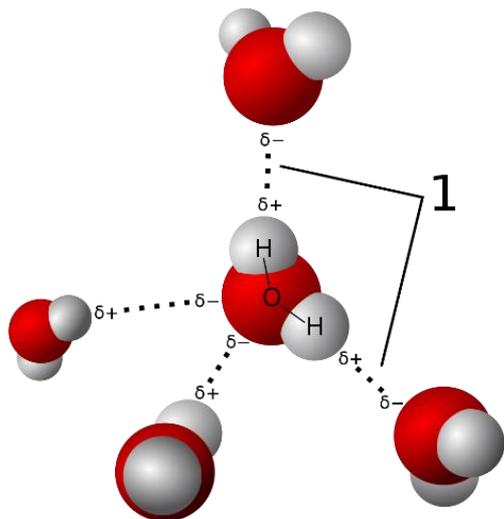


МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

Дзюба Сергей Андреевич



Сайт: <https://hf.nsu.ru/freshmen.html>



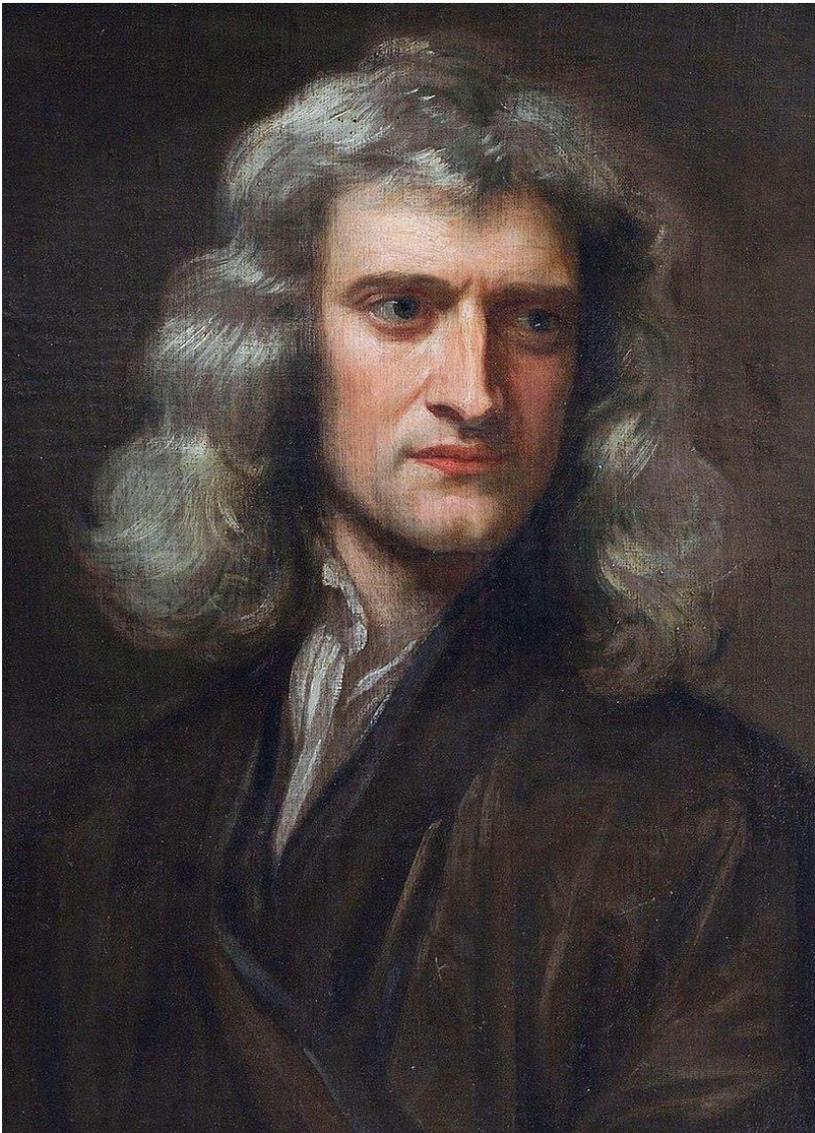
Фрагмент фрески «Афинская школа» Рафаэля Санти в Ватиканском дворце (1510 – 1511)

Греческие философы Левкипп и Демокрит (V – IV век до н.э.):

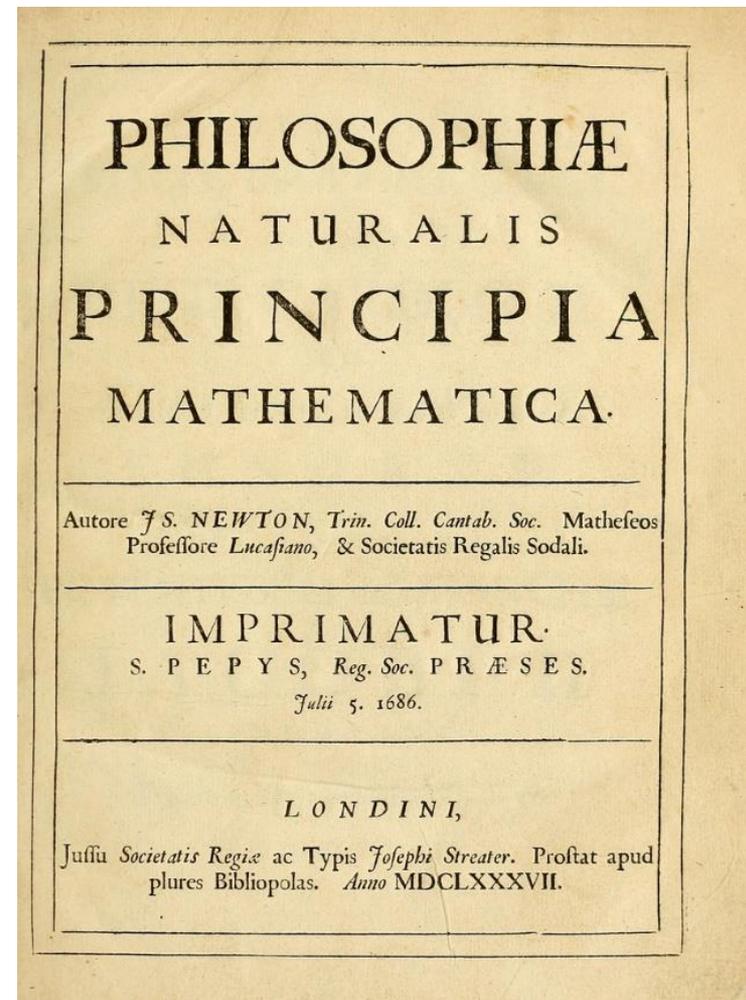
Атом (ἄτομος «неделимый, неразрезаемый») — неделимая частица вещества, обладающая истинным бытием, не разрушающаяся и не возникающая.

Все вещи состоят из этих микроскопических, неделимых частиц, которые взаимодействуют и соединяются, создавая все предметы мира.

XVII век



Исаак Ньютон



«Математические начала
натуральной философии»
(1684-1686)

$$\mathbf{F} = ma$$

Молекулярное строение вещества: научные доказательства стали появляться только в XIX веке

Закон постоянства состава

(Французский химик Ж.Л. Пруст, 1806 г.):

массы химических элементов в химическом соединении находятся в определенном соотношении, независимо от способа его получения.

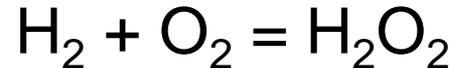
Например, 1 весовая часть водорода для образования воды всегда соединяется с 8 весовыми частями кислорода.



Закон кратных отношений (английский физик и химик Дж. Дальтон, 1808 г.)

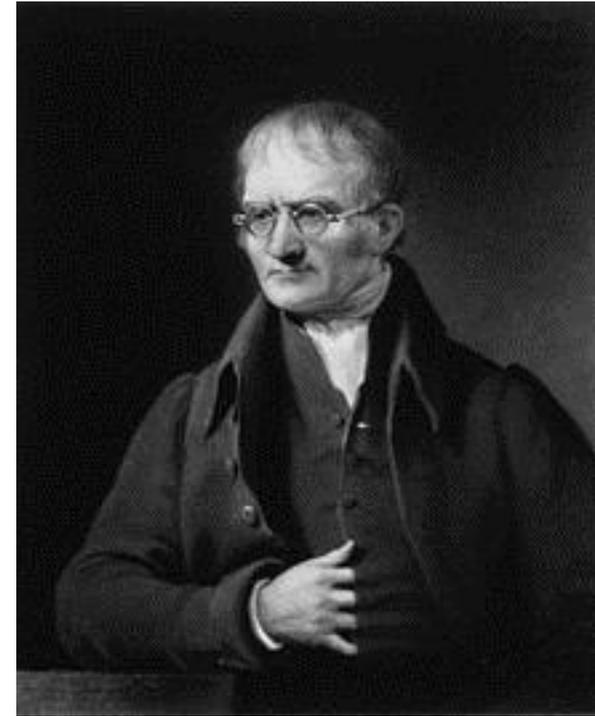
2 г водорода, соединяясь с 16 г кислорода, дают воду, а для получения перекиси водорода 2 г водорода необходимо соединить с 32 г кислорода.

Сейчас мы знаем, почему это:

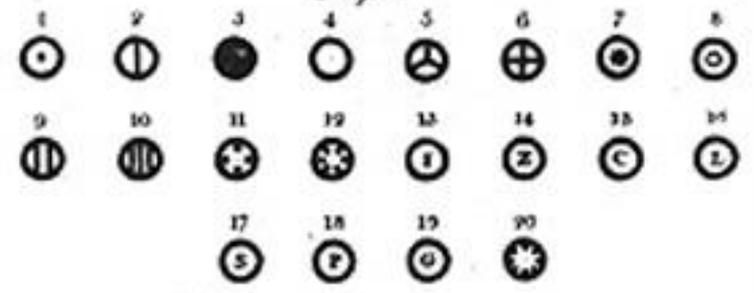


Кислорода надо взять ровно в 2 раза больше, чем в случае образования воды.

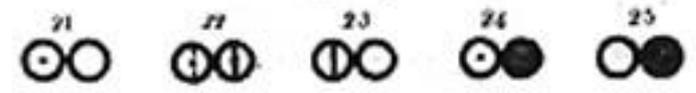
Объяснить этот закон невозможно, не прибегая к предположению о дискретности материи.



Simple



Binary



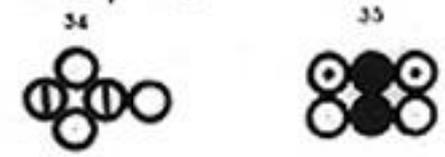
Ternary



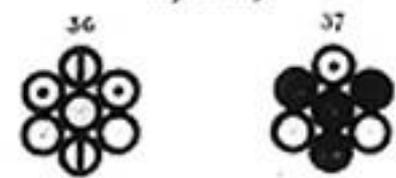
Quaternary



Quinary & Sextenary

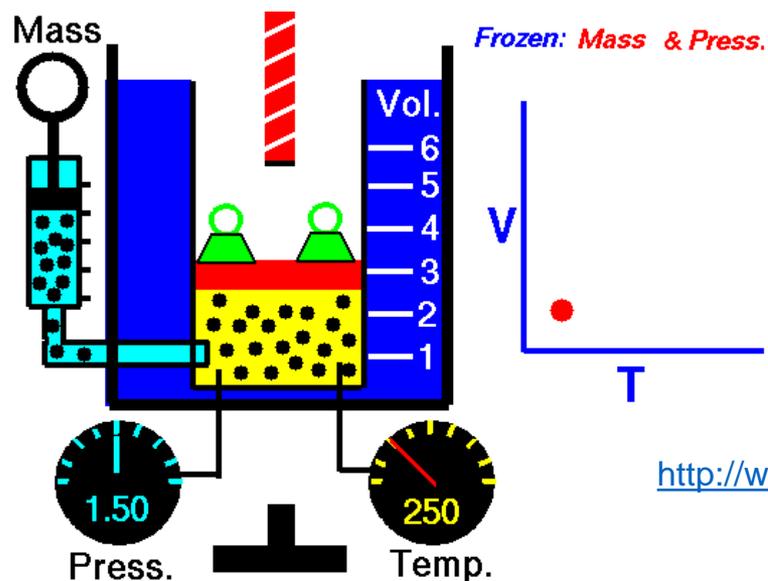


Septenary



Структуры молекул по Дальтону (1808)

Газовые законы – Гей-Люссака, Бойля-Мариотта, Шарля (конец XVIII - начало XIX века).



Объём газа при постоянном давлении пропорционален температуре (закон Гей-Люссака)

<http://www.grc.nasa.gov/WWW/K-12/airplane/aglussac.html>

Закон Авогадро: одинаковые объемы разных газов при одинаковых температуре и давлении содержат одинаковое число молекул (в 1811 году гипотеза, через 50 лет становится законом).



Середина и конец XIX века – объяснение газовых законов Максвелл, Больцман и др. в рамках т.н. **молекулярно-кинетической теории**:

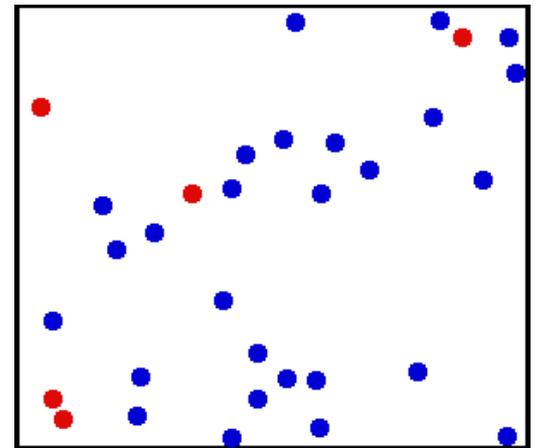
- все тела состоят из мельчайших частиц: атомов, молекул или ионов;
- эти частицы находятся в непрерывном хаотичном движении (**кинэтика**: др.-греч. κίνησις «движение»);
- частицы взаимодействуют друг с другом путём абсолютно упругих столкновений.



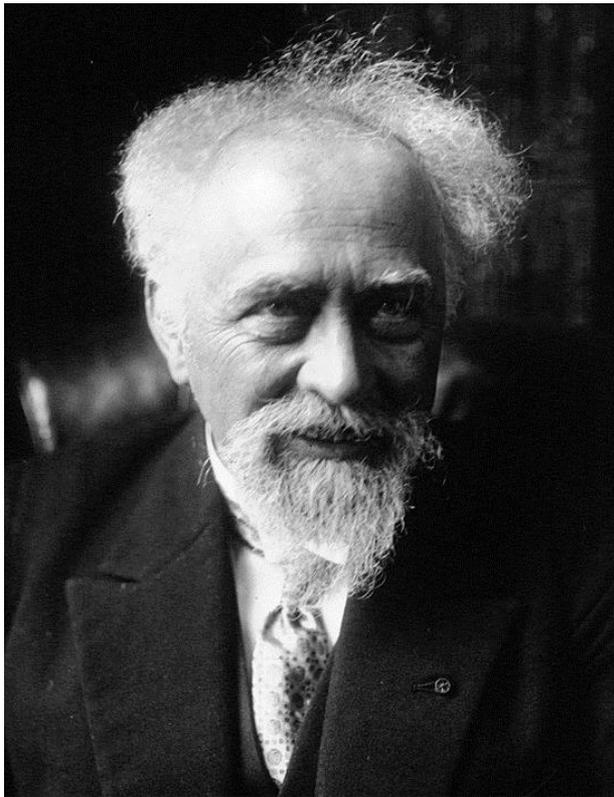
Джеймс Клерк Максвелл



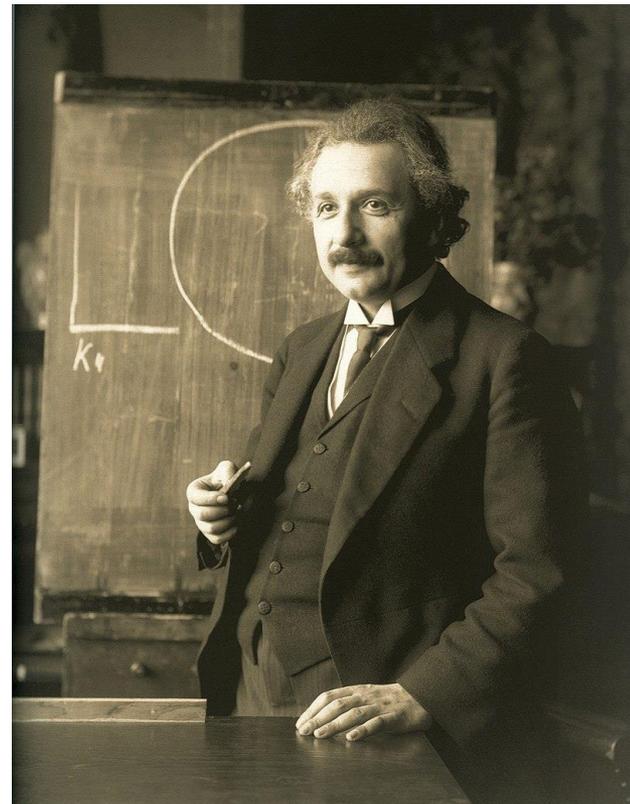
Людвиг Больцман



Начало XX века – стали известны размеры и массы молекул, число молекул в единице объема, постоянная Авогадро (фр. ученый Перрен, на основе теорий Больцмана, Эйнштейна и др.)

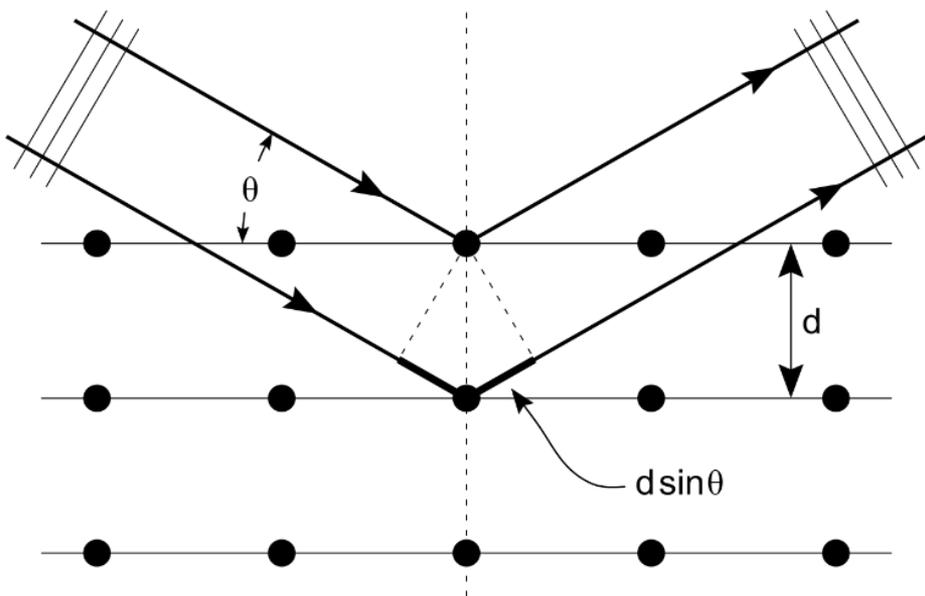


Жан Перрен

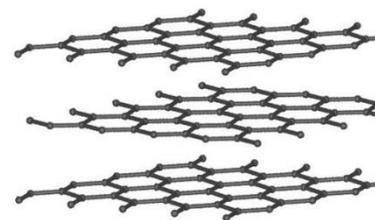
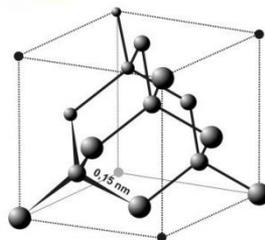


Альберт Эйнштейн

Рентгеноструктурный анализ кристаллов (начиная с 1912 г.)

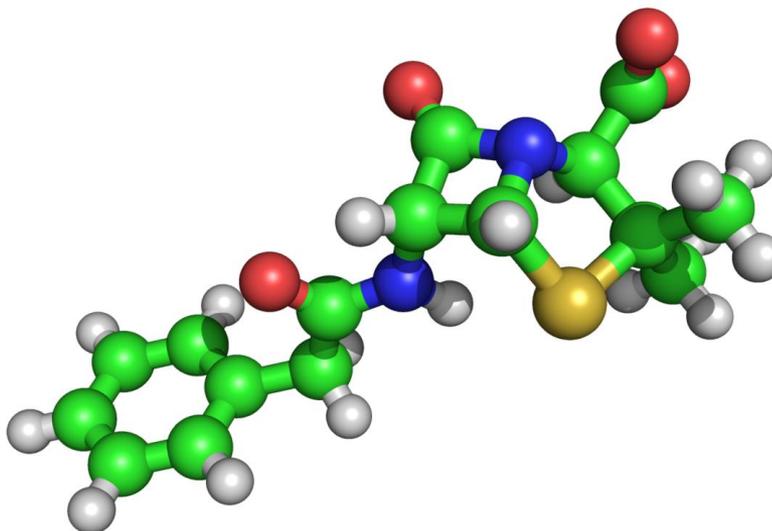


Графит

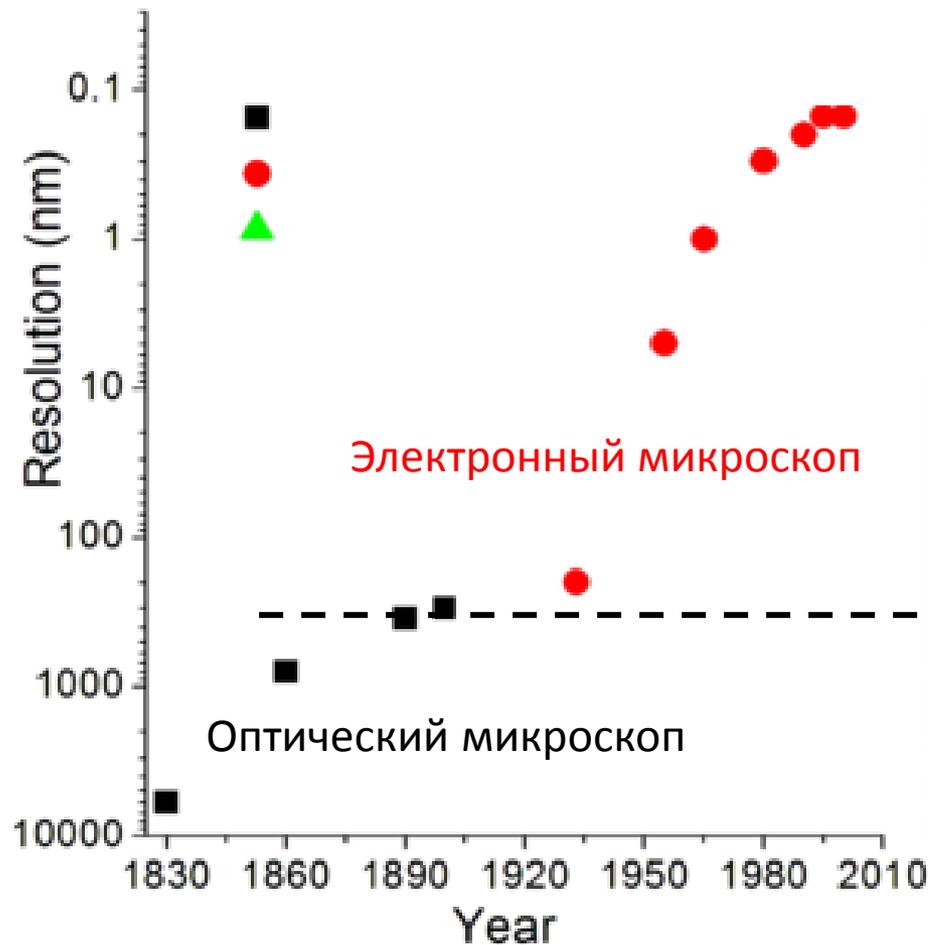


Рассеяние рентгеновских лучей на кристаллической решетке

Пенициллин

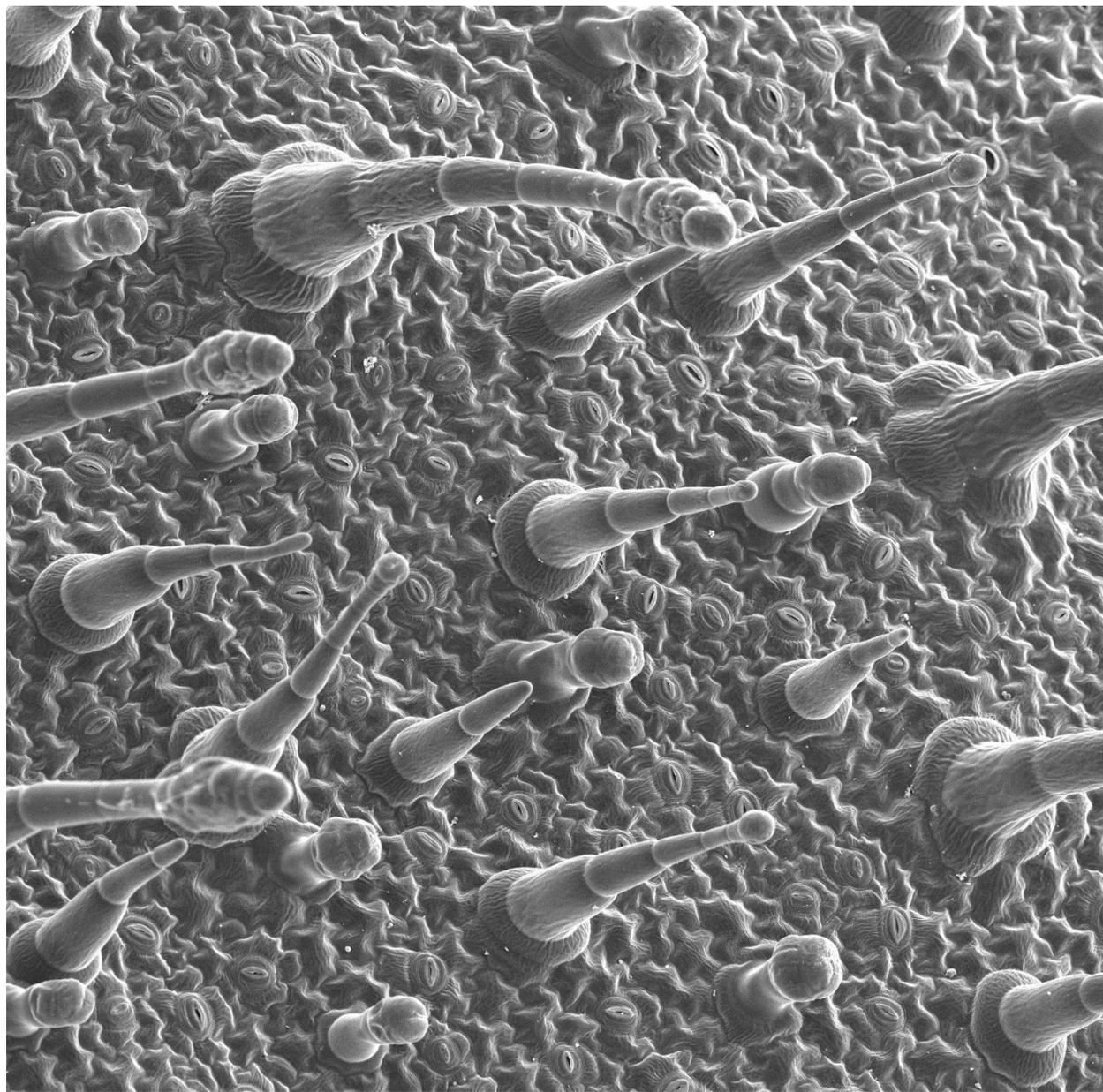


Микроскопия



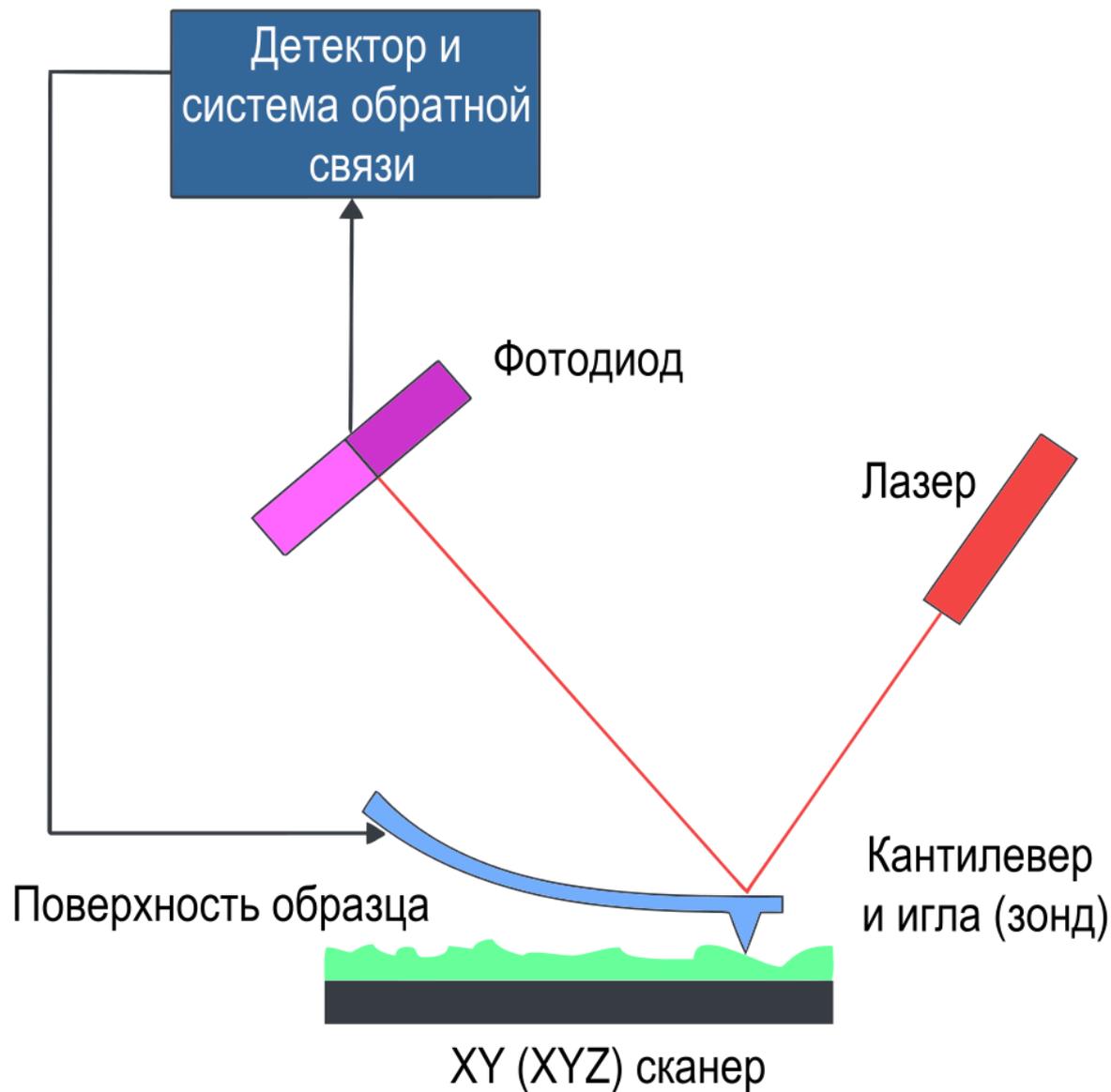
200 нм – дифракционный предел для оптического микроскопа (половина длины волны видимого света)

Поверхность листка
дерева в
электронном
микроскопе

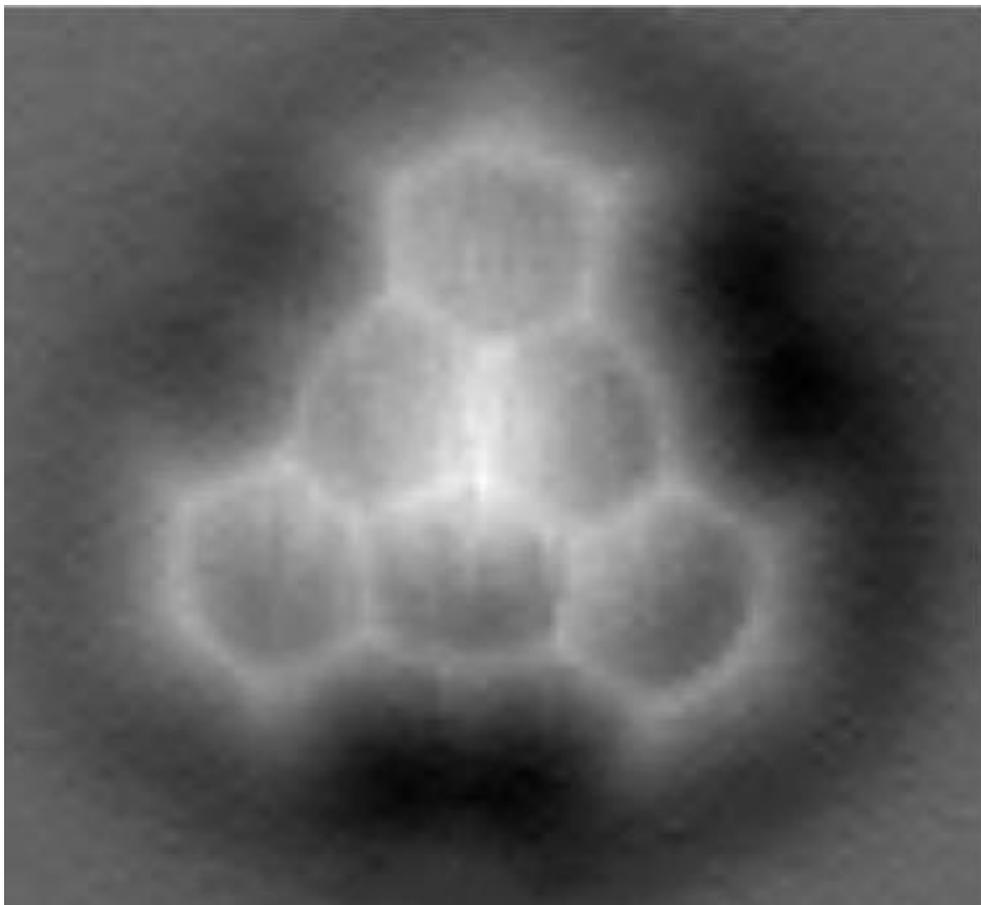


200 нм

Конец 20-го века: Сканирующая зондовая микроскопия



Снимок одиночной органической молекулы

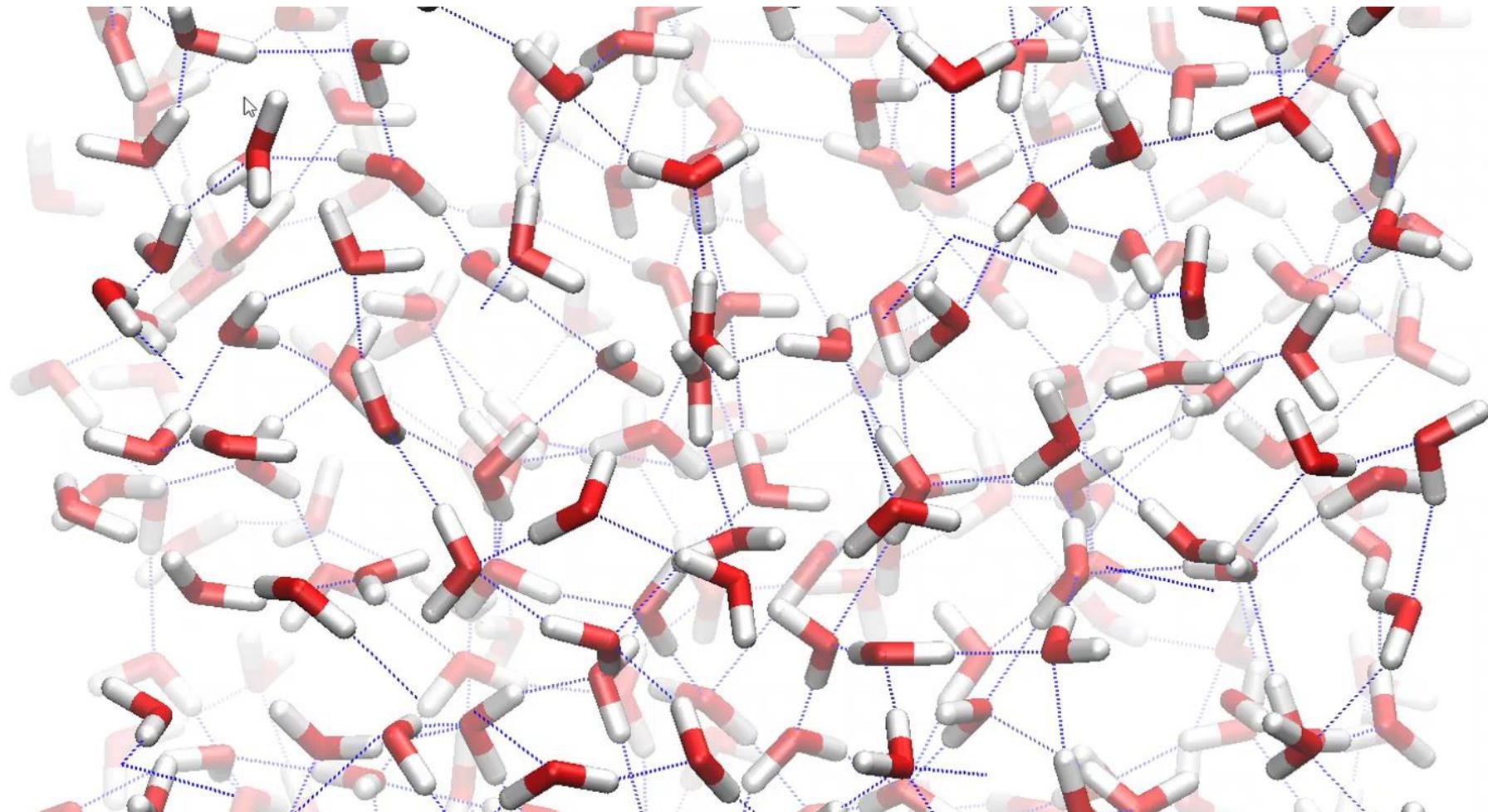


Метод молекулярной динамики (вторая половина 20-го века)

Численное интегрирование на мощных компьютерах ньютоновский уравнений движения для набора отдельных молекул, взаимодействующих между собой с потенциалом взаимодействия $U(\vec{r})$.

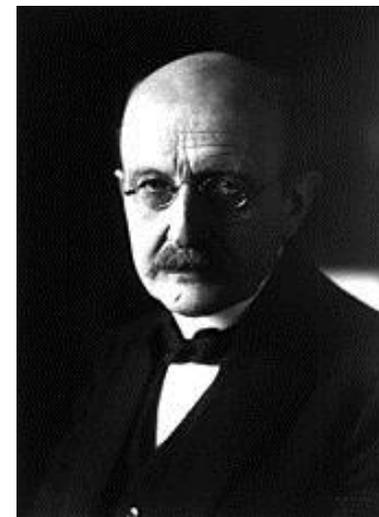
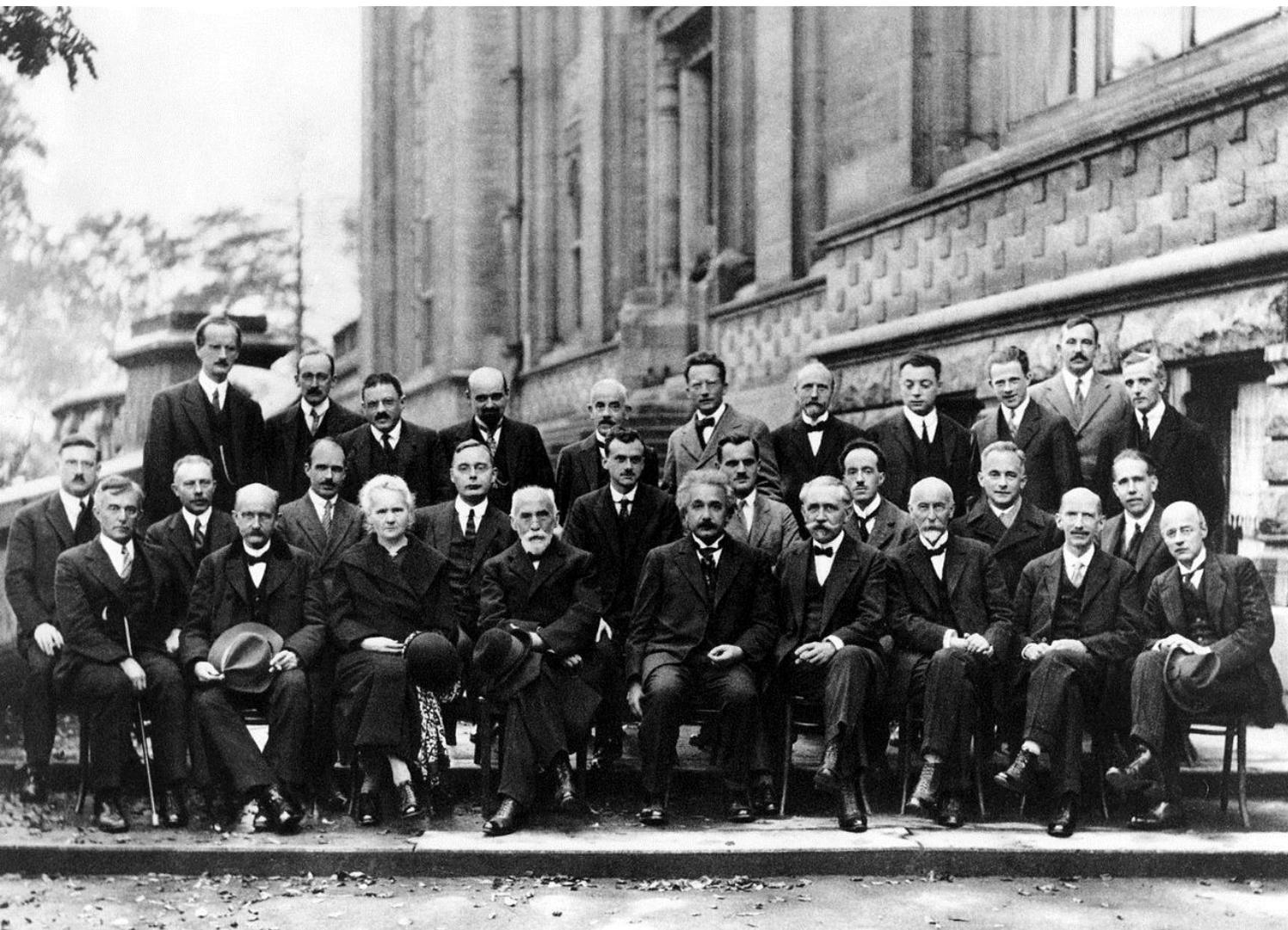
$$m \frac{d^2}{dt^2} \vec{r} = - \frac{dU(\vec{r})}{d\vec{r}}$$

Расчет для молекул воды.



Полное время 100 пикосекунд (10^{-10} с)

20-е годы XX века – создание квантовой механики,
законы атомной физики, формирование молекул



Макс Планк

Конференция
в Брюсселе,
1927 г.

Все вещества состоят из некоторого набора простых веществ – химических элементов. Систематизированы в таблице Менделеева.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМ

Свойства атомов химических элемен
находятся в периодической

Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

ства их соединений
ных ядер



I A 1												VIII A 18						
1	1,00794 1 H ВОДОРОД											2 He ГЕЛИЙ						
		II A 2																
2	6,941 3 Li ЛИТИЙ	9,01218 4 Be БЕРИЛЛИЙ																
3	22,9898 11 Na НАТРИЙ	24,3050 12 Mg МАГНИЙ																
			III B 3	IV B 4	V B 5	VI B 6	VII B 7	8	VIII B 9	10	I B 11	II B 12						
4	39,0983 19 K КАЛИЙ	40,078 20 Ca КАЛЬЦИЙ	44,9559 21 Sc СКАНДИЙ	47,867 22 Ti ТИТАН	50,9415 23 V ВАНАДИЙ	51,9961 24 Cr ХРОМ	54,9380 25 Mn МАРГАНЕЦ	55,845 26 Fe ЖЕЛЕЗО	58,9332 27 Co КОБАЛЬТ	58,6934 28 Ni НИКЕЛЬ	63,546 29 Cu МЕДЬ	65,38 30 Zn ЦИНК	69,723 31 Ga ГАЛЛИЙ	72,64 32 Ge ГЕРМАНИЙ	74,9216 33 As МЫШЬЯК	78,96 34 Se СЕЛЕН	79,904 35 Br БРОМ	83,798 36 Kr КРИПТОН
5	85,4678 37 Rb РУБИДИЙ	87,62 38 Sr СТРОНЦИЙ	88,9058 39 Y ИТТРИЙ	91,224 40 Zr ЦИРКОНИЙ	92,9064 41 Nb НИОБИЙ	95,96 42 Mo МОЛИБДЕН	[98] 43 Tc ТЕХНЕЦИЙ	101,07 44 Ru РУТЕНИЙ	102,905 45 Rh РОДИЙ	106,42 46 Pd ПАЛЛАДИЙ	107,868 47 Ag СЕРЕБРО	112,411 48 Cd КАДМИЙ	114,818 49 In ИНДИЙ	118,710 50 Sn ОЛОВО	121,760 51 Sb СУРЬМА	127,60 52 Te ТЕЛЛУР	126,904 53 I ИОД	131,293 54 Xe КСЕНОН
6	132,905 55 Cs ЦЕЗИЙ	137,327 56 Ba БАРИЙ	138,906 57 La ЛАНТАН	178,49 72 Hf ГАФНИЙ	180,948 73 Ta ТАНТАЛ	183,84 74 W ВОЛЬФРАМ	186,207 75 Re РЕНИЙ	190,23 76 Os ОСМИЙ	192,217 77 Ir ИРИДИЙ	195,084 78 Pt ПЛАТИНА	196,967 79 Au ЗОЛОТО	200,59 80 Hg РУТУТЬ	204,383 81 Tl ТАЛЛИЙ	207,2 82 Pb СВИНЕЦ	208,980 83 Bi ВИСМУТ	[209] 84 Po ПОЛОНИЙ	[210] 85 At АСТАТ	[222] 86 Rn РАДОН
7	[223] 87 Fr ФРАНЦИЙ	[226] 88 Ra РАДИЙ	[227] 89 Ac АКТИНИЙ	[267] 104 Rf РЕЗЕРФОРДИЙ	[270] 105 Db ДУБНИЙ	[271] 106 Sg СИБОРГИЙ	[274] 107 Bh БОРИЙ	[277] 108 Hs ХАССИЙ	[278] 109 Mt МЕЙТНЕРИЙ	[281] 110 Ds ДАРМШЛАДИЙ	[281] 111 Rg РЕНТГЕНИЙ	[285] 112 Cn КОПЕРНИЦИЙ	[286] 113 Uut УПЕРОВИЙ	[289] 114 Fl ФЛЕРОВИЙ	[289] 115 Uup УПЕРВИЙ	[293] 116 Lv ЛИБЕРМОРВИЙ	[294] 117 Uus УЮСВИЙ	[294] 118 Uuo УЮОВИЙ
				140,116 58 Ce ЦЕРИЙ	140,908 59 Pr ПРАЗЕОДИМ	144,242 60 Nd НЕОДИМ	[145] 61 Pm ПРОМЕТИЙ	150,36 62 Sm САМАРИЙ	151,964 63 Eu ЕВРОПИЙ	157,25 64 Gd ГАДОЛИНИЙ	158,925 65 Tb ТЕРБИЙ	162,500 66 Dy ДИСПРОЗИЙ	164,930 67 Ho ГОЛЬМИЙ	167,259 68 Er ЭРБИЙ	168,934 69 Tm ТУЛИЙ	173,054 70 Yb ИТТЕРБИЙ	174,97 71 Lu ЛУТЕЦИЙ	
				232,038 90 Th ТОРИЙ	231,036 91 Pa ПРОТАКТИНИЙ	238,029 92 U УРАН	[237] 93 Np НЕПУНИЙ	[244] 94 Pu ПЛУТОНИЙ	[243] 95 Am АМЕРИЦИЙ	[247] 96 Cm КЮРИЙ	[247] 97 Bk БЕРКЛИЙ	[251] 98 Cf КАЛИФОРНИЙ	[252] 99 Es ЭЙНШТЕЙНИЙ	[257] 100 Fm ФЕРМИЙ	[258] 101 Md МЕНДЕЛЕВИЙ	[259] 102 No НОБЕЛИЙ	260,11 103 Lr ЛОУРЕНСИЙ	

127,60 ← Относительная атомная масса
52 **Te** ← Атомный номер и химический символ
ТЕЛЛУР ← Название элемента
☼ ← Радиоактивный элемент

Атомы – наименьшие частицы каждого химического элемента. Состоят из ядра из положительно заряженных протонов и нейтральных нейтронов, и отрицательно заряженных электронов. Число протонов равно числу электронов – атомы электронейтральны.

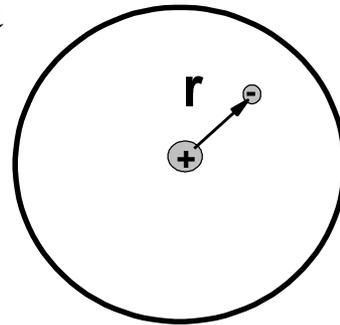
Порядковый номер атома в таблице Менделеева – число протонов.

Изотопы – атомы одного порядкового номера, с разным количеством нейтронов в ядре. ^1H , ^2H (D), ^{12}C , ^{13}C

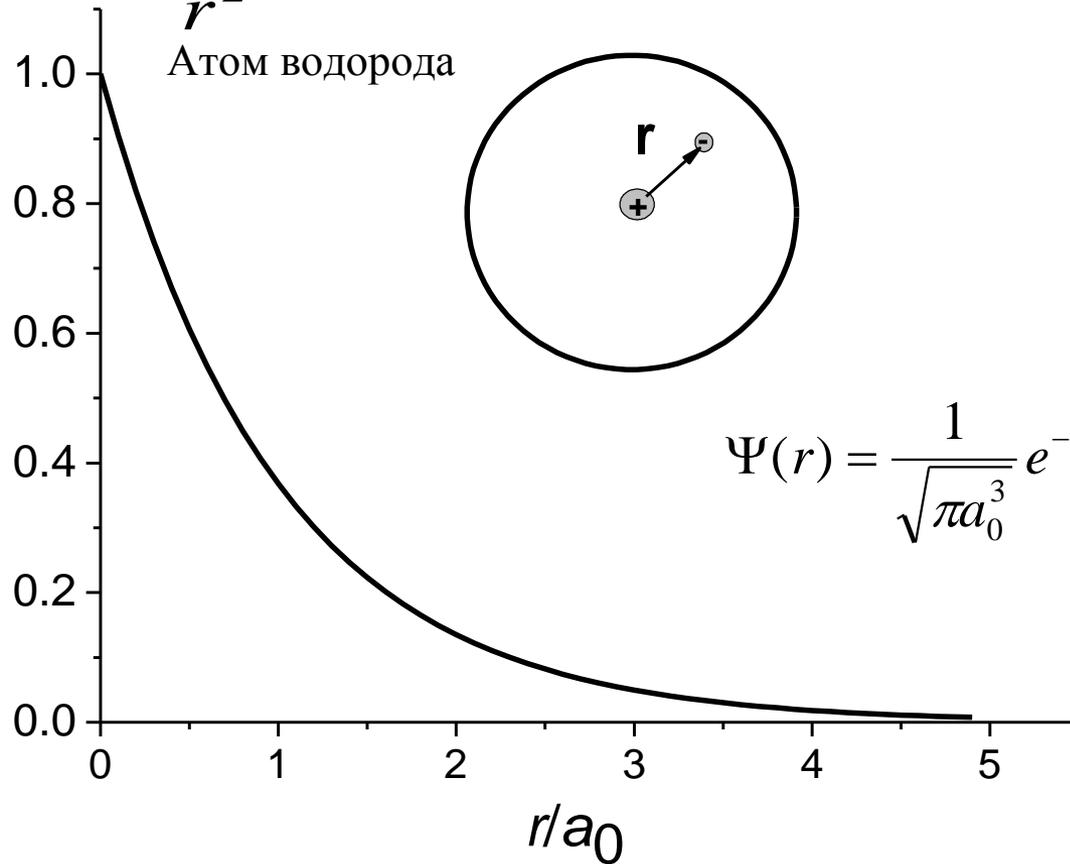
Силы взаимодействия в атоме – электростатические. Закон Кулона:

$$F = \frac{e^2}{r^2} \quad e = 4.8 \cdot 10^{-10} \text{ СГСЭ}$$

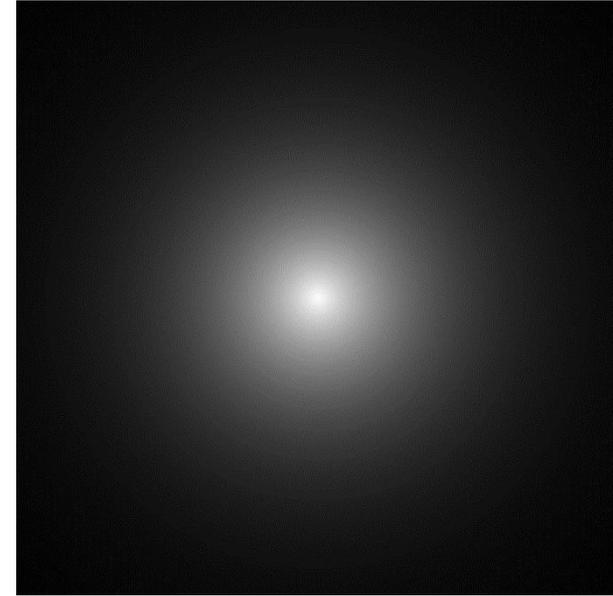
Атом водорода



$\Psi(r)$, а.у.



$$\Psi(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$$



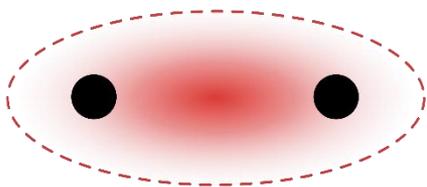
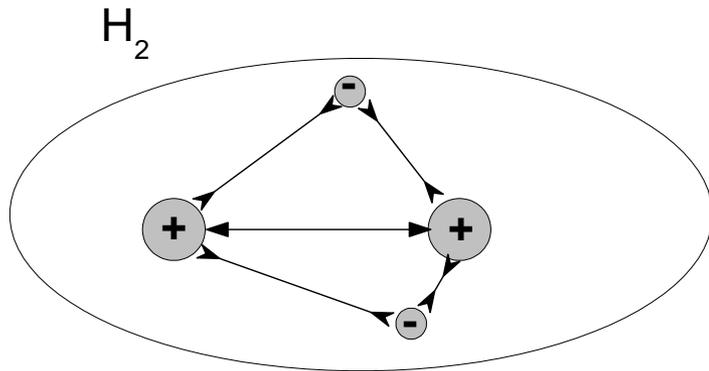
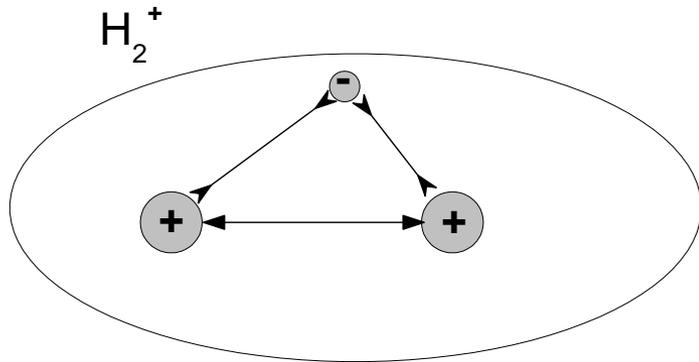
«Электронное облако»

$a_0 = 0.529 \text{ \AA}$, Ангстрем = 10^{-8} см.

Размер ядер $10^{-13} - 10^{-12}$ см.

Молекулы

Атомы соединяются в молекулы. Простейшая молекула H_2^+ (молекулярный ион).

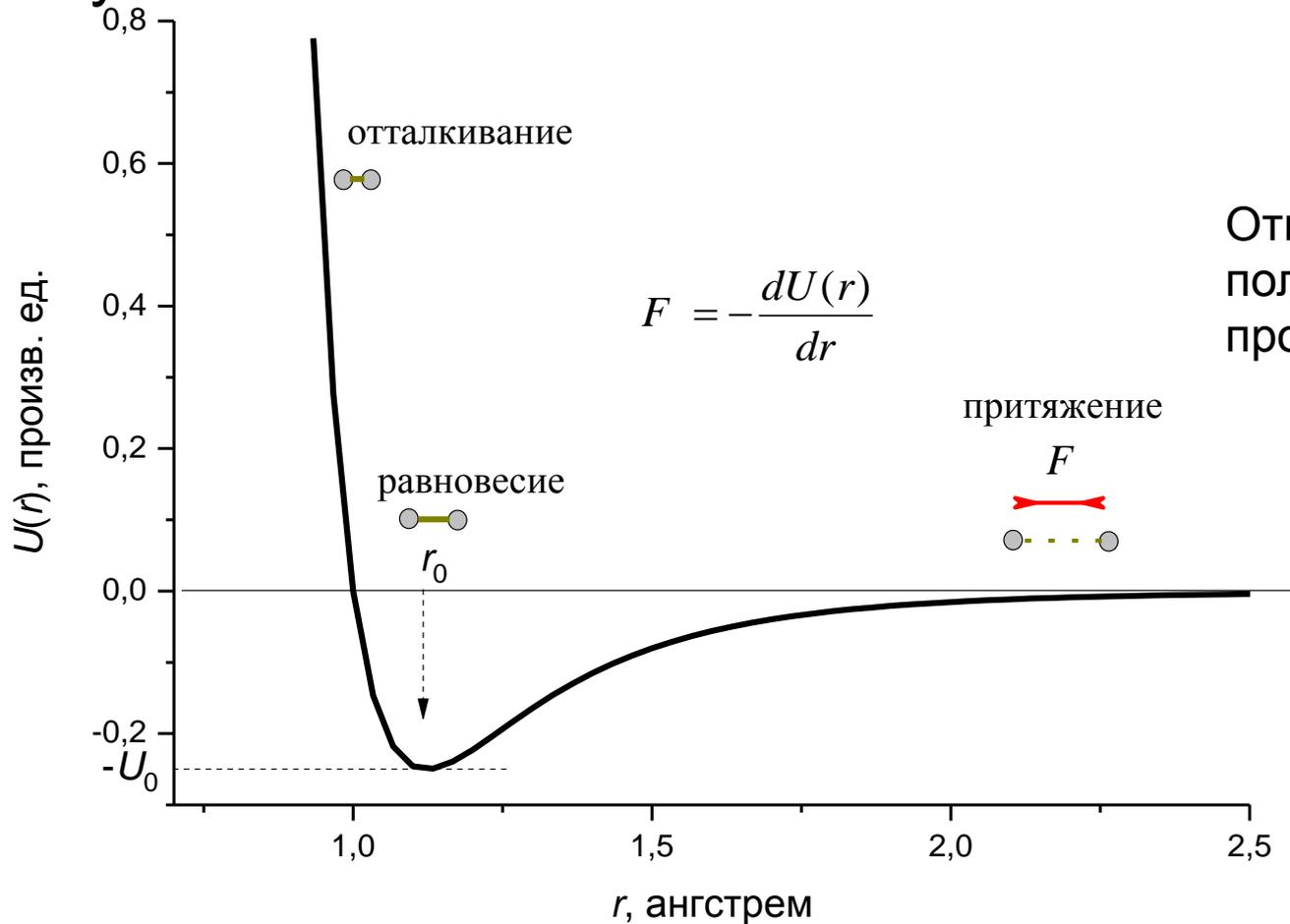


В молекуле электроны как бы «склеивают» атомы – притягиваются к обоим ядрам. Больше электронов – прочнее связь.

В молекуле H_2 два электрона, связь более прочная, чем в H_2^+ .

Квантовомеханический принцип Паули – на одной орбитали может находиться не более двух электронов. Поэтому третьему электрону уже нет места на этой орбитали.

Взаимодействие двух атомов на расстоянии r в двухатомной молекуле



Молекула	H ₂	O ₂	Cl ₂
r_0	0,75 Å	1,2 Å	2,0 Å
U_0	4,5 эв	5,1 эв	2,5 эв

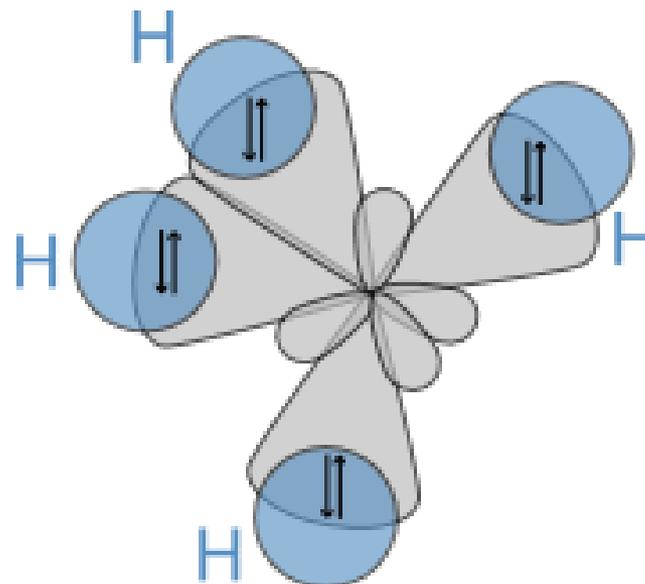
1 электронвольт (эв) = 1,602 176
 6208(98) · 10⁻¹⁹ Дж = 1,602 176
 6208(98) · 10⁻¹² эрг.

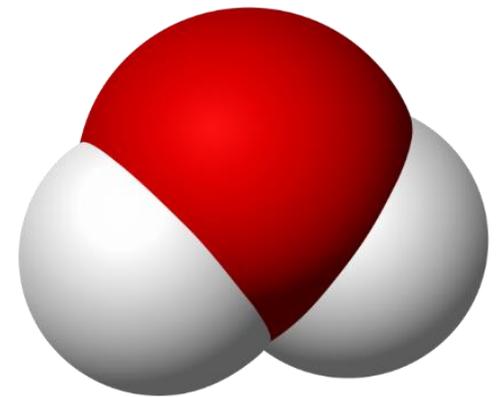
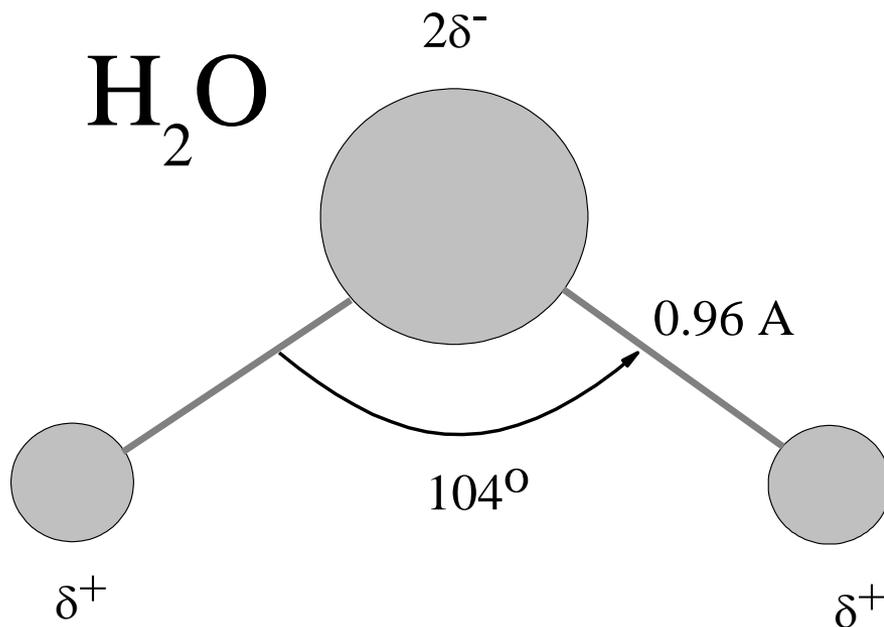
Многоатомные молекулы.

Валентность атомов: химическая связь образуется для заполнения незаполненной электронной оболочки атомов, для этого из-за принципа Паули требуется лишь строго определенное количество других атомов.

Насыщаемость связей – способность атома образовывать молекулы только с ограниченным числом других атомов.

Молекула метана.
Тетраэдрическая структура,
угол между связями 109°





Молекулы могут иметь электрический дипольный момент

Массы молекул и атомов измеряются в **атомных единицах массы (а.е.м.)**. Другие названия – дальтон (Да), углеродная единица (у.е.).

1 а. е. м. = 1/12 массы изотопа ^{12}C .

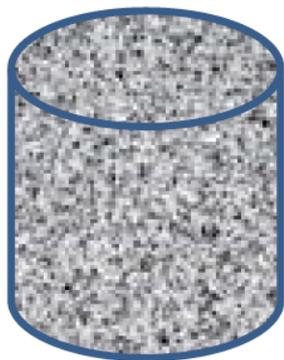
Атомная масса (уст. - атомный вес) – масса атома в а.е.м. Величина безразмерная. Атомная масса ^{12}C равна 12.

Моль есть количество вещества, содержащее $N_A = 6.02214076 \times 10^{23}$ молекул (или атомов, или ионов). N_A называется **константой Авогадро**, ее размерность моль $^{-1}$. Моль измеряется в г·моль $^{-1}$.

Это определение N_A принято в 2019 г. До этого молярная масса ^{12}C была 12 г/моль *точно*. С 2019 года она равна 12 г/моль *«примерно»*.

Агрегатные состояния вещества

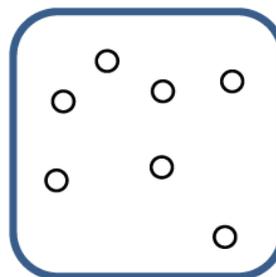
Одно и то же вещество в зависимости от внешних условий может находиться в разных агрегатных состояниях.



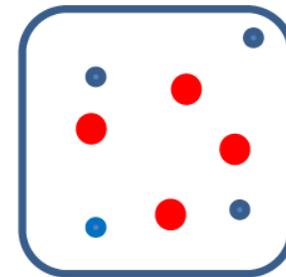
Твердое тело



Жидкость



Газ



Плазма



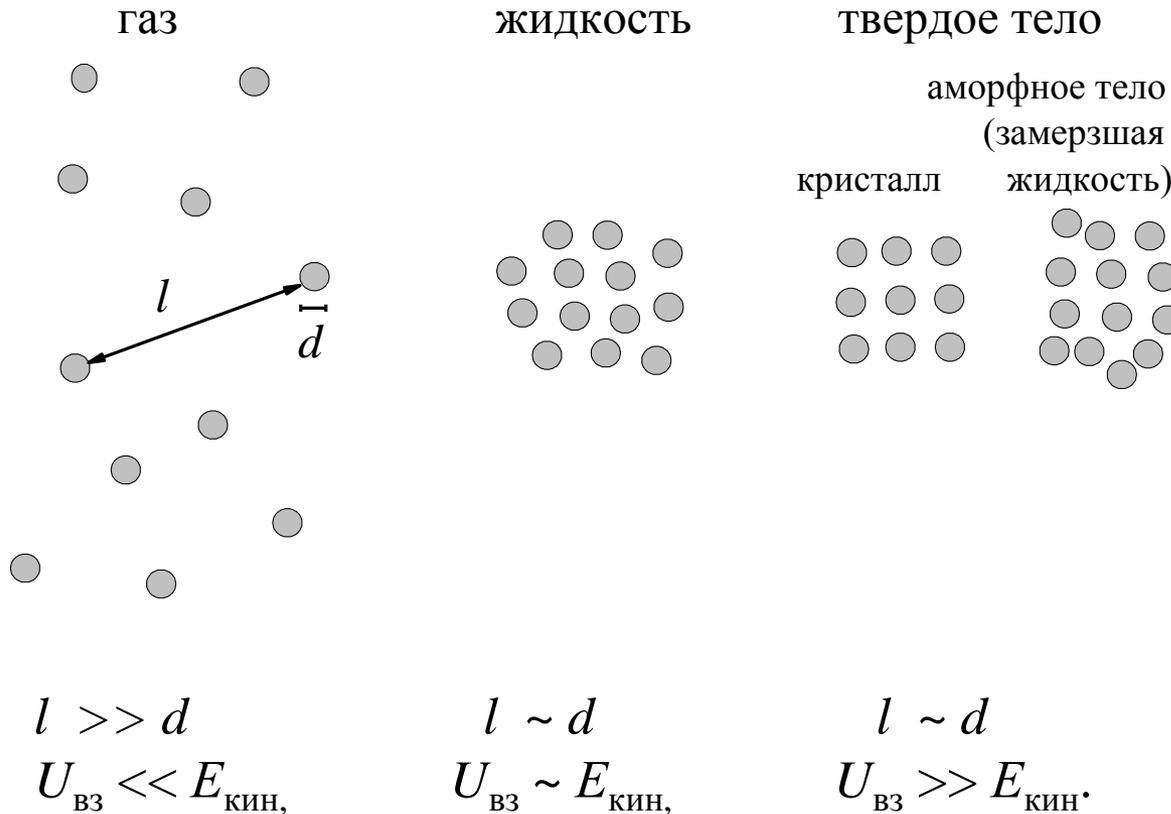
Температура

Твердые тела несжимаемы и не меняют форму.

Жидкости несжимаемы, принимают форму сосуда, в котором находятся.

Газы – легкие вещества, легко сжимаемые, принимающие форму сосудов, в которых находятся.

Агрегатные состояния с точки зрения молекулярного строения:



Для газов энергия взаимодействия молекул $U_{вз}$ мала по сравнению со средней их кинетической энергией, $E_{кин}$, $U_{вз} \ll E_{кин}$, для жидкостей $U_{вз} \sim E_{кин}$, для твердых тел $U_{вз} \gg E_{кин}$.

Твердые тела чаще всего кристаллы. Но бывают и аморфные твердые тела – застывшая жидкость.

Жидкие кристаллы (открыты в 1888 г., 1970-е годы – начало применения в дисплеях)

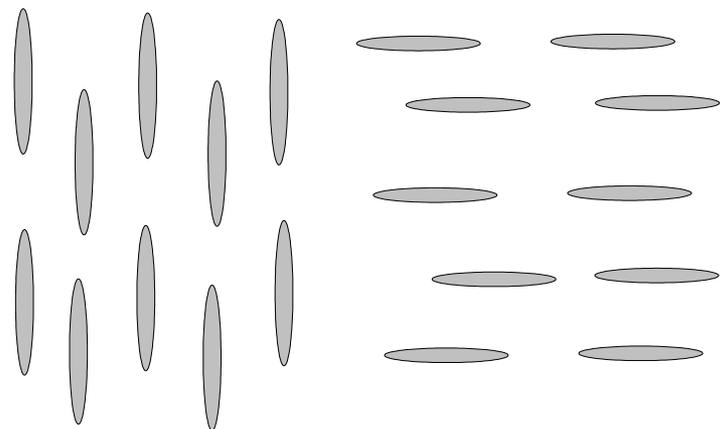
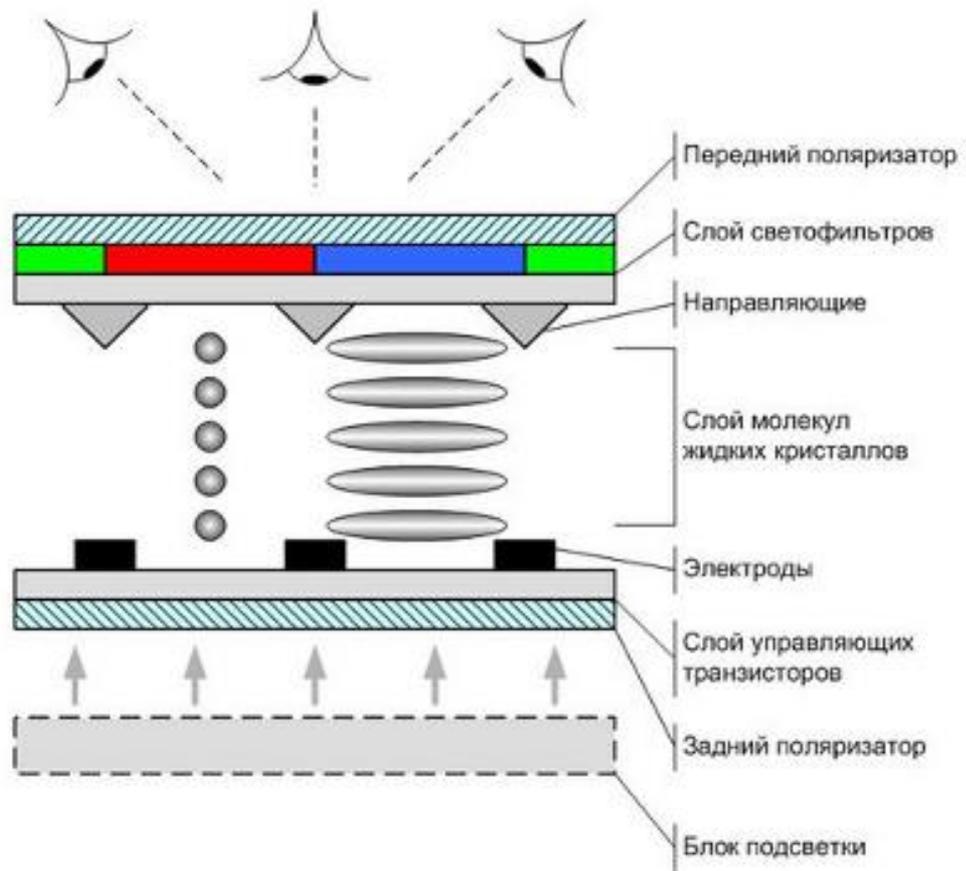
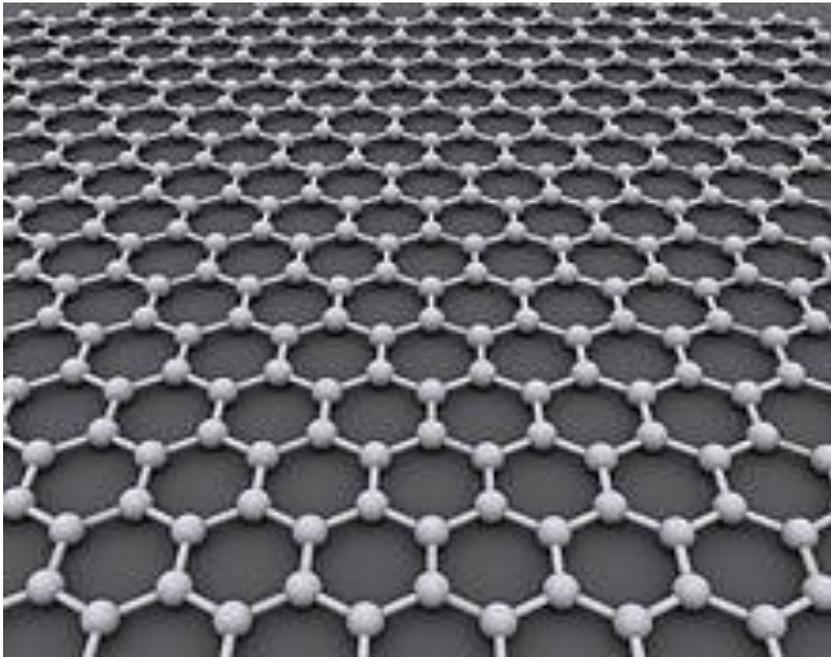


Схема строения ЖК-панели типа IPS

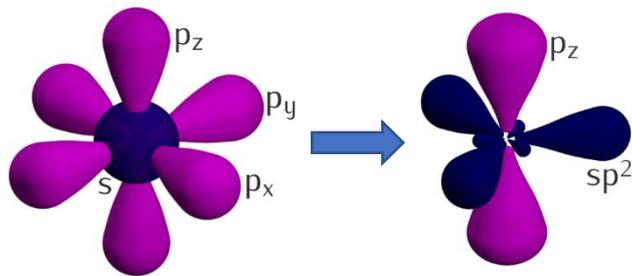


ЖК дисплеи ноутбуков, смартфонов, планшетов и т.д.

Графен – двумерное твердое тело, образованное атомами углерода



2004 – изолирование и характеристика

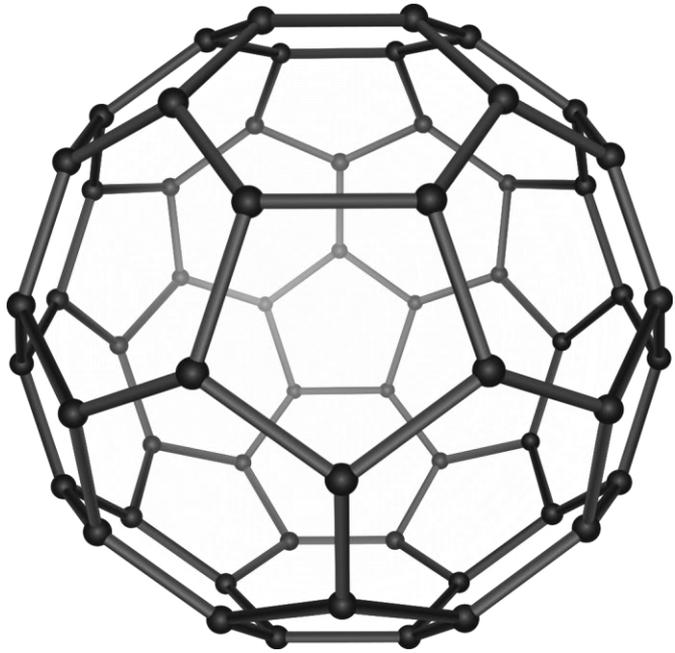


sp^2 -гибридизация

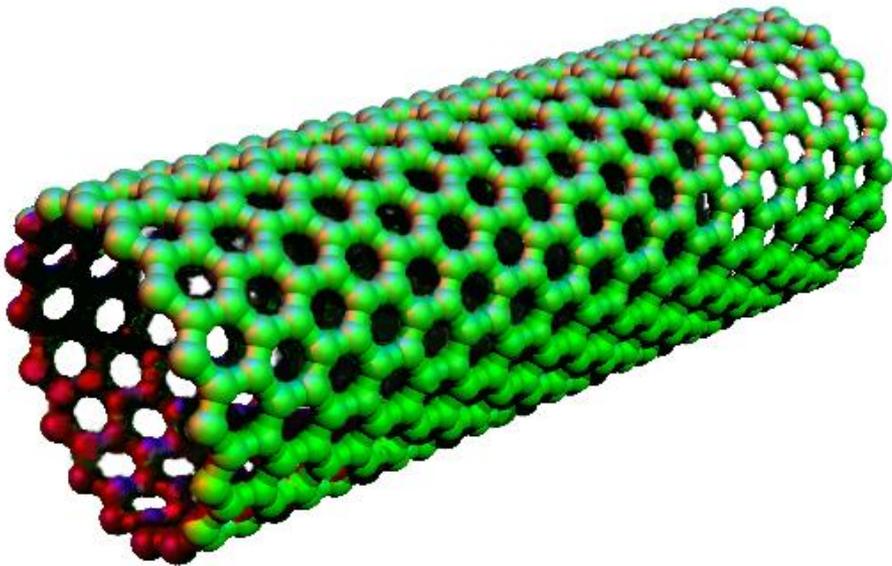
Нобелевская премия 2010 года – Андрей Гейм и Константин Новоселов

Другие соединения
углерода:

Фуллерены

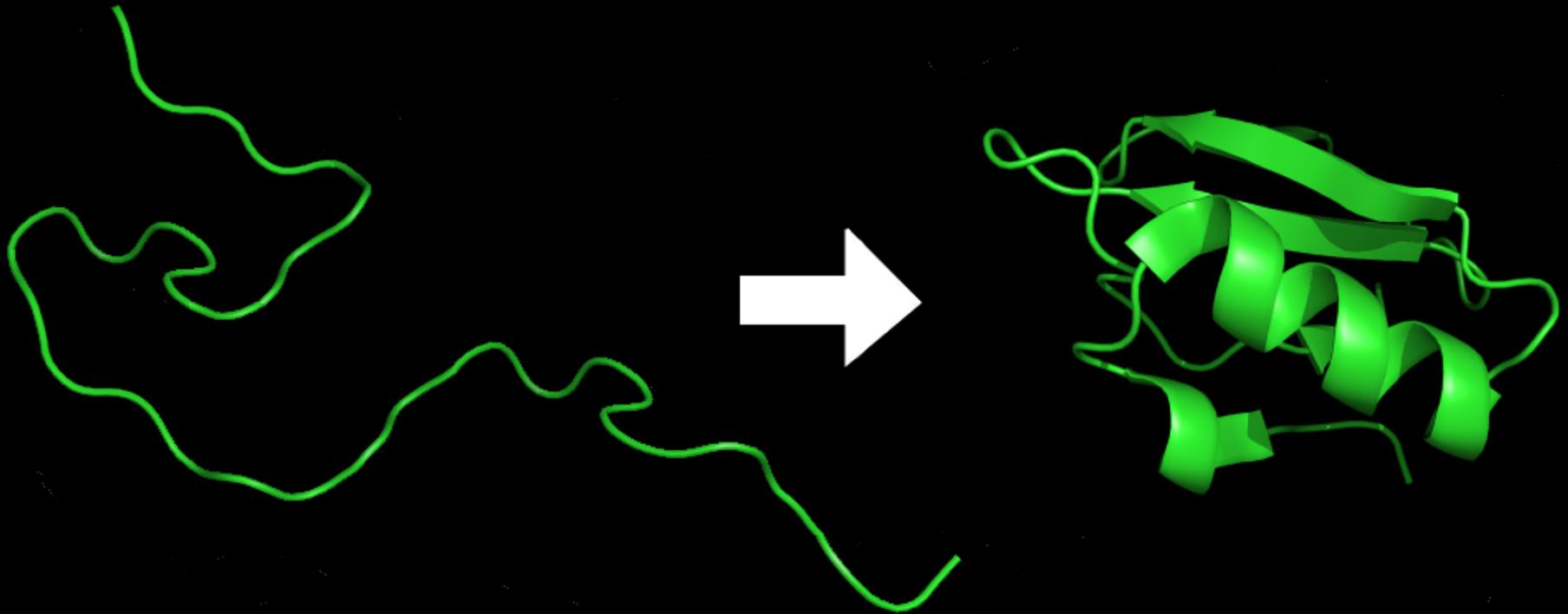


Нанотрубки



Молекулярная физика биологических систем

Пример существующих здесь проблем:
складывание белков



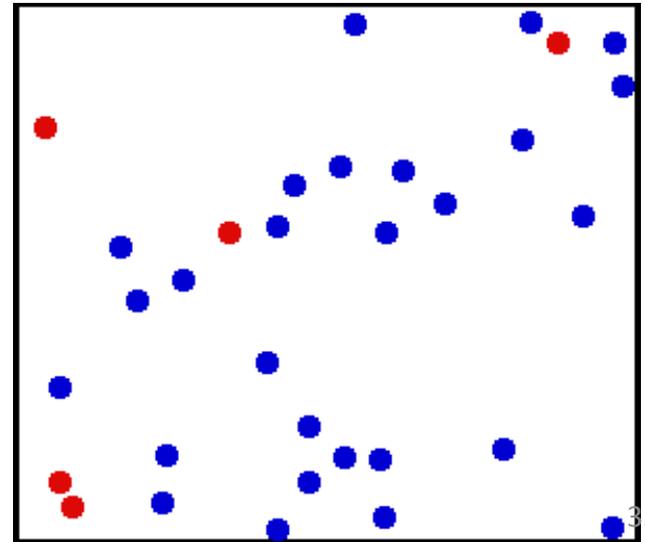
Сразу после синтеза в клетке

Конечная структура

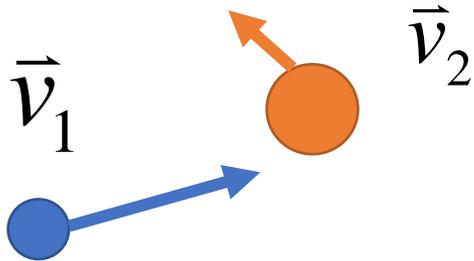
Белок «знает», как ему складываться?

Идеальный газ, вероятности, функции распределения

Идеальный газ – теоретическая модель газа, в которой пренебрегается взаимодействием между молекулами, за исключением кратких моментов упругих столкновений.



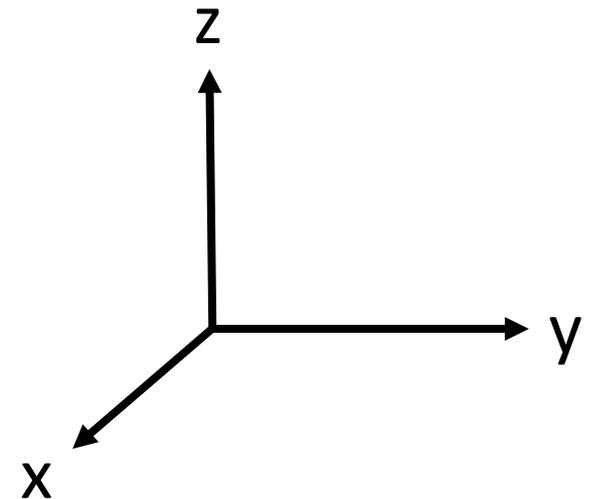
Гипотеза молекулярного хаоса (Дж. К. Максвелл, 1867)



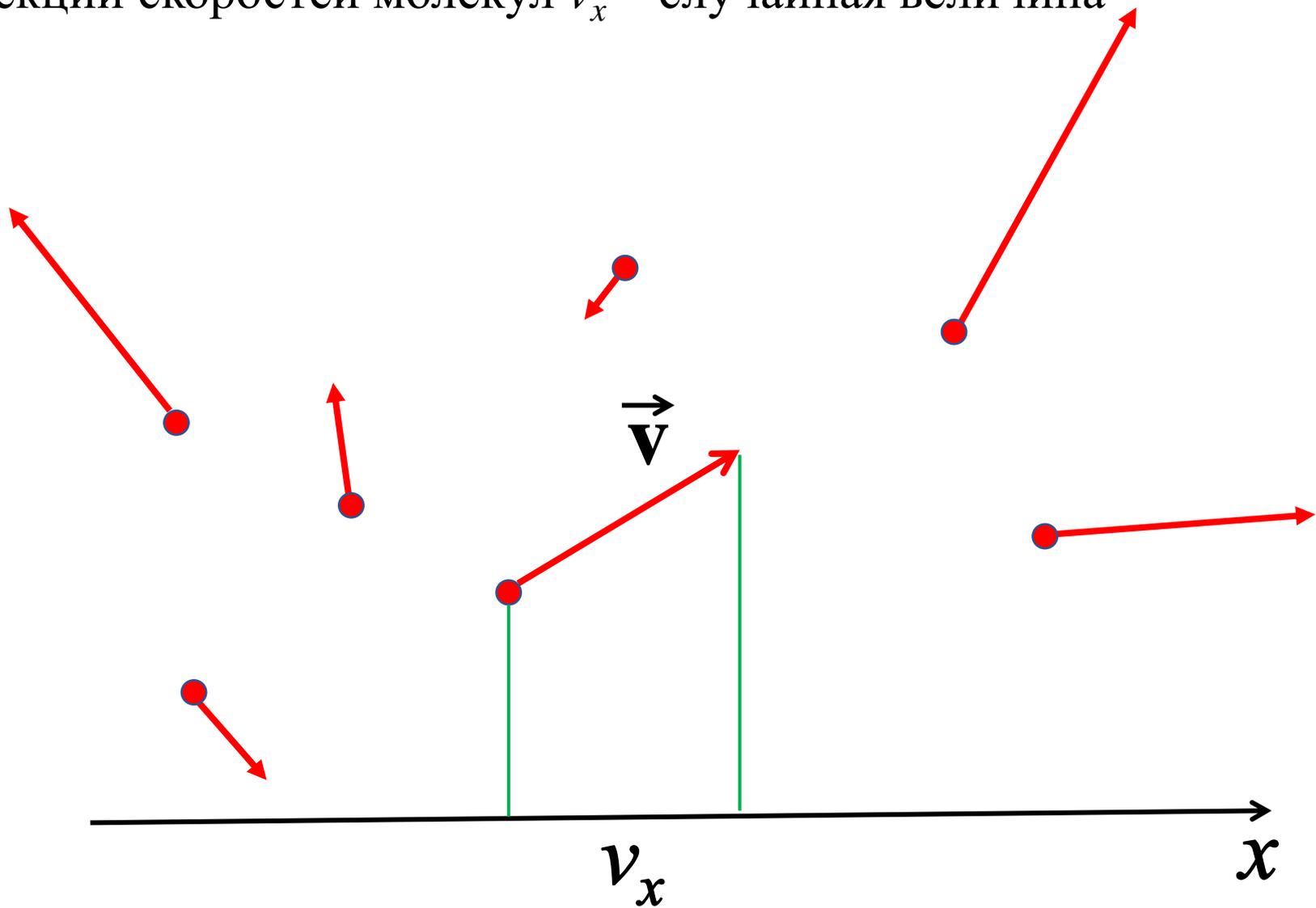
Скорости сталкивающихся частиц некоррелированы между собой (то есть никак между собой не связаны).

Скорости молекул не зависят от их положения в пространстве.

Движение вдоль трех координатных осей пространства происходит некоррелированным образом.



Проекция скорости молекул v_x – случайная величина



Меняется непрерывно в интервале

$$-\infty < v_x < \infty$$

Случайные величины, вероятности, средние значения





$$W_i = \frac{1}{2}, \quad (i = 1, \dots, M, \quad M = 2)$$



$$W_i = \frac{1}{6}, \quad (i = 1, \dots, M, \quad M = 6)$$

Вероятность случайного события есть отношение числа появлений этого события к общему числу испытаний

$$W_i = \frac{N_i}{N} \Big|_{N \rightarrow \infty}$$

Сумма вероятностей всех M событий равна единице

$$\sum_{i=1}^M W_i = 1$$

Припишем каждому событию i некоторое числовое значение A_i . Например, что при бросании монеты пусть будет $A_1 = 0$, $A_2 = 1$. а при бросании кубика A_i пусть будет просто $A_i \equiv i$. Для последовательных испытаний с номером n каждого ($n = 0, 1, 2, \dots, N$) A_i для каждого из событий обозначим:

$$A(n) \Big|_{\text{случайным образом}} = \begin{cases} \text{либо } A_1 \\ \text{либо } A_2 \\ \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \\ \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \\ \text{либо } A_M \end{cases}$$

Средним значением называется

$$\bar{A} \equiv \overline{A(n)} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N A(n) \Big|_{N \rightarrow \infty}$$

Все одинаковые величины $A(n)$ можно сгруппировать в M групп, в каждой из которых значение $A(n)$ равно одному и тому же числу A_i , а число элементов равно N_i . (Для бросания монеты 2 группы и 6 групп для бросания кубика). Величина среднего тогда:

$$\bar{A} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N A(n) \Big|_{N \rightarrow \infty} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^M N_i A_i \Big|_{N \rightarrow \infty} = \sum_{i=1}^M W_i A_i$$

Среднее значение квадрата $\overline{A^2} = \sum_{i=1}^M W_i A_i^2$

Мерой разброса случайной величины служит среднее значение квадрата ее отклонения от среднего значения:

$$\overline{(A(n) - \bar{A})^2} = \overline{A^2} - 2\bar{A}\bar{A} + \bar{A}^2 = \overline{A^2} - \bar{A}^2$$

Это дисперсия случайной величины

Независимые события A и B:
вероятности перемножаются



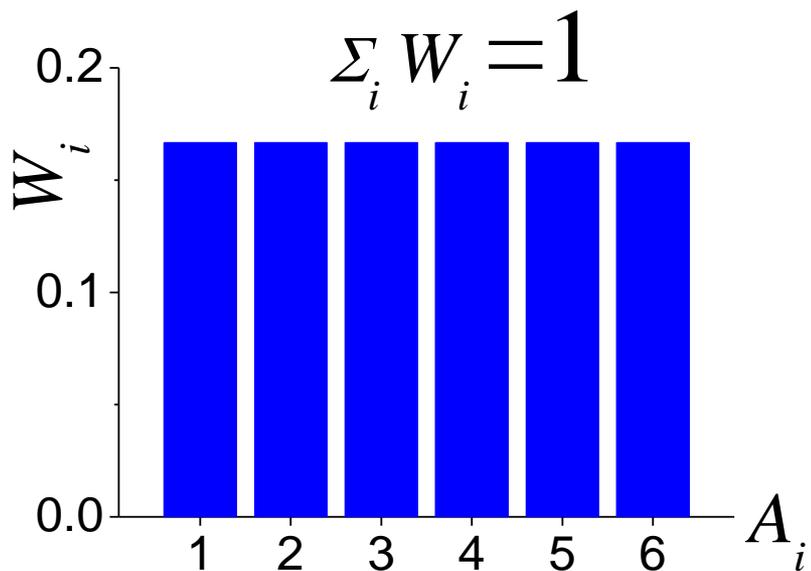
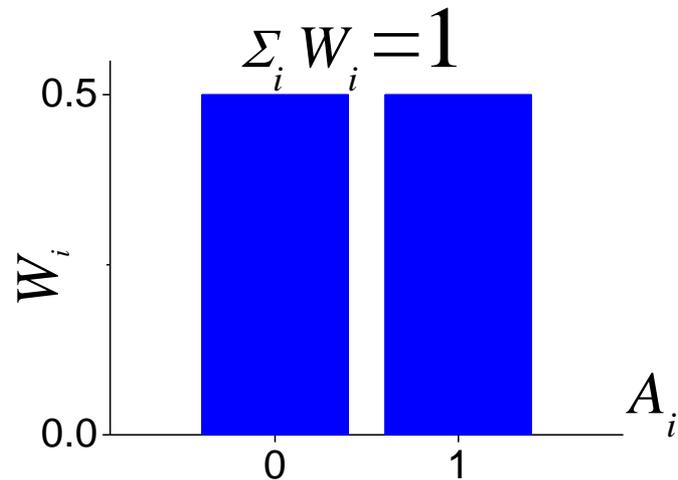
$$W(AB) = W(A)W(B)$$

Отсюда следует, что среднее значение события AB

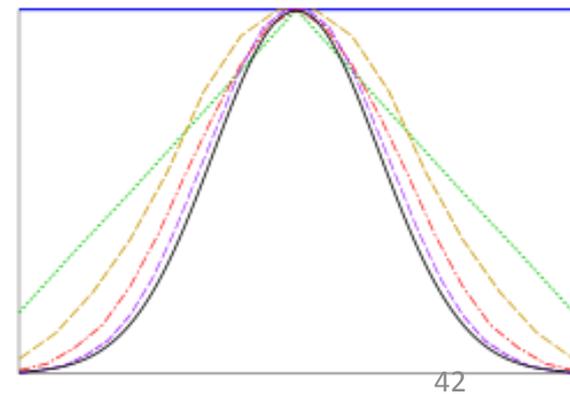
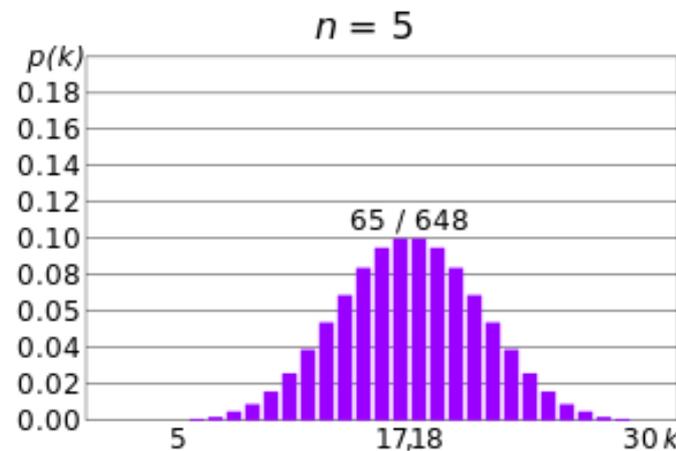
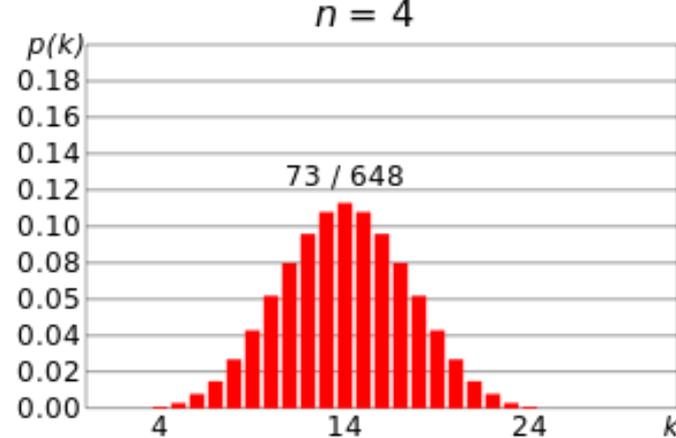
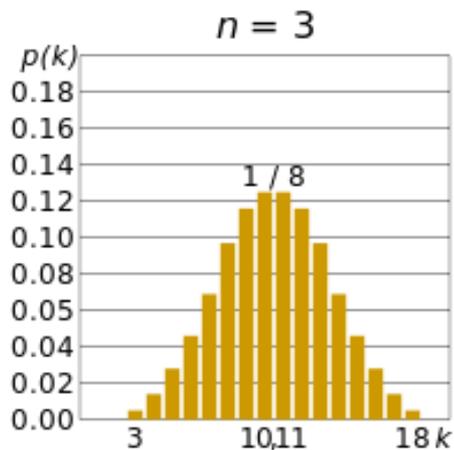
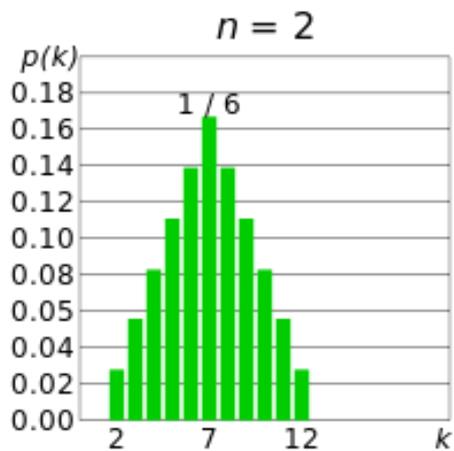
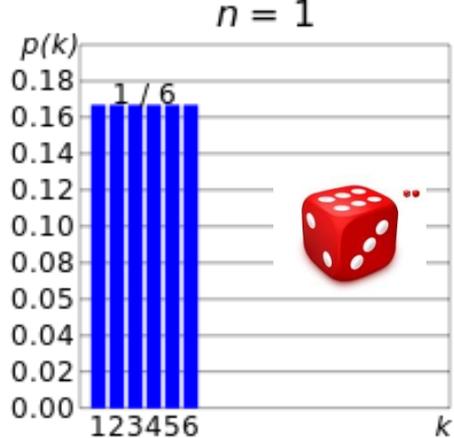
$$\overline{AB} = \sum_{i,j} W_i^A W_j^B A_i B_j = \sum_i W_i^A A_i \sum_j W_j^B B_j = \overline{A} \overline{B}$$

Средние значения тоже перемножаются

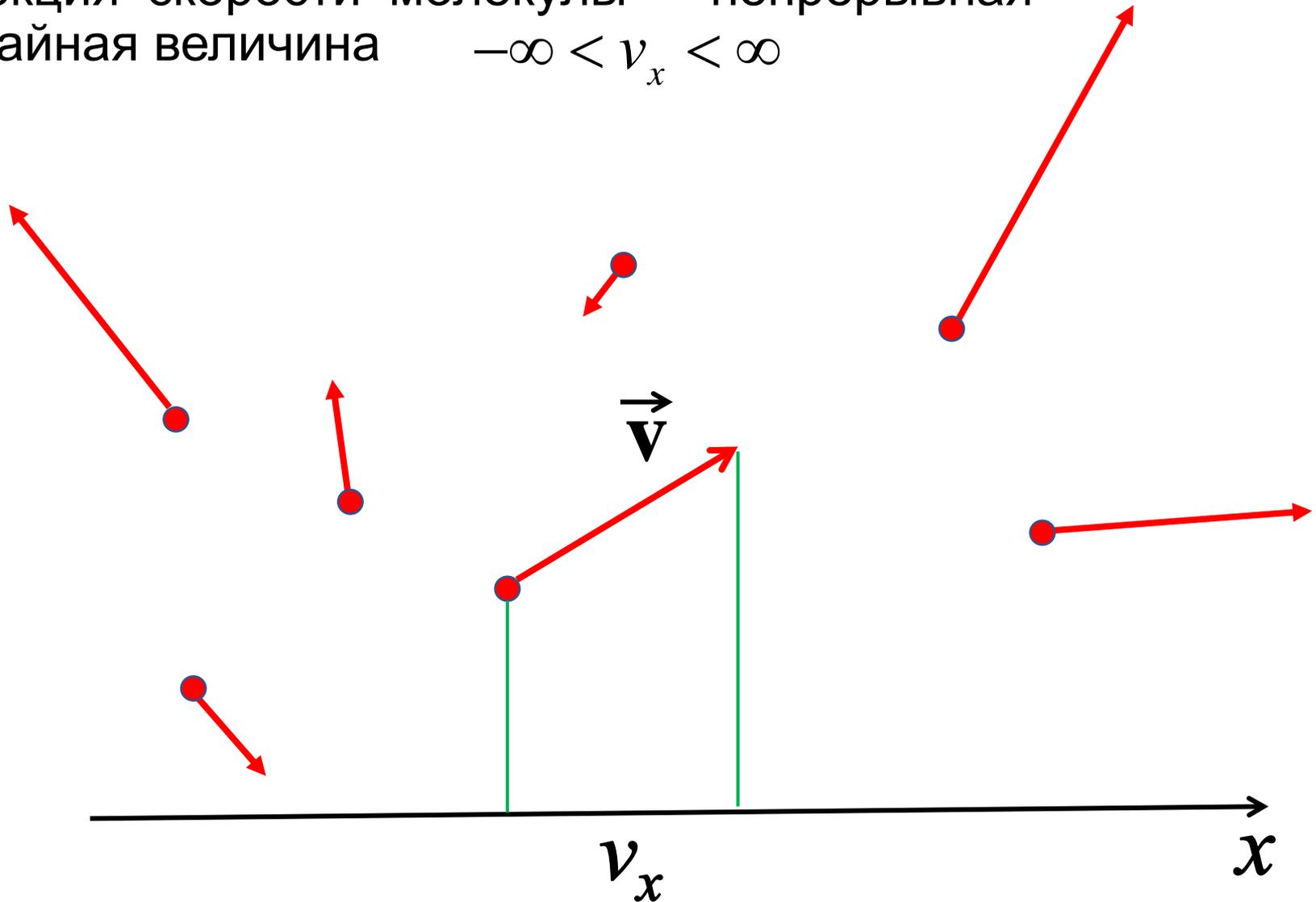
Если вероятности разных событий неодинаковы, удобно ввести понятие функция распределения случайной величины. Это есть набор всех возможных W_i в зависимости от i



Функция
распределения суммы,
выпадающей при
одновременном
бросании n кубиков:



Проекция скорости молекулы – непрерывная случайная величина $-\infty < v_x < \infty$



Как построить функцию распределения ?

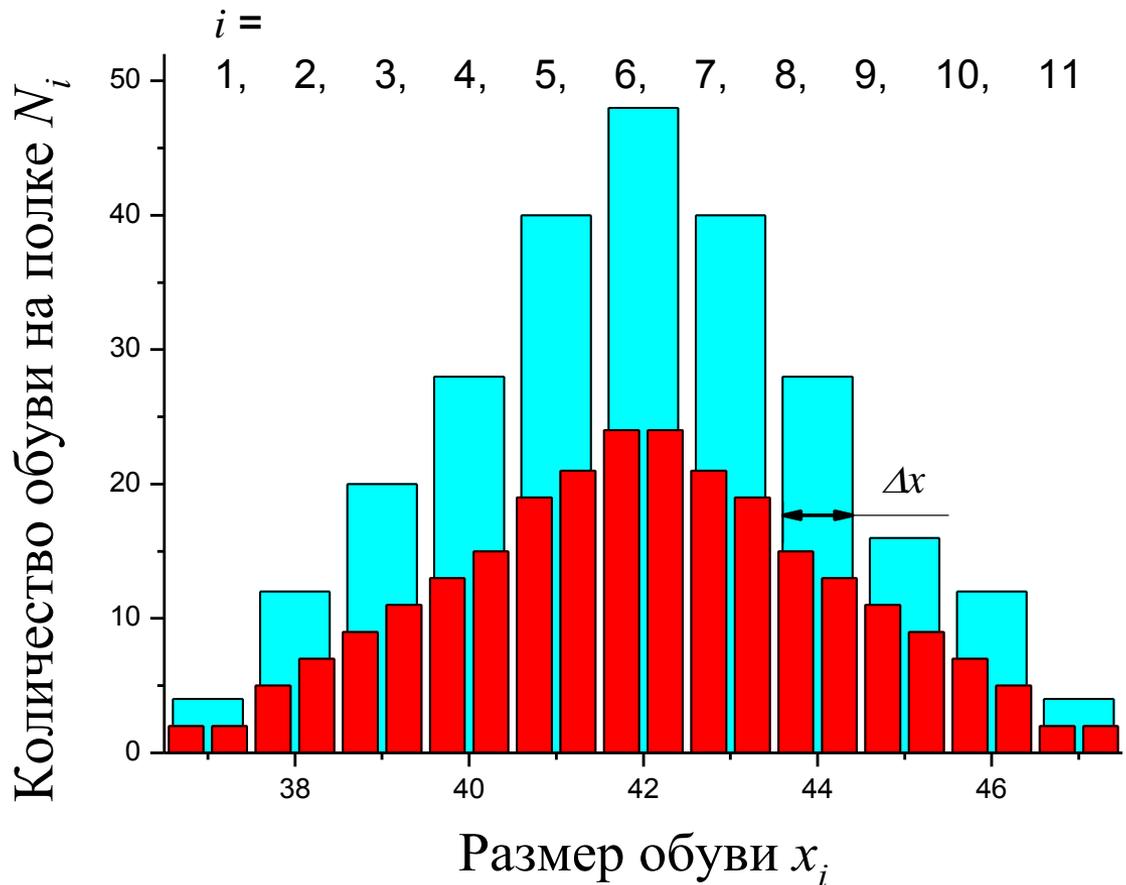
Пример: длина стопы от человека к человеку меняется случайным образом



В магазине размер обуви разложен по дискретным полочкам

$M = 11$ – число полок с разными размерами

N – полное число пар обуви



$$\Delta W_i = \frac{N_i}{N}$$

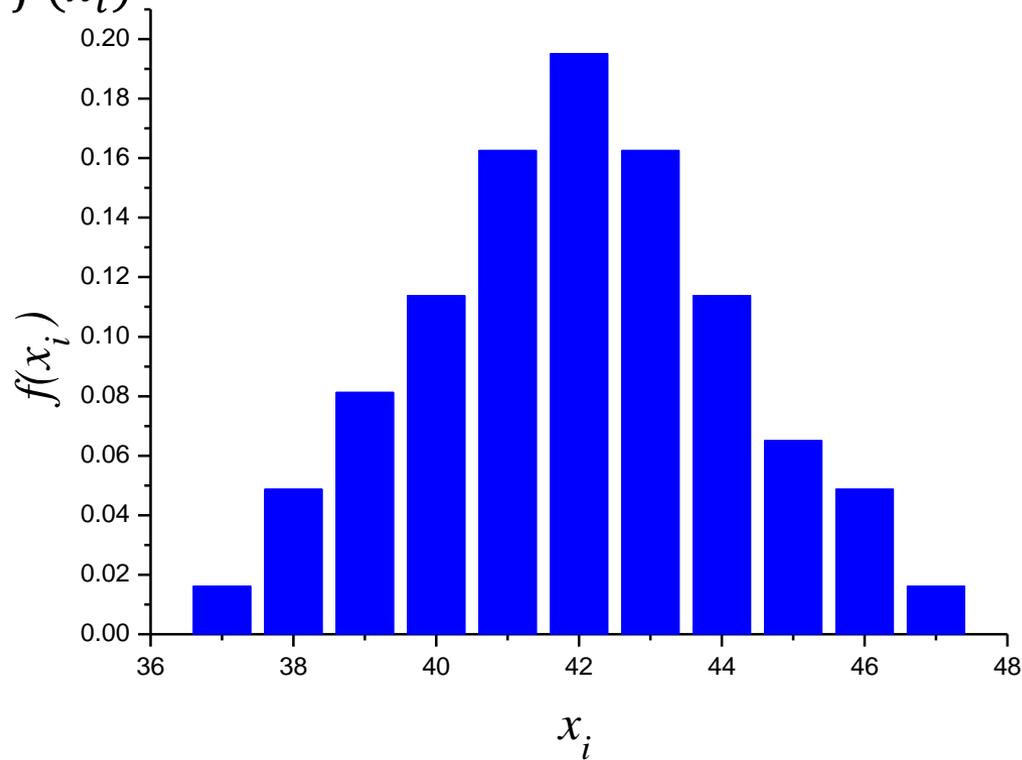
вероятность найти
обувь данного размера

$$\sum_{i=1}^M \Delta W_i = 1$$

Изменим Δx , тогда ΔW_i изменится пропорционально, $\Delta W_i \approx f(x_i) \Delta x$

$f(x_i)$ – функция распределения. От масштаба разбиения не зависит.

$$\frac{\Delta W_i}{\Delta x} = f(x_i)$$



$$\Delta W_i = f(x_i) \Delta x$$

$$\sum_{i=1}^M f(x_i) \Delta x = \sum_{i=1}^M \Delta W_i = 1$$

Среднее значение:
$$\bar{x} = \sum_{i=1}^M x_i \Delta W_i = \sum_{i=1}^M x_i f(x_i) \Delta x$$

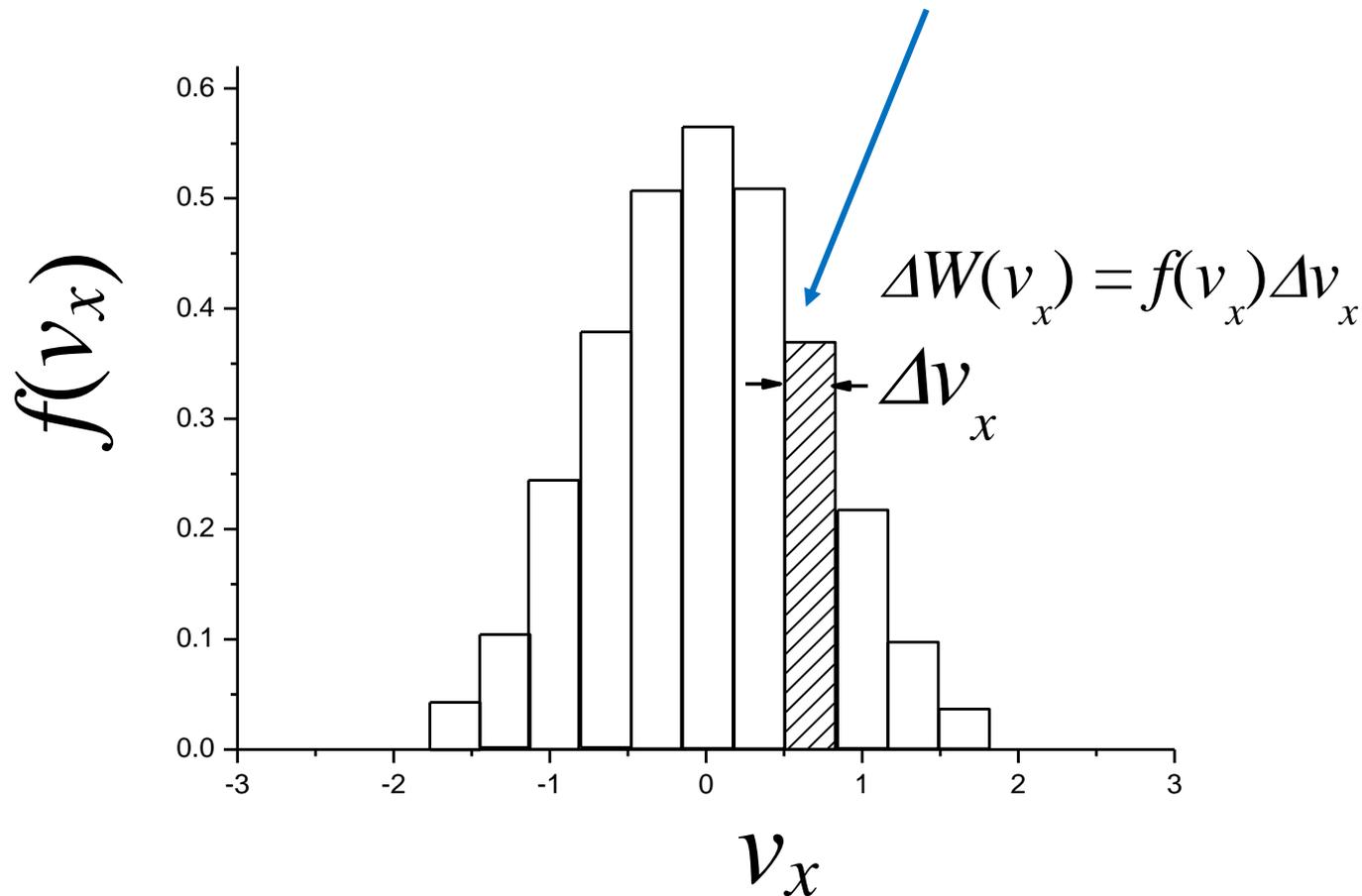
При переходе к скоростям v_x молекул:

- Роль «размера обуви» играет интервал от v_x до $v_x + dv_x$
- Вероятность данного значения есть $dW(v_x) = f(v_x)dv_x$
- $f(v_x)$ есть функция распределения

dv_x можно делать дифференциально малым!

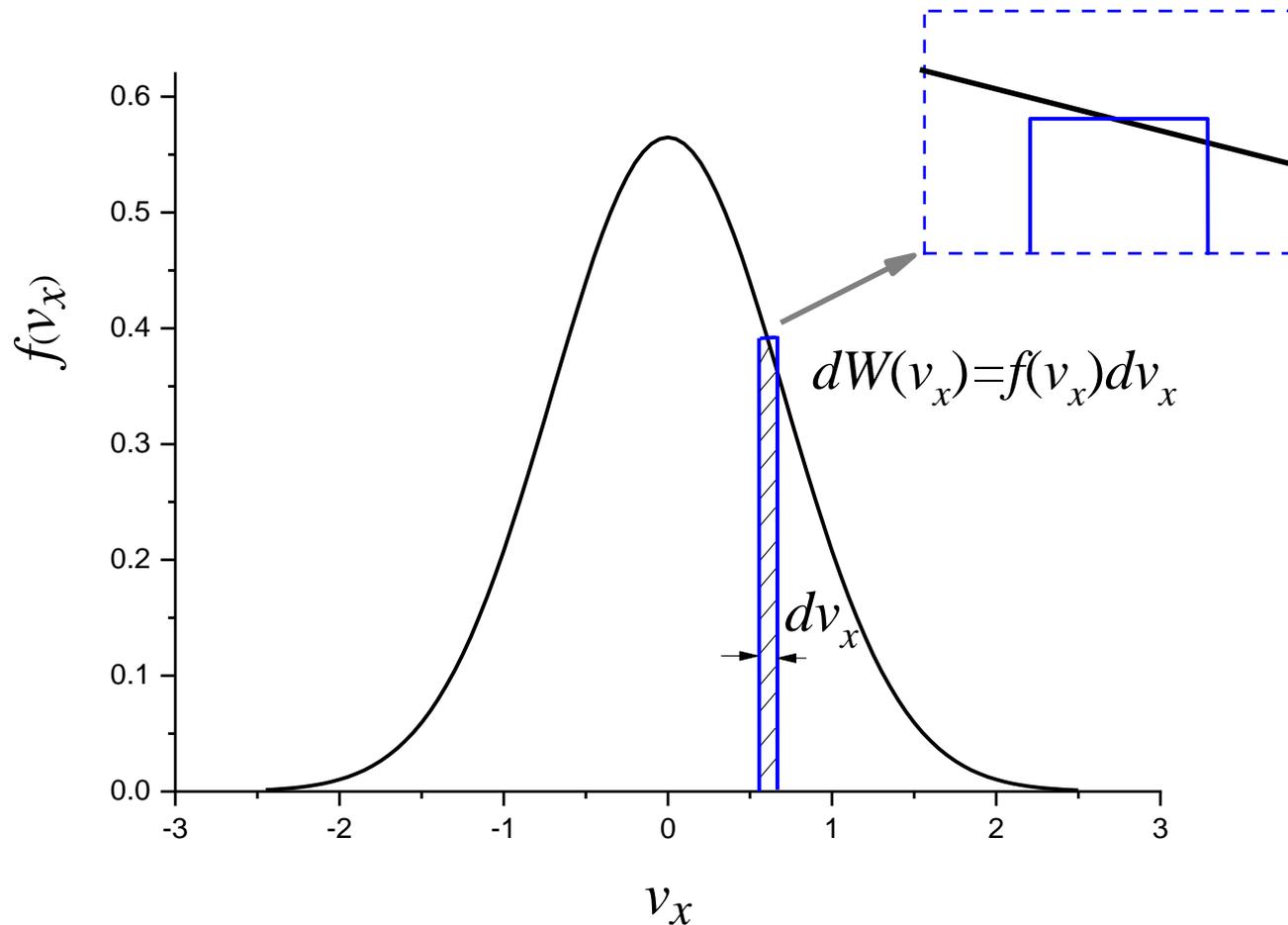
Сортируем молекулы по скоростям v_x

Вводим малый интервал разбиения Δv_x



$\Delta W(v_x)$ – вероятность, что скорость попадает в интервал от v_x до $v_x + \Delta v_x$. Пропорциональна Δv_x

Делаем Δv_x дифференциально малым – получаем непрерывную функцию распределения по скоростям v_x



Суммы превращаются в интегралы:

$$\bar{v}_x = \int v_x dW(v_x) = \int v_x f(v_x) dv_x \quad (= 0)$$

$$\overline{v_x^2} = \int v_x^2 f(v_x) dv_x$$

Итак.

Вероятность для проекций скоростей v_x иметь значение в интервале от v_x до $v_x + dv_x$ есть:

$$dW(v_x) = f(v_x)dv_x.$$

Функция $f(v_x)$ имеет смысл плотности распределения вероятности. Она называется функцией статистического распределения по скоростям движения, или просто *функцией распределения*.