

# Релятивистские эффекты в химии

Иван Федянин

ВХК РАН

2023-09-13 507a3f459a66f0dbc123f9e9aa8437bbfaf9dffd

### **Experimental Design**

- (филос.) основанный на принципе относительности и условности содержания познания
- (физ.) описывающий явления при высоких скоростях, сопоставимых со скоростью света

- Замедление времени для движущегося объекта (полёты к звёздам, часы на орбите: GPS, элементарные частицы)
- Уменьшение линейных размеров
- Увеличение массы

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t)$$

\_\_\_\_\_

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi(\mathbf{r},t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{r},t)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t)$$



$$(\square + \mu^2) \Psi(\mathbf{x}) = 2$$

$$\square = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \Delta, \quad \mu = \frac{mc}{\hbar}$$

$$\left( \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \Delta + \frac{m^2 c^2}{\hbar^2} \right) \Psi(\mathbf{r}, t) = 0$$

$$\left( \beta m c^2 + c \sum_{n=1}^3 \alpha_n p_n \right) \Psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t}$$

$$(\square + \mu^2) \Psi(\mathbf{x}) = 2$$

$$\square = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \Delta, \quad \mu = \frac{mc}{\hbar}$$

$$\left( \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \Delta + \frac{m^2 c^2}{\hbar^2} \right) \Psi(\mathbf{r}, t) = 0$$

$$\left( \beta mc^2 + c \sum_{n=1}^3 \alpha_n p_n \right) \Psi(r, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t}$$



Скорость:

$$v = \frac{dr}{dt}$$

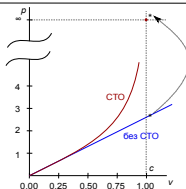
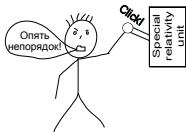
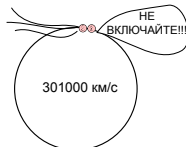
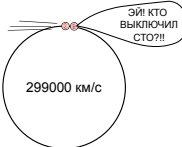
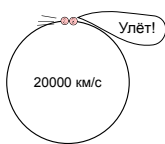
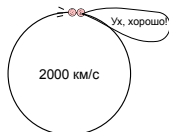
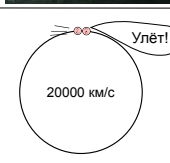
Импульс:

$$p = mv$$

Кинетическая энергия:

$$T = \frac{mv^2}{2} = \frac{p^2}{2m}$$

10. *Journal of the American Medical Association*, 2000; 284: 2689-2694.

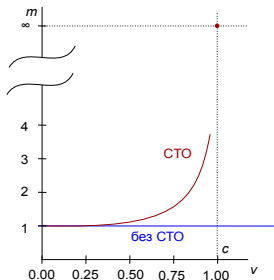


~~$p = mv$~~

$$p = \frac{mv}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

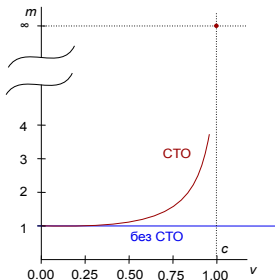
1. *Journal of the American Medical Association*, 2000; 283: 2689-2695.

$$m_r = \frac{m}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$



1. *Journal of the American Medical Association*, 2000; 283: 2689-2696.

$$m_r = \frac{m}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

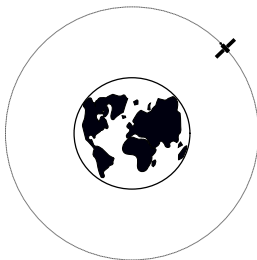


## Я ДО ВЕЧЕРИНКИ



~~Я ПОСЛЕ ВЕЧЕРИНКИ~~  
В ЗВЕЗДОЛЁТЕ

## Почему спутник не падает на землю?

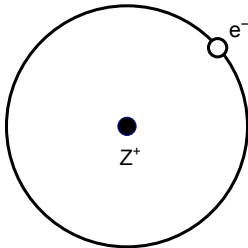


$$V = -G \frac{Mm}{r} \quad T = \frac{mv^2}{2}$$

$$2T = -V \quad \Leftrightarrow \quad T = -\frac{1}{2}V$$

Теорема вириала: соблюдается в стабильной замкнутой системе

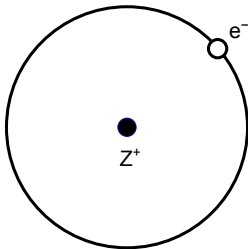
## Почему электрон не падает на атом?



$$V = -4\pi\epsilon_0 \frac{Ze}{r} \quad T = \frac{mv^2}{2}$$

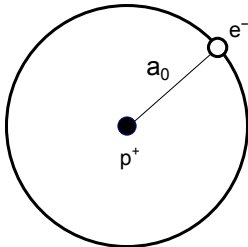
$$2T = -V \quad \Leftrightarrow \quad T = -\frac{1}{2}V$$

## Почему электрон не падает на атом?



$$V = -4\pi\epsilon_0 \frac{Ze}{r} \quad T = \frac{mv^2}{2}$$

$$2T = -V \quad \Leftrightarrow \quad T = -\frac{1}{2}V$$



$$a_0 = 4\pi\epsilon_0 \frac{\hbar^2}{m_e e^2}$$

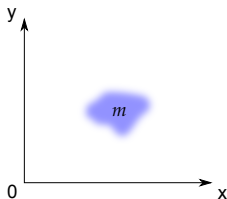
Боровский радиус (для любого атома — радиус орбиты 1s электрона)

$$r_0 = \frac{a_0}{Z}$$



## Ньютоновская механика и уравнения Эйнштейна

~~$$v_x = \frac{dx}{dt}; \quad p_x = mv_x$$~~



Оператор импульса:

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$$

Оператор кинетической энергии:

$$\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m}$$

И всё же скорость? Чисто формально, можно посчитать:

$$\langle v_e \rangle = \sqrt{\frac{2\langle T \rangle}{m}}$$

В атомной системе координат („atomic units“, a.u.):

- расстояние —  $a_0$
- заряд —  $e$ , заряд электрона
- энергия —  $H$ , Хартри
- масса —  $m_e$ , масса электрона

$$\langle v_e \rangle = Z$$

И всё же скорость? Чисто формально, можно посчитать:

$$\langle v_e \rangle = \sqrt{\frac{2\langle T \rangle}{m}}$$

В атомной системе координат („atomic units“, a.u.):

- расстояние —  $a_0$
- заряд —  $e$ , заряд электрона
- энергия —  $H$ , Хартри
- масса —  $m_e$ , масса электрона

$$\langle v_e \rangle = Z$$

$$c = 137.036$$



|            |            |            |
|------------|------------|------------|
| 57<br>La   | 58<br>Ce   | 59<br>Pr   |
| 89<br>Ac   | 90<br>Th   | 91<br>Pa   |
| 137<br>Uts | 138<br>Uto | 139<br>Ute |
| 140<br>Uqn |            |            |

Войдите!

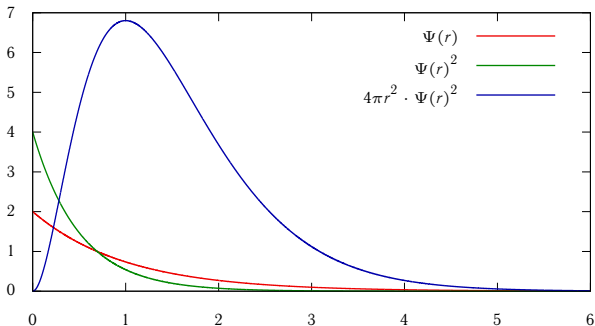
☺ ☹



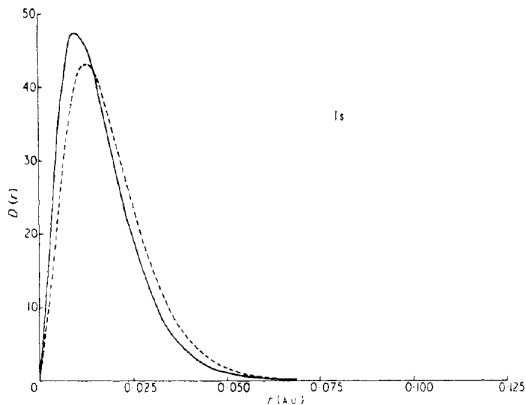
На самом деле, если аккуратно учесть все эффекты с релятивистскими уравнениями, то 174. Чуть дальше пройти.

## Функции для описания [1s орбитали]

$$\Psi(r) = 2e^{-r}$$



- $\Psi(r)$  — волновая функция: не имеет физической интерпретации
- $\Psi(r)^2$  — квадрат волновой функции: вероятность обнаружить электрон в **точке** на расстоянии  $r$
- $4\pi r^2 \cdot \Psi(r)^2$  — радиальная плотность распределения: вероятность обнаружить электрон **в любой точке сферы** радиусом  $r$

Сжатие 1s орбитали для Hg ( $Z=80$ )

Сжатие 1s-орбитали водородоподобного атома  $\text{Hg}^{79+}$ . Пунктир — нерелятивистское приближение

Из: Pekka Pyykkö, *Chem. Rev.*, **1988**, 88, 563

| Элемент | Z  | $v/c$ | Сжатие(%) | $\Delta E$ (%) | $\Delta E$ (ккал/моль) |
|---------|----|-------|-----------|----------------|------------------------|
| H       | 1  | 0.007 | 0         | 0.00           | 0.004                  |
| S       | 16 | 0.117 | 0.7       | 0.34           | 273.9                  |
| Mo      | 42 | 0.306 | 5         | 2.34           | $13 \times 10^3$       |
| Hg      | 80 | 0.584 | 23        | 8.52           | $171 \times 10^3$      |
| U       | 92 | 0.671 | 35        | 11.3           | $299 \times 10^3$      |

Кстати,  $1/137 \cdot 300000 \approx 2200$  км/с

Энергия связывания электронов на орбиталях (нерелятивистская часть):

$$E = -\frac{Z^2}{2n^2} \left[ 1 + \frac{Z^2}{nc^2} \left( 1 - \frac{3}{4n} \right) \right]$$

Кого интересуют внутренние s-электроны?



*These give rise to difficulties only when high-speed particles are involved, and are therefore of no importance in the consideration of atomic and molecular structure and ordinary chemical reactions, in which it is, indeed, usually sufficiently accurate if one neglects relativity variation of mass with velocity and assumes only Coulomb forces between the various electrons and atomic nuclei.*

P. A. M. Dirac, *Proc. R. SOC. London, Ser. A*, **1929**, A123, 714.

"[Релятивистский эффект] *не имеет никакого значения при рассмотрении атомной и молекулярной структуры и обычных химических реакций ных реакций*" [поскольку средние скорости валентных электронов скорости малы].

Дирак ошибся

!

Электроны валентных оболочек испытывают схожее влияние релятивистских эффектов, из-за:

- Наличие максимумов кривой радиального распределения
- Требования ортогональности

$$\langle \phi_i | \phi_i \rangle \equiv \int \phi_i(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} = 1 \qquad \langle \phi_i | \phi_j \rangle \equiv \int \phi_i(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} = 0$$

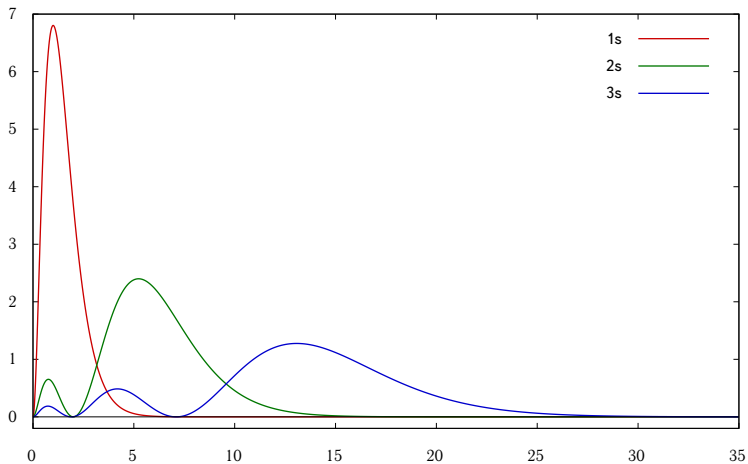
То есть

$$\langle \varphi_{1s} | \varphi_{1s} \rangle \equiv \int \varphi_{1s}^*(\mathbf{r}) \varphi_{1s}(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} = 1$$

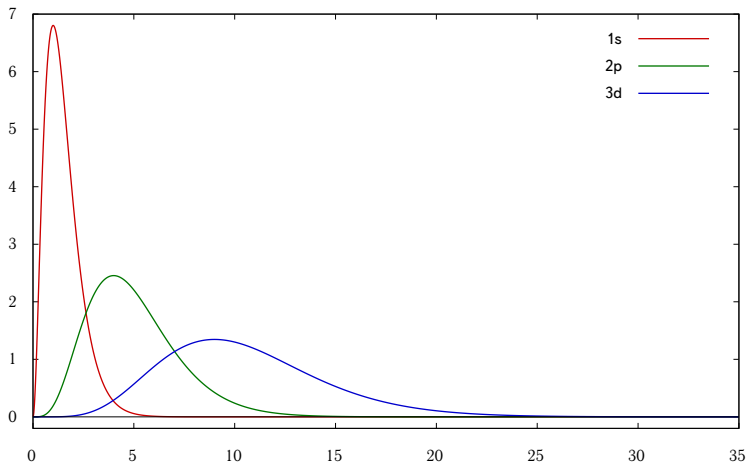
$$\langle \phi_{2s} | \phi_{2p} \rangle \equiv \int \phi_{2s}^*(\mathbf{r}) \phi_{2p}(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} = 0$$

$$\langle \phi_{1s} | \phi_{6s} \rangle \equiv \int \phi_{1s}^*(\mathbf{r}) \phi_{6s}(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} = 0$$

Сравнение функций  $4\pi r^2 \cdot R_{n\ell}^2(r)$  для 1s — 3s орбиталей



Сравнение функций  $4\pi r^2 \cdot R_{n\ell}^2(r)$  для  $n = 3$



Энергия s и p-орбиталей уменьшается (они стабилизируются)

Энергия d, f, g-орбиталей увеличиваются (они дестабилизируются)

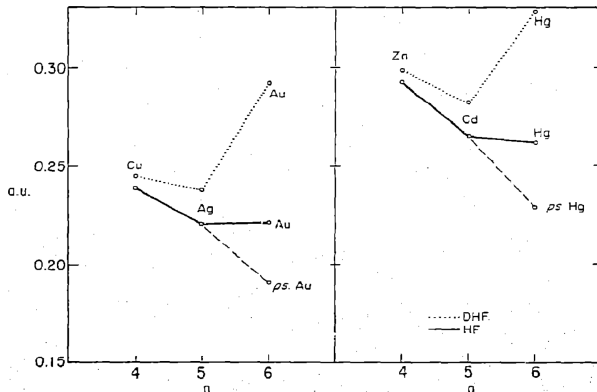
## Порядок заполнения орбиталей

|          |                          |                          |                          |                          |                          |                             |
|----------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------------|
| 5 Период | <b>Nb</b><br>$4d^4 5s^1$ | <b>Mo</b><br>$4d^5 5s^1$ | <b>Tc</b><br>$4d^5 5s^2$ | <b>Ru</b><br>$4d^7 5s^1$ | <b>Rh</b><br>$4d^8 5s^1$ | <b>Pd</b><br>$4d^{10} 5s^0$ |
| 6 Период | <b>Ta</b><br>$5d^3 6s^2$ | <b>W</b><br>$5d^4 6s^2$  | <b>Re</b><br>$5d^5 6s^2$ | <b>Os</b><br>$5d^6 6s^2$ | <b>Ir</b><br>$5d^7 6s^2$ | <b>Pt</b><br>$5d^9 6s^1$    |

## Порядок заполнения орбиталей

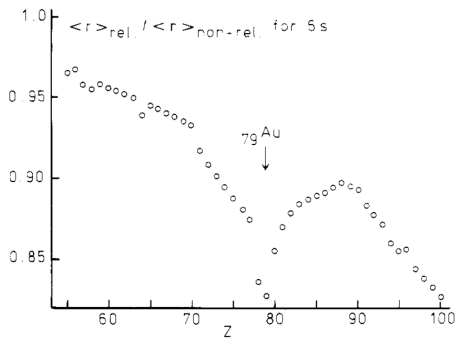
|          |                   |                   |                   |                   |                   |                      |
|----------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|----------------------|
| 4 Период | V<br>$3d^3 4s^2$  | Cr<br>$3d^5 4s^1$ | Mn<br>$3d^5 4s^2$ | Fe<br>$3d^6 4s^2$ | Co<br>$3d^7 4s^2$ | Ni<br>$3d^9 4s^1$    |
| 5 Период | Nb<br>$4d^4 5s^1$ | Mo<br>$4d^5 5s^1$ | Tc<br>$4d^5 5s^2$ | Ru<br>$4d^7 5s^1$ | Rh<br>$4d^8 5s^1$ | Pd<br>$4d^{10} 5s^0$ |
| 6 Период | Ta<br>$5d^3 6s^2$ | W<br>$5d^4 6s^2$  | Re<br>$5d^5 6s^2$ | Os<br>$5d^6 6s^2$ | Ir<br>$5d^7 6s^2$ | Pt<br>$5d^9 6s^1$    |

## Энергия ионизации



Расчётная энергия валентных  $s$ -орбиталей:  
 сплошная линия — нерелятивистское приближение (HF);  
 пунктирная линия — релятивистское приближение (DKN);  
 штриховая линия соединяет с псевдоатомами без  $f$ -электронов

## Релятивистское сжатие 5s оболочек



Относительное сжатие 5s-оболочек:  $\langle r_{\text{rel}}(\text{DKH}) \rangle / \langle r_{\text{nonrel}}(\text{HF}) \rangle$

\_\_\_\_\_



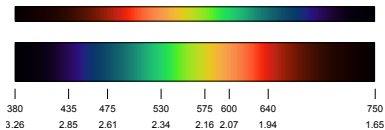
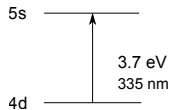
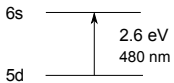
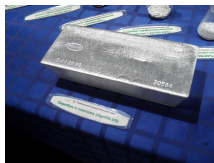
The image shows a standard periodic table of elements. The elements are color-coded by groups: alkali metals (pink), alkaline earth metals (light blue), transition metals (light green), post-transition metals (light yellow), metalloids (light orange), nonmetals (light purple), and noble gases (light blue). Two elements are highlighted with a large pink box: Silver (Ag) and Gold (Au). The box contains their atomic numbers (47 and 79), atomic weights (107.87 and 196.97), and electron configurations ( $[Kr] 4d^1 5s^1$  and  $[Xe] 4f^{14} 5d^1 6s^1$ ). The box also includes the Russian names 'Серебро' and 'Золото'.

Periodic Table of Elements

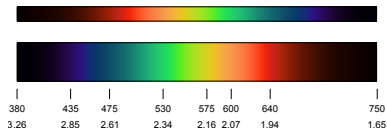
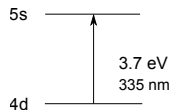
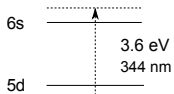
Highlighted elements:

- Ag (Silver)**: Atomic number 47, Atomic weight 107.87, Electron configuration  $[Kr] 4d^1 5s^1$ .
- Au (Gold)**: Atomic number 79, Atomic weight 196.97, Electron configuration  $[Xe] 4f^{14} 5d^1 6s^1$ .

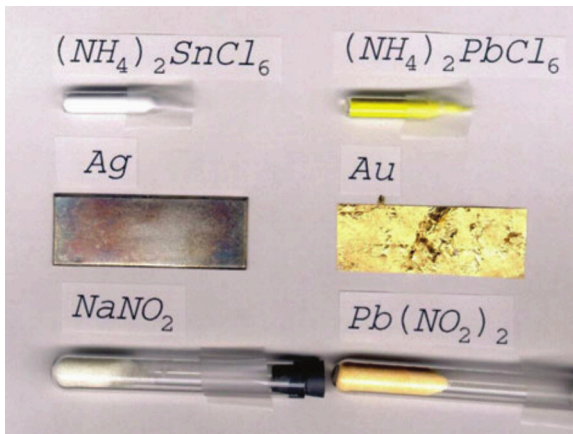
## Золото против серебра



## Золото против серебра



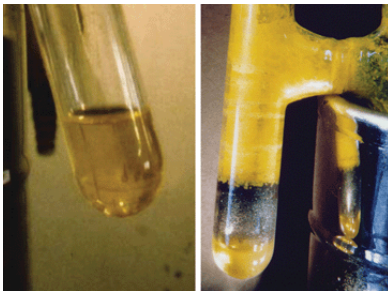
## Цвета из-за релятивистских эффектов



Из: Р. Пyyккö, *ESF Commun*, **1988**, 28, 20

## CsAu - аурид цезия

Интерметаллиды — кристаллические соединения металлов с определённой стехиометрией.



Аурид цезия. Слева - раствор в  $\text{NH}_3$ ; справа: кристаллы

CsAu - полупроводник

## Различие в длинах связей

| Связь   | $d_{\text{NR}}$ | $d_{\text{REL}}$ | $\Delta_{\text{NR-REL}}$ | $d_{\text{exp}}$ |
|---------|-----------------|------------------|--------------------------|------------------|
| Ag – H  | 1.697           | 1.621            | 0.076                    | 1.618            |
| Au – H  | 1.807           | 1.522            | 0.285                    | 1.524            |
| Ag – Cl | 2.42            | 2.33             | 0.09                     | 2.281            |
| Au – Cl | 2.447           | 2.283            | 0.164                    |                  |

## Ртуть



$$T_{\text{пл}} \approx -39^{\circ}\text{C}$$

$$T_{\text{кип}} \approx 357^{\circ}\text{C}$$

## Ртуть



## Ртуть



$$T_{\text{пл}} \approx 30^{\circ}\text{C}$$

$$T_{\text{кип}} \approx 2477^{\circ}\text{C}$$

## Галлий



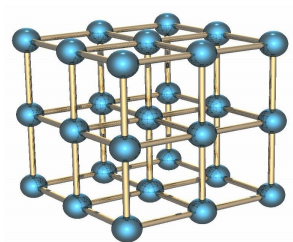
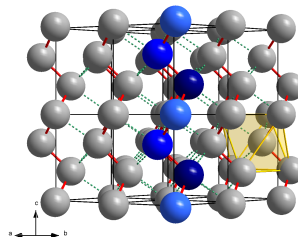
$$T_{\text{пл}} \approx 30^{\circ}\text{C}$$

$$T_{\text{кип}} \approx 2477^{\circ}\text{C}$$

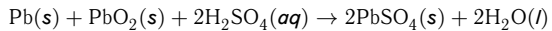
$$\rho_{\text{тв}} = 5.904 \text{ г см}^{-3}$$

$$\rho_{\text{жидк}} = 6.095 \text{ г см}^{-3}$$

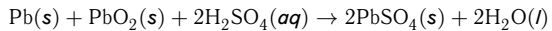
## Кристаллическая структура: Po vs. Te

 $\alpha$ -Po, пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ пр. гр.  $P3_21$

## Пример важной реакции

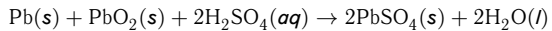


## Пример важной реакции



$$E = 2.07 \text{ V}$$

## Пример важной реакции



$$E = 2.07 \text{ V}$$

$$E_{NR} = 0.39 \text{ V}$$

$$n, l, m_l, m_s(s)$$

- Что это?

$$n, l, m_l, m_s(s)$$

- Что это?
- Почему  $m_s$  часто рассматривают отдельно?

$$n, l, m_l, m_s(s)$$

- Что это?
- Почему  $m_s$  часто рассматривают отдельно?
- Почему  $m_l$  и  $m_s$  обозначаются одной буквой?

## Спин-орбитальное взаимодействие

Спин и момент импульса — одно и то же физическое явление, но смешиваться они начинают при высоких скоростях:

$$j = l + m_s$$

т.е.

$$j = l \pm 1/2$$

|     |           |           |           |           |           |           |           |
|-----|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $l$ | 0         | 1         | 1         | 2         | 2         | 3         | 3         |
| $j$ | $1/2$     | $1/2$     | $3/2$     | $3/2$     | $5/2$     | $5/2$     | $7/2$     |
|     | $s_{1/2}$ | $p_{1/2}$ | $p_{3/2}$ | $d_{3/2}$ | $d_{5/2}$ | $f_{5/2}$ | $f_{7/2}$ |



~~Pt:  $5d^9 6s^1$~~

Pt:  $5d_{3/2}^4 5d_{5/2}^5 6s^1$

- Псевдопотенциалы
- Специализированные методы (Zero-order relativistic approximation: ZORA; Douglas–Kroll–Hess: DKH)