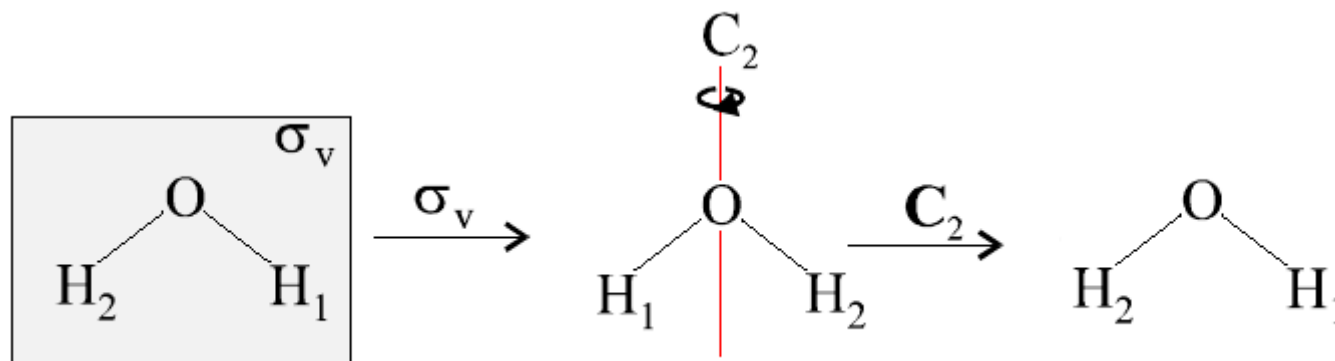
Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Od molekul k pevné látce

operace symetrie → skládání



$$\sigma_v C_2 = \sigma_v'$$

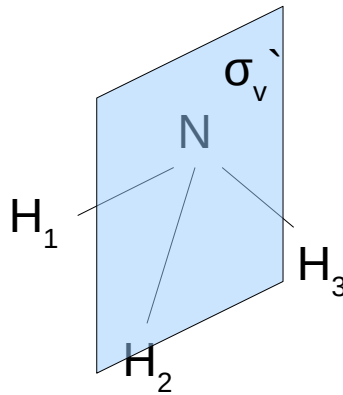
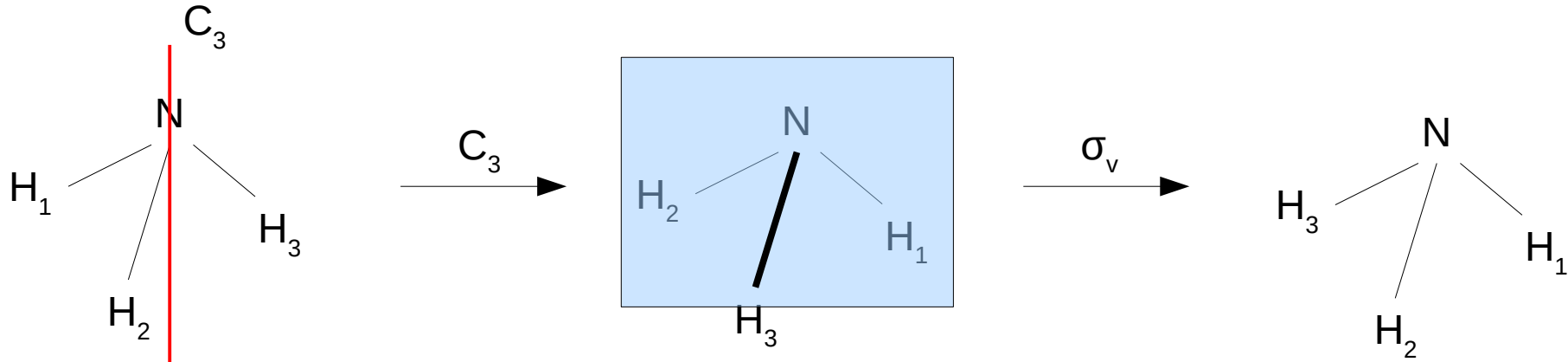


$$C_2 \sigma_v = \sigma_v'$$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Od molekul k pevné látce

operace symetrie → skládání



$$\sigma_v C_3 = \sigma_v'$$

$$C_3 \sigma_v = ?$$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Od molekul k pevné látce

operace symetrie → maticové vyjádření

$$\begin{pmatrix} O_{11} & O_{12} \\ O_{21} & O_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$$

$$C_4 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$C_4 = \begin{pmatrix} \cos \frac{\pi}{2} & \sin \frac{\pi}{2} \\ -\sin \frac{\pi}{2} & \cos \frac{\pi}{2} \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned} C_4 \cdot C_4 &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = C_2(i) \end{aligned}$$

$$C_4 \cdot C_4 \cdot C_4 = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$C_4 \cdot C_4 \cdot C_4 \cdot C_4 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = E$$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Od molekul k pevné látce

Symetrie molekul ve 3D

Bodová grupa molekuly	Prvky symetrie nebo tvar molekuly
C_1	E
C_i	i
C_s	σ
C_n	C_n
C_{nv}	$C_n + n\sigma_v$
C_{nh}	$C_n + \sigma_h$
D_n	$C_n + nC_2$ (kolmých na C_n)
D_{nh}	$C_n + nC_2$ (kolmých na C_n) + $n\sigma_v + \sigma_h$
D_{nd}	$C_n + nC_2$ (kolmých na C_n) + $n\sigma_d$
T_d	tetraedr
O_h	oktaedr nebo krychle
R_h	koule

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Od molekul k pevné látce

“rozlehlé” systémy – izotropie vs. anizotropie

symetrie ↓

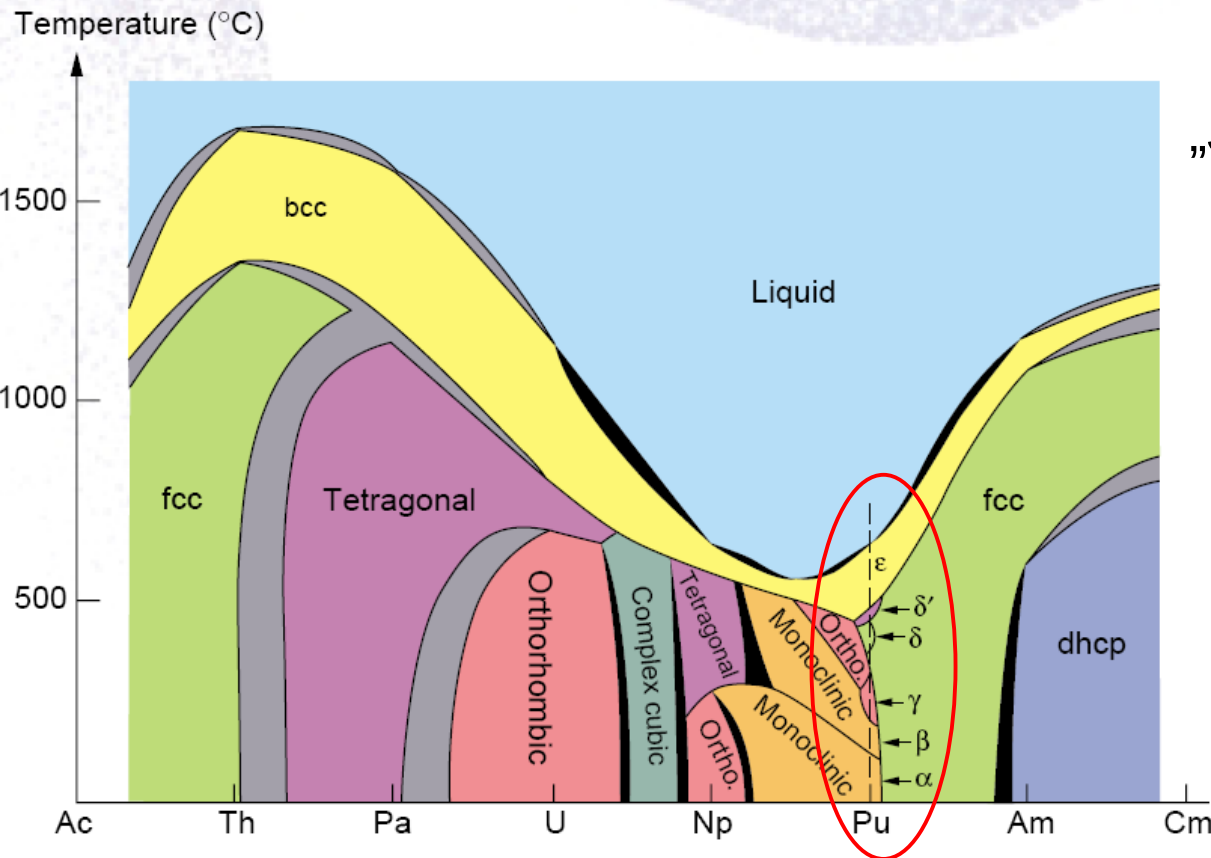
uspořádání ↑

(vznik molekul,...)



Pierre Curie

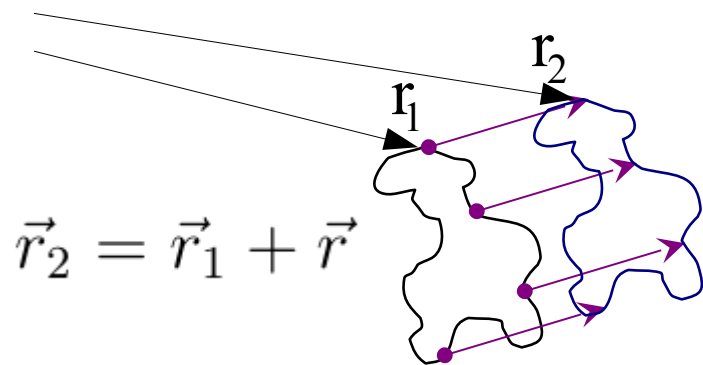
„Je to dissymetrie, která vytváří jevy“.



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Od molekul k pevné látce

vnitřní struktura systému – popsána korelační funkcí



$$B(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega} \int (n(\vec{r}_1)n(\vec{r}_1 + \vec{r}) - \bar{n}^2) d^3\vec{r}_1$$

kapalina:
$$B(\vec{r}, t) = \frac{1}{\Omega} \int (n(\vec{r}_1, t_1)n(\vec{r}_1 + \vec{r}, t_1 + t) - \bar{n}^2) d^3\vec{r}_1$$
$$n(\vec{r}, t) = \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t))$$

neuspořádané systémy (kapaliny, plyny, “nekrystaly”): $B(\vec{r}) = B(r)$ **izotropie**

uspořádané systémy (“krystaly”):

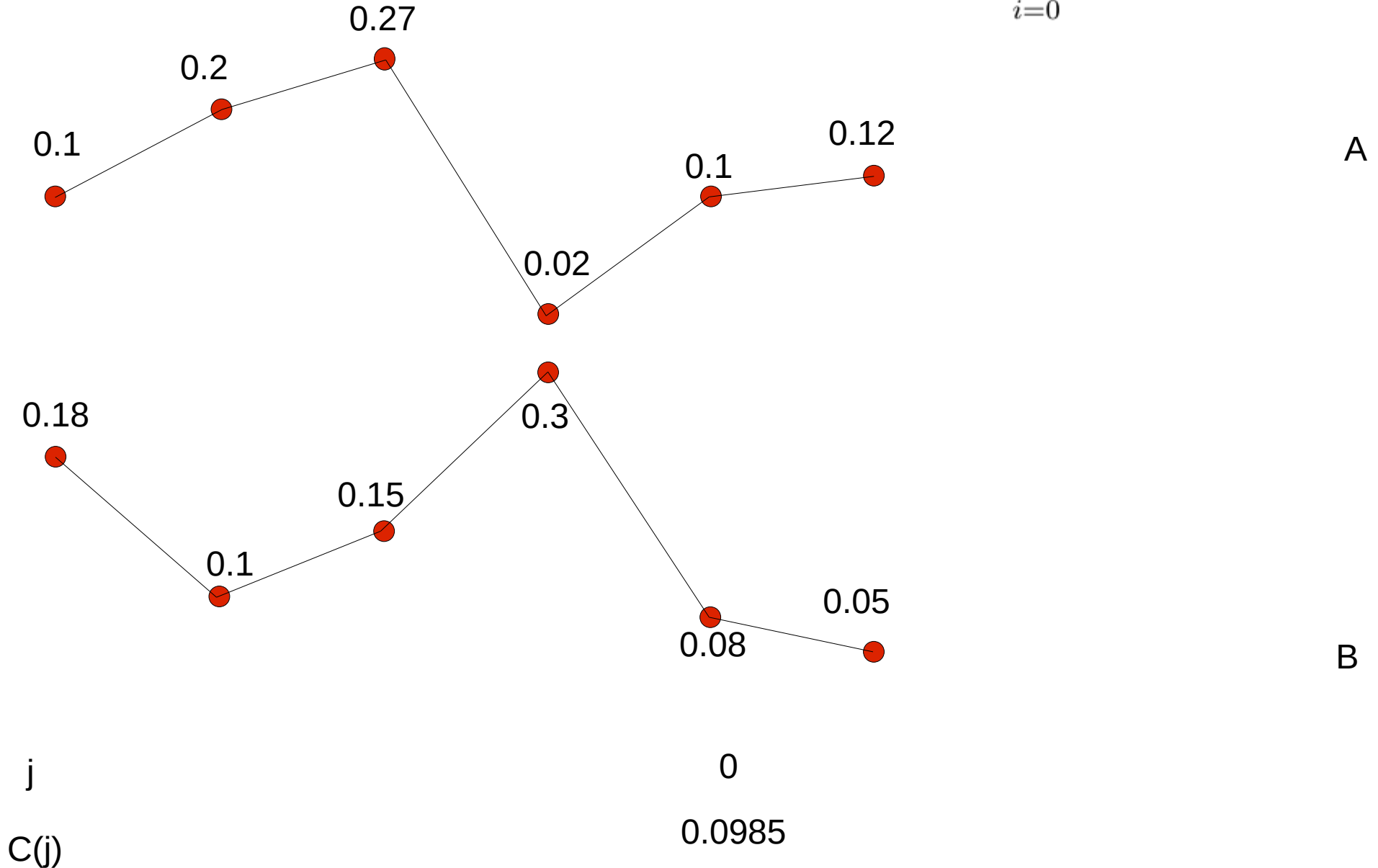
anizotropie

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Od molekul k pevné látce

korelační funkce

$$C(j) = \sum_{i=0}^{N-1-j} A(i+j)B(i)$$

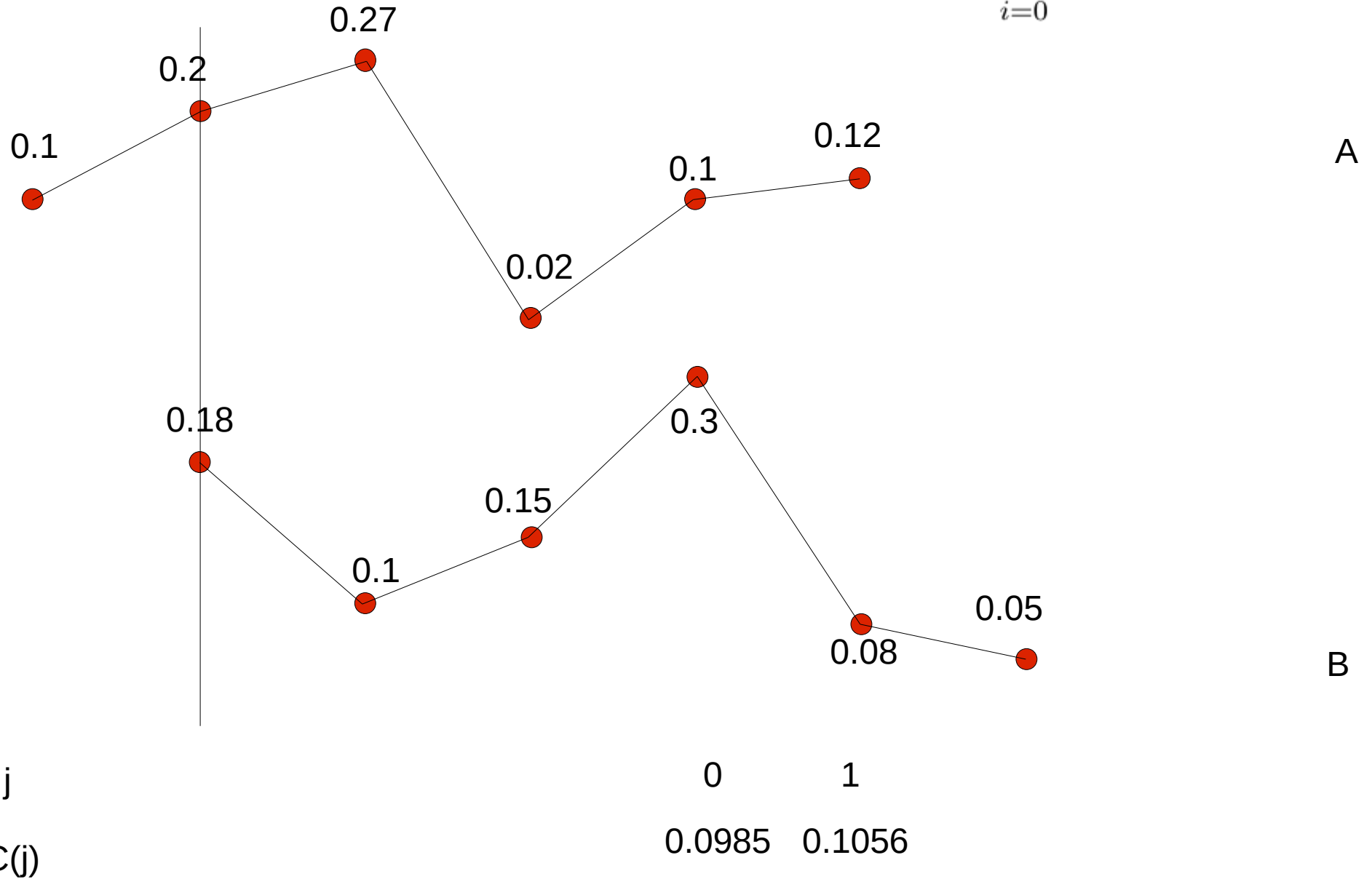


Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Od molekul k pevné látce

korelační funkce

$$C(j) = \sum_{i=0}^{N-1-j} A(i+j)B(i)$$

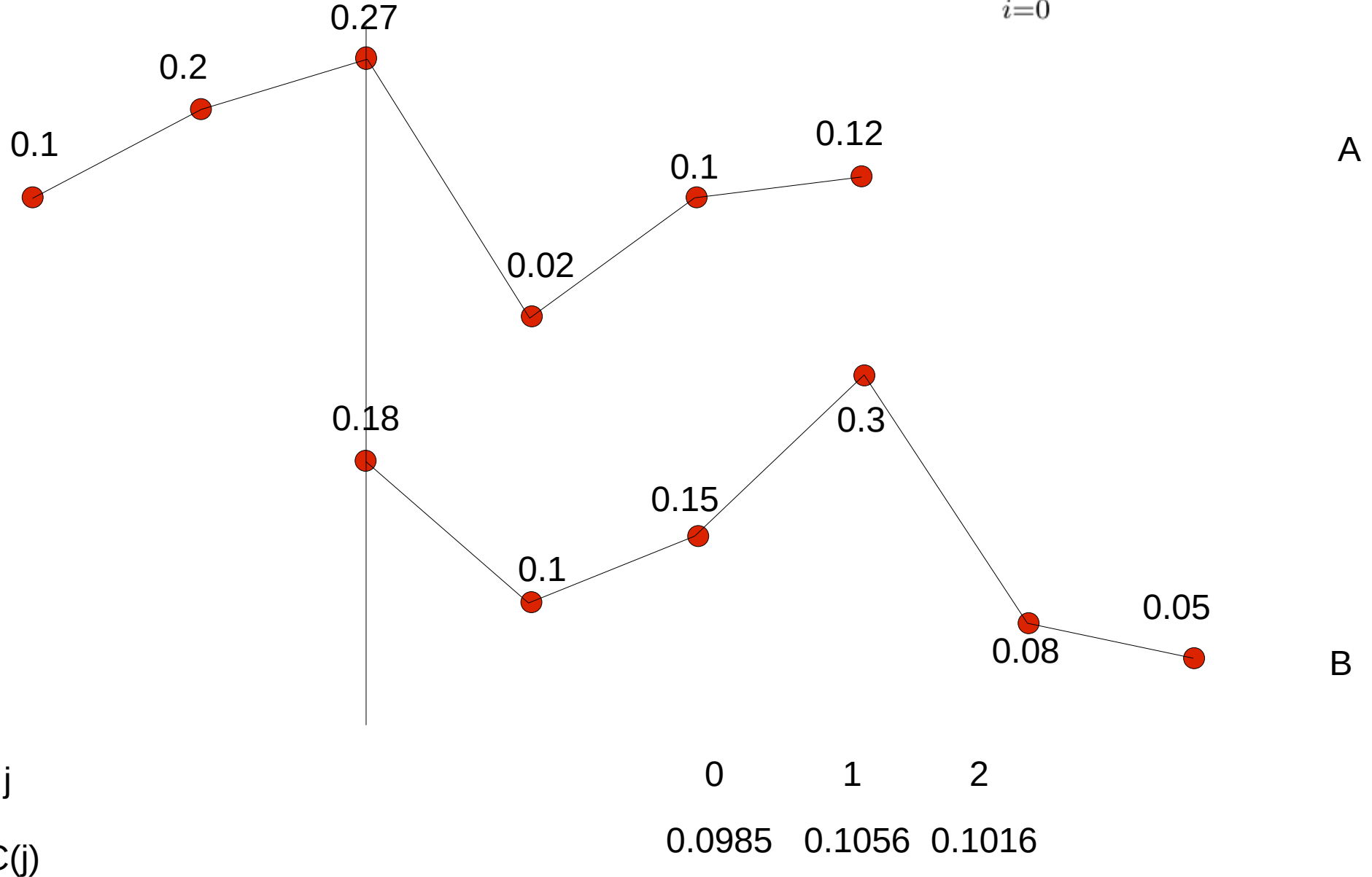


Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Od molekul k pevné látce

korelační funkce

$$C(j) = \sum_{i=0}^{N-1-j} A(i+j)B(i)$$

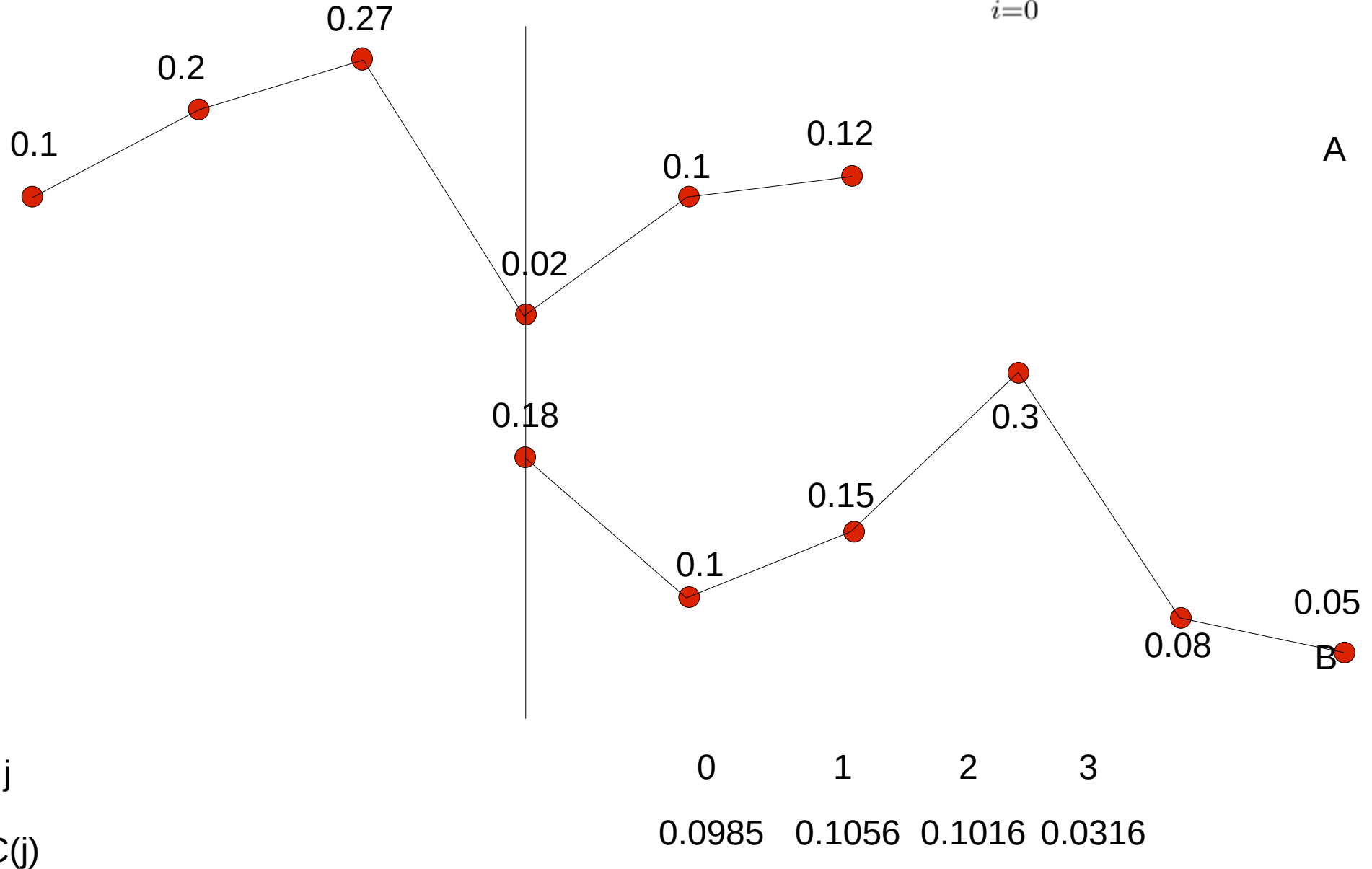


Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Od molekul k pevné látce

korelační funkce

$$C(j) = \sum_{i=0}^{N-1-j} A(i+j)B(i)$$

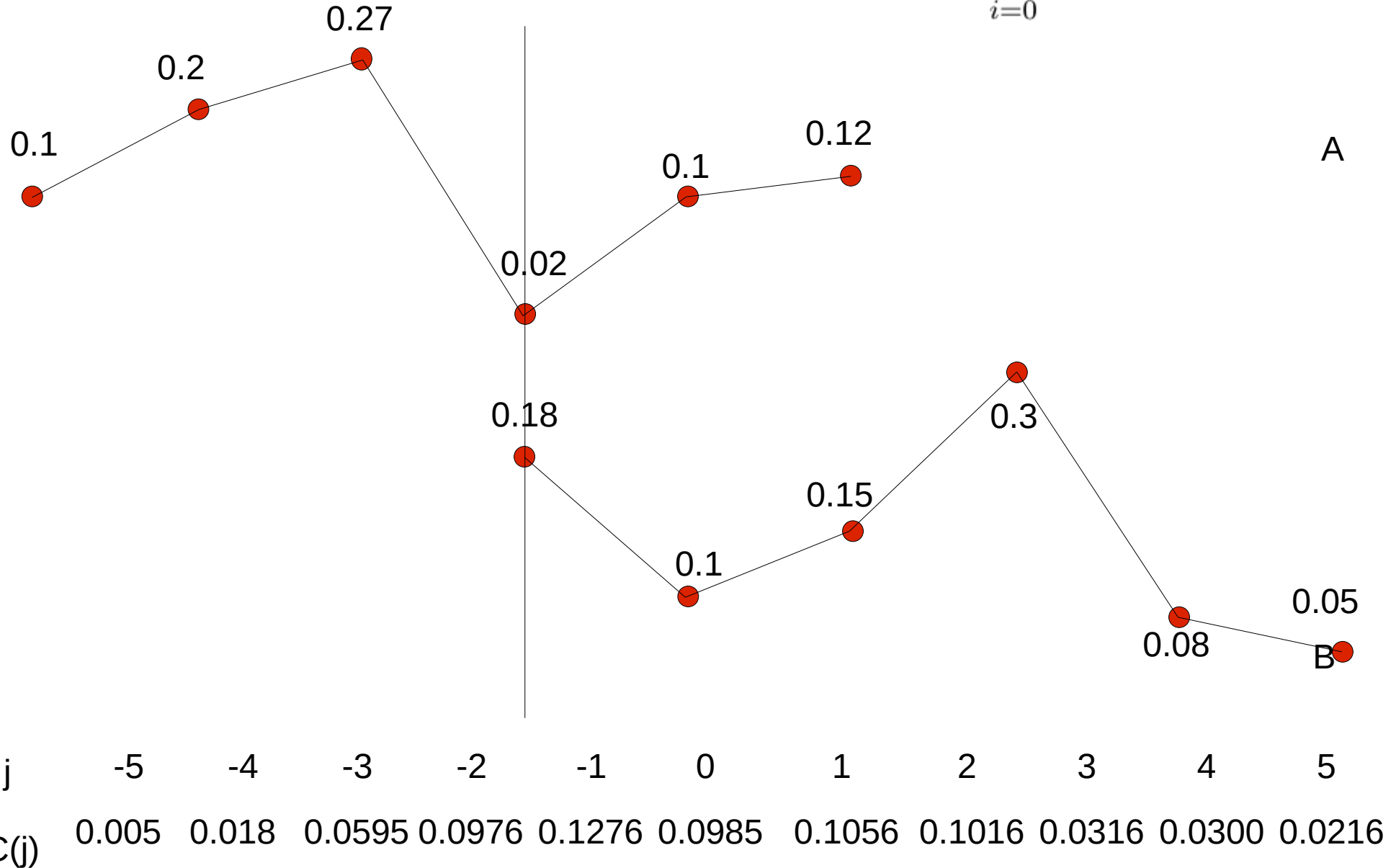


Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Od molekul k pevné látce

korelační funkce

$$C(j) = \sum_{i=0}^{N-1-j} A(i+j)B(i)$$

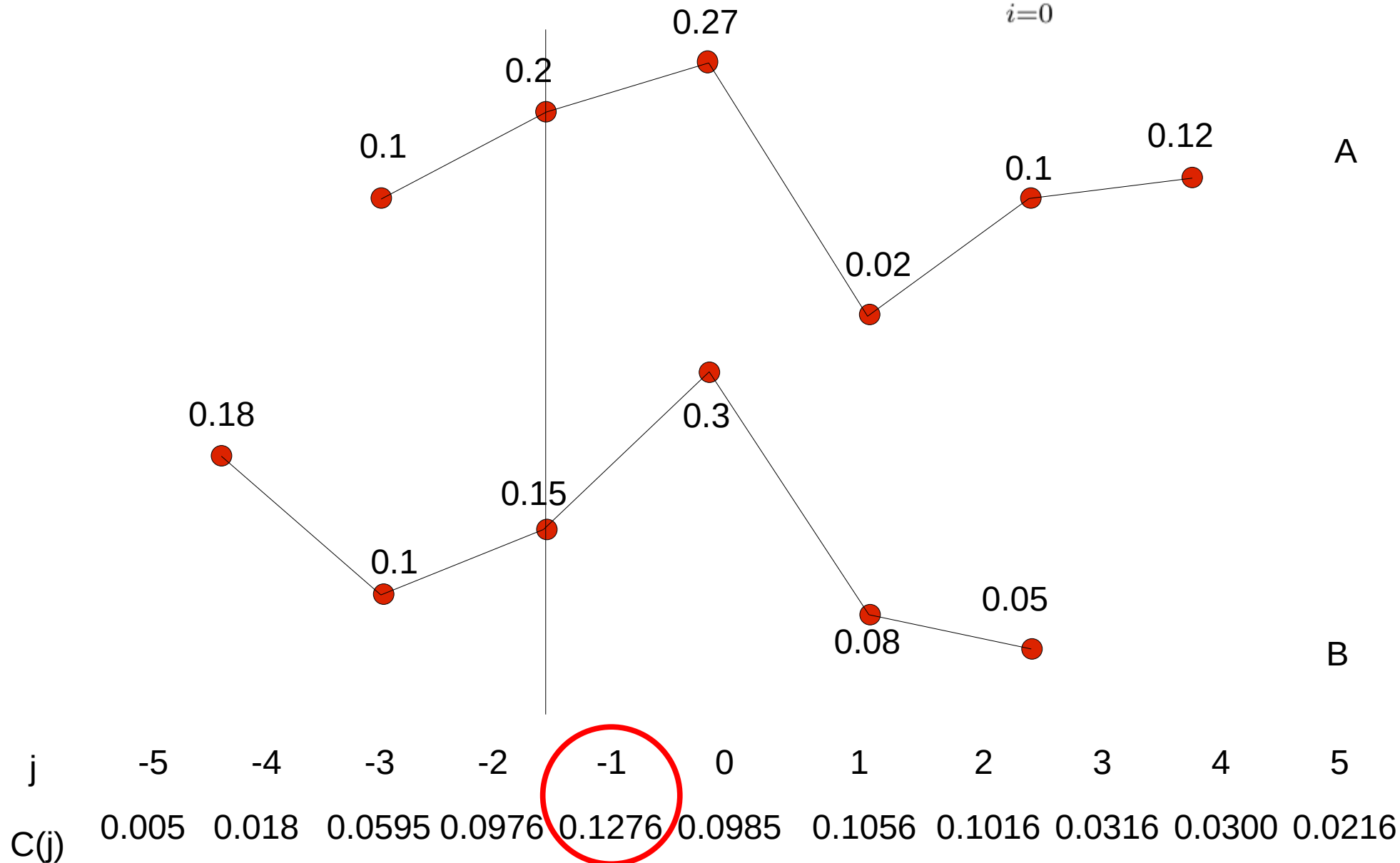


Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Od molekul k pevné látce

korelační funkce

$$C(j) = \sum_{i=0}^{N-1-j} A(i+j)B(i)$$

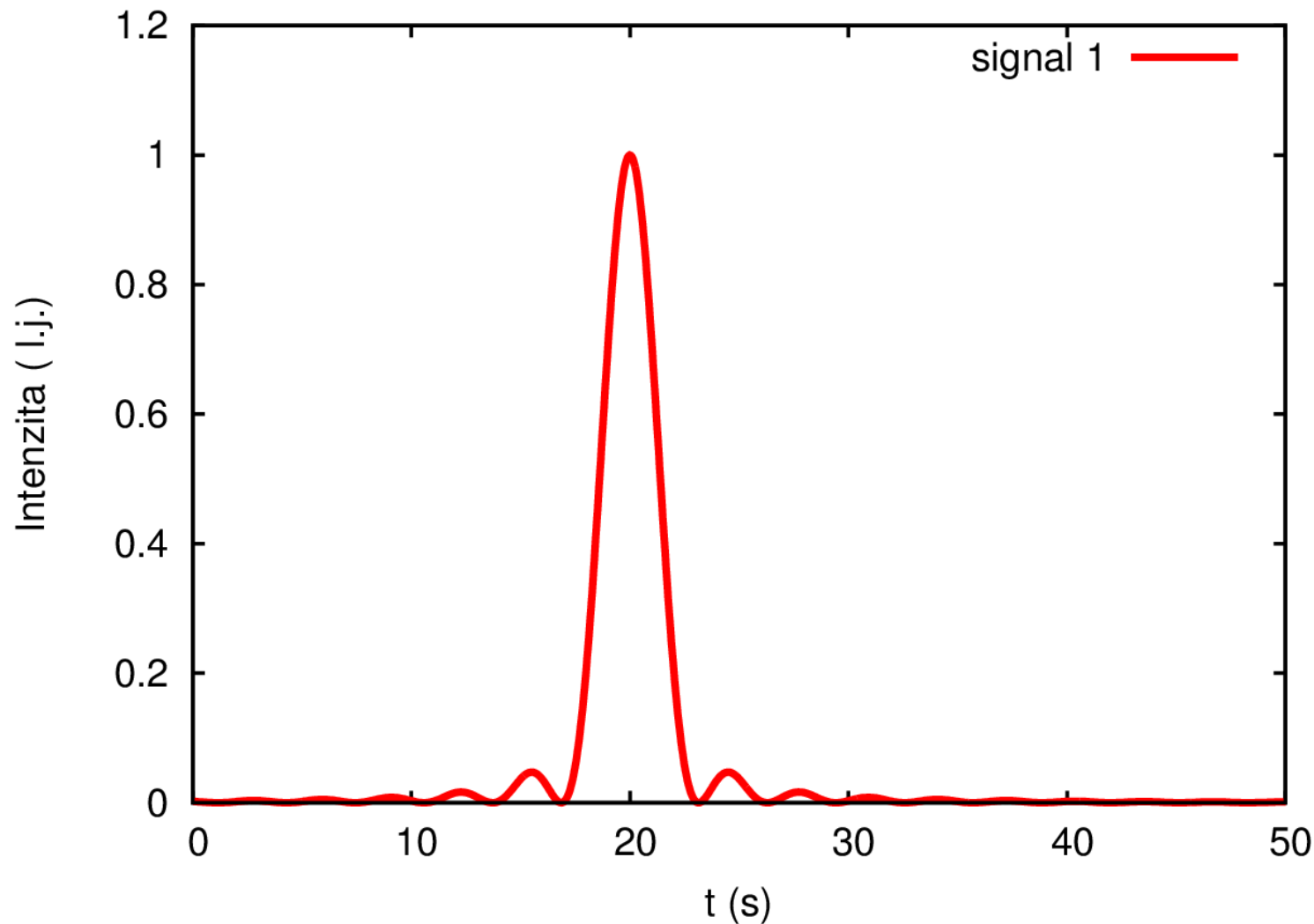


Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Od molekul k pevné látce

korelační funkce

$$C(j) = \sum_{i=0}^{N-1-j} A(i+j)B(i)$$

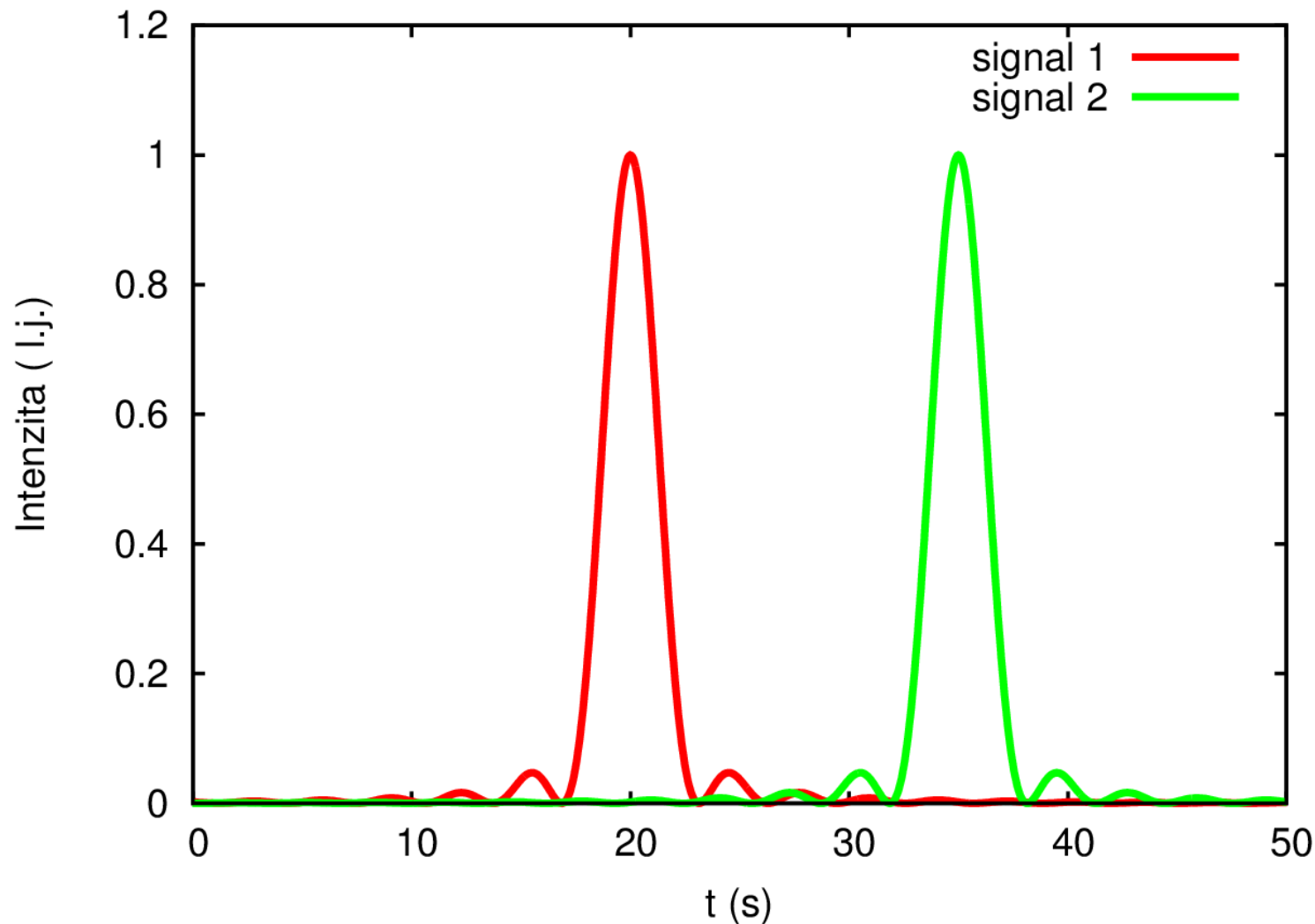


Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Od molekul k pevné látce

korelační funkce

$$C(j) = \sum_{i=0}^{N-1-j} A(i+j)B(i)$$

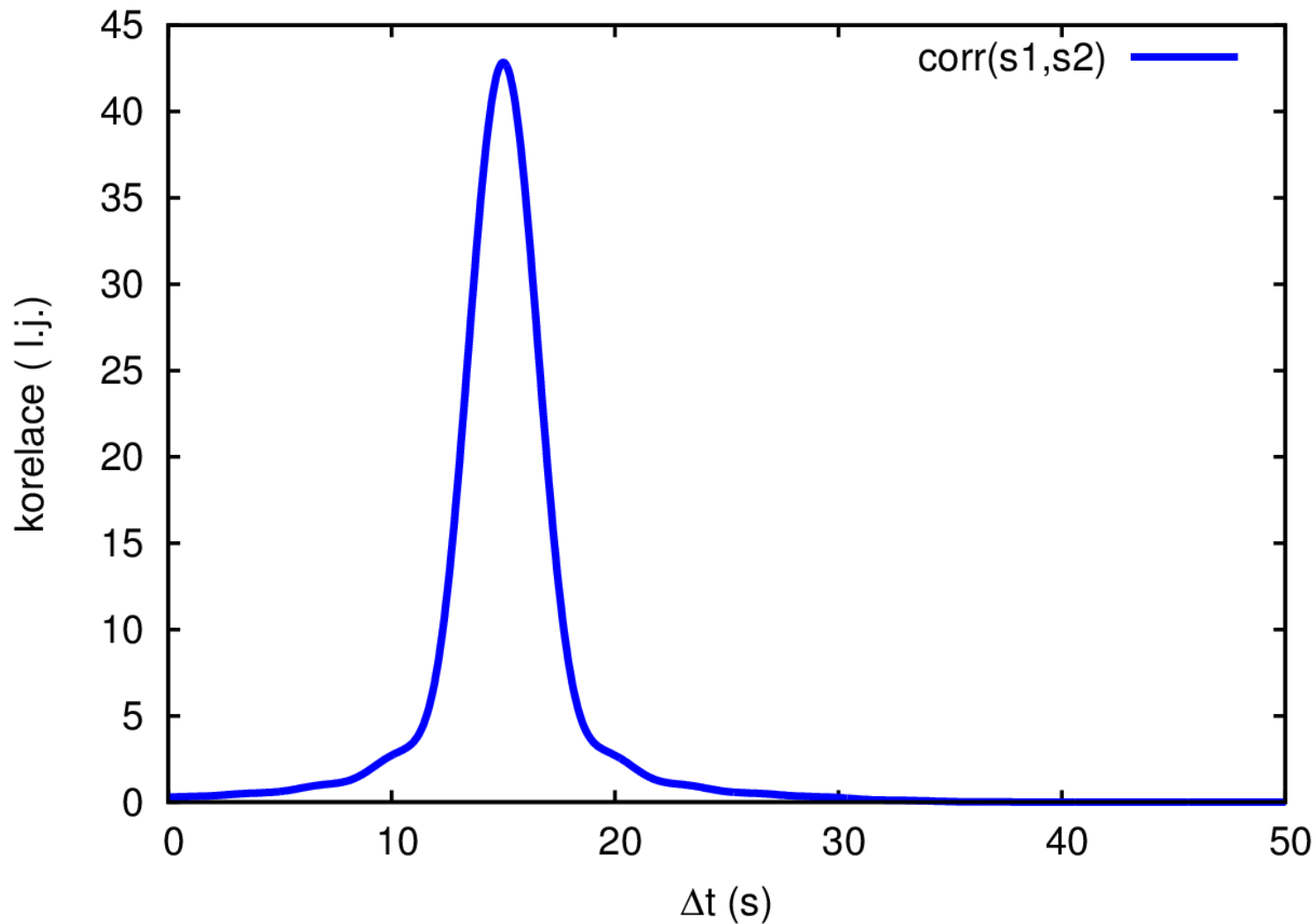


Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Od molekul k pevné látce

korelační funkce

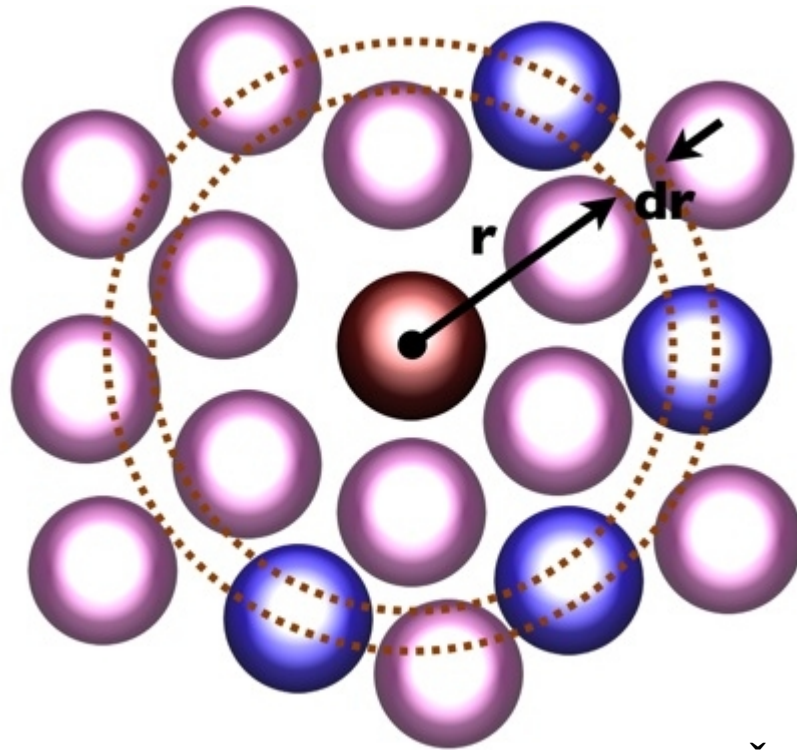
$$C(j) = \sum_{i=0}^{N-1-j} A(i+j)B(i)$$



pozor na falešné korelace!!!

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Od molekul k pevné látce



počet částic v kulové vrstvě tloušťky dr

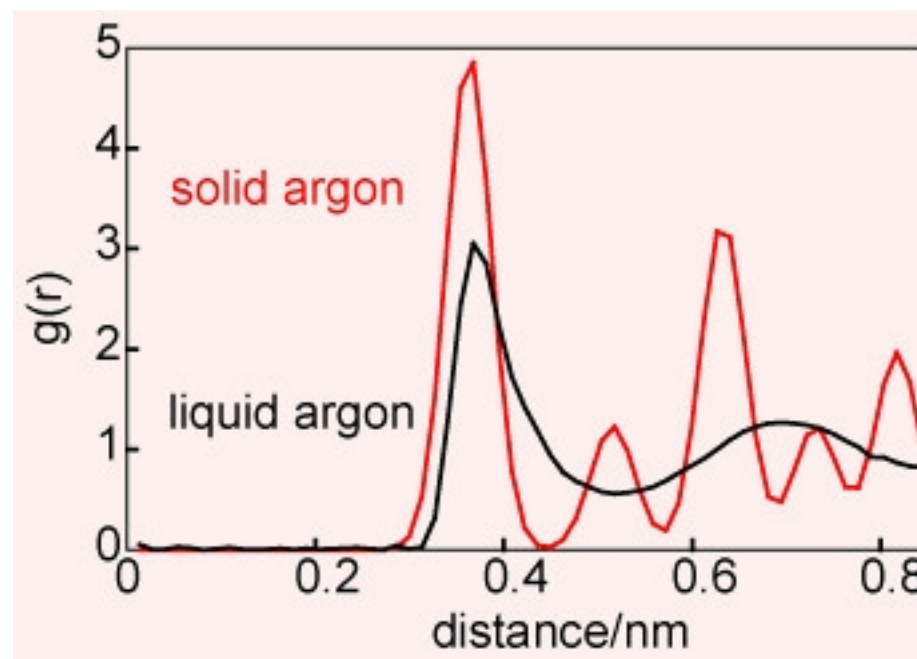
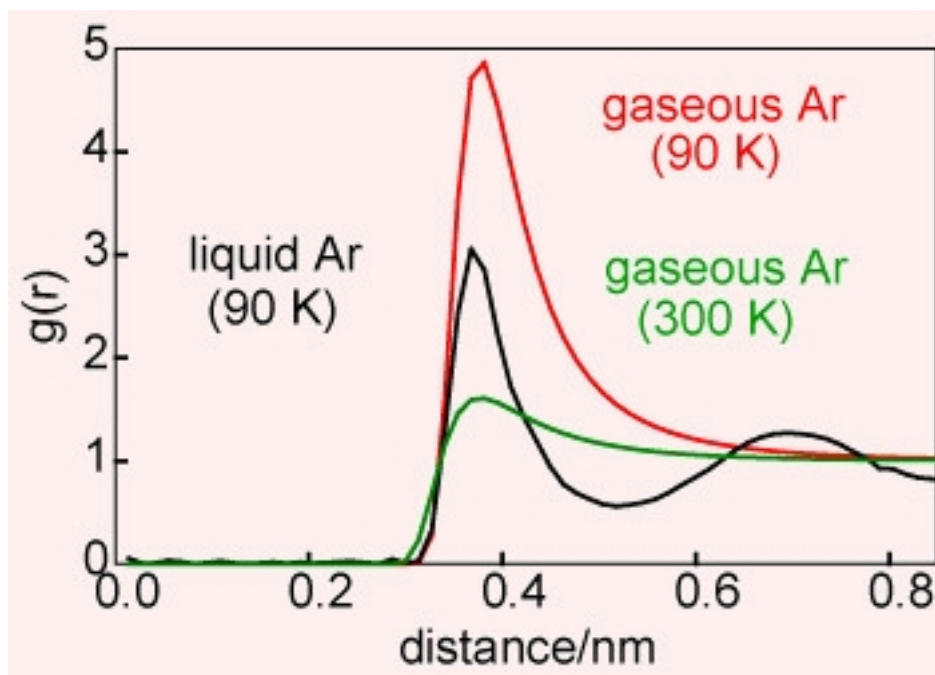
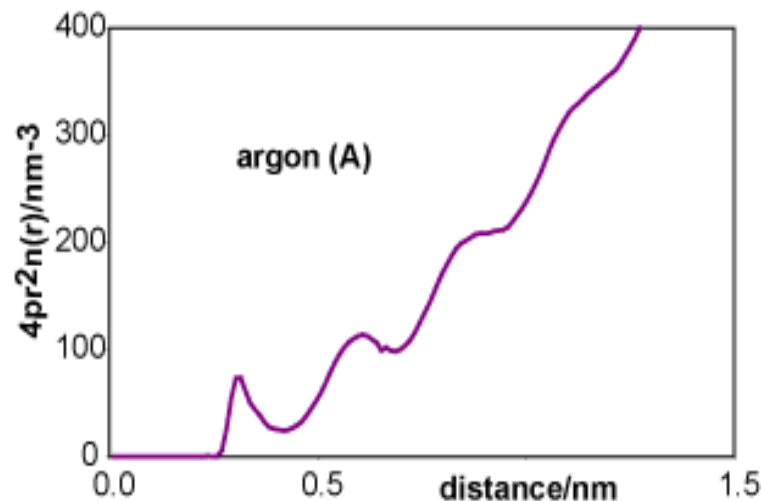
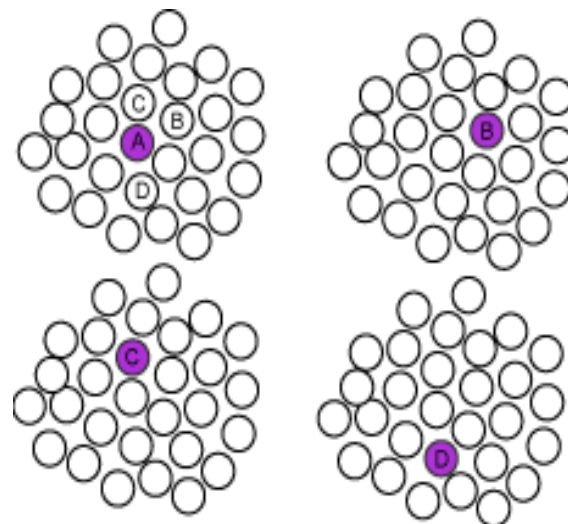
$$g(r) = \frac{n(r)}{\rho} \frac{1}{4\pi r^2 dr}$$

radiální distribuční funkce

objemová hustota částic (N/V)

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Od molekul k pevné látce

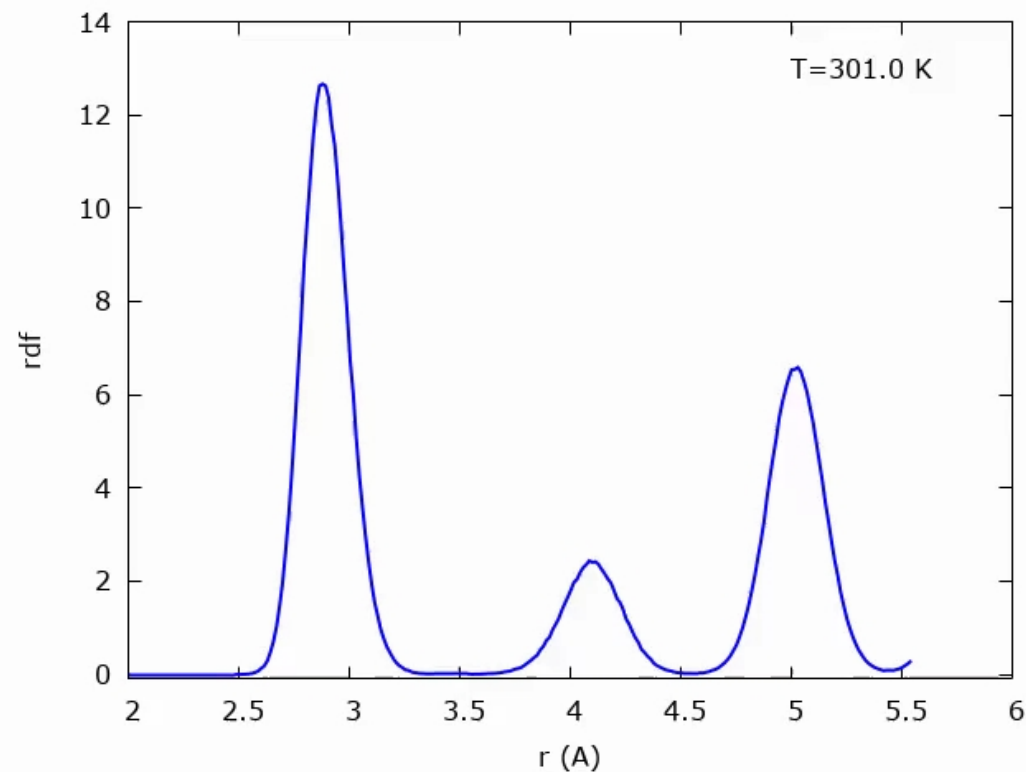
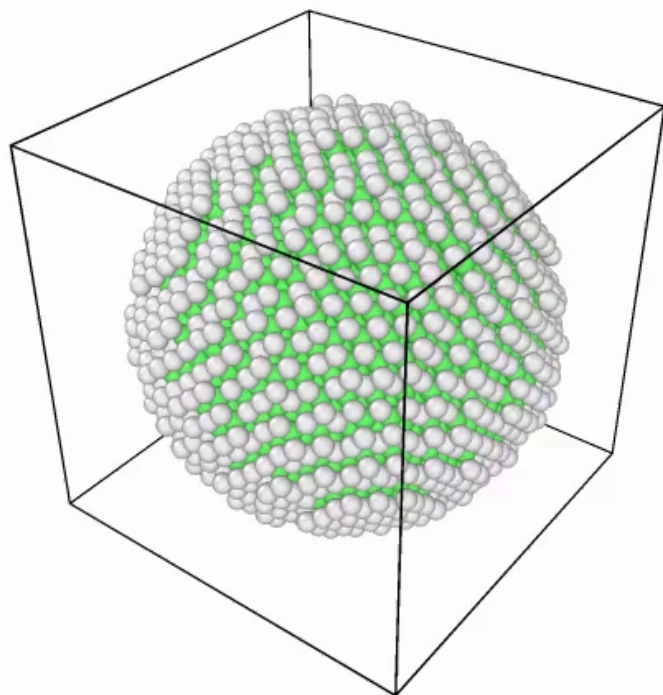


$$g(r) = \frac{n(r)}{\rho} \frac{1}{4\pi r^2 dr}$$

radiální distribuční funkce

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Od molekul k pevné látce



$$J(r) = 4\pi r^2 n_r(r)$$

radiální distribuční funkce