



---

Univerzita Palackého  
v Olomouci

# Úvod do obecné a fyzikální chemie KFC/UOFCH a KFC/SAM

## 5. Dynamika molekul

Karel Berka

[karel.berka@upol.cz](mailto:karel.berka@upol.cz)

# Osnova kurzu

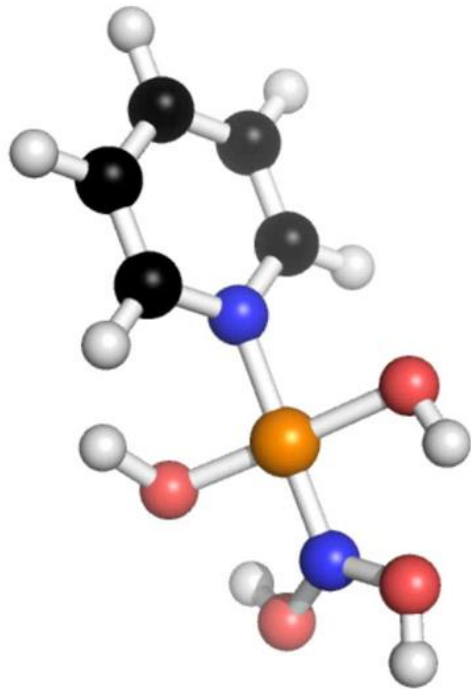
- Úvod – půjdeme „odspodu“
- Stavba
  - Elementární částice
  - Atomy
  - Molekuly
  - Makromolekuly
- Pohyby molekul
- Interakce
  - V rámci molekul
  - Mezi molekulami
  - Se světlem

# Dynamika molekul

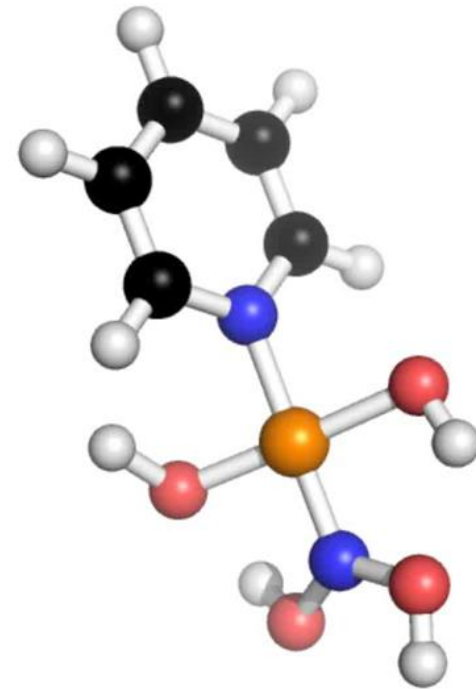
Jak se molekuly hýbou?

# MM vz MD

- Mechanika



- Dynamika



# Dynamika molekul – typy

- Celkový pohyb molekuly se dá rozložit do jednotlivých pohybů:
  - Translace molekuly
  - Vibrace vazeb - Kmity
  - Rotace molekuly
  - Pohyby elektronů kolem jader

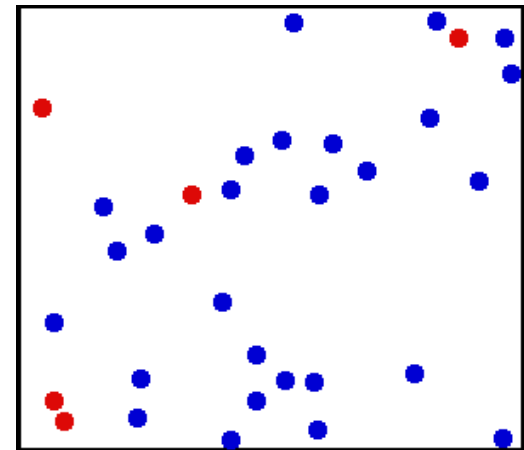
Translace

# Kinetická teorie plynů

snaží se vysvětlit **makroskopické** chování plynů na základě chování jednotlivých molekul

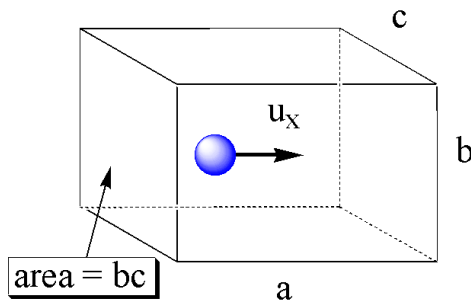
Předpoklady:

1. plyn = částice s náhodným pohybem
2. velikost částic  $\ll$  dráha mezi nárazy  
( $V_{\text{částic}} \ll V_{\text{nádoba}}$ )
3. žádná interakce  
(kromě pružných srážek)  $\Rightarrow$   
veškerá energie je  $E_k$



# Tlak plynu

nárazy molekul do stěn nádoby



síla odrazu od nádoby

$$\Delta(mu_x) = 2mu_x,$$

$$2a = u_x \Delta t \Rightarrow \Delta t = \frac{2a}{u_x}$$

protože jsou pohyby v x,y,z nezávislé a stejné

$$p = \frac{m(\langle u_x^2 \rangle + \langle u_y^2 \rangle + \langle u_z^2 \rangle)}{3V} =$$

$$p = \frac{m\langle v^2 \rangle}{3V} = \frac{mc^2}{3V}$$

$$\underline{P = \frac{Nmc^2}{3V}}$$

$$F = \frac{\Delta(mu_x)}{\Delta t} = \frac{mu_x^2}{a}$$

$$p = \frac{F}{S} = \frac{F}{bc} = \frac{mu_x^2}{abc} = \frac{mu_x^2}{V}$$

$$p = \frac{m\langle u_x^2 \rangle}{V}$$



# Střední kvadratická rychlost

$$P = \frac{Nmc^2}{3V} \Rightarrow c^2 = \frac{3PV}{m}$$

$$\langle E_k \rangle = \frac{m\langle v^2 \rangle}{2} \Rightarrow c^2 = \frac{2\langle E_k \rangle}{m}$$

$$pV = \frac{2}{3}N\langle E_k \rangle = NkT$$

$$\langle E_k \rangle = \frac{3}{2}kT$$

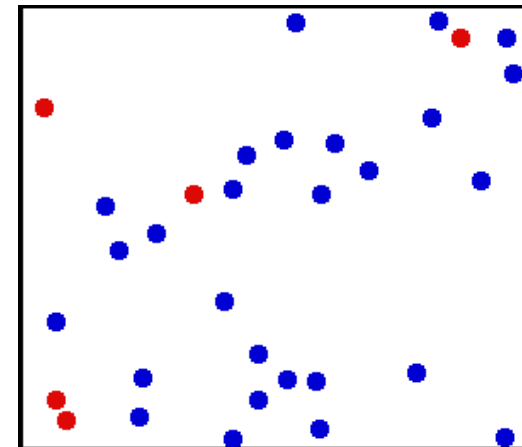
$$c = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

- Ze vztahů pro tlak a pro stavovou rovnici ideálního plynu =>
- Kinetická **energie**( $E_k$ ) i střední kvadratická **rychlost** ( $c$ ) závisí na **teplotě**.

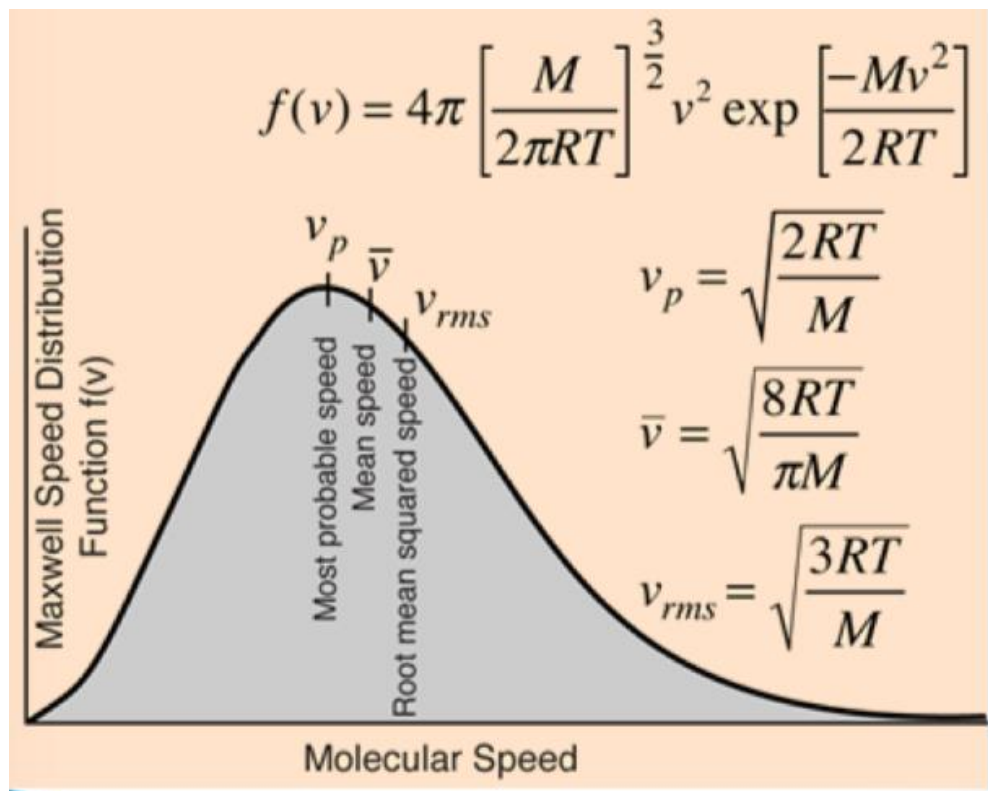
# Maxwellova distribuce rychlostí

- rychlost (velikost i směr) jednotlivých molekul se neustále mění,
- **ALE rozdělení rychlostí na čase nezávisí,**
- rychlost pohybu v trojrozměrném (3D) prostoru lze rozložit na 3 **translační** složky podle os x, y, z
- Maxwell (1860):

$$f(v) = 4\pi v^2 \left( \frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} e^{-\frac{Mv^2}{2RT}}$$

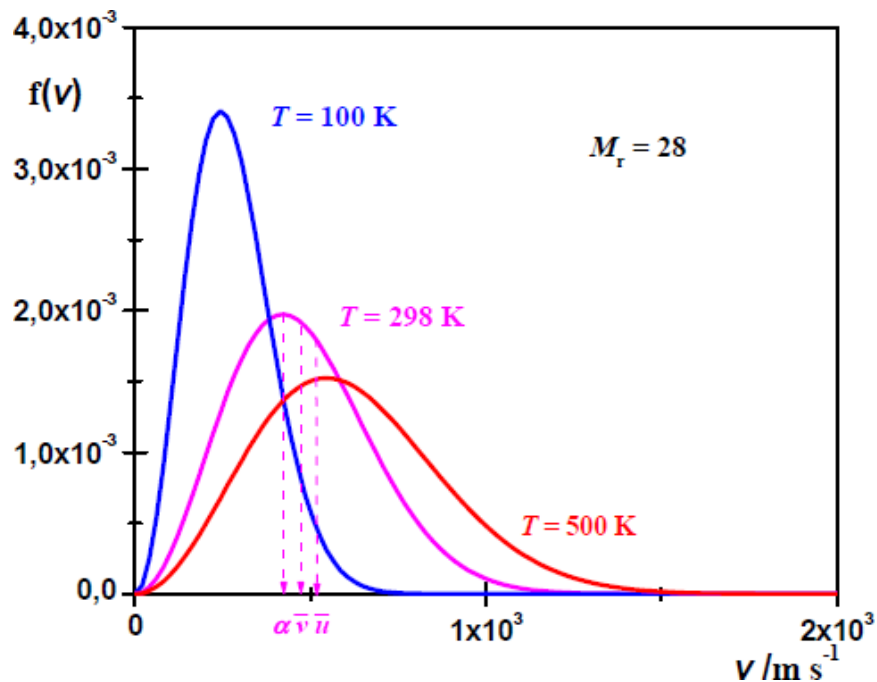


# Maxwellova distribuce rychlostí

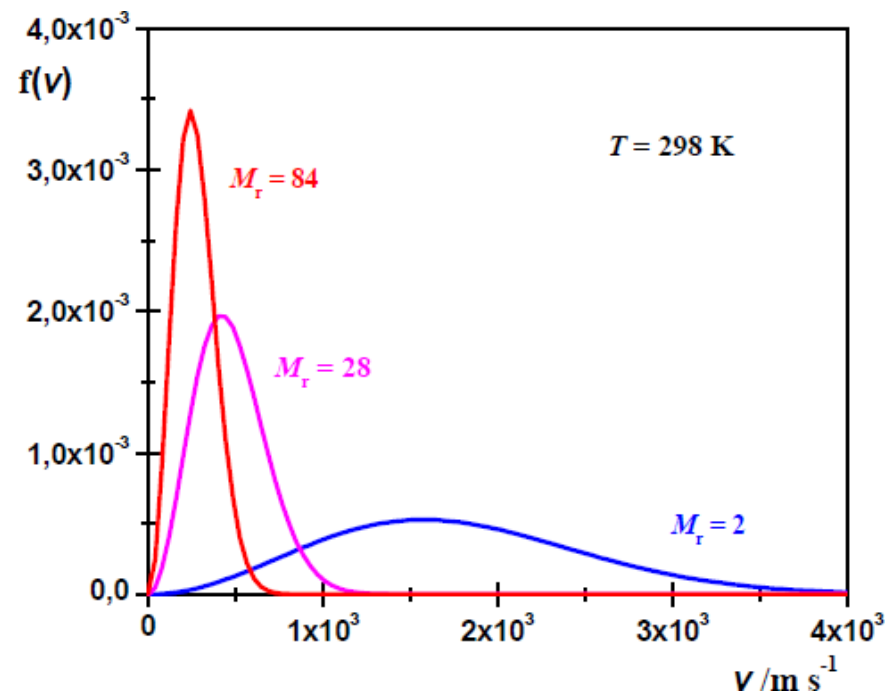


# Maxwellova distribuce rychlostí

dle  $T$



dle  $M_r$



$\uparrow$  rychlost plynu  $\sim \uparrow T$  nebo  $\downarrow M_r$

# IDEÁLNÍ PLYN (IP)

- hypotetický systém, zjednodušený model
- soustava částic se zanedbatelným vlastním objemem (lze stlačit na nulový objem), které na sebe silově nepůsobí
- chování reálných plynů se blíží IP tím více, čím je nižší tlak, popř. při dostatečně zvýšené teplotě
- **stavová rovnice IP:  $pV = nRT$**
- 1834 – Clapeyron, zahrnuje výsledky zkoumání Boylea, Gay-Lussaca a Avogadra, popř. Charlese



Amedeo Avogadro  
(1776-1856)

$$V \propto N$$



Robert Boyle  
(1627-1691)

$$p \propto V^{-1}$$



Louis Joseph  
Gay-Lussac  
(1778-1850)

$$V \propto T$$



Jacques Alexandre  
Cesar Charles  
(1746-1823)

# ZÁKONY IDEÁLNÍHO PLYNU

- **Boyle-Mariottův zákon** – vztah mezi objemem a tlakem plynu při konstantní teplotě (izotermický děj)

$$pV = konst.$$

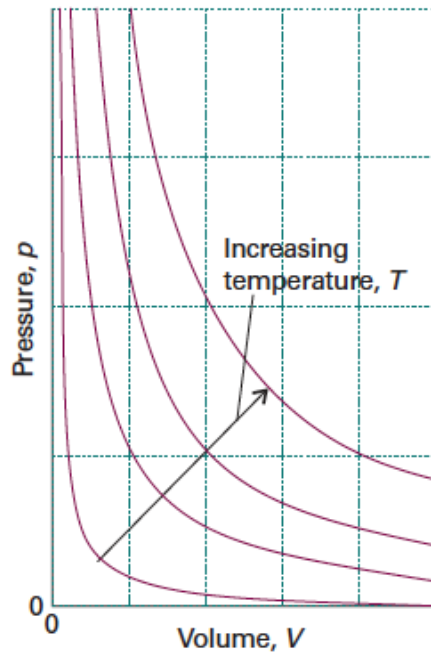
- **Gay-Lussacův zákon** – vztah mezi teplotou a objemem plynu při stálém tlaku (izobarický děj)

$$\frac{V}{T} = konst.$$

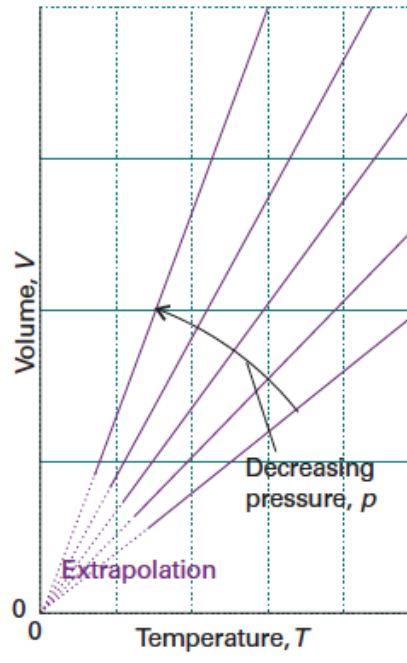
- **Charlesův zákon** – tlak plynu je přímo úměrný jeho termodynamické teplotě (izochorický děj)

$$\frac{p}{T} = konst.$$

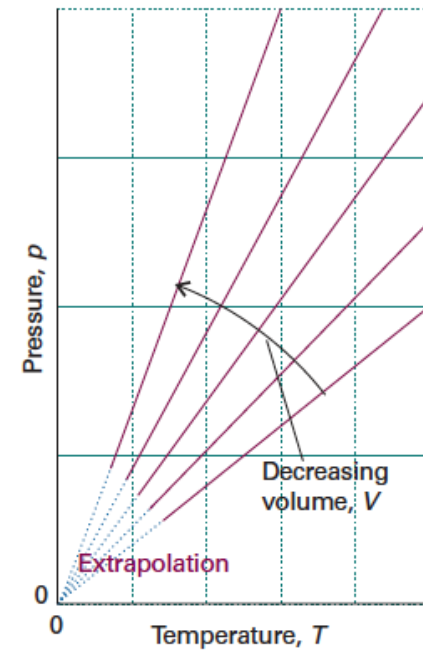
izotermy



izobary



izochory



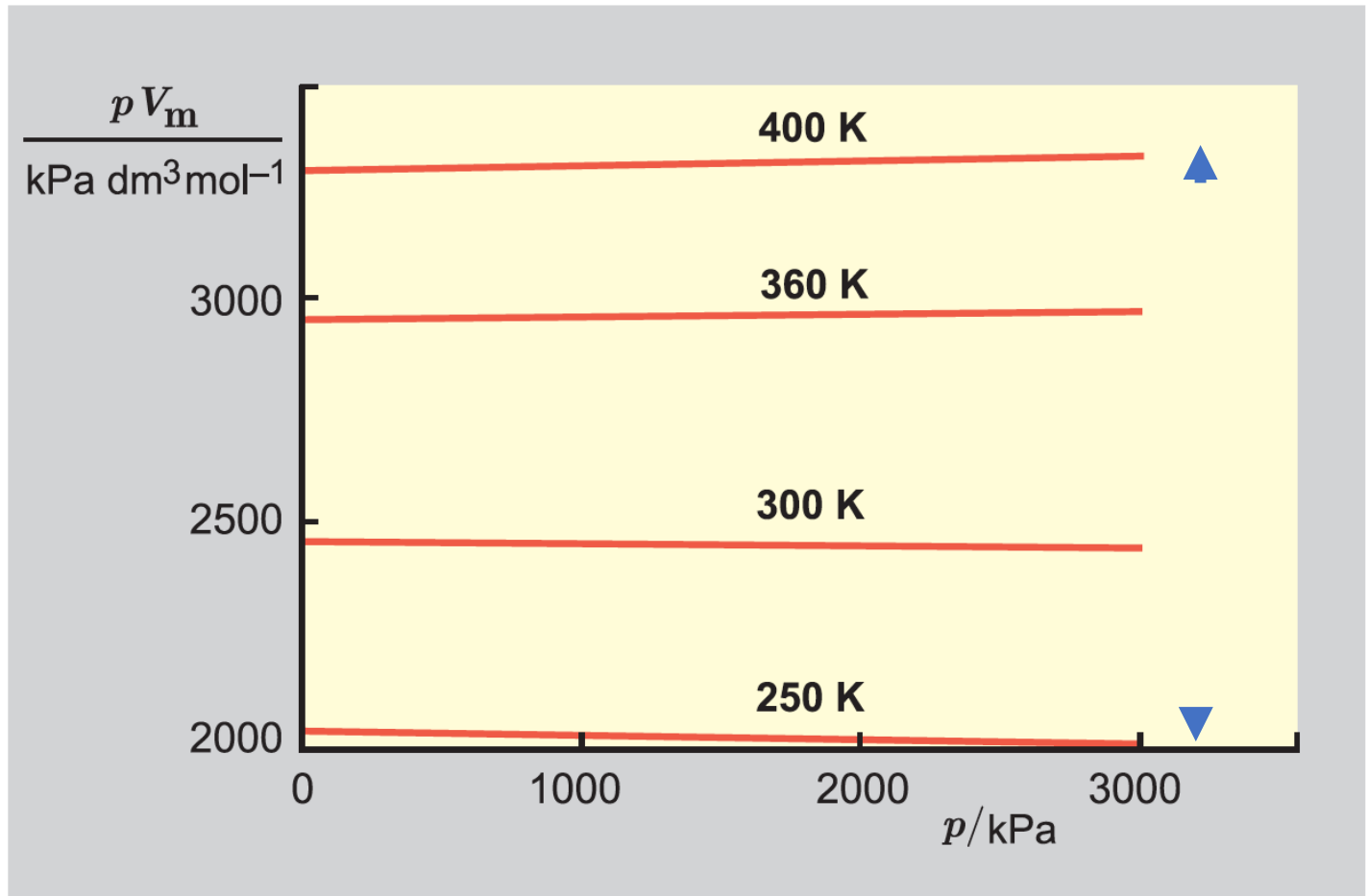
# Stavová rovnice ideálního plynu

$$p V = n R T$$

R - univerzální plynová konstanta

$$R = k_B \cdot N_A = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

# Platnost ideálního tlaku



**Obr. 2.3:** Závislost  $pV_m$  na  $p$  u dusíku pro několik teplot. Při teplotách 300 až 360 K je Boyleův zákon splněn v širokém rozsahu tlaků



# STAVOVÉ CHOVÁNÍ SMĚSI IDEÁLNÍCH PLYNŮ

Stavová rovnice **platí** i pro směsi vzájemně nereagujících plynů (plyny **A,B,C**,...atd.)

$$pV_S = (n_A + n_B + n_C + \dots)RT$$

$V_S$ ... objem plynné směsi;  $p$ ...celkový tlak soustavy

Podělením rovnice  $V_S$  dostaneme:

$$P = \frac{(n_A + n_B + n_C + \dots)RT}{V_S} = \underbrace{\frac{n_A RT}{V_S}}_{p_A} + \underbrace{\frac{n_B RT}{V_S}}_{p_B} + \underbrace{\frac{n_C RT}{V_S}}_{p_C} + \dots$$

Z rovnice plyne **Daltonův zákon** – celkový tlak plynné směsi je dán součtem parciálních tlaků všech jejích složek

$$p = p_A + p_B + p_C + \dots + p_n$$

# Parciální tlaky

$$p = p_A + p_B + p_C$$

Celkový tlak směsi  
plynů A, B a C

=

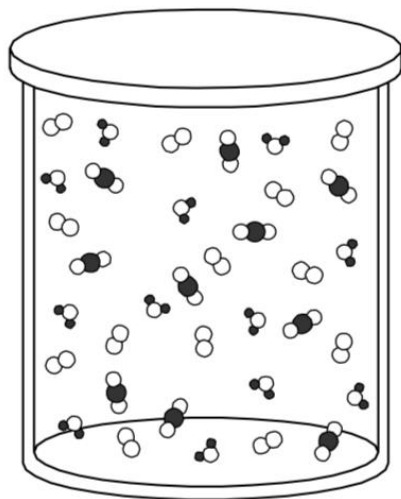
Parciální tlak  
složky A

+

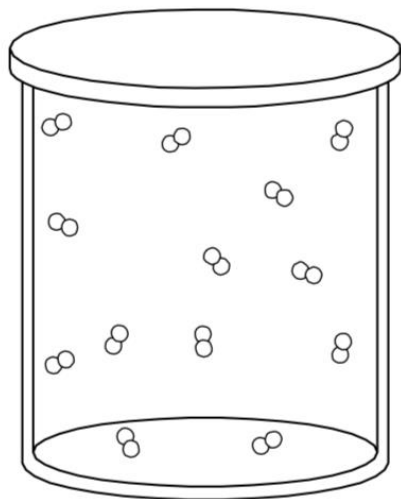
Parciální tlak  
složky B

+

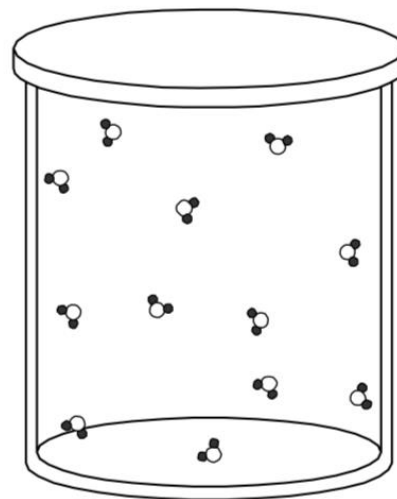
Parciální tlak  
složky C



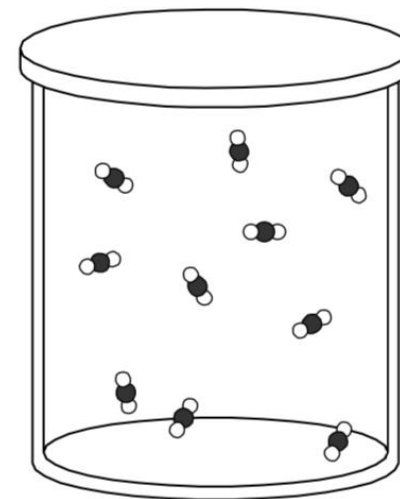
Směs plynů A, B a C



Samotný plyn A



Samotný plyn B



Samotný plyn C

# Parciální tlaky

**Parciální tlak** složky plynné směsi je tlak, který by tato složka měla, kdyby sama vyplňovala celý objem směsi

$$p_A = \frac{n_A RT}{V_S}$$

Porovnáme-li parciální tlak některé ze složek s tlakem celkovým:

$$\frac{p_A}{p} = \frac{\frac{n_A RT}{V_S}}{\frac{(n_A + n_B + n_C + \dots) RT}{V_S}} = \frac{n_A}{n_A + n_B + n_C + \dots} = x_A$$

Zjistíme, že je přímo úměrný **molárnímu** zlomku plynné složky ve směsi:

$$p_A = x_A p$$

# Daltonův zákon a objemová kontrakce

- **Daltonův zákon**

- ideální plyny!
- součet parciálních tlaků všech složek se rovná celkovému tlaku směsi plynu.

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_n$$

- **Objemová kontrakce - vliv interakcí = potenciální energie**

- reálné plyny  
(interakce)

$$p \neq p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_n$$

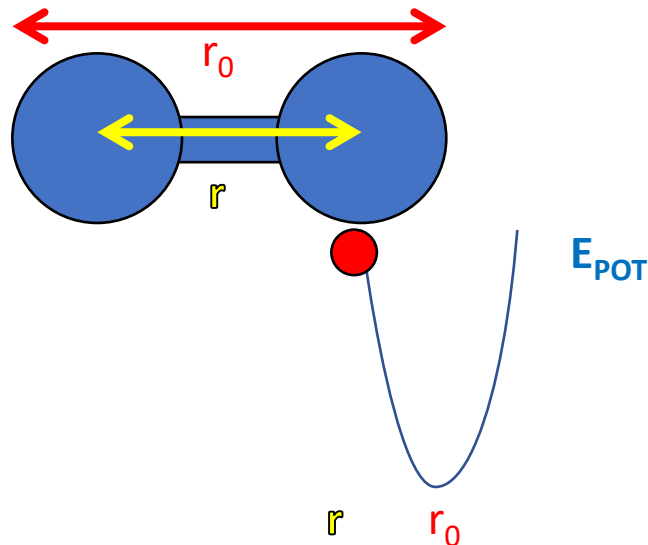
- kapaliny  
(rozdílné objemy molekul)

$$V_{kap} \neq V_{m1} \cdot n_1 + V_{m2} \cdot n_2$$

Vibrace

# Kmity – vibrace molekul

- Atomy jsou „kuličky na pružinkách“
- Vazby



- Harmonický oscilátor

- na částici působí proti směru výchylky síla  
 $F = -kx$  (Hookův zákon)

- Kvantově:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_{eff}} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2\Psi = E\Psi, \quad m_{eff} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

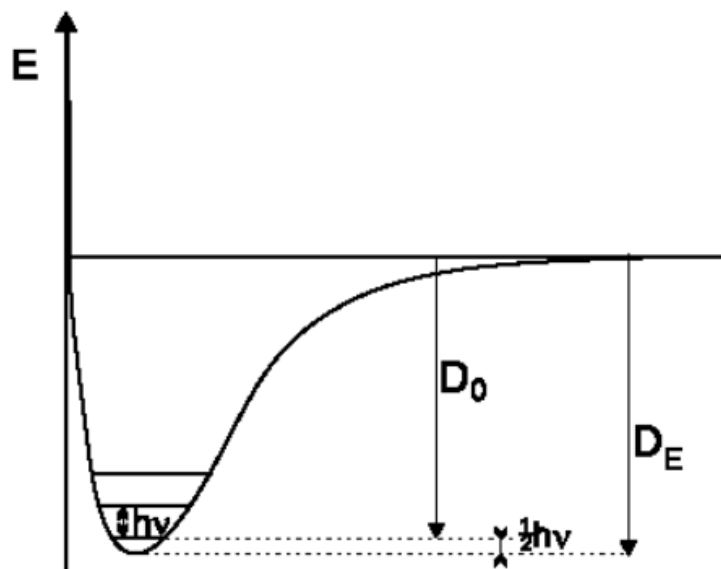
$$E_{POT} = \frac{1}{2} k(r - r_0)^2$$

# Harmonický oscilátor - řešení

- výsledkem řešení je vztah pro energii

$$E_n = \left( n_v + \frac{1}{2} \right) h\nu, \quad n_v = 0, 1, 2, \dots$$

vibrační kvantové číslo



- důsledkem řešení:
  - nenulová energie základního vibračního stavu = zero-point vibrational energy (**ZPVE**)
    - I při 0 K je populován základní vibrační stav a systém stále vibruje

# Harmonický oscilátor - důsledky

- Řešení

$$E_n = (n + 1/2)h\nu = (n + 1/2)\hbar \left( \frac{k}{m_{\text{eff}}} \right)^{1/2}$$

k... silová konstanta oscilátoru  
 $m_{\text{eff}}$ ... efektivní hmotnost páru

$$m_{\text{eff}} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

- povolené přechody jen mezi sousedními hladinami  
 $\Delta n = \pm 1$

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = h\nu = \hbar \left( \frac{k}{m_{\text{eff}}} \right)^{1/2}$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{k}{m_{\text{eff}}} \right)^{1/2}$$

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \left( \frac{k}{m_{\text{eff}}} \right)^{1/2}$$



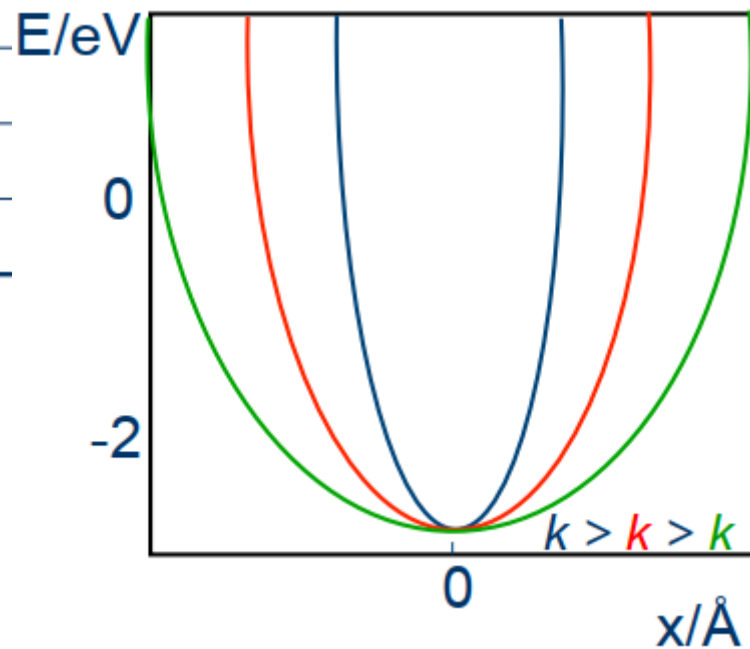
# Harmonický oscilátor – příklady

molekula	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$k / \text{N}\cdot\text{m}^{-1}$	$r_0 / \text{pm}$
H <sub>2</sub>	4401	510	74.1
D <sub>2</sub>	2990	527	74.1
H <sup>35</sup> Cl	2886	478	127.5
H <sup>79</sup> Br	2630	408	141.4
H <sup>127</sup> I	2230	291	160.9
<sup>16</sup> O <sup>16</sup> O	1556	1142	120.7
<sup>14</sup> N <sup>14</sup> N	2330	2243	109.4
<sup>12</sup> C <sup>16</sup> O	2143	1857	112.8

Vzdálenost  
rovnovážné polohy

Spektrum – pozice píku

Silová konstanta



# Limity harmonické aproximace

- Aproximace kvadratickou funkcí
  - Platí jen blízko rovnovážné polohy

$$E_{POT} = \frac{1}{2}k(r - r_0)^2$$

- Reálné molekuly mohou disociovat
  - Vyšší vibrační stavy jsou blíže – Morseho potenciál

$$E = \frac{1}{2}E_D \left(1 - e^{-a(r-r_0)}\right)^2$$

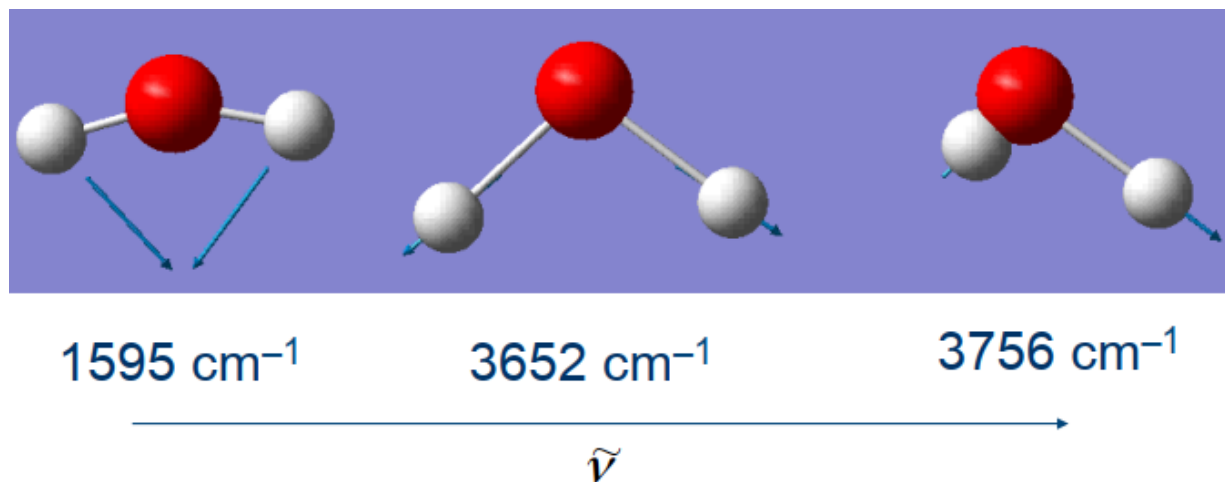


# Vibrace víceatomových molekul

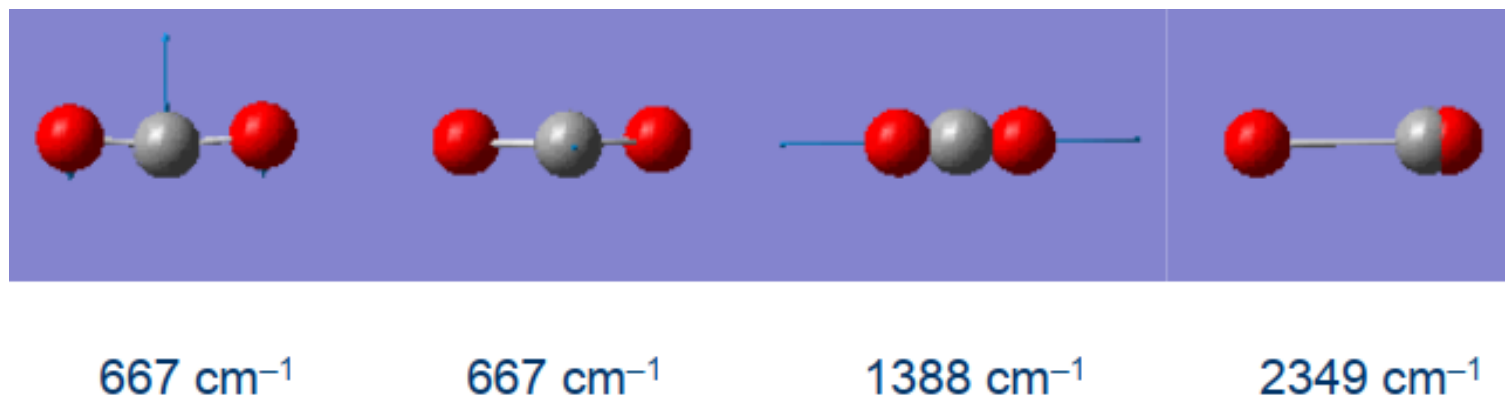
- Dvouatomové molekuly
  - jediný vibrační mód
  - Natahování vazby – bond stretching
- Víceatomové molekuly
  - komplexní pohyb, dá se rozložit do více vibračních módů
  - nelineární molekula  $3N - 6$   
lineární molekula  $3N - 5$
  - $\text{H}_2\text{O}$ :  $3 \times 3 - 6 = 3$   
 $\text{CO}_2$ :  $3 \times 3 - 5 = 4$

# Vibrační módy

- H<sub>2</sub>O



- CO<sub>2</sub>



# Vibrace – jaké to jsou energie

- vlnčet vibračních módů – řádově okolo  $1000 \text{ cm}^{-1}$
- jaké to odpovídá energii a vlnové délce?

$$\lambda = \frac{1}{\tilde{\nu}}, \lambda = \frac{1}{1000} = 10^{-3} \text{ cm}, = 10^{-5} \text{ m} \quad \text{infračervené, tepelné záření}$$

$$E = h \frac{c}{\lambda} = 6.625 \cdot 10^{-34} \frac{3 \cdot 10^8}{10^{-5}} \cong 2 \cdot 10^{-20} \text{ J} \approx 0.1 \text{ eV}$$

$$E = 2 \cdot 10^{-20} \cdot N_A \cong 12 \text{ kJ/mol}$$

- vibrační excitační energie cca  $\sim 0.1 \text{ eV}$ 
  - vlnové délky fotonů  $> 25000 \text{ nm} \Rightarrow \text{IR}$
- elektronová excitace vyžaduje  $\sim 10 \text{ eV}$ 
  - vlnové délky fotonů  $< 1000 \text{ nm} \Rightarrow \text{UV-VIS}$

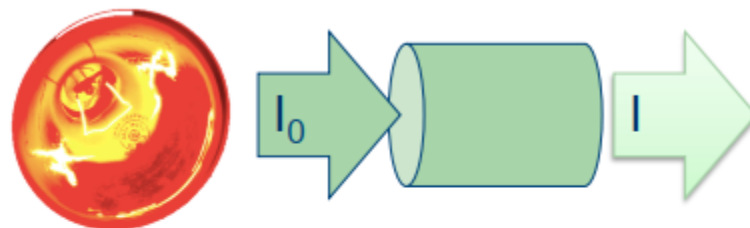
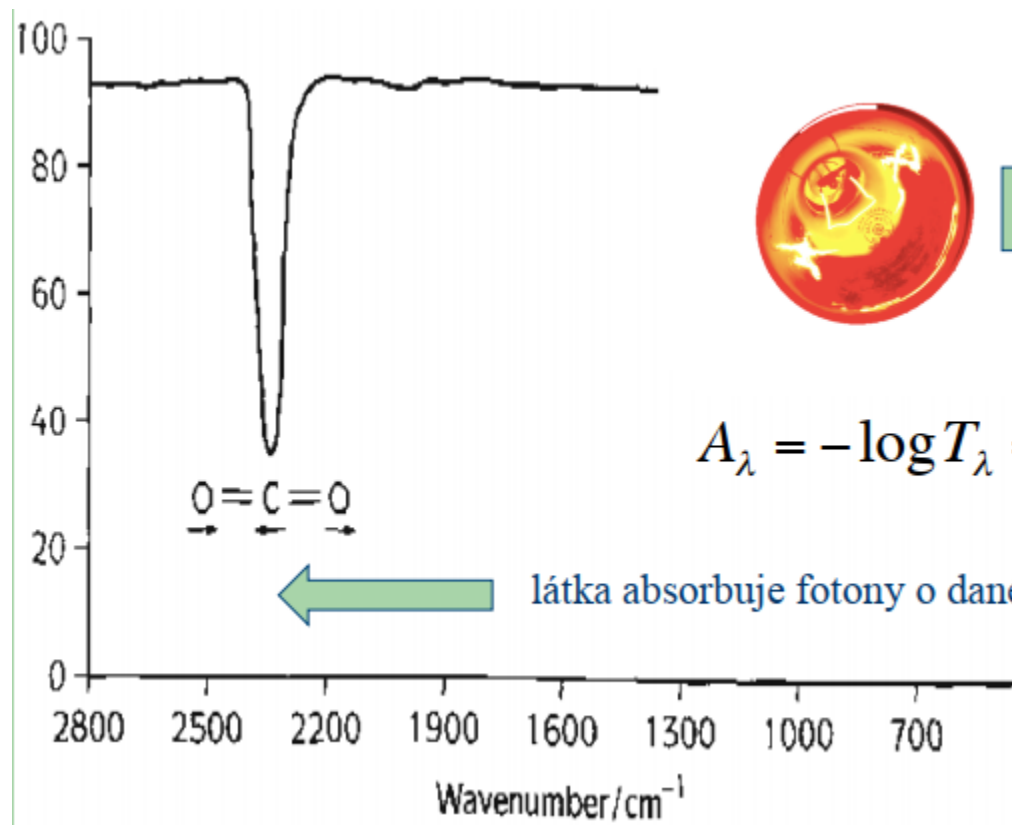
# Ohřev molekul

- zahříváním molekul dochází k excitaci vyšších vibračních hladin molekuly,
- při nižších teplotách jsou obsazovány nižší vibrační hladiny,
- při teplotě absolutní nuly ( $-273.15\text{ °C} = 0\text{ K}$ ) je obsazena jen základní vibrační hladina (
- za běžných teplot (300 K) jsou dominantně obsazeny jen základní vibrační stavy

# Vibrační spektra molekul

- každá molekula má vibrační spektrum
- Vibrace lze excitovat světlem v oblasti IR
  - Nejčastěji tzv. střední IR oblast ( $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ )
- vibrace molekul lze studovat pomocí
  - IR - změna dipólového momentu
  - Ramanova spektroskopie – změna polarizovatelnosti

# IR spektrum



$$A_{\lambda} = -\log T_{\lambda} = -\log \frac{I_{\lambda}}{I_{0,\lambda}} = \log \frac{I_{0,\lambda}}{I_{\lambda}}$$

← látka absorbuje fotony o daném vlnótu (pozorujeme pik)



# Výpočty IR spekter - Entos.AI

- Výpočty na cloudu – free for academics – upol email
  - Měření délky vazeb a úhlů
  - Výpočty (GFN1-xTB)
    - Parciálních nábojů
    - Energie disociace vazeb (BDE)
    - Konformery
    - Skeny koordinát
    - **IR spektra – vibrace**
    - **Molekulová dynamika**
    - Orbitaly
- H<sub>2</sub>O - <https://envision.entos.ai/edit/molecule/34482>
- CO<sub>2</sub> - <https://envision.entos.ai/edit/molecule/34488>

Rotace

# Rotace molekul

- rotace molekul jsou kvantovány, “rotační” kvanta molekul jsou malá ve srovnání s vibračními a elektronovými
- odděleně se studují rotace
  - dvouatomových m.,
  - lineárních m.,
  - symetrických setrvačnicků,
  - sférických s.
  - asymetrických s.

# Dvouatomové molekuly = tuhý rotor

- aproximace tuhého rotoru (délka vazby se během rotace nemění)

$$E_r = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1)$$

$J = 0, 1, 2, 3, \dots$   
rotační kv. číslo

$E_r = hcBJ(J+1)$  moment setrvačnosti  $I = \mu_{\text{eff}} r^2$



$$\tilde{\nu}_{n+1} - \tilde{\nu}_n = 2B, \quad B = \frac{h}{8\pi^2 I_c}$$

rozdíl dvou rot. hladin

$$\Delta J = \pm 1 \quad \text{výběrové pravidlo}$$

nenulový dipólový moment

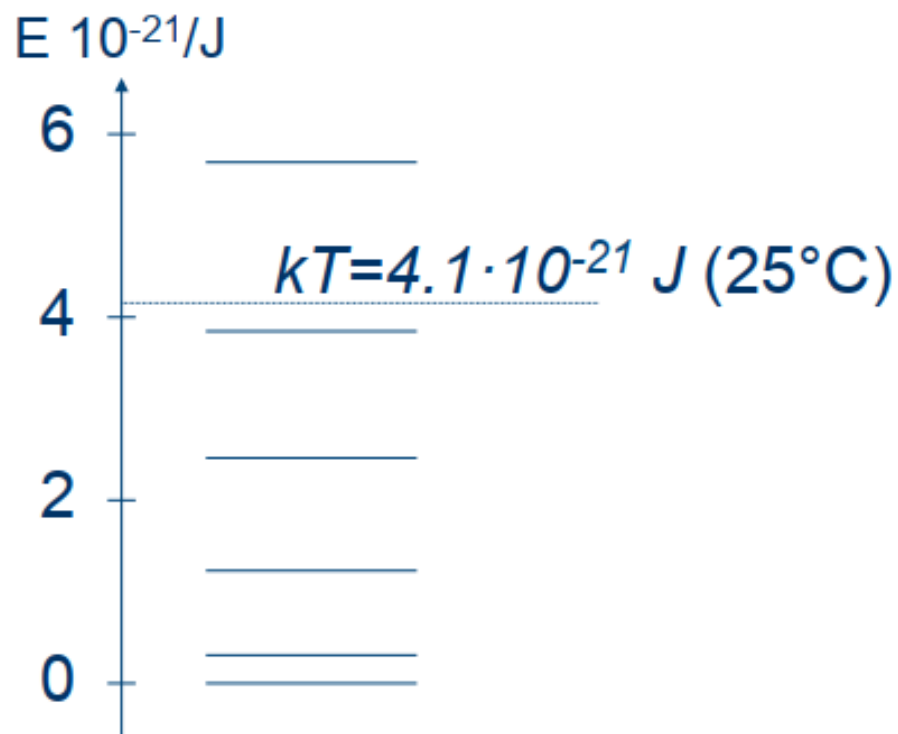
# Příklad: Rotace HBr

$$m_r = 1.64 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$r = 141 \text{ pm}$$

$$I = 3.3 \cdot 10^{-47} \text{ kg m}^2$$

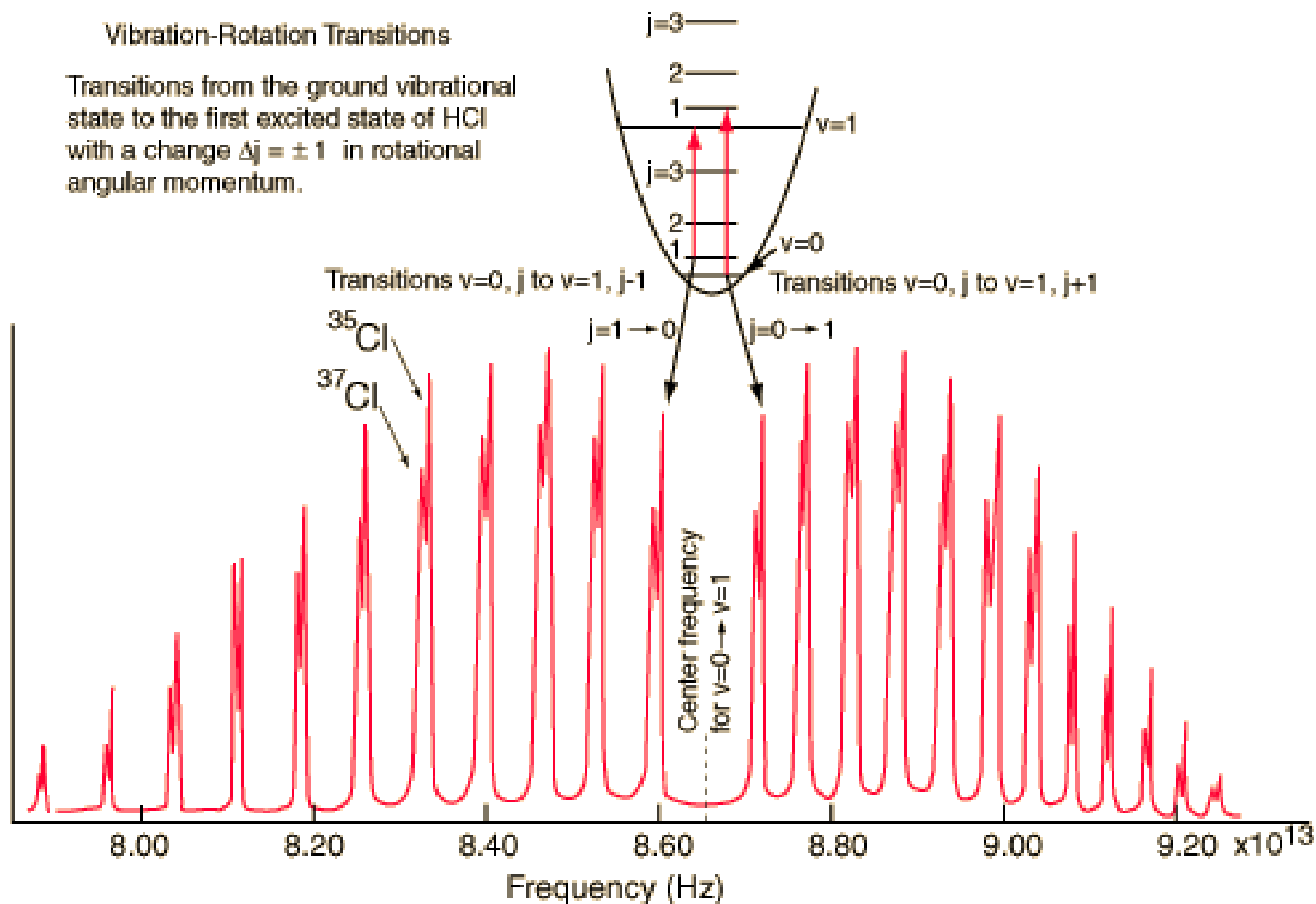
$$B = 8.473 \text{ cm}^{-1}$$



# Rovibrační spektrum HCl

## Vibration-Rotation Transitions

Transitions from the ground vibrational state to the first excited state of HCl with a change  $\Delta j = \pm 1$  in rotational angular momentum.



# Finální srovnání energií

- elektronová excitace - vyžaduje  $E \sim 10$  eV
  - vlnové délky fotonů  $< 1000$  nm
  - studuje se v oblasti UV-VIS
- vibrační excitace -  $E > 0.2$  eV
  - vlnové délky fotonů  $> 25000$  nm,  $\sim 1000$   $\text{cm}^{-1}$
  - studuje se v oblasti IR
- rotační excitace -  $E > 0.003$  eV
  - vlnočty fotonů  $\sim 10$   $\text{cm}^{-1}$
  - studuje se v oblasti far IR, mikrovlnné
- Translace – není kvantována

# Poděkování

- Vytvořeno na základě podkladů
  - Prof. Otyepka
  - Dr. Kührová



# Interakce se zářením – příště

- Záření – definuje vlnová délka (1/frekvence)
- Podle typu záření
  - Radiové -> spiny jader -> NMR,
  - Mikrovlnné -> spiny elektronů -> EPR,  
rotace -> rotační spektroskopie,
  - Infračervené -> vibrace vazeb -> IR
  - Viditelné -> valenční elektrony -> UV-VIS, Raman  
absorbce, excitace, fluorescence
  - Ultrafialové -> valenční elektrony -> UV-VIS
  - Rentgenové -> vnitřní elektrony -> X-Ray, XRD, difrakce
  - Gamma -> jádra -> jaderný rozpad, SPECT