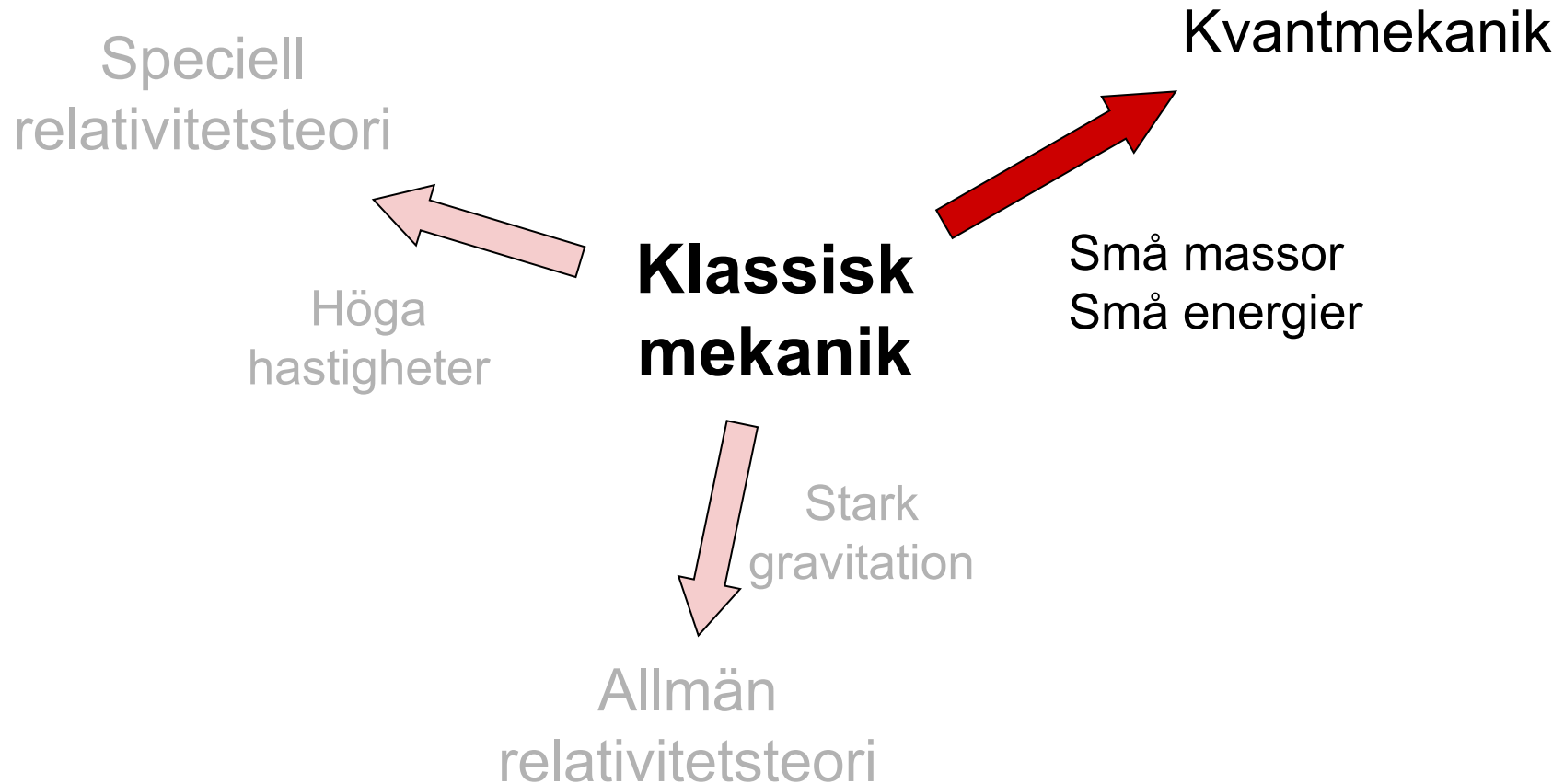


TFYA35 Molekylfysik
Föreläsning 1 - Bilder

Thomas Ederth
Linköpings universitet
IFM

Den klassiska mekanikens begränsningar



Vad behöver vi kvantmekanik till?

THE JOURNAL OF
PHYSICAL CHEMISTRY
LETTERS

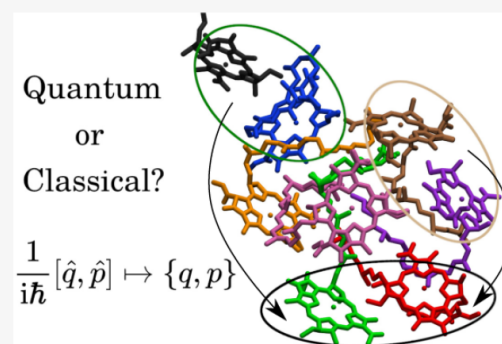
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.2c00538>

Explaining the Efficiency of Photosynthesis: Quantum Uncertainty or Classical Vibrations?

Johan E. Runeson,^{*} Joseph E. Lawrence,^{*} Jonathan R. Mannouch,^{*} and Jeremy O. Richardson^{*}

Cite This: *J. Phys. Chem. Lett.* 2022, 13, 3392–3399

ABSTRACT: Photosynthetic organisms are known to use a mechanism of vibrationally assisted exciton energy transfer to efficiently harvest energy from light. The importance of quantum effects in this mechanism is a long-standing topic of debate, which has traditionally focused on the role of excitonic coherences. Here, we address another recent claim: that the efficient energy transfer in the Fenna–Matthews–Olson complex relies on nuclear quantum uncertainty and would not function if the vibrations were classical. We present a counterexample to this claim, showing by trajectory-based simulations that a description in terms of quantum electrons and classical nuclei is indeed sufficient to describe the funneling of energy to the reaction center. We analyze and compare these findings to previous classical-nuclear approximations that predicted the absence of an energy funnel and conclude that the key difference and the reason for the discrepancy is the ability of the trajectories to properly account for Newton's third law.



Orientational Water Bonding on Pt(111): Beyond the Frontier Orbital Principle

Haochang Deng, Yongli Huang,* and Jibiao Li*

Cite This: *Langmuir* 2023, 39, 11119–11133

<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.3c01545>

Exempel:
Katalytisk nedbrytning av vatten på en platina-elektrod i en bränslecell.

Växelverkansenergin och påverkan på elektronstrukturen i vattenmolekylen avgör hur effektiv den katalytiska reaktionen är.

Beräkningar av...

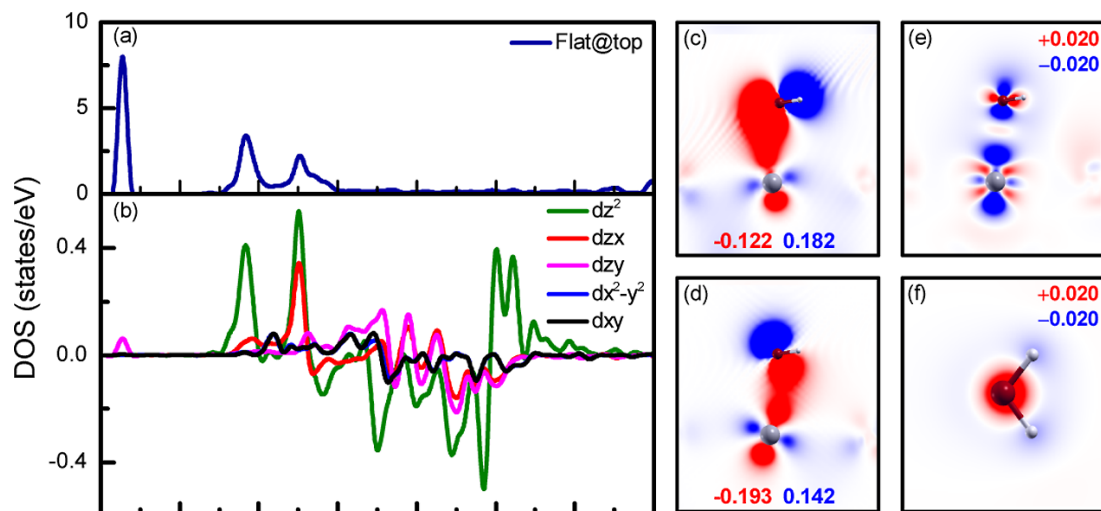
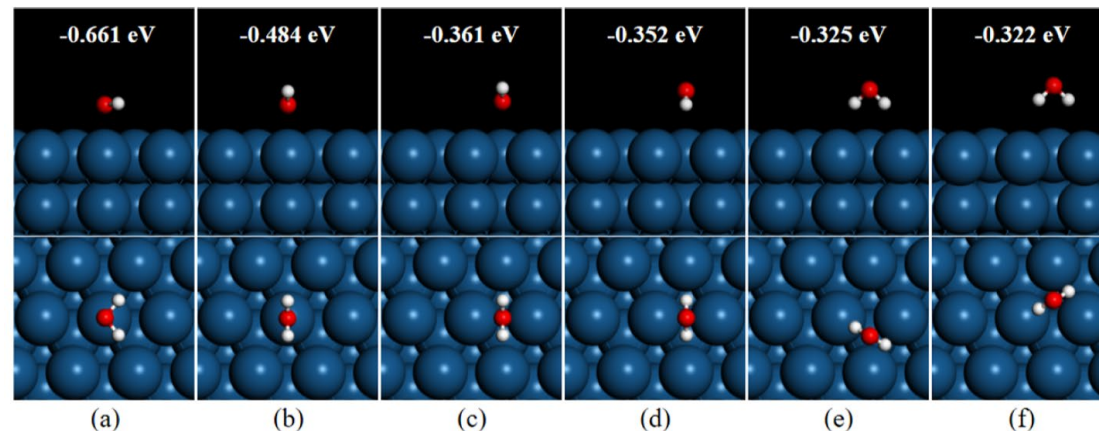
Växelverkansenergi

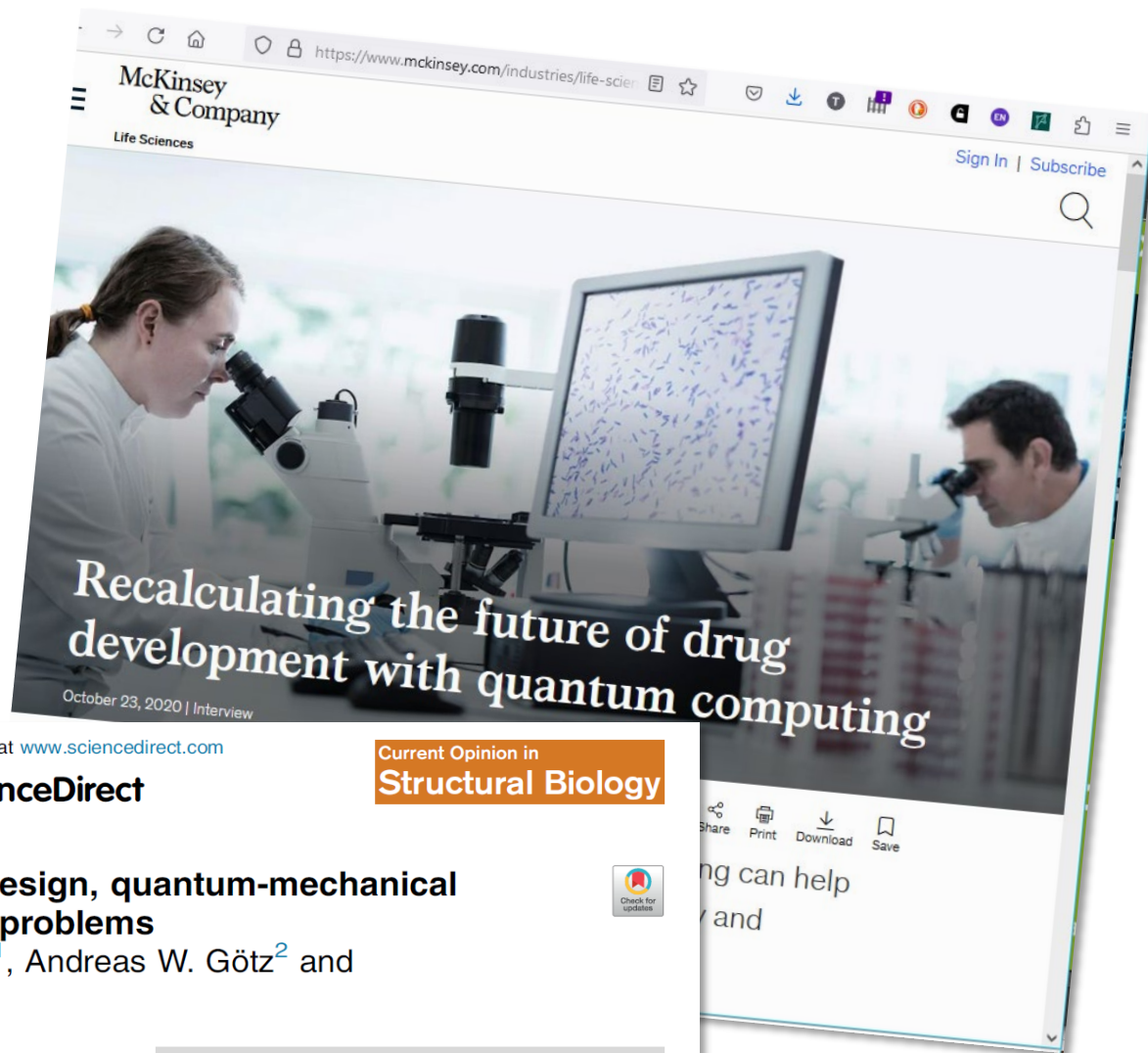
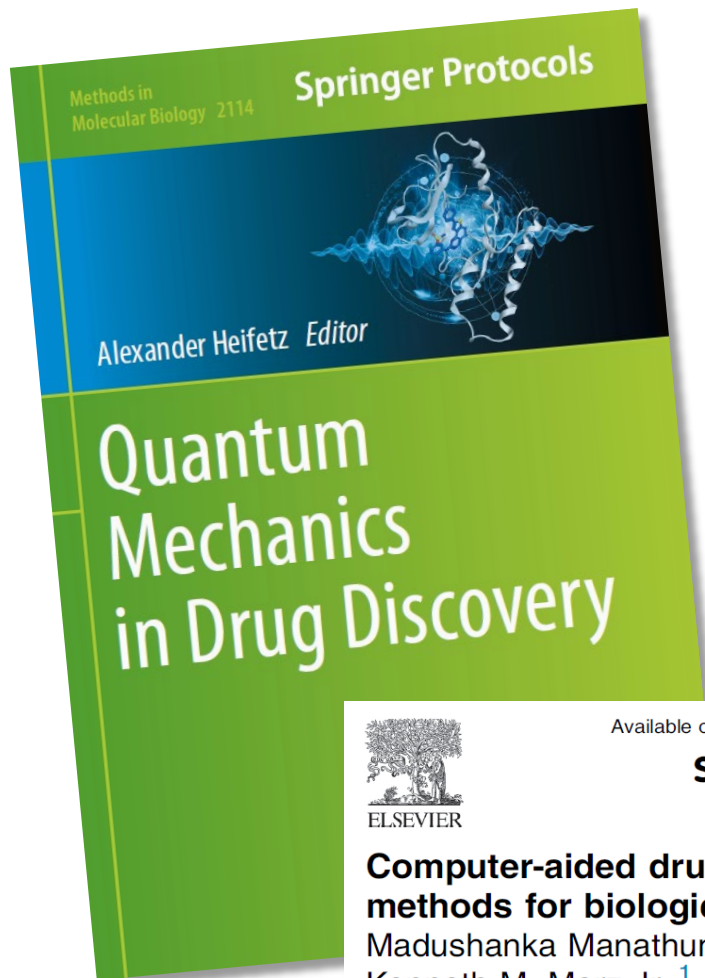
Elektronstruktur (elektrontätheten)

Jämviktsavstånd

Effekter av mediumet

m.m.





ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

Current Opinion in
Structural Biology

Computer-aided drug design, quantum-mechanical methods for biological problems

Madushanka Manathunga¹, Andreas W. Götz² and Kenneth M. Merz Jr.¹

Abstract

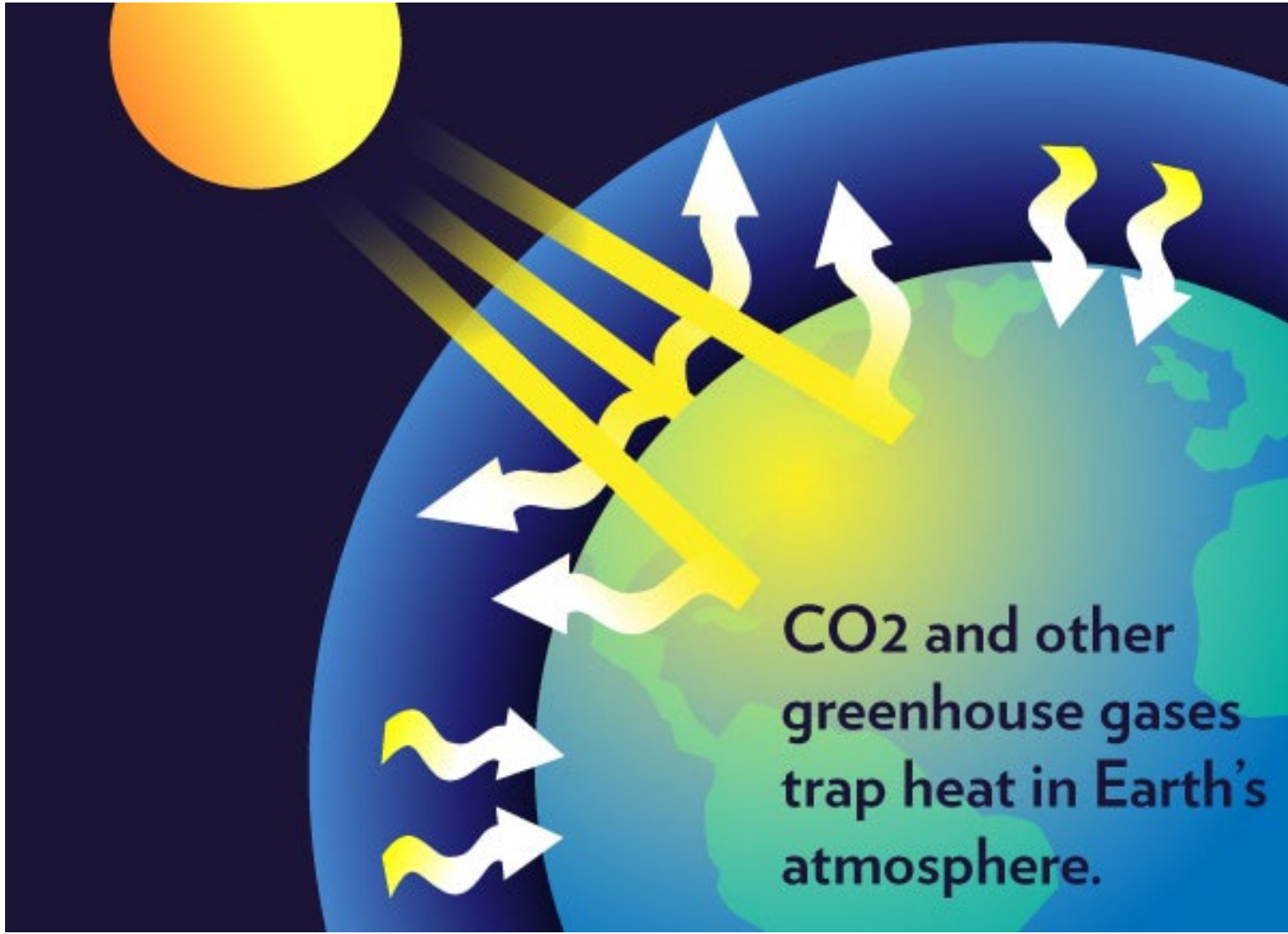
Quantum chemistry enables to study systems with chemical accuracy (<1 kcal/mol from experiment) but is restricted to a handful of atoms due to its computational expense. This has led to ongoing interest to optimize and simplify these methods while retaining accuracy. Implementing quantum mechanical (QM) methods on modern hardware such as multiple-GPUs is one example of how the field is optimizing performance. Multiscale approaches like the so-called QM/molecular me-

Current Opinion in Structural Biology 2022, 75:102417

<https://doi.org/10.1016/j.sbi.2022.102417>

0959-440X/© 2022 Elsevier Ltd. All rights reserved.





CO2 and other greenhouse gases trap heat in Earth's atmosphere.

Milstolpar i tidig kvantmekanik

- Descartes korpuskelteori – ljus som partiklar (1637)
 - Newton – utvecklade partikelteori för ljus (1672)
 - Huygens princip – ljus som vågrörelse (1678)

 - Max Planck, svartkroppsstrålning, kvanta (1901)
 - Albert Einstein, fotoelektrisk effekt (1905)
 - Niels Bohr, atomspektra (1913)
- Resultat som gav anledning att ifrågasätta klassisk mekanik
- Louis de Broglie, vågegenskaper hos partiklar (1924)
 - Werner Heisenberg, kvantmekanik (1924)
 - Erwin Schrödinger, vågmekanik (1925)
 - Max Born, tolkning av vågfunktionen (1926)
 - Werner Heisenberg, osäkerhetsrelationen (1927)
 - Niels Bohr, komplementaritetsprincipen (1927)
- Nya begrepp och metoder, utveckling av kvantmekanik

Läget vid 1900-talets början

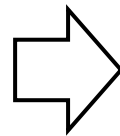
Den klassiska världsbilden lämnade många frågor inom fysik och kemi obesvarade:

- Atommodeller med elektroner som kretsar kring en positiv kärna, *men varför faller inte elektronen in i kärnan?*
- Varför är grafit ledande, men inte diamant?
- Varför emitterar urladdningslampor bara vid vissa våglängder?

- Svartkroppsstrålning

- Fotoelektriska effekten

- Diffraktion av elektroner

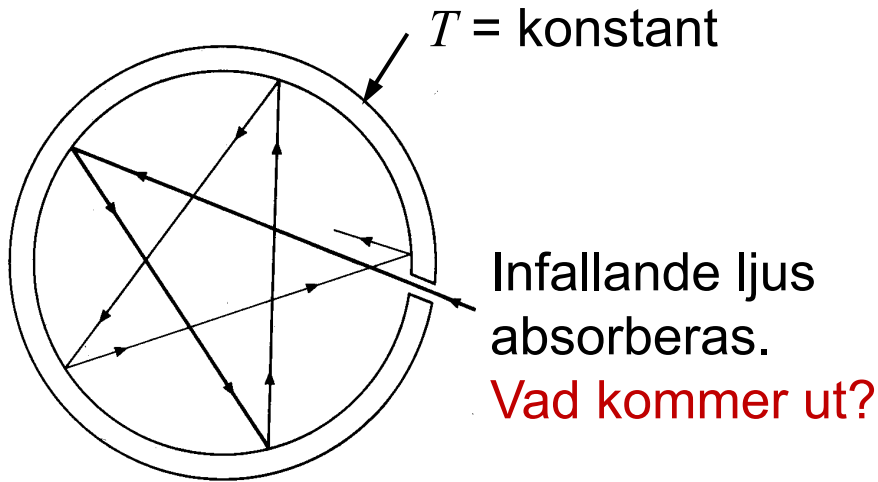


Kvantisering av energi

Ljus har partikelegenskaper

Partiklar har vågegenskaper

Svartkropsstrålning

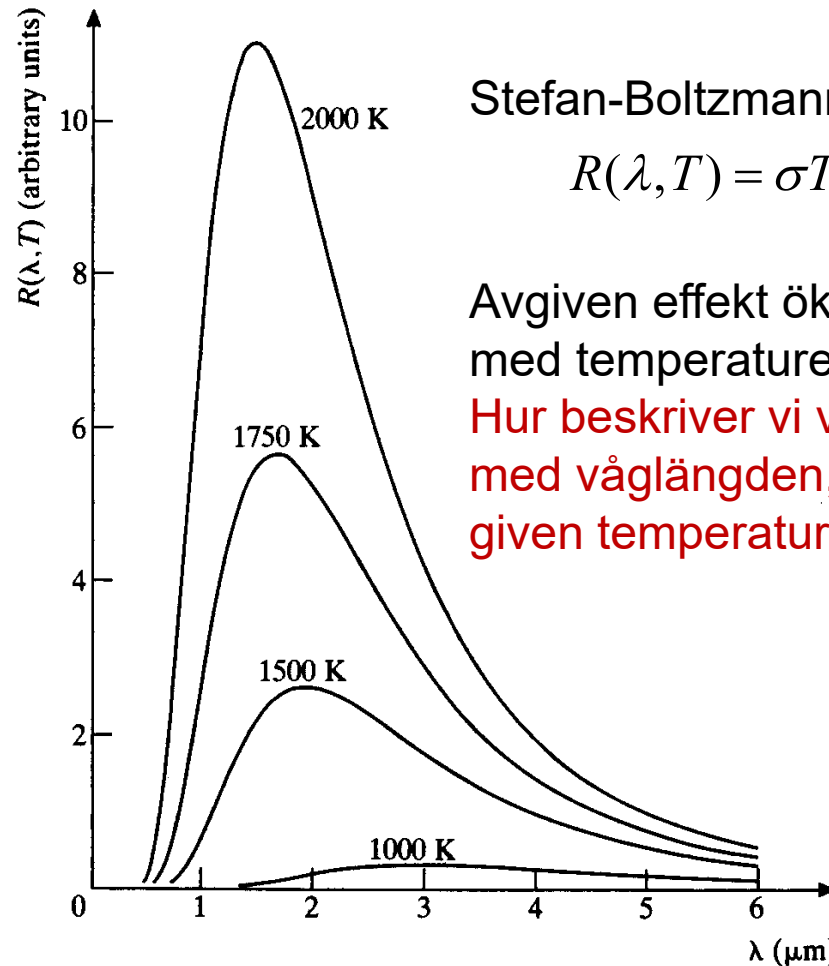


'Svartkropp'

Om väggarna är i termisk jämvikt, är strålningen som kommer ut fördelad enligt Stefan-Boltzmanns lag, s.k. *svartkropsstrålning*.

Strålningen avges från termiskt exciterade oscillatorer (svängande laddningar).

Observerad emittans,
 $R(\lambda, T) = \text{avgiven effekt per areaenhet}$



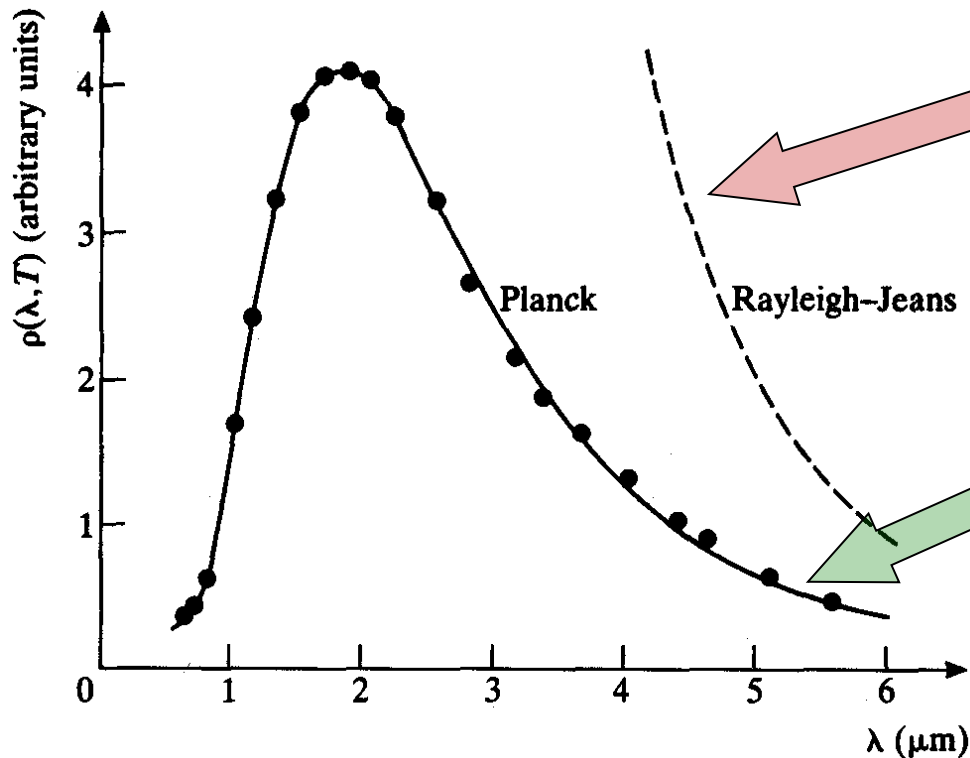
Svartkropsstrålning

Rayleigh-Jeans vs. Planck

Energitätheten ρ (energi per volymsenhet och våglängd) är

$$\rho(\lambda, T) = \frac{8\pi}{\lambda^4} \bar{\varepsilon}$$

Energifördelning



Medelenergin per oscillator är enligt klassisk statistisk mekanik:

$$\bar{\varepsilon} = kT$$

Alla oscillatorer (vid alla frekvenser) är exciterade vid varje temperatur.

Planck föreslog att en given oscillator endast kan anta diskreta värden: $n\varepsilon_0$
Medelenergin per oscillator blir då:

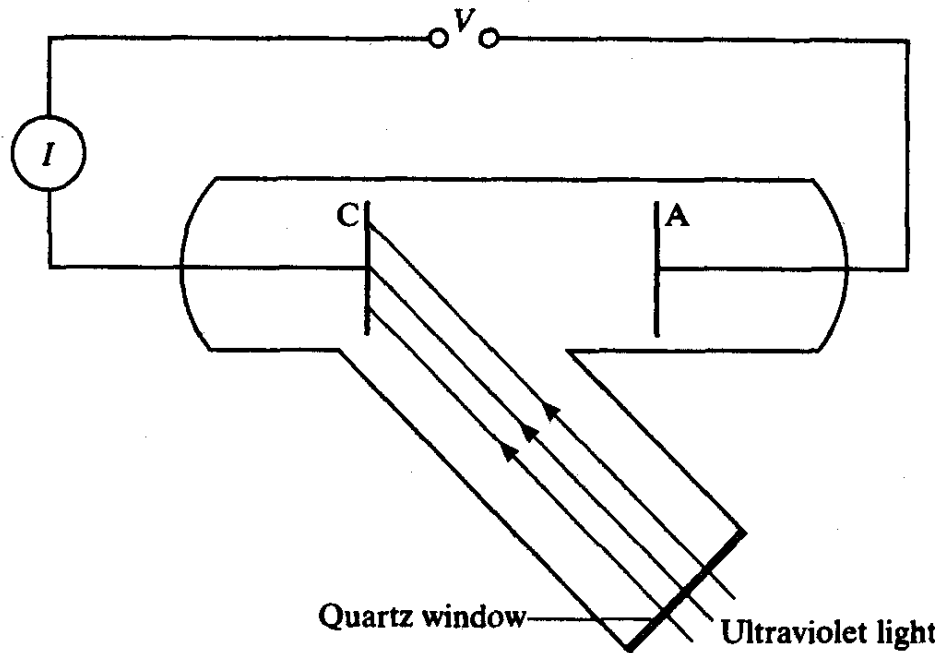
$$\bar{\varepsilon}(\lambda) = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad \left(\nu = \frac{c}{\lambda} \right)$$

och en given oscillators bidrag beror på temperaturen. Stämmer med data!

⇒ Fotonenergies är i så fall kvantiserade: $E = n \cdot \varepsilon_0$, n heltal

$$\left(\rho(\lambda, T) = \frac{4}{c} R(\lambda, T) \right)$$

Fotoelektrisk effekt



Klassisk fysik förutsäger:

(1) Infallande ljus absorberas av ett stort antal elektroner, och en enskild elektron kan bara absorbera en liten del av det infallande ljusets energi.

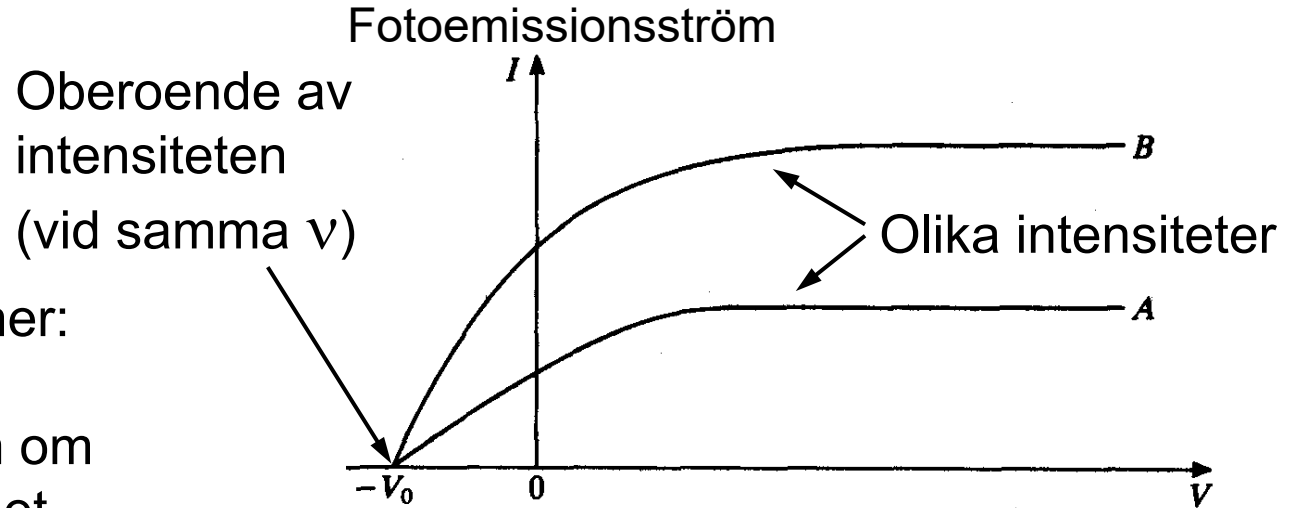
(2) Elektroner emitteras vid alla infallande frekvenser hos UV-ljuset, om bara intensiteten är tillräcklig.

(3) Kinetiska energin per elektron ökar med intensiteten.

$$E_{in} = E_{kin} + \Phi$$

Φ = Utträdesarbete, elektronens bindningsenergi i metallen

Fotoelektrisk effekt



Experimentella observationer:

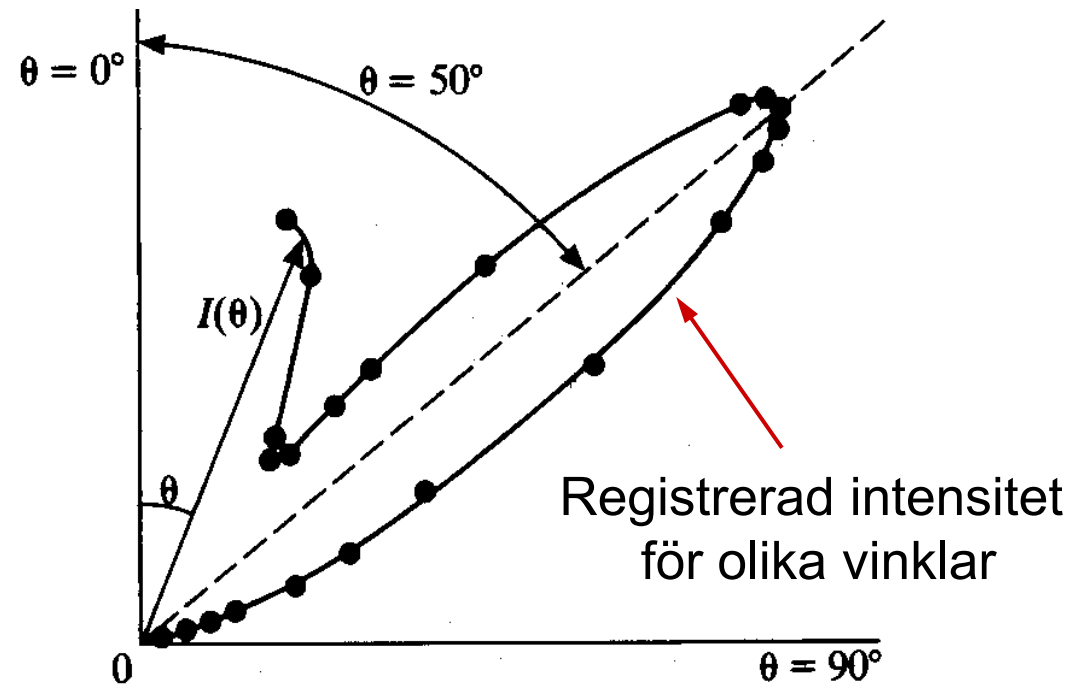
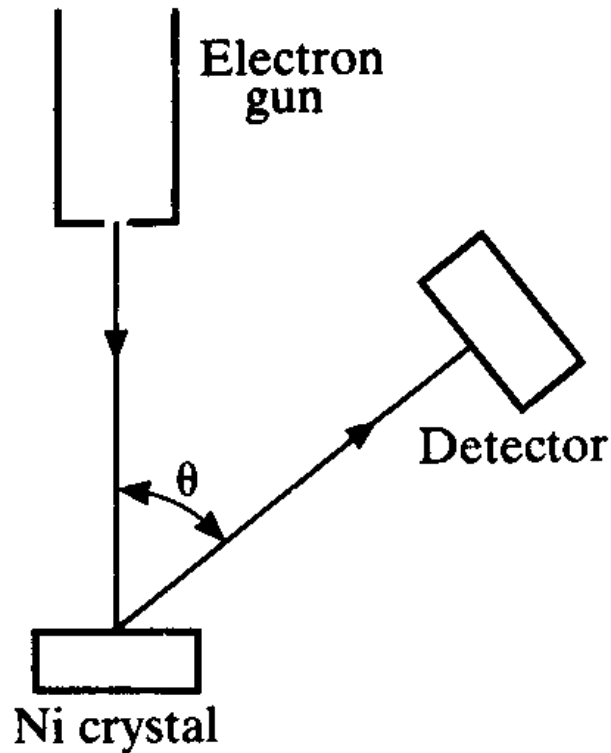
- Elektroner emitteras även om intensiteten är så låg att det absorberade ljuset nätt och jämt räcker för att emittera en elektron (jfr (1)).
- Inga elektroner emitteras för frekvenser under någon tröskel ν_0 , oavsett intensitet (jfr (2)).
- Antalet elektroner ökar med intensiteten, men den kinetiska energin beror på frekvensen (jfr (3)).

Einstein såg att observationerna kan förklaras om ljuset består av kvanta (fotoner, 'partiklar'), med energi

$$E = h\nu$$

Diffraction av elektroner

Davisson–Germers försök: elektroner med bestämd energi (54 eV) infaller mot en Ni-kristall, reflekterad intensitet mäts.



Intensitet med maxima vid givna vinklar?
Karakteristiskt för interferens – ett vågfenomen,
så partiklarna beter sig som vågor!

Klassisk världsbild

Trajektorier (partikelbana)

En partikels läge är helt bestämt av dess läge, hastighet och de verkande krafterna.

Energikontinuum

Varje frihetsgrad (ungefär 'rörelsesätt') kan ha godtycklig energi.

Kvantmekanisk världsbild

Våg-partikeldualitet

Vågor kan ha partikelegenskaper, och partiklar kan ha vågegenskaper.

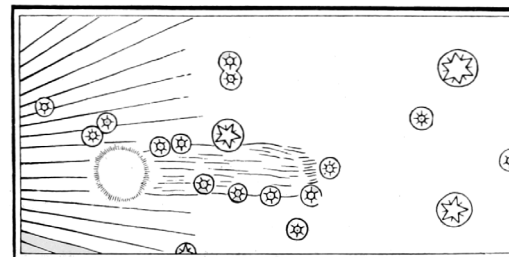
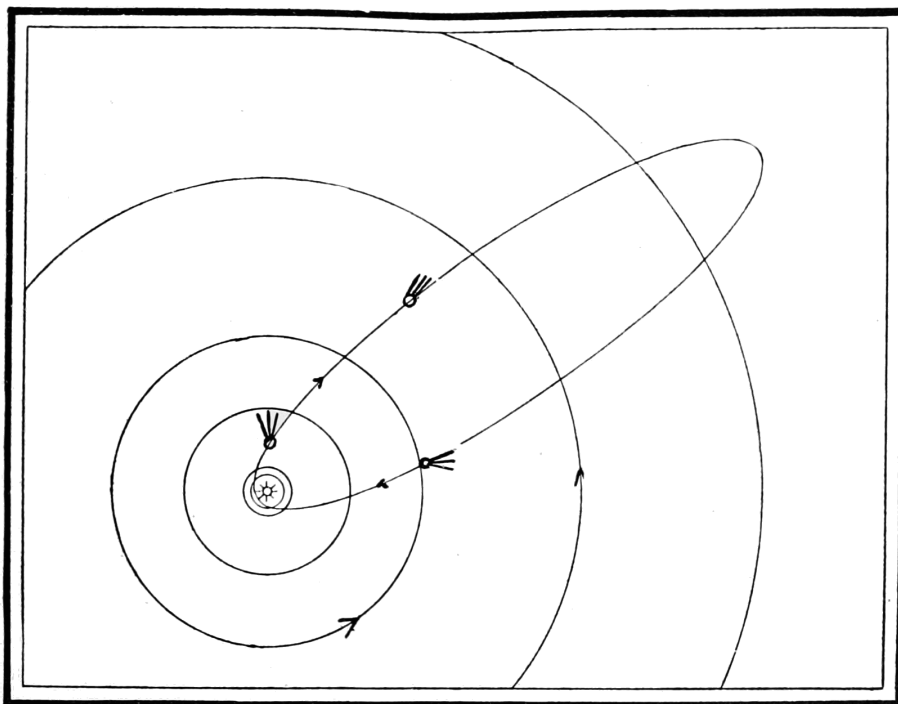
Kvantisering

På atomär nivå är energi inte en kontinuerlig variabel.

Kvantmekaniken var det första (och hittills enda) lyckade försöket att inkorporera idéer om våg-partikeldualitet och kvantisering i en fysikalisk modell!

Nya idéer?

- Ljus som partiklar respektive vågor, teorier av Descartes, Newton och Huygens under 1600-talet.
- Johannes Kepler (1571-1630) föreslog att kometsvansar alltid pekar bort från solen för att ljuset från solen har rörelsemängd.

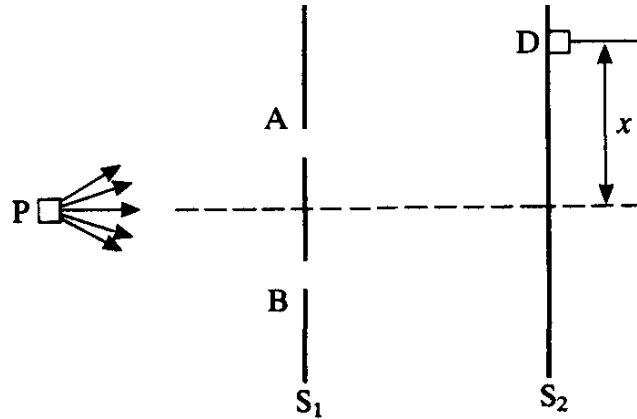


- 1905 utvecklade Poynting teorier för elektromagnetiskt strålningstryck (förutsätter rörelsemängd).

Diffraction i dubbelspalt

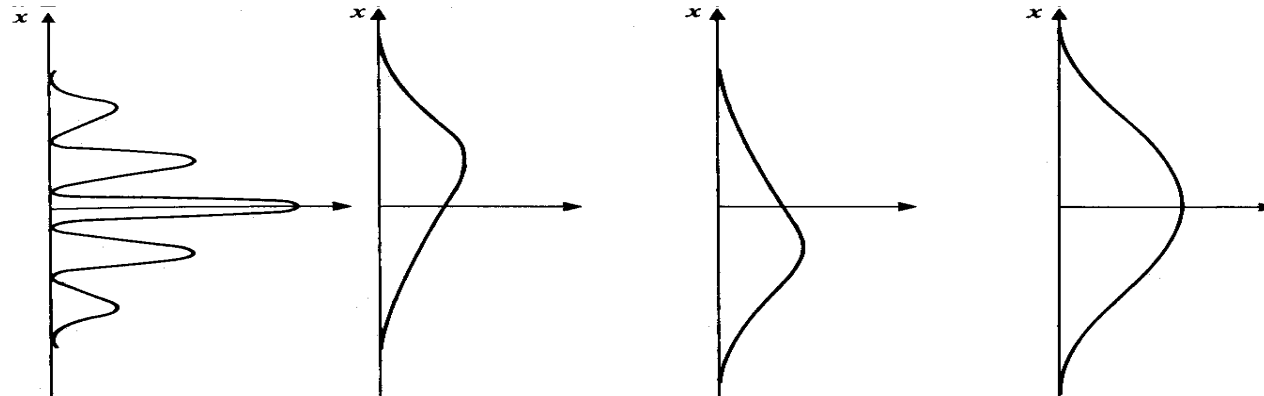
(T.ex. okorrelerade elektroner, dvs interferens mellan två elektroner kan inte förekomma.)

Partikelkälla



Partikeldetektor

Superposition av tillstånden A och B!



A & B öppna

A öppen

B öppen

A + B

$$P = |\psi_A + \psi_B|^2$$

$$P = |\psi_A|^2$$

$$P = |\psi_B|^2$$

$$P = |\psi_A|^2 + |\psi_B|^2$$

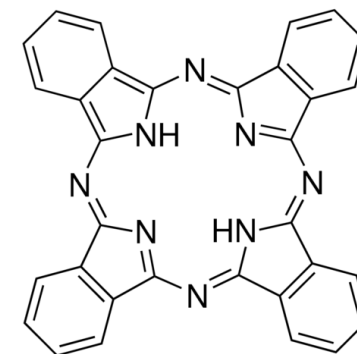
Våg- och partikelegenskaper i samma försök!

In search of multipath interference using large molecules

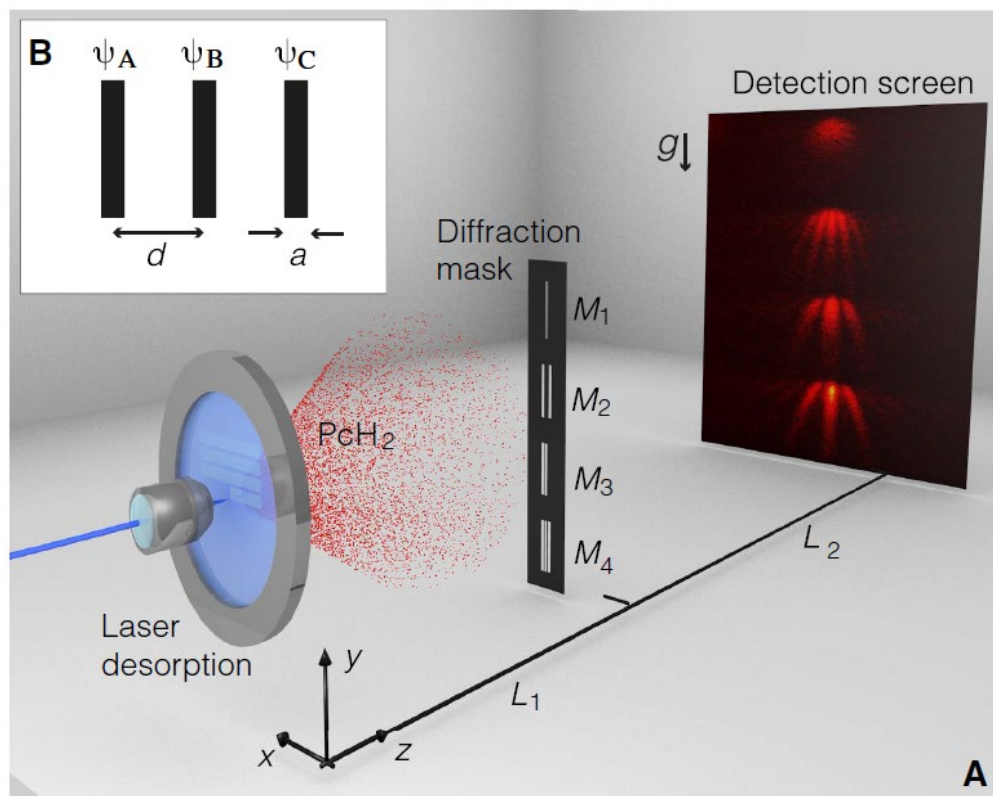
Joseph P. Cotter,^{1*} Christian Brand,¹ Christian Knobloch,¹ Yigal Lilach,² Ori Cheshnovsky,^{2,3} Markus Arndt¹

Cotter *et al.*,
Science Advances
3:e1602478 (2017)
11 August 2017

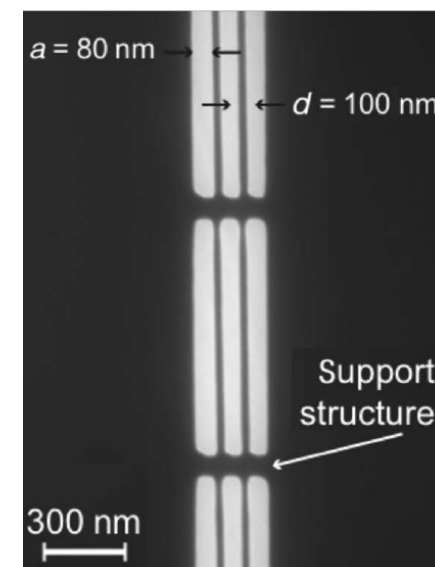
The superposition principle is fundamental to the quantum description of both light and matter. Recently, a number of experiments have sought to directly test this principle using coherent light, single photons, and nuclear spin states. We extend these experiments to massive particles for the first time. We compare the interference patterns arising from a beam of large dye molecules diffracting at single, double, and triple slit material masks to place limits on any high-order, or multipath, contributions. We observe an upper bound of less than one particle in a hundred deviating from the expectations of quantum mechanics over a broad range of transverse momenta and de Broglie wavelength.



Phthalocyanine



(A) A laser produces a thermal beam of Pch₂ molecules, which diffracts at a vertical array of single, double, and triple slits, and deflect in the gravitation field, before landing on a detection screen. (B) Schematic of the triple slit.



Region M₄
of the
diffraction
mask.