

Elméleti Kémia I (kv1n1lm1/1)

Szalay Péter
Kémiai Intézet
Eötvös Loránd Tudományegyetem
szalay@chem.elte.hu



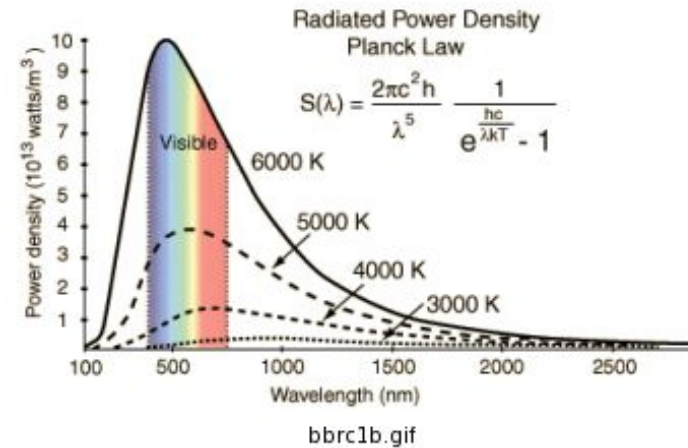
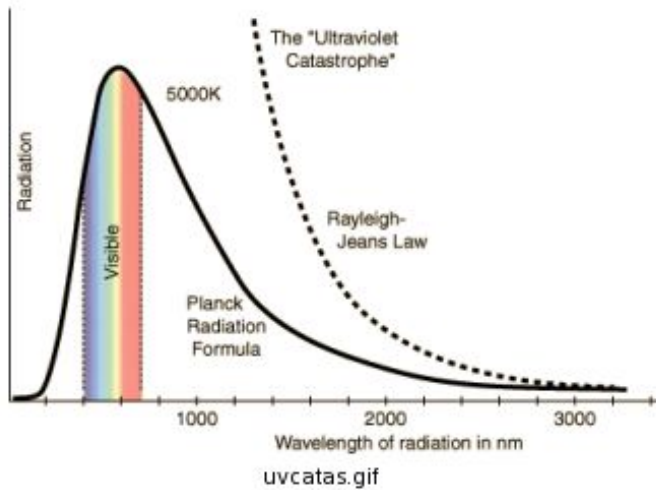
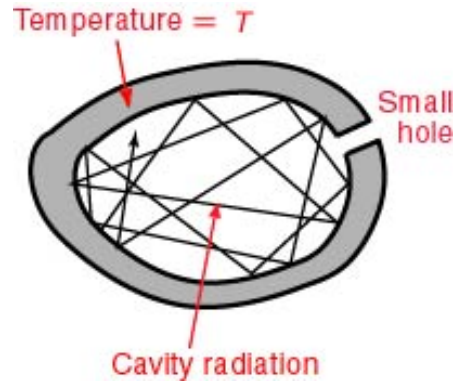
Ajánlott irodalom

1. Az előadás vázlata: www.chem.elte.hu/szalay_hu → Oktatás → Elméleti Kémia I.
http://www.chem.elte.hu/departments/elmkem/szalay/szalay_files/elmkemi/
2. Török Ferenc és Pulay Péter: Elméleti Kémia (egyetemi jegyzet)
3. P. W. Atkins: Fizikai Kémia II. Szerkezet, Nemzeti Tankönyvkiadó, 2002
4. Kapuy Ede és Török Ferenc: Atomok és Molekulák Kvantumelmélete (Akadémiai Kiadó)



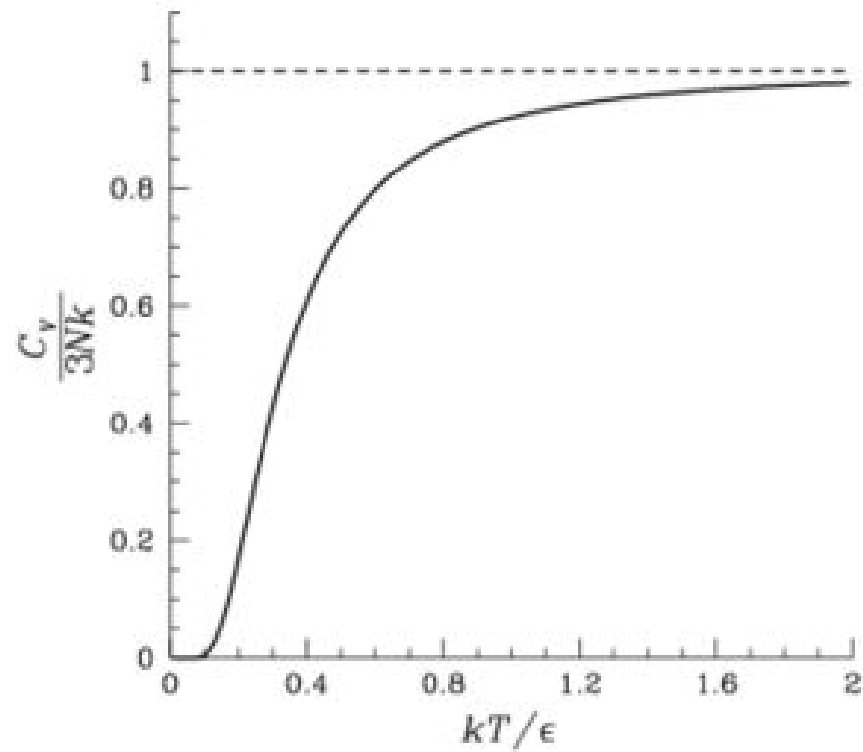
A kvantummechanika alapjai

Fekete test sugárzás



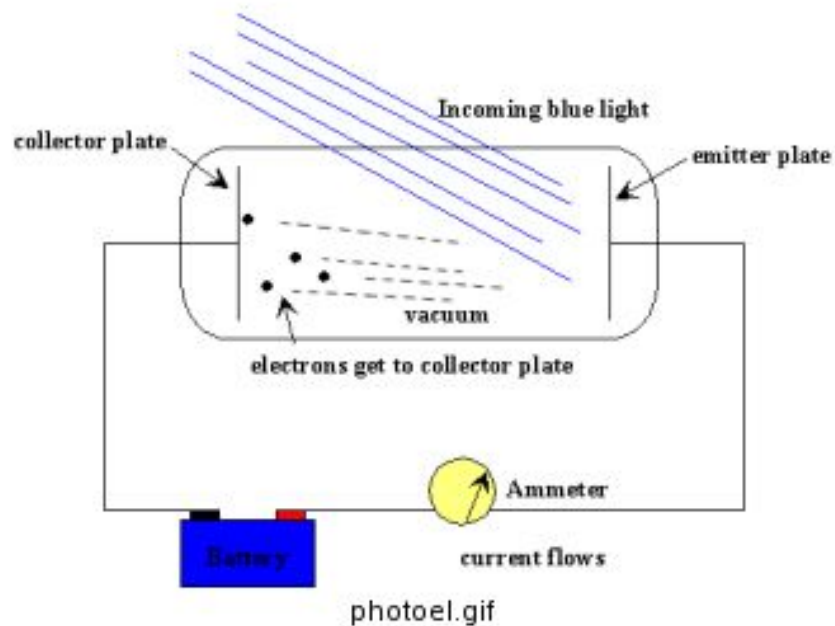
A kvantummechanika alapjai

Hőkapacitás



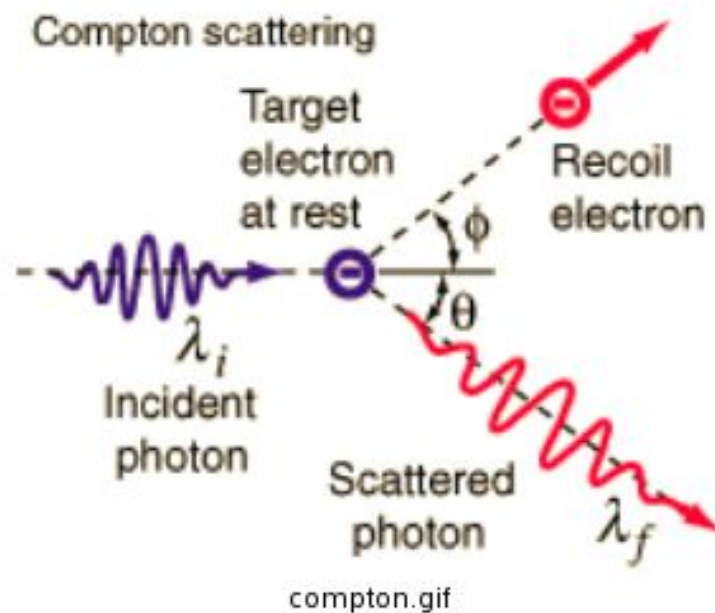
A kvantummechanika alapjai

Fotoelektromos effektus



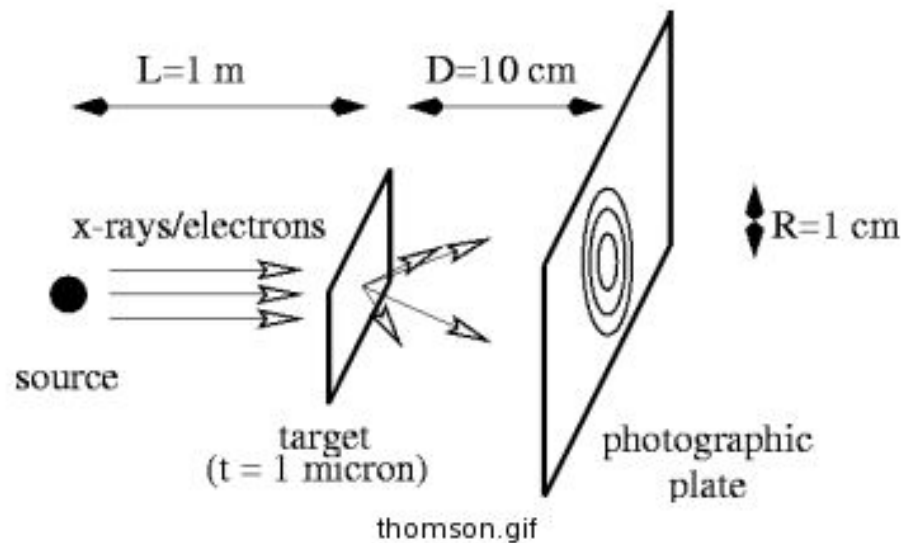
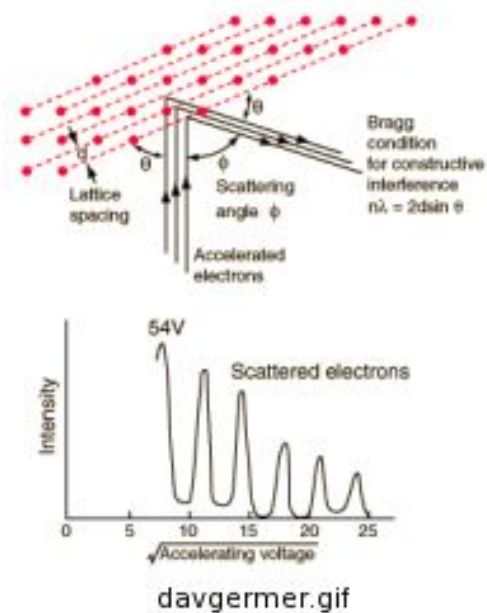
A kvantummechanika alapjai

A Compton-effektus



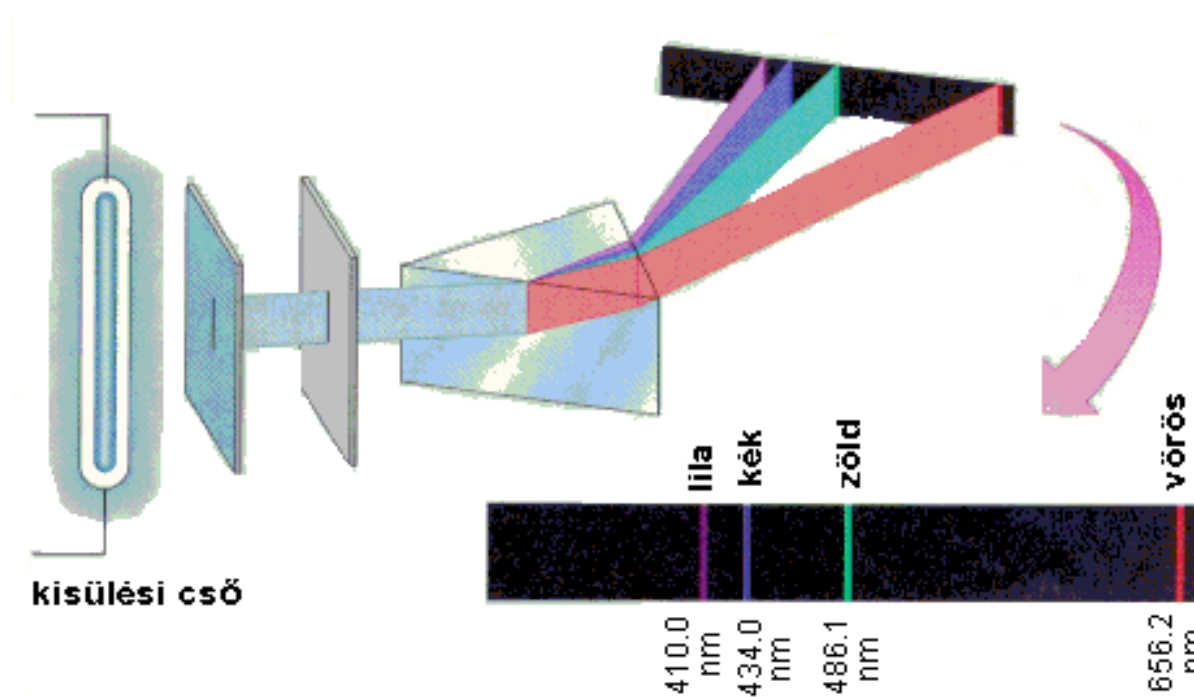
A kvantummechanika alapjai

Elektronsugár szóródása



A hidrogén atom

A hidrogén atom spektruma vonalas:



A vonalak elhelyezkedését Balmer írta le először (ún. Balmer-képlet):

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 3, 4, 5, 6 \quad (1)$$

A hidrogén atom

Miután kiderült, hogy a fény energiát hordoz, arra lehetett következtetni, hogy a H-atom energiája csak bizonyos értékeket vehet fel.

Hogyan lehetséges ez?

A H-atomban egy elektron „kering” az atommag (proton) körül, energiája a pálya sugarától függhet.

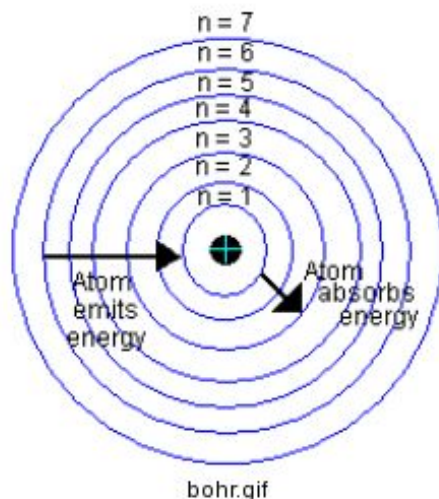
Miért nem lehet ez akármekkora?

Miért nem zuhan bele az elektron a magba, hiszen a keringő töltés elektromágneses teret kelt?



A hidrogén atom

Magyarázat: Bohr-féle atommodel, amely kvantumfeltételeket posztulál:



- bizonyos sugarú „pályák” esetén az elektron nem sugároz; ezek a stabil (stacionárius) állapotok
- ha az elektron az egyik pályáról átugrik a másikra, energiát sugároz (vagy nyel el).
- az energia lehetséges értékei:

$$E = -\frac{1}{2n^2} \frac{e^2}{a_0} \quad (2)$$

A kvantummechanika alapjai

Összefoglalás

Jelenség	Új fogalom	Név
fekete test sugárzás	energia kvantált ($h\nu$)	Planck (1900)
fotoelektromos effektus	fény kvantált	Einstein (1905)
hőkapacitás kis hőmérsékleten 0-hoz tart	anyag energiaszintjei kvantáltak	Einstein (1905), Debye
Compton-effektus	elektromágneses sugárzás részecskeként viselkedik	Compton (1923)
Elektronok szóródása	elektron hullámként is viselkedik	Davisson (1927), G.P. Thomson (1928)

Jelölések:

- ν a fény frekvenciája
- λ a fény hullámhossza ($\lambda = \frac{c}{\nu}$)
- c a fénysebesség
- $h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ a Planck állandó
- $\hbar = \frac{h}{2\pi}$



Fontos következtetés: részecske-hullám dualizmus (az anyag kettős természete)

F. de Broglie képlete (1924!!!) megadja a részecske impulzusa (p) és a hullámhossz (λ) közötti összefüggést:

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (3)$$

Az addigi elméleteket alapjaiban kellett átírni. Bohrnak még sikerült ú.n. kvantumfeltételek bevezetésével a H-atom energiaszintjeit megadni (I. Bohr-féle atommodell), de az elmélet már a heliumra sem működött.

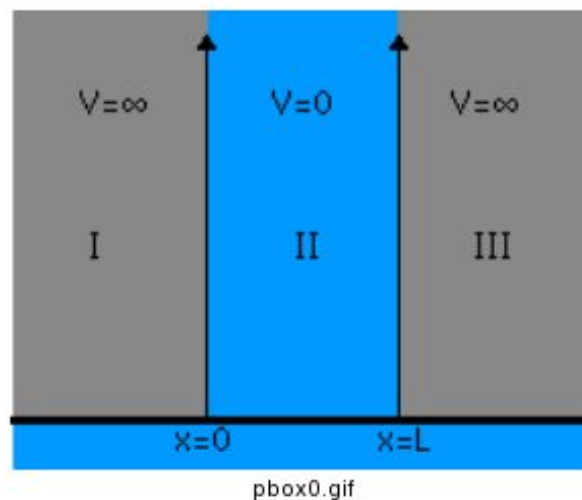
Új elmélet

- Heisenberg (1925): Mátrixmechanika
- Schrödinger (1926): Hullámmechanika

A két elmélet ekvivalensnek bizonyult, ma ezt nevezzük (nem-relativisztikus) kvantummechanikának.



A potenciáldoboz kvantummechanikai leírása



$$V(x) = 0, \quad 0 < x < L \quad V(x) = \infty, \text{ máshol}$$

Tehát a dobozon belül: $\hat{H} = \hat{T} + \underbrace{V(x)}_0$

Peremfeltétel: $\Psi(0) = \Psi(L) = 0$

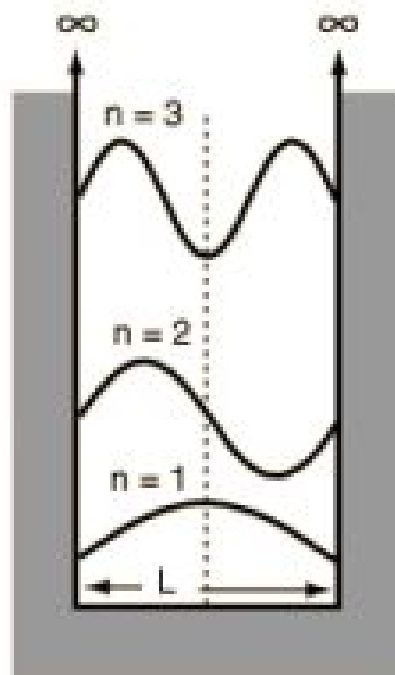
Megoldandó tehát: $\hat{T}\Psi(x) = E\Psi(x)$

A potenciáldoboz kvantummechanikai leírása

Rövid (de tanulságos) számolás után kapjuk a következő megoldást:

$$E = n^2 \cdot \frac{h^2}{8mL^2}; \quad n = 1, 2, \dots$$
$$\Psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(n\frac{\pi}{L}x\right)$$

A potenciáldoboz kvantummechanikai leírása



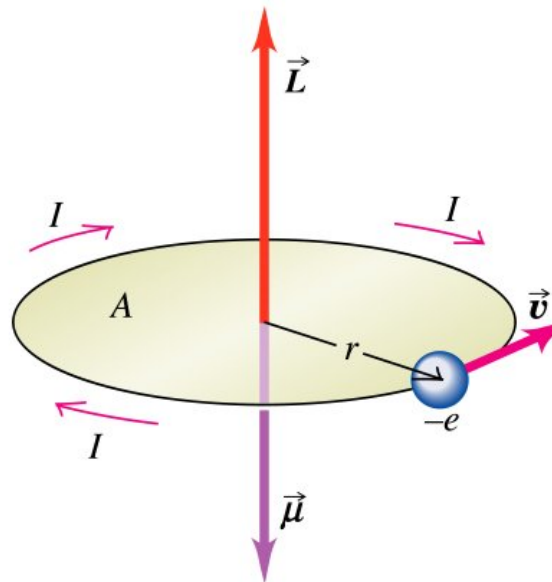
$x = 0$ at left wall of box.

pbox1.gif

Impulzusmomentum-operátorok sajátértékproblémája

A klasszikus impulzusmomentum (perdület):

$$\begin{aligned}\underline{l} &= \underline{r} \times \underline{p} \\ l_x &= yp_z - zp_y \\ l_y &= zp_x - xp_z \\ l_z &= xp_y - yp_x.\end{aligned}$$



Impulzusmomentum-operátorok sajátértékproblémája

A klasszikus impulzusmomentum:

$$\underline{l} = \underline{r} \times \underline{p}$$

$$l_x = yp_z - zp_y$$

$$l_y = zp_x - xp_z$$

$$l_z = xp_y - yp_x.$$

Így \hat{x} , \hat{p} definíciójának segítségével felírhatjuk a megfelelő operátorokat:

$$\hat{l}_x = \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)$$

$$\hat{l}_y = \dots$$

$$\hat{l}_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

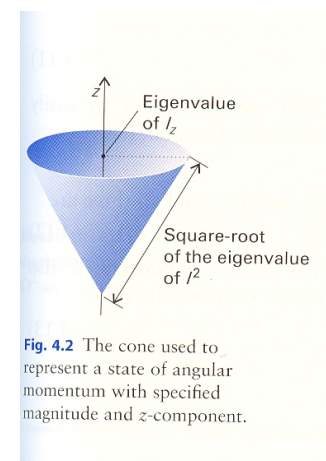
$$\underline{\hat{l}}^2 = \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2$$



Impulzusmomentum-operátorok sajátértékproblémája

Vegyük észre ezeknek az operátoroknak néhány fontos tulajdonságát:

$$\begin{aligned} [\hat{l}_x, \hat{l}_y] &= i\hbar \hat{l}_z \\ [\hat{l}_y, \hat{l}_z] &= i\hbar \hat{l}_x \\ [\hat{l}_z, \hat{l}_x] &= i\hbar \hat{l}_y \\ [\hat{l}^2, \hat{l}_i] &= 0, \quad i = x, y, z \end{aligned}$$



Tehát \hat{l} -nek nincs két olyan komponense amely egyszerre lenne mérhető. Csak \hat{l}^2 és \hat{l} egy komponense mérhető együtt.

Impulzusmomentum-operátorok sajátértékproblémája

Az impulzusmomentum z komponense:

$$\hat{l}_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

Térjünk át gömbi polárkoordinátákra!

$$x = r \sin \vartheta \cos \varphi$$

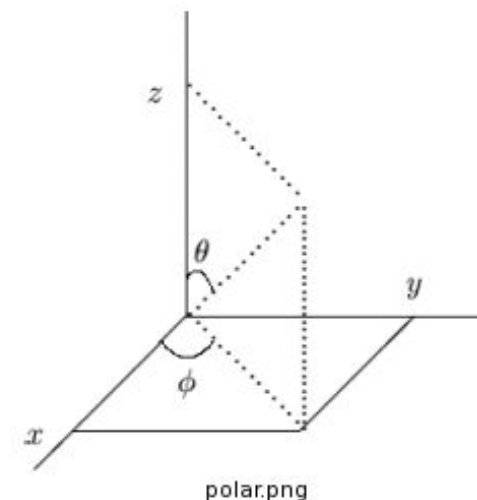
$$y = r \sin \vartheta \sin \varphi$$

$$z = r \cos \vartheta$$

$$\frac{\partial x}{\partial \varphi} = -r \sin \vartheta \sin \varphi = -y$$

$$\frac{\partial y}{\partial \varphi} = r \sin \vartheta \cos \varphi = x$$

$$\frac{\partial z}{\partial \varphi} = 0$$



Impulzusmomentum-operátorok sajátértékproblémája

$$\frac{\partial x}{\partial \varphi} = -r \sin \vartheta \sin \varphi = -y$$

$$\frac{\partial y}{\partial \varphi} = r \sin \vartheta \cos \varphi = x$$

$$\frac{\partial z}{\partial \varphi} = 0$$

Most pedig lássuk be a

$$\left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

egyenlőséget. Ez a láncszabály egyszerű alkalmazásával megtehető:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \varphi} &= \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial \varphi} + \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial \varphi} + \frac{\partial}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial \varphi} \\ &= -\frac{\partial}{\partial x} y + \frac{\partial}{\partial y} x + \frac{\partial}{\partial z} \cdot 0 = \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \quad QED \end{aligned}$$



Impulzusmomentum-operátorok sajátértékproblémája

Az impulzusmomentum z komponensének sajátértéke és sajátfüggvénye:

$$l_z = m\hbar, \quad m = 0, \pm 1, \dots$$
$$\Phi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot e^{im\varphi}, \quad m = 0, \pm 1, \dots$$

Impulzusmomentum-operátorok sajátértékproblémája

Összefoglalva az \hat{l}^2 sajátérték-problémájáról kapható eredményeket:

$$\lambda = l(l+1)\hbar^2 \quad l \geq |m|$$

$$Y_l^m(\vartheta, \varphi) = \Theta_l^m(\cos(\vartheta)) \cdot e^{im\varphi}$$

$$l = 0, 1, 2, \dots$$

$$m = -l, \dots, 0, \dots, l$$

A hidrogén atom kvantummechanikai leírása

Atomi egységek:

Fiz. menny.	Atomi egys.	SI	Átváltás
Imp.mom.	\hbar	$[J s]$	$\hbar = 1,05459 \cdot 10^{-34} J s$
Tömeg	m_{el}	$[kg]$	$m_{el} = 9,1094 \cdot 10^{-31} kg$
Töltés	e	$[C]$	$e = 1,6022 \cdot 10^{-19} C$
Permittivitás	$4\pi\epsilon_0$	$\left[\frac{C^2}{Jm}\right]$	$4\pi\epsilon_0 = 1,11265 \cdot 10^{-10} \frac{C^2}{Jm}$
levezethető:			
Hosszúság	a_0 (<i>bohr</i>)	$[m]$	$1 \text{ bohr} = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = 0,529177 \cdot 10^{-10} m$
Energia	E_h (<i>hartree</i>)	$[J]$	$1 \text{ hartree} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = 4,359814 \cdot 10^{-18} J$ $1 E_h \approx 27,21 eV$ $E_h \approx 627 kcal/mol$

A Hamilton-operátor SI egységekben

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

A Hamilton-operátor atomi egységben

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \Delta - \frac{1}{r}$$



A hidrogén atom kvantummechanikai leírása

A H-atom Schrödinger-egyenletének megoldása

Kihasználjuk, hogy

$$\left[\hat{H}, \hat{l}_z \right] = 0 \quad \text{és} \quad \left[\hat{H}, \hat{l}^2 \right] = 0 \quad (4)$$

Mivel \hat{l}_z és \hat{l}^2 csak φ -től és ϑ -tól függ, a hullámfüggvény alakja:

$$\Psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r) Y_l^m(\vartheta, \varphi)$$

A hidrogén atom kvantummechanikai leírása

A H-atom Schrödinger-egyenletének megoldásai

Sajátfüggvények:

$$\Psi(r, \vartheta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_l^m(\vartheta, \varphi) = R_{nl}(r) \Theta_l^m(\vartheta) e^{-im\varphi} \quad (5)$$

A sajátértékek (hartree egységben):

$$E_n = -\frac{1}{2n^2} (E_h) \quad (6)$$

A kvantumszámok:

$$n = 1, 2, 3, \dots \quad (7)$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, n - 1 \quad (8)$$

$$m = -l, -l + 1, \dots, 0, l - 1, l \quad (9)$$



A hidrogén atom kvantummechanikai leírása

A megoldás diszkussziója: energia

$$E_n = -\frac{1}{2n^2} (E_h) \quad n = 1, 2, \dots \quad l = 0, 1, \dots, n-1 \quad m = -l, \dots, 0, \dots, l$$

- az energiaszintek n növelésével egyre sűrűsödnek;
- az energia csak n -től függ \rightarrow nagyfokú degenaráció (l. lentebb);
- a formula megegyezik a Bohr-féle képlettel, így a Balmer($n = 2, \text{VIS}$) és Lyman($n = 1, \text{UV}$)-sorozatot is leírja.

Emlékeztetőül a Balmer-képlet:

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$



A hidrogén atom kvantummechanikai leírása

A megoldás diszkussziója: degeneráció

$$E_n = -\frac{1}{2n^2} (E_h) \quad n = 1, 2, \dots \quad l = 0, 1, \dots, n-1 \quad m = -l, \dots, 0, \dots, l$$

Az energia n^2 -szeresen degenerált l és m szerint, hiszen:

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$$

n	deg.	
1	1	1 db s
2	4	1db s, 3 db p
3	9	1db s, 3 db p, 5 db d

Mi a degeneráció oka?

- m szerint: a rendszer gömbi szimmetriája – megmarad többelektronos atomoknál is;
- l szerint: $\frac{1}{r}$ miatt (a Coulomb-tér szimmetriája) – el fog tűnni a többelektronos atomoknál



A hidrogén atom kvantummechanikai leírása

A megoldás diszkussziója: sajátfüggvény

A teljes sajátfüggvény tehát:

$$\Psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = R(r) \Theta_l^m(\vartheta) e^{im\varphi} \quad (10)$$

$$n = 1, 2, \dots \quad l = 0, 1, \dots, n - 1 \quad m = -l, \dots, 0, \dots, l$$

A függvények:

- r , ϑ és φ polárkoordinátáktól függnnek
- n , l és m kvantumszámok szerint osztályozhatók



A hidrogén atom kvantummechanikai leírása

Elnevezések l szerint

l	elnevezés	komponensek száma
0	s	1
1	p	3
2	d	5
3	f	7
...		

A függvények jellemzése:

- Radiális rész ($R(r)$): csomósíkok és exponenciális lecsengés
- Szögfüggő rész ($\Theta(\vartheta) e^{im\varphi}$):
 - a térbeli irányítottság;
 - a gömbszimmetria következménye.

A hidrogén atom kvantummechanikai leírása

A H-atom sajátfüggvényei (Ψ_{nlm}):

$$\begin{aligned}
 1s & \quad \Psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r} \\
 2s & \quad \Psi_{200} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} (2 - r) e^{-r/2} \\
 2p_0 & \quad \Psi_{210} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} r e^{-r/2} \cos(\vartheta) \\
 2p_{\pm 1} & \quad \Psi_{21\pm 1} = \frac{1}{8\sqrt{\pi}} r e^{-r/2} \sin(\vartheta) e^{\pm i\varphi} \\
 3s & \quad \Psi_{300} = \frac{2}{81\sqrt{3\pi}} (27 - 18r + 2r^2) e^{-r/3} \\
 3p_0 & \quad \Psi_{310} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} r (6 - r) e^{-r/3} \cos(\vartheta) \\
 3p_{\pm 1} & \quad \Psi_{31\pm 1} = \frac{1}{81\sqrt{\pi}} r (6 - r) e^{-r/3} \sin(\vartheta) e^{\pm i\varphi} \\
 3d_0 & \quad \Psi_{320} = \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} r^2 e^{-r/3} (3 \cos^2(\vartheta) - 1) \\
 3d_{\pm 1} & \quad \Psi_{32\pm 1} = \frac{1}{81\sqrt{\pi}} r^2 e^{-r/3} \sin(\vartheta) \cos(\vartheta) e^{\pm i\varphi} \\
 3d_{\pm 2} & \quad \Psi_{32\pm 2} = \frac{1}{162\sqrt{\pi}} r^2 e^{-r/3} \sin^2(\vartheta) e^{\pm 2i\varphi}
 \end{aligned}$$



A hidrogén atom kvantummechanikai leírása

A pályák ábrázolása: iránydiagram

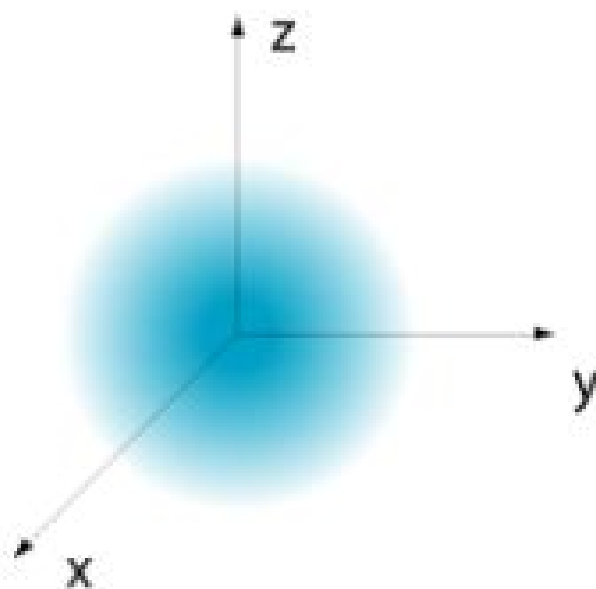
- ϑ és φ egy irányt jelöl ki a térben
- ebben az irányban $|Y(\vartheta, \varphi)|$ -vel értékével arányos hosszúságú vektort rajzolunk
- a vektorok végpontjait összekötjük
- $Y(\vartheta, \varphi)$ előjelét jelöljük



A hidrogén atom kvantummechanikai leírása

1s orbital

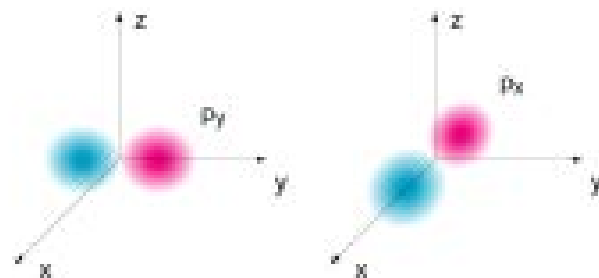
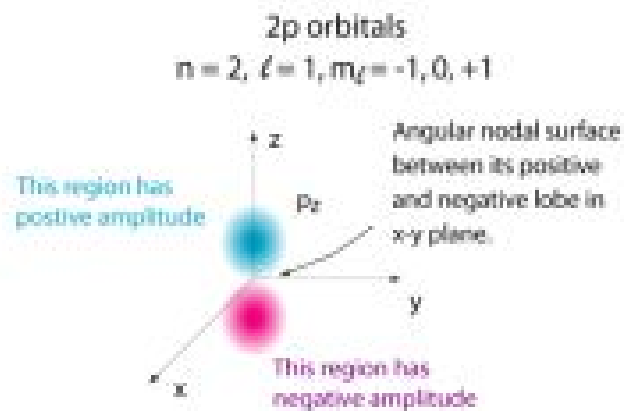
$$n = 1, \ell = 0, m_\ell = 0$$



The 1s standing wave function (orbital) is all positive (i.e., no negative lobes) and has no nodal surfaces. It is spherically symmetric.

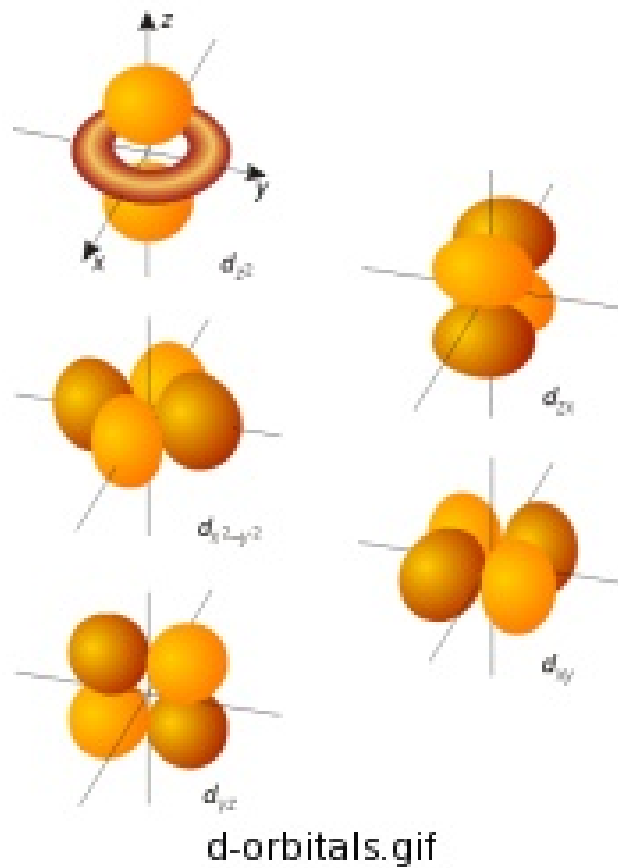
1sOrbital.gif

A hidrogén atom kvantummechanikai leírása



2pOrbitals.gif

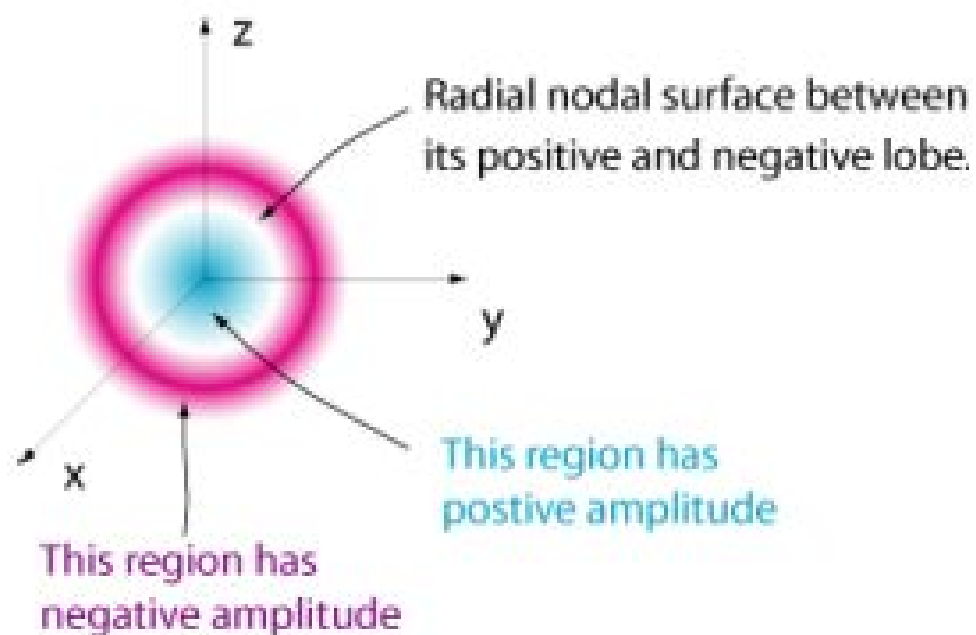
A hidrogén atom kvantummechanikai leírása



A hidrogén atom kvantummechanikai leírása

2s orbital

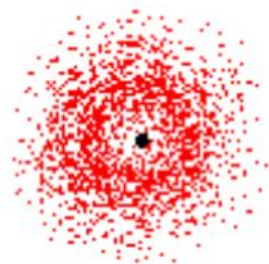
$$n = 2, \ell = 0, m_\ell = 0$$



2sOrbital.gif

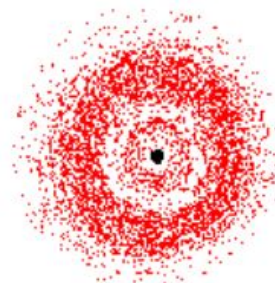
A hidrogén atom kvantummechanikai leírása

A pályák ábrázolása: pontozás



a 1s orbital

1sorbital_points.GIF



a 2s orbital

2sorbital_points.GIF



a p orbital

porbital_pints.GIF

Áttérés valós függvényekre

Miért mutat $2p_0$ függvény a z tengely irányába?

$$2p_0 = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} e^{-r/2} \underbrace{r \cos(\vartheta)}_z = 2p_z$$

p_1 -et és p_{-1} -et nem tudjuk ábrázolni, mert komplexek. Vegyük valós lineáris kombinációjukat (degenerált függvények bármely lineárkombinációja is sajátfüggvény):

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{2}} (2p_1 + 2p_{-1}) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(r e^{-r/2} \sin(\vartheta) e^{i\varphi} + r e^{-r/2} \sin(\vartheta) e^{-i\varphi} \right) \\ &= \frac{1}{8\sqrt{2\pi}} e^{-r/2} r \sin(\vartheta) \underbrace{(e^{i\varphi} + e^{-i\varphi})}_{2 \cos(\varphi)} \\ &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} e^{-r/2} \underbrace{r \sin(\vartheta) \cos(\varphi)}_x = 2p_x \end{aligned}$$



Áttérés valós függvényekre

Miért mutat $2p_0$ függvény a z tengely irányába?

$$2p_0 = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} e^{-r/2} \underbrace{r \cos(\vartheta)}_z = 2p_z$$

p_1 -et és p_{-1} -et nem tudjuk ábrázolni, mert komplexek. Vegyük valós lineáris kombinációjukat (degenerált függvények bármely lineárkombinációja is sajátfüggvény):

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (2p_1 + 2p_{-1}) = 2p_x$$

$$\frac{1}{i\sqrt{2}} (2p_1 - 2p_{-1}) = 2p_y$$



Áttérés valós függvényekre

$$3d_0 = \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} e^{-r/3} r^2 \underbrace{(3 \cos^2(\vartheta) - 1)}_{3z^2} = \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} e^{-r/3} (3z^2 - r^2) = 3d_{z^2}$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (3d_1 + 3d_{-1}) = 3d_{xz} \quad (11)$$

$$\frac{1}{i\sqrt{2}} (3d_1 - 3d_{-1}) = 3d_{yz} \quad (12)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (3d_2 + 3d_{-2}) = 3d_{x^2-y^2} \quad (13)$$

$$\frac{1}{i\sqrt{2}} (3d_2 - 3d_{-2}) = 3d_{xy} \quad (14)$$

Radiális sűrűségfüggvény

A különböző ϑ és φ szögekhez tartozó térrészekre össze kell adni a valószínűséget, azaz a két szög szerint integrálunk:

$$\int_{\vartheta} \int_{\varphi} \Psi(r, \vartheta, \varphi)^* \Psi(r, \vartheta, \varphi) r^2 \sin(\vartheta) dr d\vartheta d\varphi \quad (15)$$

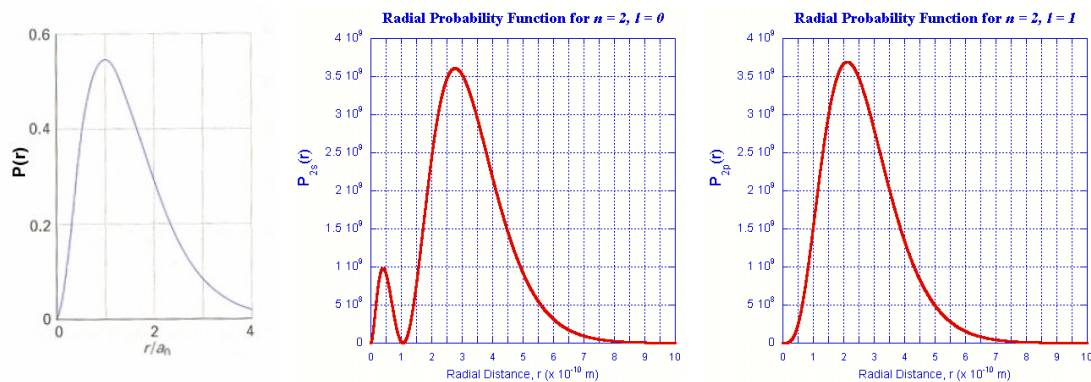
1s függvény esetén Ψ csak r -től függ:

$$\begin{aligned} \int_{\vartheta} \int_{\varphi} \Psi(r, \vartheta, \varphi)^* \Psi(r, \vartheta, \varphi) r^2 dr d\vartheta d\varphi &= \underbrace{\int_{\vartheta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \sin(\vartheta) d\vartheta d\varphi}_{4\pi} \Psi(r)^* \Psi(r) r^2 dr \\ &= 4\pi r^2 \Psi(r)^* \Psi(r) dr \end{aligned} \quad (16)$$

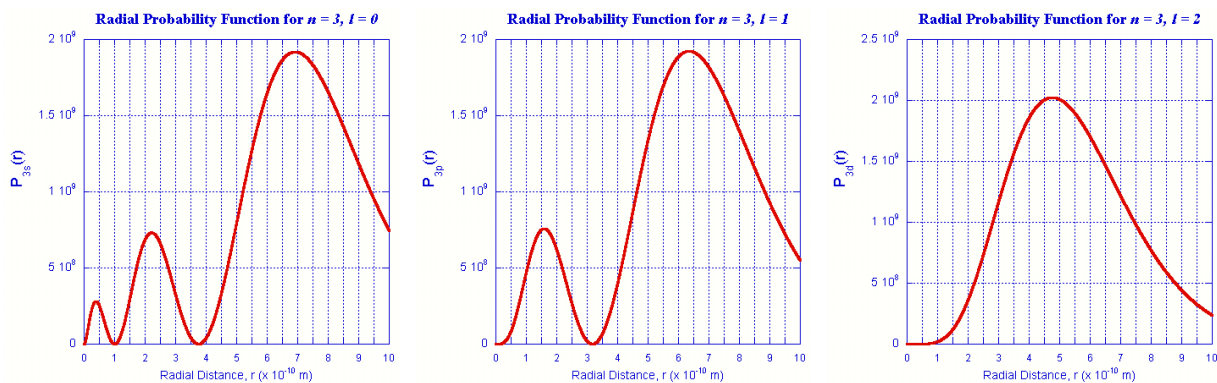
ezt a mennyiséget *radiális sűrűségfüggvénynek* nevezzük.

Radiális sűrűségfüggvény

1s, 2s és 2p pályák:

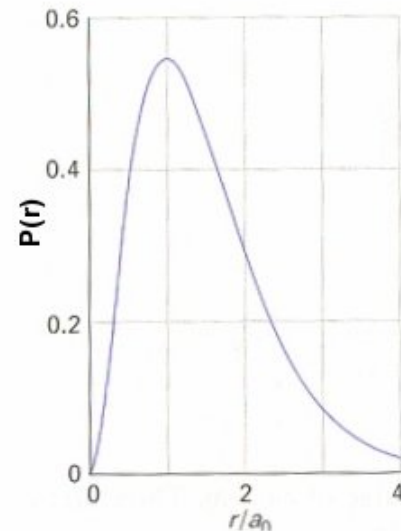


3s, 3p és 3d pályák:



Atomsugár kérdése: Hol van a (radiális) elektronsűrűség maximuma?

Az 1s függvény radiális sűrűségfüggvénye:



A fenti ábra alapján a radiális elektronsűrűség maximuma 1s állapot esetén 1 bohrnál van!

Az atomsugár kérdése: Mekkora az átlagos távolság?

$$\bar{r} = \langle \Psi | \hat{r} | \Psi \rangle \quad (17)$$

1s függvény esetén:

$$\bar{r} = \langle 1s | \hat{r} | 1s \rangle = \frac{3}{2} \quad (18)$$

$$(19)$$

Tehát a H-atom 1s állapotában az elektron magtól való távolságának várható értéke 1.5 bohr.

Analitikusan is megadható:

$$\bar{r} = \frac{a_0}{2} [3n^2 - l(l+1)] \quad (20)$$



Az atomsugár kérdése: Mi a valószínűsége, hogy az elektron egy r_0 távolságon belül van?

Összeadjuk a valószínűségeket (integrálunk) 0-tól az r_0 -ig:

$$\int_{r=0}^{r_0} 4\pi r^2 \Psi^* \Psi dr \quad (21)$$

$r_0(\text{bohr})$	0.1	0.2	1.	1.5	2.	5
%	0.12	4.8	32.4	57.6	76	99.6

Atomsugár fogalma a Bohr-féle atommodellben illetve a kvantummechanikában

Alapállapot, azaz 1s pálya esetén:

	Bohr modell	Kvantummechanika
Legvalószínűbb távolság	1 bohr	1 bohr
Átlagos távolság	1 bohr	1.5 bohr
Tartózkodási valószínűség 1 bohron belül	100%	32.8%

Impulzusmomentum

A H-atom pályáihoz tartozó impulzusmomentumok:

pálya	l	m	$\lambda = l(l + 1)[\hbar^2]$	$l_z = m[\hbar]$
1s	0	0	0	0
2s	0	0	0	0
2p ₀	1	0	2	0
2p ₁	1	1	2	1
2p ₋₁	1	-1	2	-1
3s	0	0	0	0
3p ₀	1	0	2	0
3p ₁	1	1	2	1
3p ₋₁	1	-1	2	-1
3d ₀	2	0	6	0
3d ₁	2	1	6	1
3d ₋₁	2	-1	6	-1
3d ₂	2	2	6	2
3d ₋₂	2	-2	6	-2



Mágneses momentum

Ha töltött részecske körpályán mozog (van impulzusmomentuma), akkor mágneses momentuma is van. A mágneses momentum operátora magadható az impulzusmomentum operátorral:

$$\underline{\hat{\mu}} = \frac{e}{2 m_{el}} \underline{\hat{l}} \quad (22)$$

$$\hat{\mu}_z = \frac{e}{2 m_{el}} \hat{l}_z \quad (23)$$

Mágneses momentummal rendelkező rendszer és a mágnes tér kölcsönhatása megadható mint a térre jellemző *mágneses indukció* ($\underline{\hat{B}}$) és a mágneses momentum szorzata:

$$\underline{\hat{B}} \cdot \underline{\hat{\mu}} \quad (24)$$

Mágneses momentum

Tegyük fel, hogy a tér z irányú:

$$E^{(1)} = \langle \Psi_{nlm} | \hat{B}_z \cdot \hat{\mu}_z | \Psi_{nlm} \rangle \quad (25)$$

$$= \langle \Psi_{nlm} | \hat{B}_z \cdot \frac{e}{2m_{el}} \underbrace{l_z}_{\hbar m} | \Psi_{nlm} \rangle \quad (26)$$

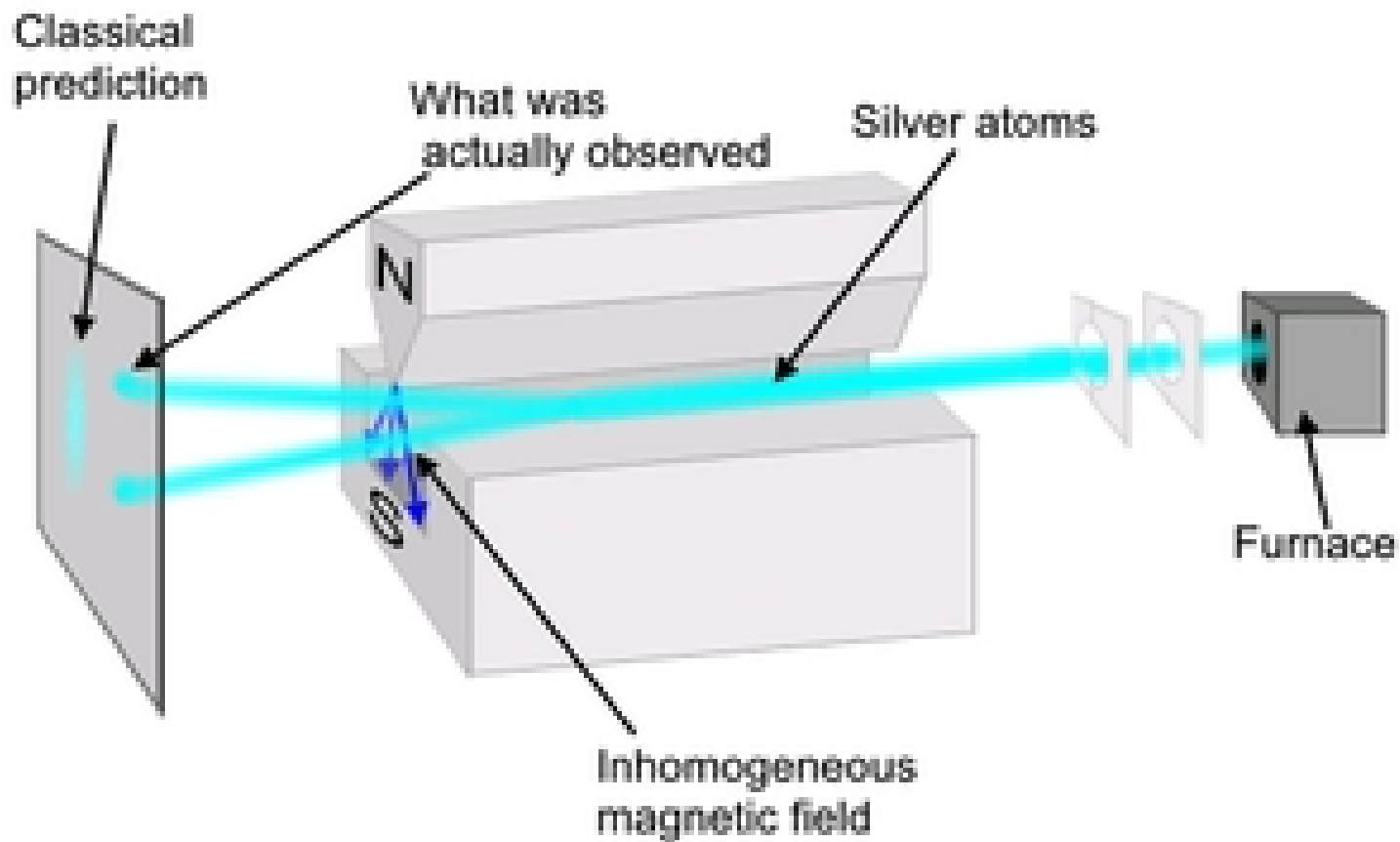
$$= \hat{B}_z \cdot \underbrace{\frac{e}{2m_{el}} \hbar}_{\mu_B} m \quad (27)$$

ahol μ_B az ún. Bohr-magneton.

Zeeman effektus: H-atom energiája a mágneses térben felhasad: pozitív m kvantumszám esetén nő, negatív esetén csökken, nulla esetén nem változik. Más szóval, a $2l + 1$ degenerált szint $2l + 1$ különböző szintre hasad fel.

Az elektron spin

Stern-Gerlach kísérlet:



A nyaláb nem 1, 3, 5, 7, stb., hanem 2 nyalábra bomlott!!

Az elektron spin

Goudsmit és Uhlenbeck, valamint Pauli javaslatára bevezetjük a *spin*:

$$\underline{\hat{S}} = (\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z) \quad (28)$$

Mit kell tudnunk egy operátorról, hogy dolgozni tudjunk vele?

- mire hat?
- mit csinál?
- felcserélési relációi



Az elektron spin: felcserélési relációk

$$\underline{\hat{s}} = (\hat{s}_x, \hat{s}_y, \hat{s}_z) \quad (29)$$

A spinoperátor felcserélési relációi ugyanazok, mint az impulzusmomentumé, mert hasonló tulajdonságot ír le:

$$[\hat{s}_x, \hat{s}_y] = i\hbar\hat{s}_z \quad (30)$$

$$[\hat{s}^2, \hat{s}_i] = 0 \quad i = x, y, z \quad (31)$$

Az elektron spin: sajátértékek

$$\underline{\hat{s}} = (\hat{s}_x, \hat{s}_y, \hat{s}_z) \quad (32)$$

$$\hat{s}^2 \text{ sajátértékei : } s(s+1) [\hbar^2] \quad (33)$$

$$\hat{s}_z \text{ sajátértékei : } m_s = -s, -s+1, \dots, s [\hbar] \quad (34)$$

Mekkorák lehetnek a kvantumszámok?

A kísérlet alapján határozzuk meg: a Stern-Gerlach kísérletben két vonalat figyeltünk meg, azaz a m_s két értéke lehetséges:

$$s = \frac{1}{2} \quad (35)$$

Az elektron töltése -1 , a spinje $\frac{1}{2}$!!!!



Az elektron spin: mire hat?

$$\underline{\hat{s}} = (\hat{s}_x, \hat{s}_y, \hat{s}_z) \quad (36)$$

s_z nek két sajátértéke van \Rightarrow két sajátfüggvénye van:

$$\hat{s}_z \alpha(\sigma) = \frac{1}{2} \alpha(\sigma) \quad (37)$$

$$\hat{s}_z \beta(\sigma) = -\frac{1}{2} \beta(\sigma) \quad (38)$$

$$(39)$$

ahol σ a spinváltozó!

Az elektron spin: mire hat?

Az α és β függvények bázisán megadható a spinoperátor mindhárom komponensének mátrixa:

$$\hat{S}_z = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad (40)$$

$$\hat{S}_x = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix} \quad (41)$$

$$\hat{S}_y = \begin{pmatrix} 0 & -\frac{i}{2} \\ \frac{i}{2} & 0 \end{pmatrix} \quad (42)$$

Ezek az ún. Pauli-mátrixok.



Az elektron spin

Az elektron teljes hullámfüggvénye tehát kiegészítendő a spinnel:

$$\Psi(x, y, z, \sigma) = u(x, y, z), \alpha(\sigma) \quad (43)$$

$$\text{vagy} = u(x, y, z), \beta(\sigma) \quad (44)$$

Megjegyzés:

- csak spin-sajátállapotokkal foglalkozunk
- a szokásos Hamilton-operátor nem függ a spintől, a fenti szorzat alak nem közelítés (de: I. spin-pálya kölcsönhatás később!)



A H-atom mágneses térben: még egyszer

A spin is impulzusmomentum jellegű mennyiség, mágneses momentum tartozik hozzá. A kísérletek alapján:

$$\hat{\mu}_z = \frac{e}{m_{el}} \hat{s}_z \quad (45)$$

$$E^{(1)} = \langle \Psi_{nlmm_s} | B_z \frac{e}{m_{el}} \hat{s}_z | \Psi_{nlmm_s} \rangle = B_z \frac{e}{m_{el}} m_s \quad (46)$$

Mind \hat{l}_z -t, mind pedig \hat{s}_z -t figyelembe véve:

$$E^{(1)} = B_z \mu_B (m + 2 m_s) \quad (47)$$

Tehát az energiaszintek $2(2l + 1)$ szintre hasadnak fel!!

Spin-pálya kölcsönhatás

Két féle impulzusmomentumunk van tehát:

- az elektron mozgásából származó impulzusmomentum ($\hat{\underline{l}}$);
- spinből származó impulzusmomentum ($\hat{\underline{s}}$).

A megfelelő impulzusmomentumok kölcsönhatnak egymással:

$$\hat{H} \rightarrow \hat{H} + \zeta \cdot \hat{\underline{l}} \cdot \hat{\underline{s}}$$

ahol ζ a kölcsönhatás konstansa.

Következmények:

- a Hamilton operátor már nem lesz felcserélhető \hat{l}^2 , \hat{l}_z és \hat{s}_z operátorokkal.
- az energia függeni fog az l kvantumszámtól



Atomok elektronszerkezete

Alapelv (közelítés): a megoldást a FEM keretében keressük (akár Hartree, akár Hartree-Fock megfelel).

A FEM keretében megoldjuk az egyes elektronokra vonatkozó egyenleteket és megkapjuk:

- ϕ_i pályákat
- ϵ_i pályae energiákat

Az egyenletek alakja:

$$\hat{h}(i)\phi_i = \epsilon_i\phi_i \quad (48)$$

$$\hat{h}(i) = -\frac{1}{2}\Delta_i - \frac{1}{r} + V \quad (49)$$

ahol V az elektron-elektron taszítási potenciál (l. fentebb a Hartree- illetve a Hartree-Fock-módszerek tárgyalását).



Atomok elektronszerkezete

Az egyenletek alakja:

$$\hat{h}(i)\phi_i = \epsilon_i\phi_i \quad (50)$$

$$\hat{h}(i) = -\frac{1}{2}\Delta_i - \frac{1}{r} + V \quad (51)$$

Mivel \hat{h} hasonlít a H-atom Hamilton-operátorára, hasonló megoldást kapunk:

Szögfüggő rész: a szimmetria miatt u.a. mint H-atom, azaz $Y(\vartheta, \varphi)$. Tehát a pályákat szintén megadhatjuk, mint $1s, 2s, 2p_0, 2p_1, 2p_{-1}$, stb.

Radiális rész: $R(r)$ más lesz, mint H-atom esetén, hiszen a potenciál más. Mivel *nem* Coulomb-potenciál, az l szerinti degeneráció megszűnik, azaz pályaenergia függ az n és az l kvantumszámoktól is ($\epsilon = \epsilon_{nl}$).

Atomok elektronszerkezete: impulzusmomentum

egy részecske:	\hat{l}^2	\hat{l}_z	\hat{s}^2	\hat{s}_z
több részecske:	\hat{L}^2	\hat{L}_z	\hat{S}^2	\hat{S}_z
Sajátértékek:	$L(L + 1)$	M_L	$S(S + 1)$	M_s

A rendszer impulzusmomentumát az egyes részecskék impulzusmomentumai összegeként kapjuk (vektormodell, Sommerfeld-modell):

$$\underline{\hat{L}} = \sum_i \underline{\hat{l}}(i) \quad (52)$$

$$\underline{\hat{S}} = \sum_i \underline{\hat{s}}(i) \quad (53)$$

Ebből következik, hogy a vektorok vetülete az egyes vektorok vetületének összege:

$$M_L = \sum_i m(i) \quad M_s = \sum_i m_s(i) \quad (54)$$

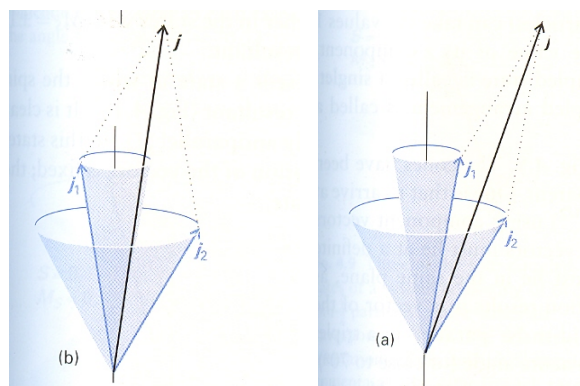
Atomok elektronszerkezete: impulzusmomentum

$$\underline{\hat{L}} = \sum_i \underline{\hat{l}}(i) \qquad \underline{\hat{S}} = \sum_i \underline{\hat{s}}(i)$$

A vektor hossza már nem ilyen egyszerű, különösen, hogy a vektorok irányát a bizonytalanság miatt nem ismerjük, ezért többféle eredményt is kaphatunk. Például két részecske esetén:

$$L = (l_1 + l_2), (l_1 + l_2 - 1), \dots, |l_1 - l_2|$$

$$S = (s_1 + s_2), s_1 - s_2$$



Atomok elektronszerkezete: állapotok jelölése

A Hamilton-operátor felcserélhető az \hat{L}^2 , \hat{L}_z , \hat{S}^2 és az \hat{S}_z operátorokkal \Rightarrow olyan sajátfüggvényeket választhatunk, amelyek ezeknek is sajátfüggvényei, azaz az állapotokat osztályozhatjuk a megfelelő kvantumszámok szerint:

$$\Psi_{L,M_L,S,M_S} = |L, M_L, S, M_S\rangle$$

Az utóbbi jelölés az elterjedtebb!

A H-atomhoz analóg módon az *állapotokat* osztályozzuk a kvantumszámok szerint:

L=	0	1	2	3	4	5	...
jelölés:	S	P	D	F	G	H	...
degeneráltság	1	3	5	7	9	11	...
S=	0	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{3}{2}$	2	...	
multiplicitás (2S+1):	1	2	3	4	...		
elnevezés:	szinglett	dublett	triplett	kvartett	...		



Atomok elektronszerkezete: állapotok jelölése

Teljes jelölésben csak az L és S kvantumszámok szerepelnek, mert az energia csak ezektől függ: leírjuk az L -nek megfelelő jelet, a multiplicitást pedig első/felső indexben:

Példák:

1S kiolvasva: szinglett S

3D kiolvasva: tripllett D

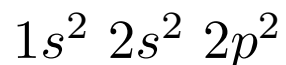
Teljes degeneráció: $(2L+1)(2S+1)$ -szeres!!



Atomok elektronszerkezete: állapotok meghatározása

Mivel a pályáknál nagyfokú a degeneráció, legtöbbször nyílt héjú rendszerrel van dolgunk. Ekkor a konfiguráció nem egyenlő az állapottal, egy konfigurációhoz több állapot is tartozhat.

Példa: C atom



$2p$ nyílt héj, hiszen hat lehetséges elektronból csak kettő van:

Hogyan helyezhetem el a két elektront a pályákra?

Térbeli: $2p_0, 2p_1, 2p_{-1}$

Spin: α, β

Összesen hat különböző spinpálya van, amelyből $\binom{6}{2} = 15$ determináns készíthető, azaz 15 különböző állapot lesz.



Atomok elektronszerkezete: állapotok meghatározása

Másik oldalról képezzük az állapotokat az impulzusmomentumok összeadásával:

$$\begin{array}{ccc}
 l(1) = 1 & l(2) = 1 & (55) \\
 s(1) = \frac{1}{2} & s(2) = \frac{1}{2} & \\
 & \Downarrow & \\
 L = 2, 1, 0 & S = 1, 0 &
 \end{array}$$

Lehetséges állapotok:

$$\begin{array}{ccc}
 {}^1S & {}^1P & {}^1D \\
 {}^3S & {}^3P & {}^3D
 \end{array}$$

Degeneráltságot figyelembe véve: 36 állapot!!! Ez több, mint a 15, amit az első okfejtésből kaptunk!!!!



Atomok elektronszerkezete: állapotok meghatározása

Amit nem vettünk figyelembe: *Pauli elv*, mely szerint a két elektron nem lehet ugyanabban az állapotban.

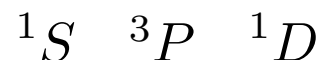
Ha ezt is figyelembe vesszük, akkor a lehetséges állapotok a következők:

$${}^1S \quad {}^3P \quad {}^1D$$

Ez pontosan 15 állapotot jelent, tehát mostmár rendben vagyunk!

Atomok elektronszerkezete: állapotok meghatározása

Összefoglalva: a C atom $2p^2$ konfigurációjában három energiszint van.



Mi az energiasorrend?

Hund-szabály (tapasztalati):

- maximális multiplicitású a legalacsonyabb energiájú (ellentétes spin esetén nincs kicserélődés, l. később);
- azonos multiplicitás esetén a nagyobb L értékhez tartozó állapot lesz a jobb!

Azaz a C atomra:

$$E_{3P} < E_{1D} < E_{1S}$$



Atomok elektronszerkezete: mágneses tér

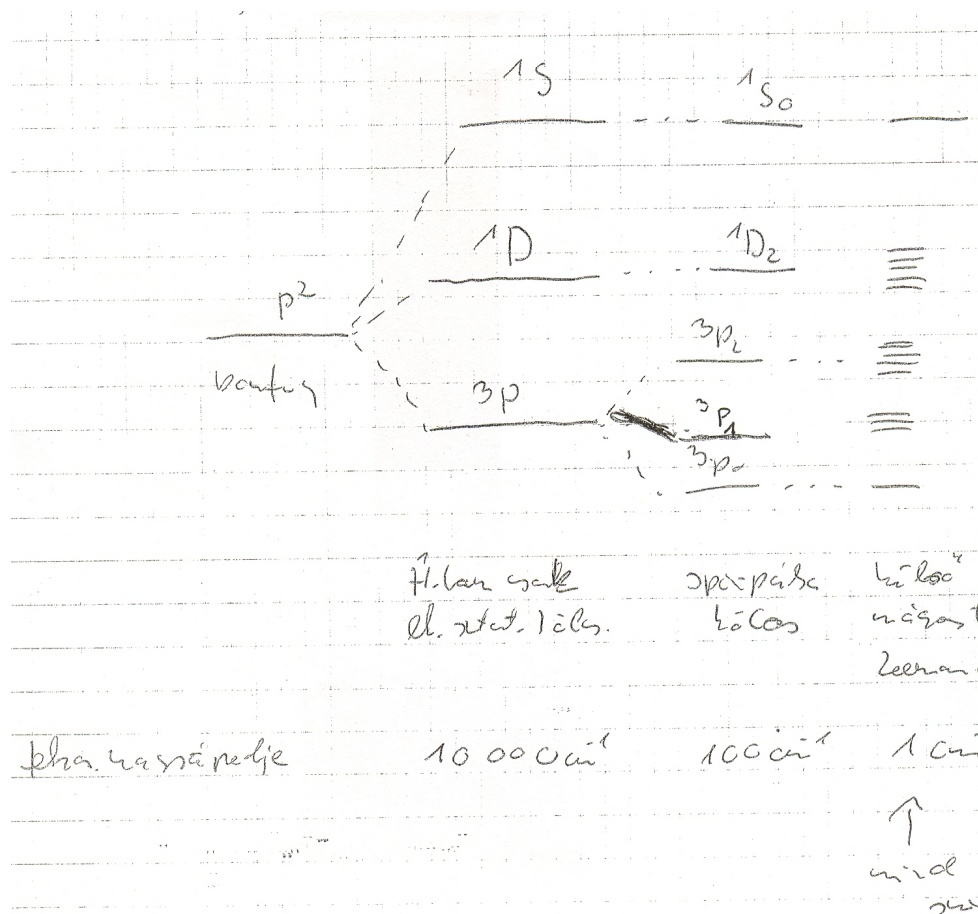
A teljes impulzusmomentumhoz tartozó mágneses momentumot figyelembevéve:

$$E^{(1)} = M_j \cdot \mu_B \cdot B_z$$
$$M_J = -J, -J + 1, \dots, J$$

Azaz a szintek $2J + 1$ szintre hasadnak!!!

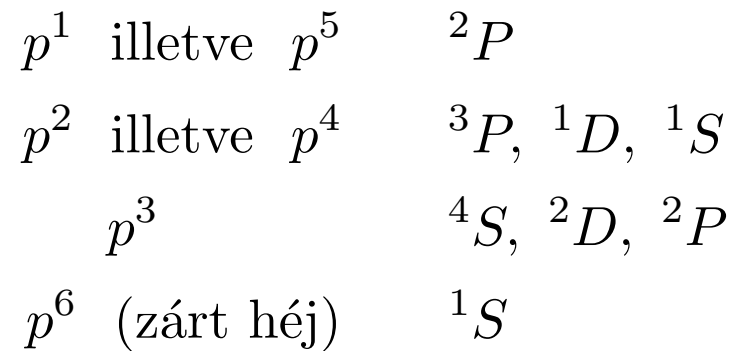
Atomok elektronszerkezete: összefoglalás

C atom $2p^2$ konfiguráció:



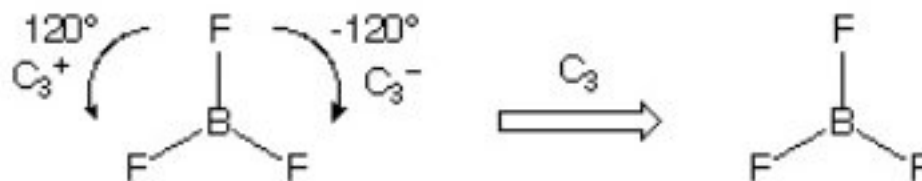
Atomok elektronszerkezete: összefoglalás

További konfigurációk:

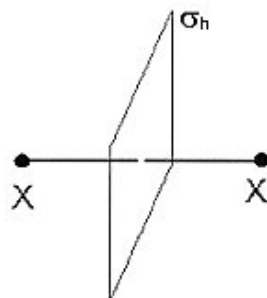


Szimmetriaműveletek

- C_n – tengely körüli forgatás $2\pi/n$ szöggel (ún. *gír*)

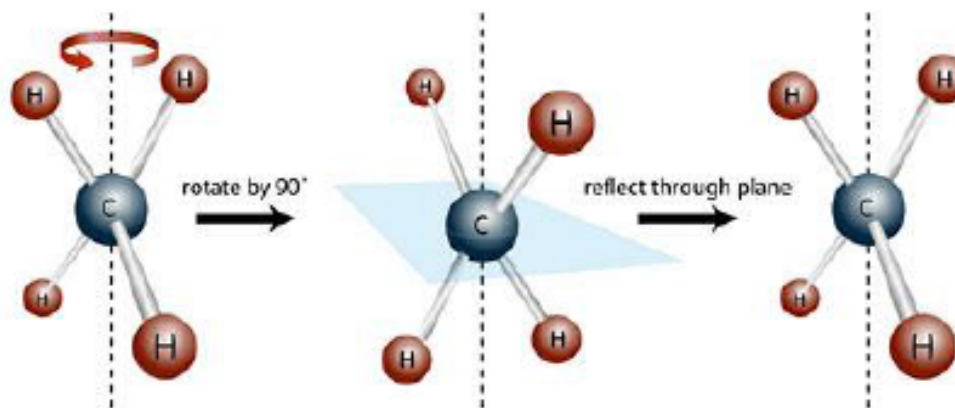


- σ – tükrözés adott síkra (speciális esetek: σ_v , σ_h , σ_d , l. később)



Szimmetriaműveletek

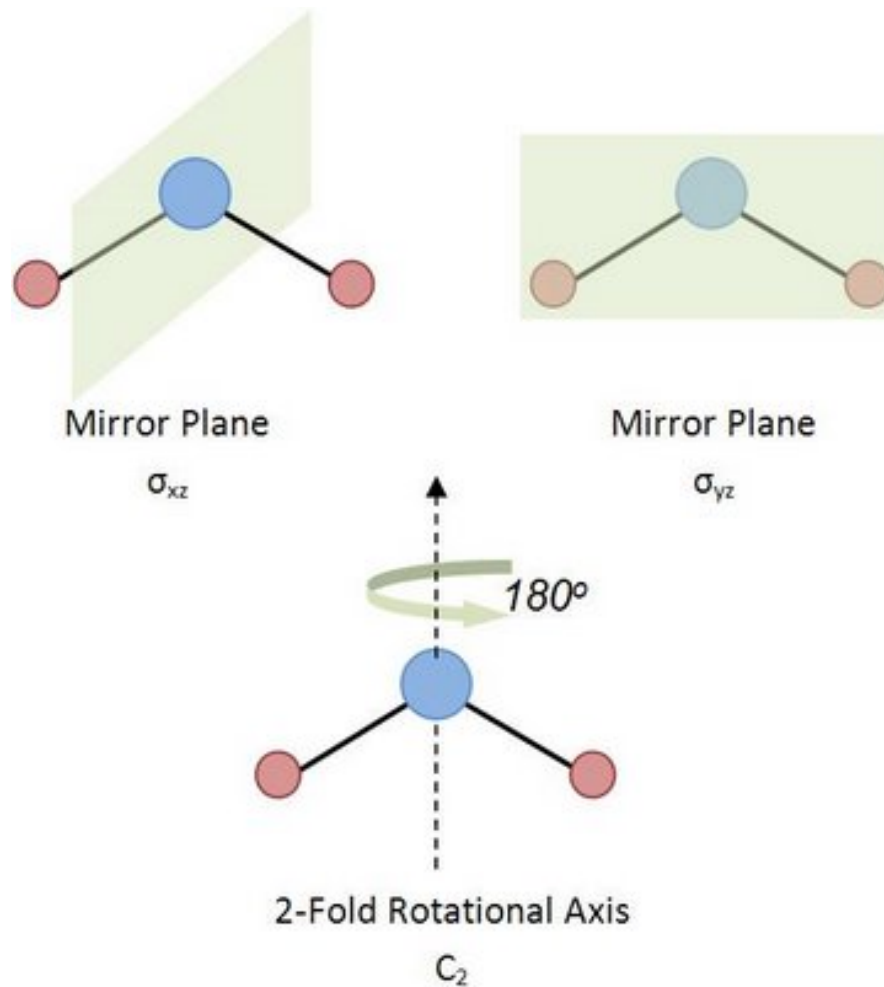
- S_n – forgatás-tükrözés: a C_n gír és σ_h (tengelyre merőleges) tükrözés kombinációja, önálló művelet (ún. *giroid*)



- i – tükrözés egy pontra, inverzió ($i = S_2$)
- E – azonosság (egységművelet): csak matematikai okokból kell, nem csinál semmit, vagy önmagára képez le, minden objektumot változatlanul hagy

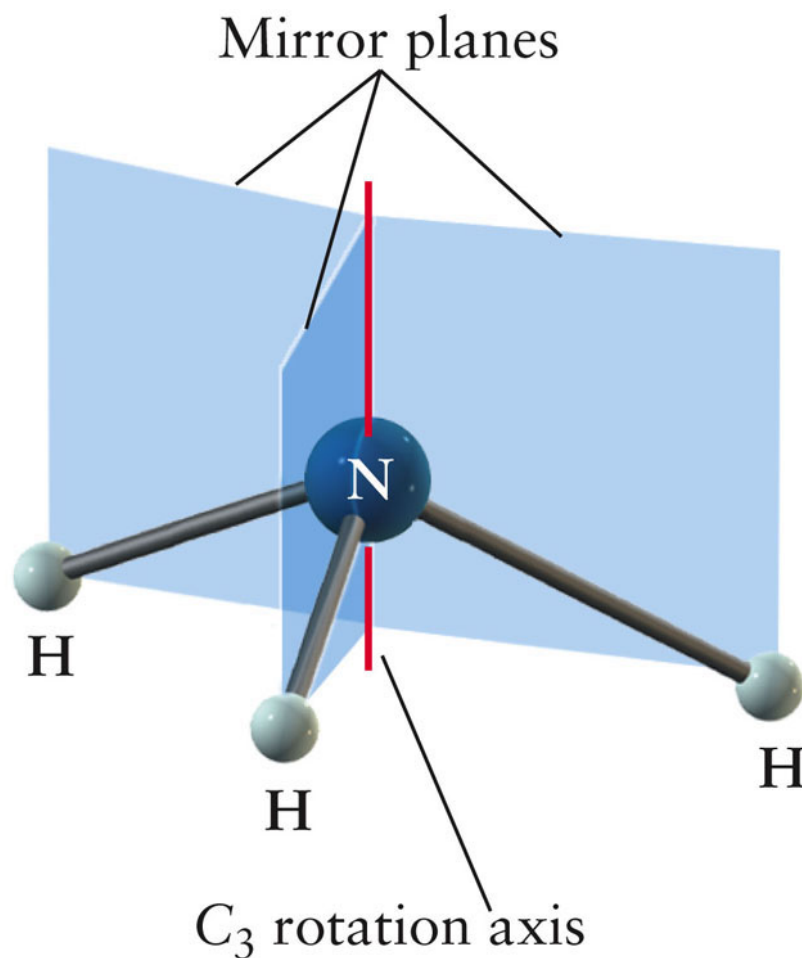
Potcsoportok

Víz: $C_2(z)$, σ_{zx} , σ_{zy} , E



Potcsoportok

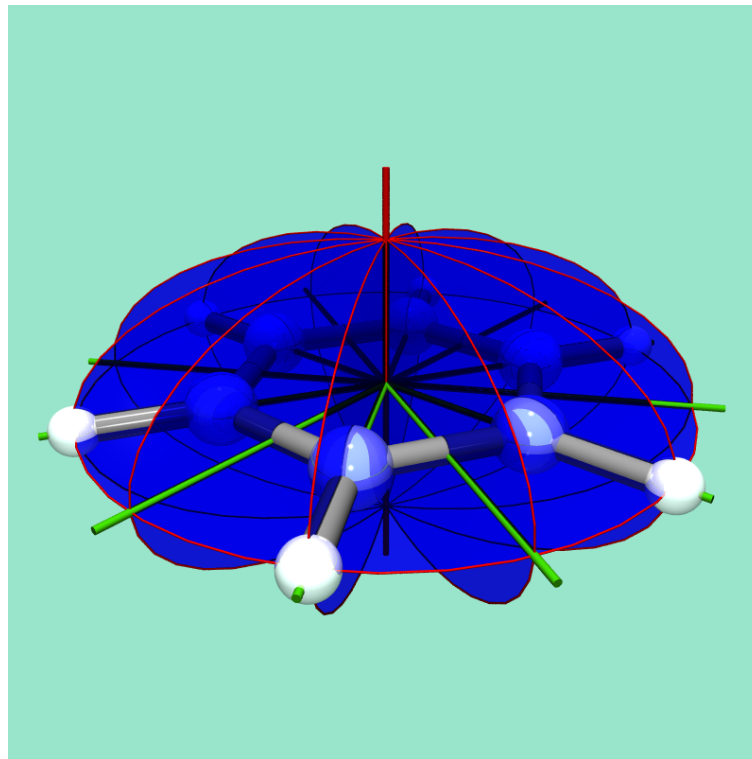
Ammónia: $C_3(z)$, 3 db σ_v , E



© 2007 Thomson Higher Education

Potcsoportok

Benzol: C_6 , 6 db C_2 , σ_h (horizontális, tengelyre merőleges), 6 db σ_v (tengelyt magában foglaló), i , ezek kombinációjaként még továbbiak is.



Formaldehid: $C_2(z)$, σ_{zx} , σ_{zy} , E

Pontcsoportok

A pontcsoportokat az ún. Schönflies-szimbólumokkal jellemezzük:

- C_n : C_n műveletet tartalmazó csoportok
- C_{nv} : C_n műveletet, valamint a tengelyt magában foglaló tükörsíkot (σ_v) tartalmazó csoportok
- C_{nh} : C_n műveletet, valamint a tengelyre merőleges tükörsíkot (σ_h) tartalmazó csoportok
- D_n : C_n műveletet valamint erre merőleges n db. C_2 forgatást tartalmazó csoportok
- D_{nh} : C_n műveletet valamint erre merőleges n db. C_2 forgatást, valamint a fő tengelyre merőleges tükrözést tartalmazó csoportok



Potcsoportok

- D_{nd} : C_n műveletet valamint erre merőleges n db. C_2 forgatást, valamint a fő tengelyt magában foglaló tükrözést tartalmazó csoportok
- S_n : S_n műveletet tartalmazó csoportok
- T_d : tetraéderes szimmetriával rendelkező csoportok
- ...
- $C_{\infty v}$: Végtelen fogású tengellyel és ezt magában foglaló tükrözéskeket tartalmazó csoportok
- $D_{\infty h}$: Végtelen fogású tengellyel, ezt magában foglaló tükrözéskeket valamint a tengelyre merőleges tükrözéskeket is tartalmazó csoportok
- O_3^+ : gömbi szimmetriával rendelkező csoport



Schönflies-féle jelölés

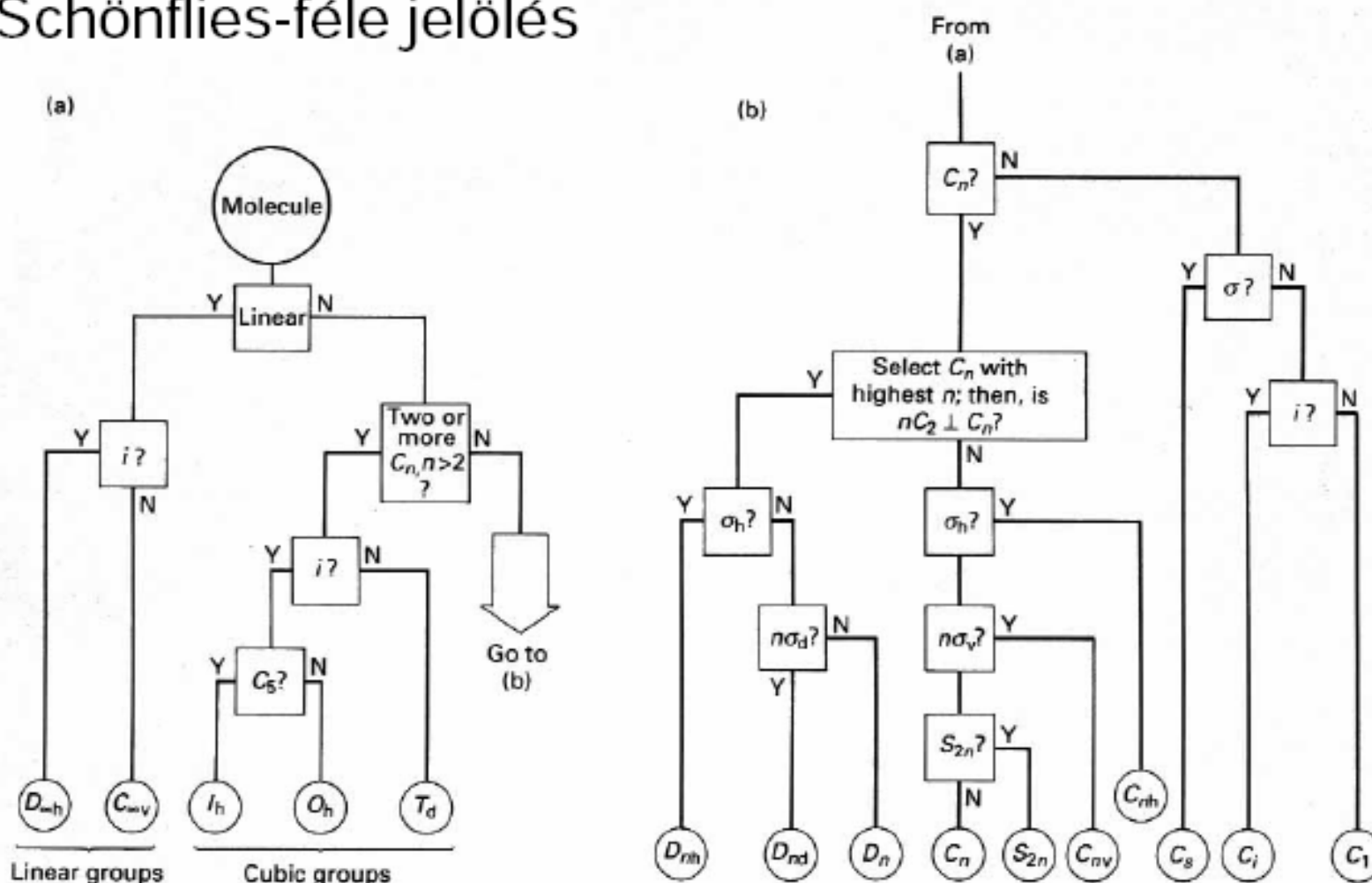


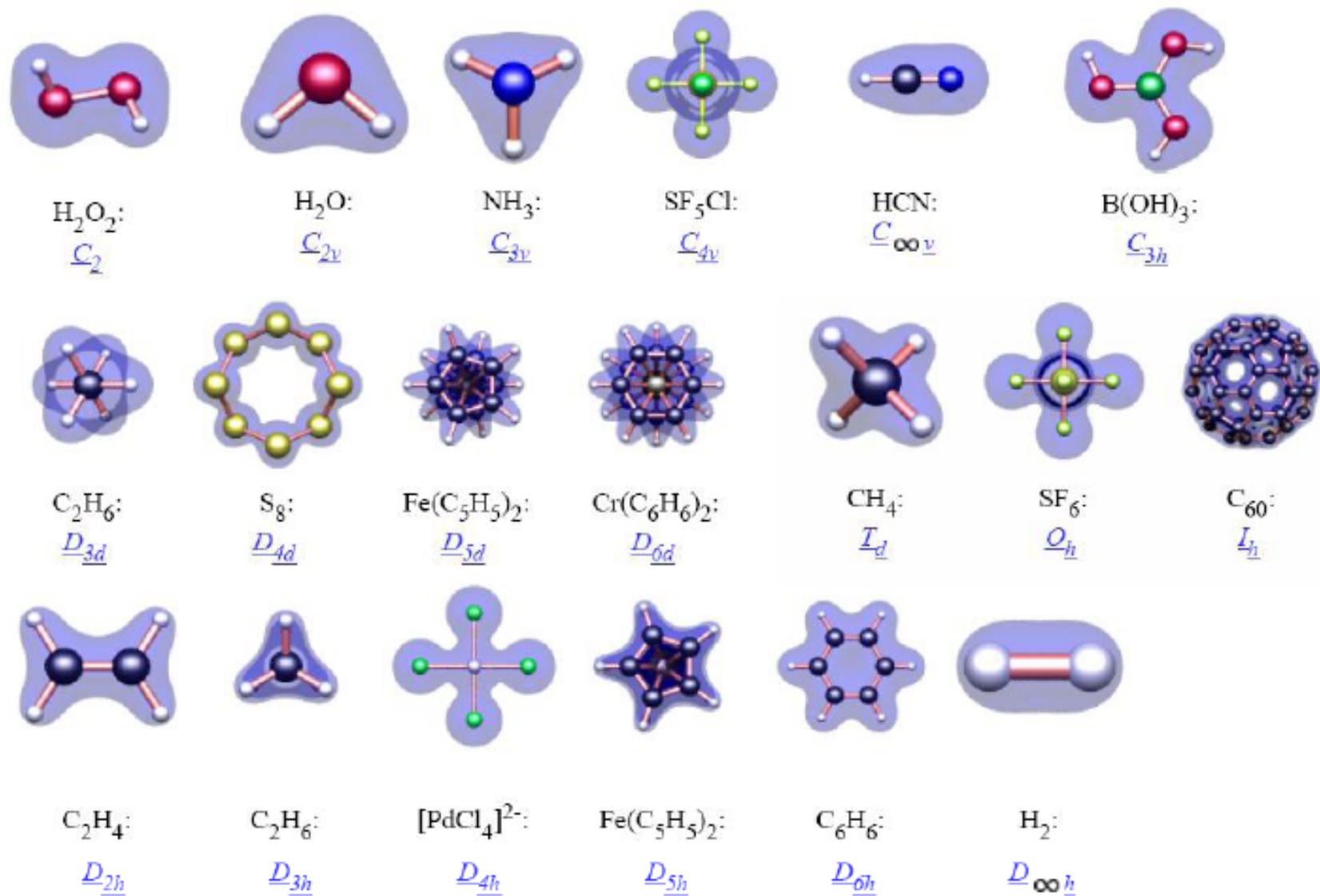
Figure 3.15

Shriver, Atkins, and Langford: *INORGANIC CHEMISTRY*, second edition
 ©1990, 1994 D. F. Shriver, P. W. Atkins, and C. H. Langford
 W. H. Freeman and Company



Potcsoportok

molekula	szimmetriaműveletek	pontcsoport jele
víz	$C_2, \sigma_{zx}, \sigma_{zy}, E$	C_{2v}
ammónia	$C_3(z), 3 \text{ db } \sigma_v, E$	C_{3v}
benzol	$C_6, 6 \text{ db } C_2, \sigma_h, 6 \text{ db } \sigma_v, i, \text{ stb.}$	D_{6h}
formaldehid	$C_2(z), \sigma_{zx}, \sigma_{zy}, E$	C_{2v}
etilén		D_{2h}
acetilén		$D_{\infty h}$
szénmonoxid		$C_{\infty v}$



<http://newton.ex.ac.uk/research/qsystems/people/goss/symmetry/Molecules.html>



Reprezentációk, karaktertábla

C_{2v}	E	C_2	σ_{zx}	σ_{zy}
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

Reprezentációk, karaktertábla

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0



Reprezentációk, karaktertábla

Ha egy pontcsoport reprezentáció között vannak többdimenziósak, akkor a rendszerben lesznek degenerált állapotok, a degeneráció foka éppen annyi, mint a reprezentáció dimenziója. (Ez a karaktertáblából kiolvasható, az E egységoperátor karaktereként.)



<http://www.webqc.org/symmetrypointgroup-c3v.html>

Néhány kiválasztott karaktertábla

Character table for C_{2v} point group

	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
E_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
E_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

Character table for C_{3v} point group

	E	$2C_3(z)$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	(x, y) (R_x, R_y)	(x^2-y^2, xy) (xz, yz)

Character table for D_{3d} point group

	E	$2C_3$	$3C_2'$	i	$2S_6$	$3\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	-1	1	1	-1	R_z	
E_g	2	-1	0	2	-1	0	(R_x, R_y)	(x^2-y^2, xy) (xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	-1	-1	-1	1	z	
E_u	2	-1	0	-2	1	0	(x, y)	

Character table for D_{6h} point group

	E	$2C_6$	$2C_3$	σ_h	$2S_6$	$3C_2$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	-1	1	1	-1	R_z	
E_g	2	-1	0	2	-1	0	(x, y)	(x^2-y^2, xy)
A_{1u}	1	1	1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	-1	-1	-1	1	z	
E_u	2	-1	0	-2	1	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

Character table for T_d point group

	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1		
E	2	-1	2	0	0		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_2	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)	
T_1	3	0	-1	-1	1	(x, y, z)	(xy, xz, yz)

Character table for D_{2h} point group

	E	$C_2(x)$	$C_2(y)$	$C_2(z)$	1	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	x^2, y^2, z^2	
B_g	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_g	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_x	xz
B_g	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_y	yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
B_u	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	
B_u	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y	
B_u	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x	

Character table for D_{4h} point group

	E	$2C_4$	$2C_2$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	1	$2\sigma_h$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	$2\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_{1g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1		
B_{2g}	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	-1	1		
B_{2g}	2	1	-1	-2	0	0	2	1	-2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
B_{2g}	2	-1	-1	2	0	0	2	-1	-2	0	0		(x^2-y^2, xy)
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	
B_{1u}	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1		
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	-1		
B_{2u}	2	1	-1	-2	0	0	-2	-1	2	0	0	(x, y)	
B_{2u}	2	-1	-1	2	0	0	-2	1	-2	0	0		

Character table for $C_{\infty v}$ point group

	E	$2C_\infty$	σ_v	linear, rotations	quadratic
$A_1 = \Sigma^+$	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
$A_2 = \Sigma^-$	1	1	-1	R_z	
$E_1 = \Pi$	2	$2\cos(\Phi)$	0	(x, y) (R_x, R_y)	(xz, yz)
$E_2 = \Delta$	2	$2\cos(2\Phi)$	0		(x^2-y^2, xy)
$E_3 = \Phi$	2	$2\cos(3\Phi)$	0		
...		

Nonaxial $C_1, C_2, C_3, C_4, C_6, C_{2n}, C_3, C_4, C_6, C_8, C_{10}$
 Cyclic $C_2, C_3, C_4, C_6, C_{10}, C_{2n}, C_3, C_4, C_6, C_8, C_{10}$
 Dihedral $D_2, D_3, D_4, D_6, D_{2n}, D_{2n}, D_{2n}, D_{2n}, D_{2n}$
 D_{nd} $D_{2d}, D_{3d}, D_{4d}, D_{6d}, D_{2n}, S_6, S_8, S_{10}, S_{2n}$
 Higher T_d, O_h, I_h ; Linear $C_{\infty v}, D_{\infty h}$



A H_2^+ molekulaion

Analitikusan már ez sem oldható meg, ún. háromtest-probléma.

De, a BO-t használva egyelektronprobléma:

A Hamilton-operátor:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{1}{r_{1A}} - \frac{1}{r_{1B}} + \frac{1}{R} \quad (56)$$

ahol r_{1A} és r_{1B} az elektron az egyik, illetve a másik magtól való távolság, R a két mag távolsága.

A Schrödinger-egyenlet:

$$\hat{H}\Phi_i(1; R) = E_i(R)\Phi(1; R) \quad (57)$$

Analitikus megoldás lehetséges eliptikus koordinátákban.

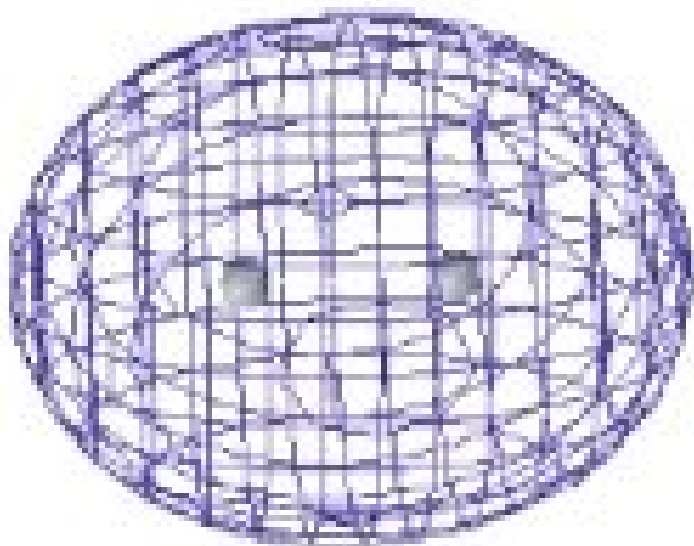


Character table for point group $D_{\infty h}$

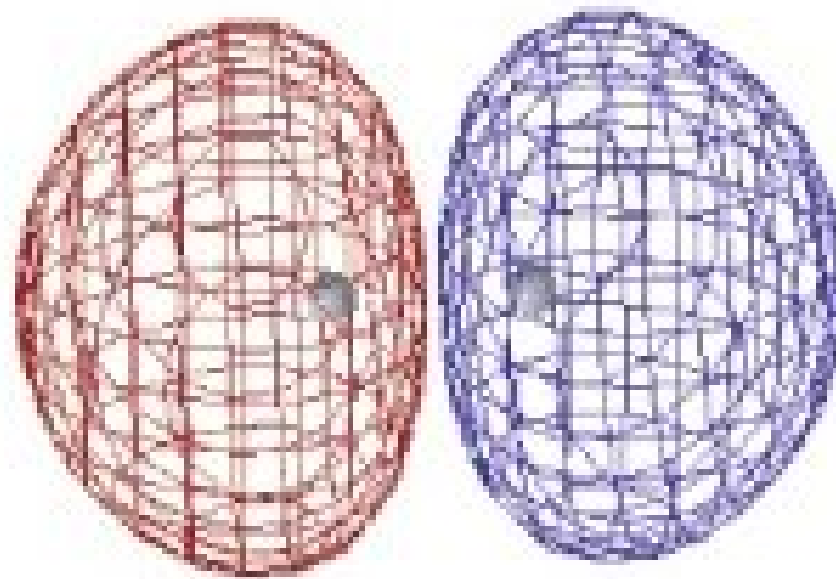
$D_{\infty h}$	E	$2C_{\infty}$...	$\infty \sigma_v$	i	$2S_{\infty}$...	$\infty C_2'$	linear functions, rotations	quadratic functions	cubic functions
$A_{1g} = \Sigma_g^+$	+1	+1	...	+1	+1	+1	...	+1	-	x^2+y^2, z^2	-
$A_{2g} = \Sigma_g^-$	+1	+1	...	-1	+1	+1	...	-1	R_z	-	-
$E_{1g} = \Pi_g$	+2	$+2\cos(\phi)$...	0	+2	$-2\cos(\phi)$...	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)	-
$E_{2g} = \Delta_g$	+2	$+2\cos(2\phi)$...	0	+2	$+2\cos(2\phi)$...	0	-	(x^2-y^2, xy)	-
$E_{3g} = \Phi_g$	+2	$+2\cos(3\phi)$...	0	+2	$-2\cos(3\phi)$...	0	-	-	-
E_{ng}	+2	$+2\cos(n\phi)$...	0	+2	$(-1)^n 2\cos(n\phi)$...	0	-	-	-
...	-	-	-
$A_{1u} = \Sigma_u^+$	+1	+1	...	+1	-1	-1	...	-1	z	-	$z^3, z(x^2+y^2)$
$A_{2u} = \Sigma_u^-$	+1	+1	...	-1	-1	-1	...	+1	-	-	-
$E_{1u} = \Pi_u$	+2	$+2\cos(\phi)$...	0	-2	$+2\cos(\phi)$...	0	(x, y)	-	$(xz^2, yz^2) [x(x^2+y^2), y(x^2+y^2)]$
$E_{2u} = \Delta_u$	+2	$+2\cos(2\phi)$...	0	-2	$-2\cos(2\phi)$...	0	-	-	$[xyz, z(x^2-y^2)]$
$E_{3u} = \Phi_u$	+2	$+2\cos(3\phi)$...	0	-2	$2\cos(3\phi)$...	0	-	-	$[y(3x^2-y^2), x(x^2-3y^2)]$
E_{nu}	+2	$+2\cos(n\phi)$...	0	-2	$(-1)^{n+1} 2\cos(n\phi)$...	0	-	-	-
...	-	-	-



A H_2^+ molekulaion: megoldások

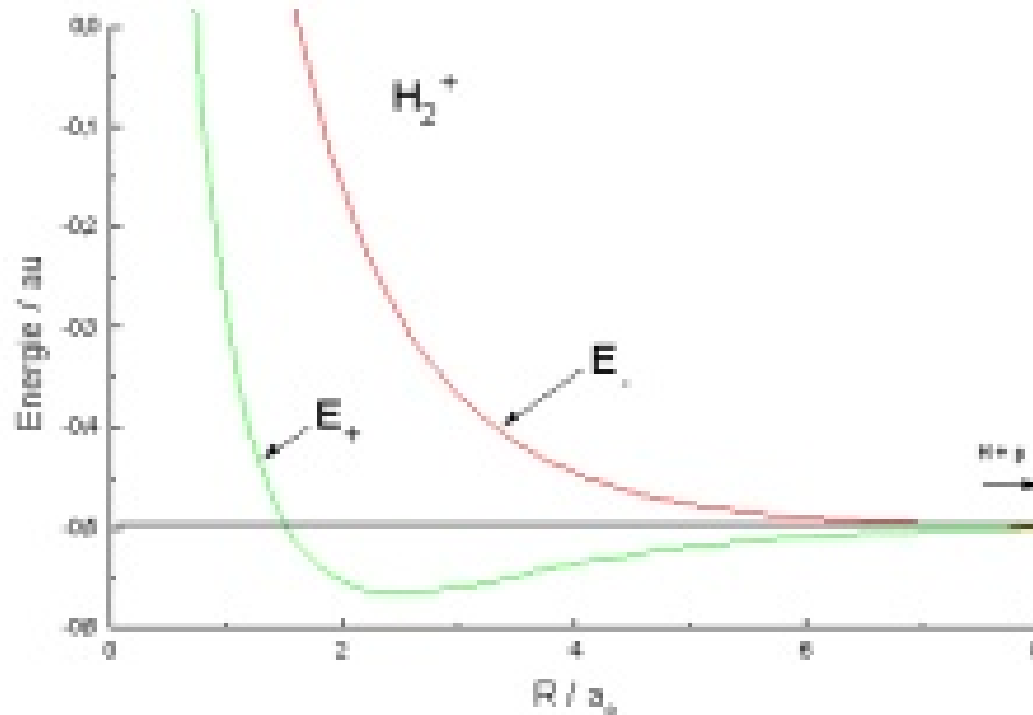


Φ_1 szimmetria: Σ_g^+



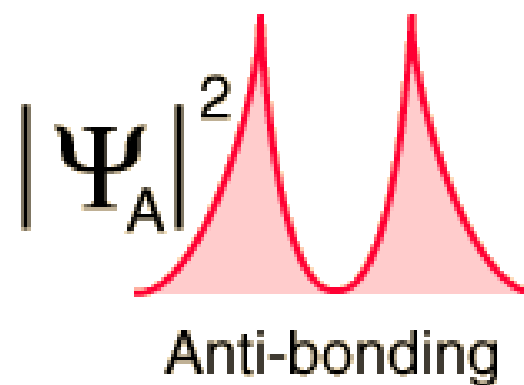
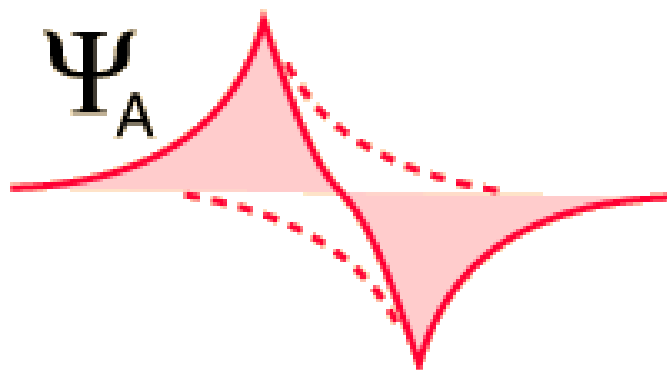
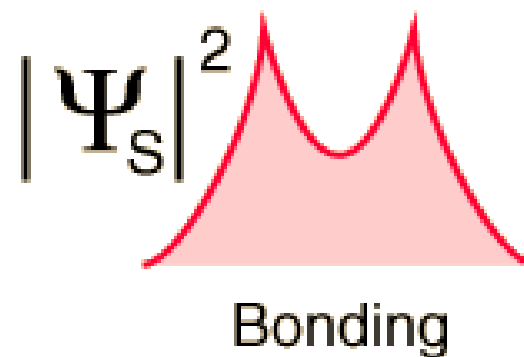
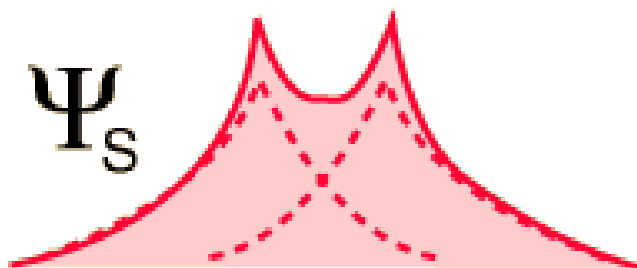
Φ_2 szimmetria Σ_u^+

A H_2^+ molekulaion: megoldások



H2 Ion_Energien.gif

A H_2^+ molekulaion: Mi a kémia kötés



A H_2^+ molekulaion: minimális bázis

Bázis: $\chi_1 = 1s_A$ $\chi_2 = 1s_B$

A hullámfüggvényt tehát a következő alakban keressük:

$$\phi_1 = c_{11} 1s_A + c_{12} 1s_B \quad (58)$$

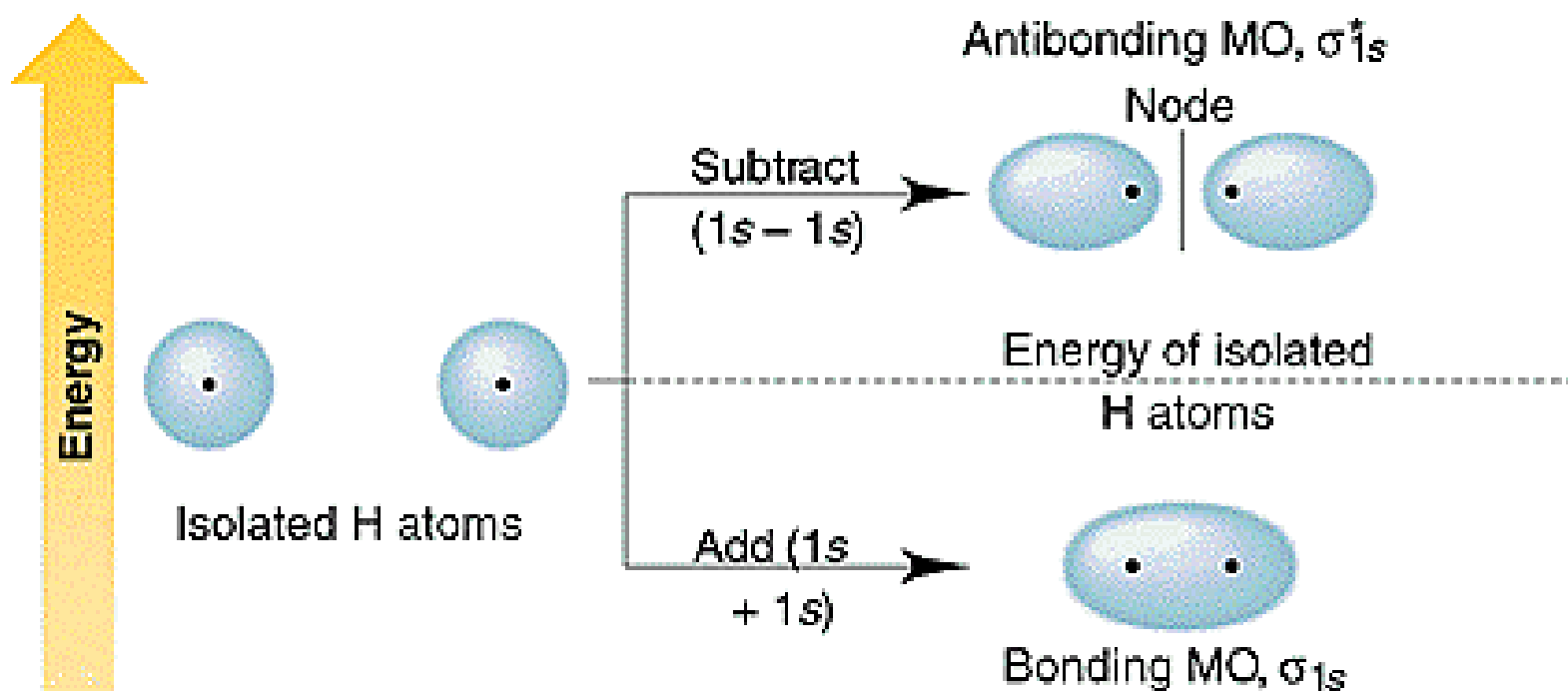
$$\phi_2 = c_{21} 1s_A + c_{22} 1s_B \quad (59)$$

koefficiensek meghatározása: az energia minimalizálása, az ún. variációs módszer alapján.

A H_2^+ molekulaion: minimális bázis

Eredmény:

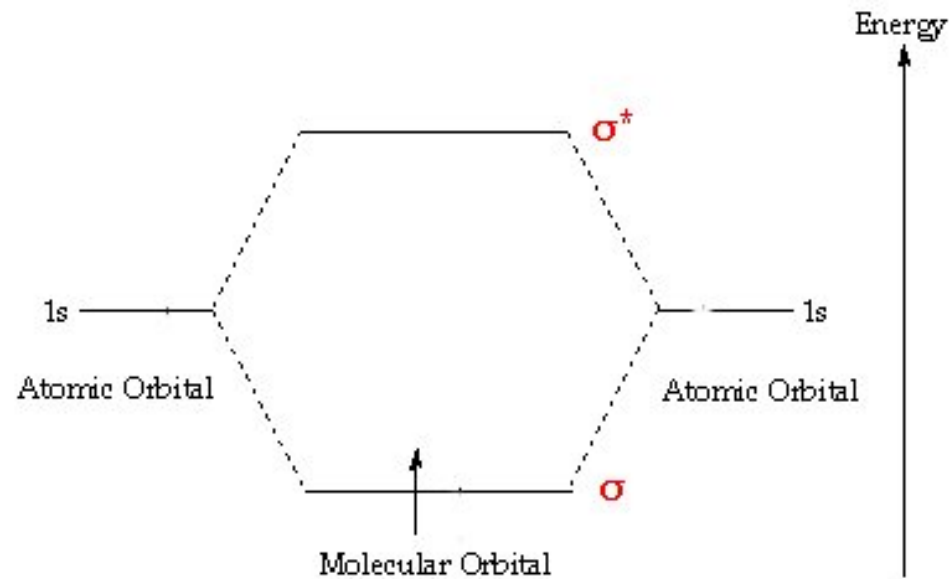
Hullámfüggvény (jelen esetben pálya):



A H_2^+ molekulaion: minimális bázis

Eredmény:

Energia: pályadiagramm ábra:



Ebből a számításból $R_e \approx 2.5$ bohr. Mennyire jó ez az eredmény?

A hidrogénmolekula elektronszerkezete: MO elmélet

Hullámfüggvény: determináns:

$$\Psi_{MO} = \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) \end{vmatrix}$$

Honnan vegyük az MO-kat a kvalitatív leíráshoz? Az atomok esetében H-atomból vettük, itt a H_2^+ a megfelelő egyelektronos rendszer:

$$\phi_1 = \sigma_g \alpha \quad \phi_2 = \sigma_g \beta \quad (60)$$

ahol σ_g a H_2^+ kötőpályája.

Konfiguráció: σ_g^2

Állapot: $^1\Sigma_g^+$

$$\Sigma_g^+ \otimes \Sigma_g^+ = \Sigma_g^+$$



A determinánst kifejtve:

$$\begin{aligned}
 \Psi_{MO} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1(1)\phi_2(2) - \phi_1(2)\phi_2(1)) \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_g\alpha(1)\sigma_g\beta(2) - \sigma_g\alpha(2)\sigma_g\beta(1)) \\
 &= \underbrace{\sigma_g(1)\sigma_g(2)}_{\text{térbeli rész}} \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1))}_{\text{szinglett spinfüggvény-determináns}}
 \end{aligned}$$

A térbeli részbe a pálya sorfejtését beírva ($\sigma_g = N_1(1s_A + 1s_B)$):

$$\begin{aligned}
 \Psi_{MO}^{tér} &= \sigma_g(1)\sigma_g(2) \\
 &= N_1^2(1s_A(1) + 1s_B(1))(1s_A(2) + 1s_B(2)) \\
 &= N_1^2(\underbrace{1s_A(1)1s_A(2)}_{\text{ionos}} + \underbrace{1s_A(1)1s_B(2) + 1s_B(1)1s_A(2)}_{\text{kovalens}} + \underbrace{1s_B(1)1s_B(2)}_{\text{ionos}})
 \end{aligned}$$



A hidrogmolekula elektronszerkezete: MO elmélet

Gerjesztett állapot:

Konfiguráció: $\sigma_g^1 \sigma_u^1$

Szimmetria: $\Sigma_g^+ \otimes \Sigma_u^+ = \Sigma_u^+$

Állapot: ${}^3\Sigma_u^+$ ill. ${}^1\Sigma_u^+$



A hidrogénmolekula elektronszerkezete: VB elmélet

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \underbrace{-\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{1}{r_{1A}}}_{\hat{H}_a} \underbrace{-\frac{1}{2}\Delta_2 - \frac{1}{r_{2B}}}_{\hat{H}_b} \underbrace{-\frac{1}{r_{2A}} - \frac{1}{r_{1B}} + \frac{1}{r_{12}}}_{\hat{H}' } + H_0 \\ &= \hat{H}_a(1) + \hat{H}_b(2) + \hat{H}'(1, 2)\end{aligned}$$

E felírás alapján a molekula a független atomokból és kölcsönhatásból áll.

A hullámfüggvény nem kölcsönható atomok esetében:

$$f_1(1, 2) = 1s_A(1)1s_B(2) \quad \text{vagy} \quad f_2(1, 2) = 1s_A(2)1s_B(1)$$

Heitler-London (térbeli) hullámfüggvény tehát:

$$\Phi_{HL}^{\text{terbéli}(1,2)} = c_1 f_1(1, 2) + c_2 f_2(1, 2) = 1s_A(1)1s_B(2) + 1s_B(1)1s_A(2)$$

(Szimmetrikus térbeli függvényhez antiszimmetrikus spinfüggvényt választunk).



A hidrogénmolekula elektronszerkezete: VB elmélet

Az alapállapotú hullámfüggvény tehát:

$$\Psi_{HL}^{\text{terbeli}} = 1s_A(1)1s_B(2) + 1s_B(1)1s_A(2)$$

Összevetve az MO elméletben kapott hullámfüggvénnyel: csak kovalens rész, az ionos rész hiányzik!!! Adjuk hozzá ionos függvényeket is:

$$f_3(1, 2) = 1s_A(1)1s_A(2)$$

$$f_4(1, 2) = 1s_B(1)1s_B(2)$$

A teljes VB hullámfüggvény:

$$\begin{aligned} \Psi_{VB}^{\text{terbeli}} &= c_{HL}\Psi_{HL}^{\text{terbeli}} + c_{ion}(f_3 + f_4) \\ &= c_{HL}(1s_A(1)1s_B(2) + 1s_B(1)1s_A(2)) + c_{ion}(1s_A(1)1s_A(2) + 1s_B(1)1s_B(2)) \\ \Psi_{MO}^{\text{tér}} &= N_1^2(1s_A(1)1s_A(2) + 1s_A(1)1s_B(2) + 1s_B(1)1s_A(2) + 1s_B(1)1s_B(2)) \end{aligned}$$

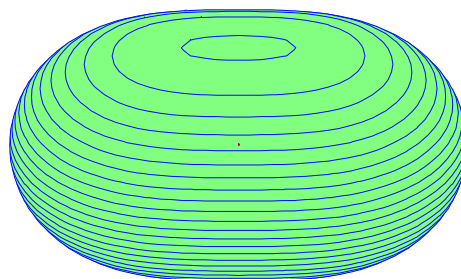


$1\sigma_g$ orbital (-1.10 hartree)

MOLDEN

defaults used

Edge = 5.00 Space = 0.1800 Psi = 1

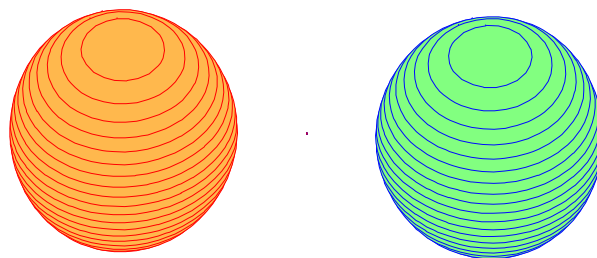


$1\sigma_u$ orbital (-0.23 hartree)

MOLDEN

defaults used

Edge = 5.00 Space = 0.1500 Psi = 2

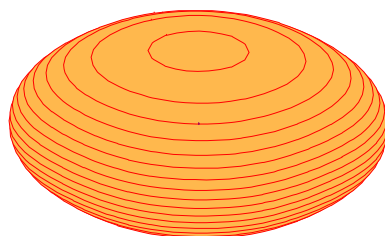


$2\sigma_g$ orbital (-0.04 hartree)

MOLDEN

defaults used

Edge = 5.00 Space = 0.0800 Psi = 3

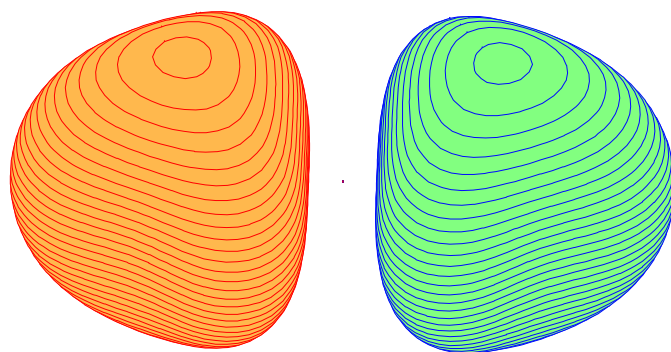


$2\sigma_u$ orbital (0.10 hartree)

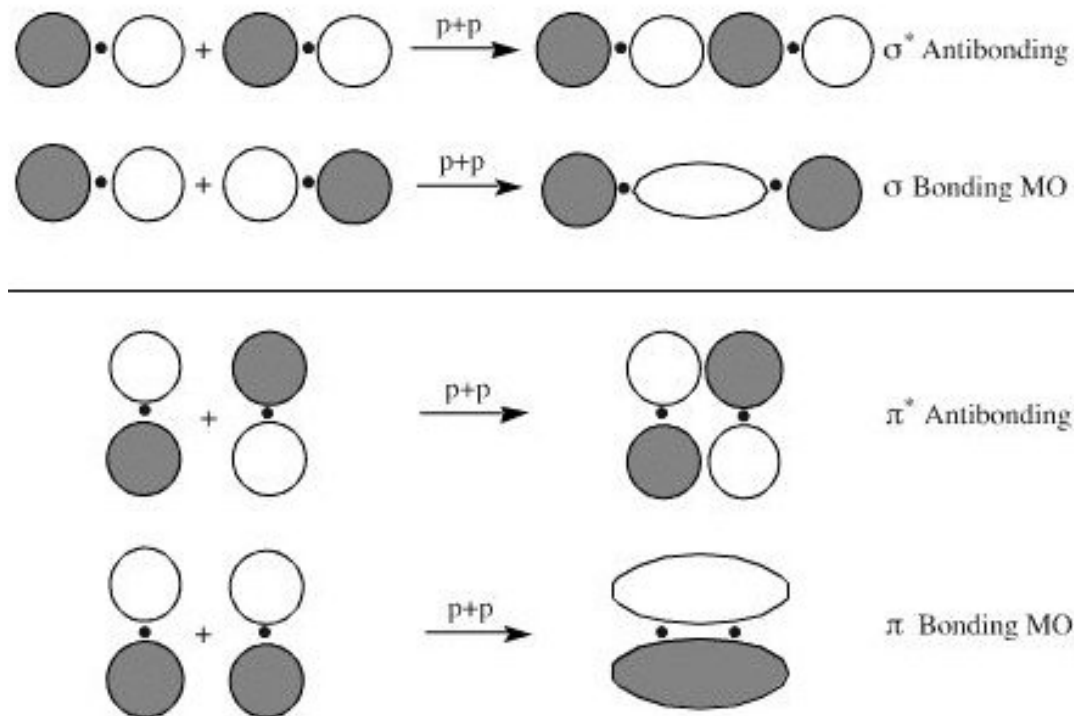
MOLDEN

defaults used

Edge = 5.00 Space = 0.0800 Psi = 4



A következő pályák előállításához az atom $2p$ pályákat használhatjuk. Szimmetriát figyelembe véve (z a molekula tengelye):

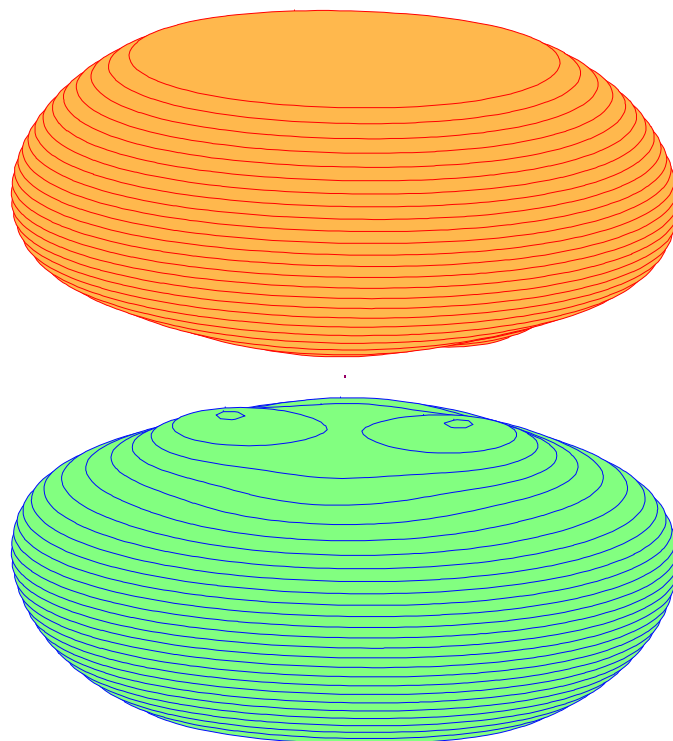


$1\pi_u$ orbital (0.11 hartree)

MOLDEN

defaults used

Edge = 5.00 Space = 0.0800 Psi = 5

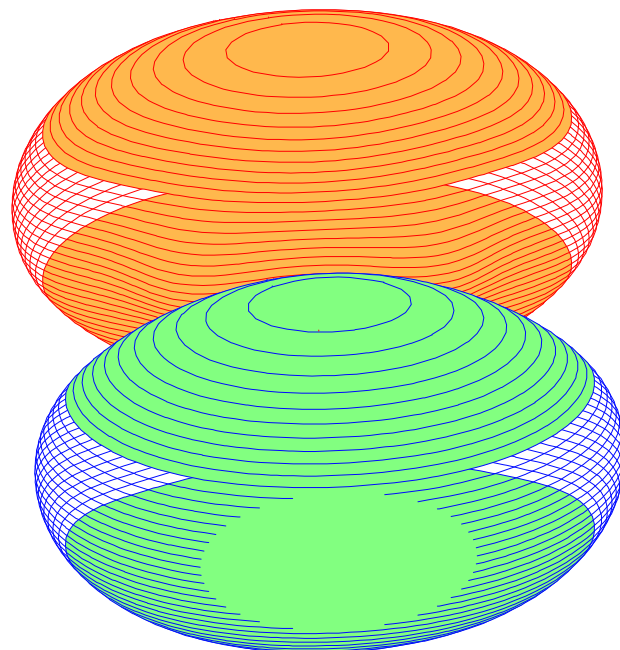


$1\pi_u$ orbital (0.11 hartree)

MOLDEN

defaults used

Edge = 5.00 Space = 0.1000 Psi = 6

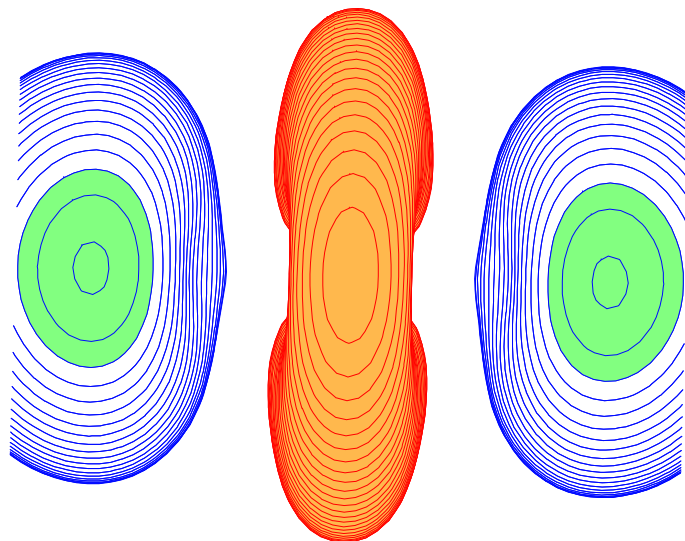


$3\sigma_g$ orbital (0.38 hartree)

MOLDEN

defaults used

Edge = 6.00 Space = 0.0700 Psi = 7

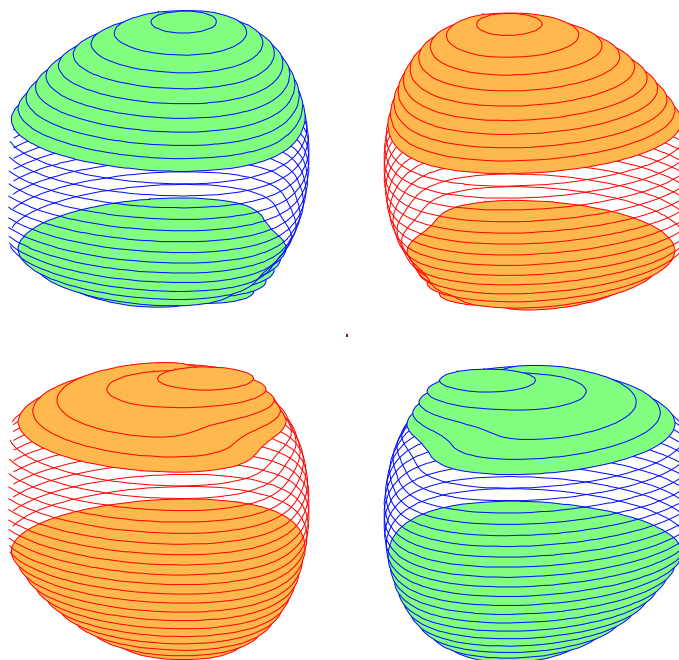


$1\pi_g$ orbital (0.42 hartree)

MOLDEN

defaults used

Edge = 6.00 Space = 0.0700 Psi = 8

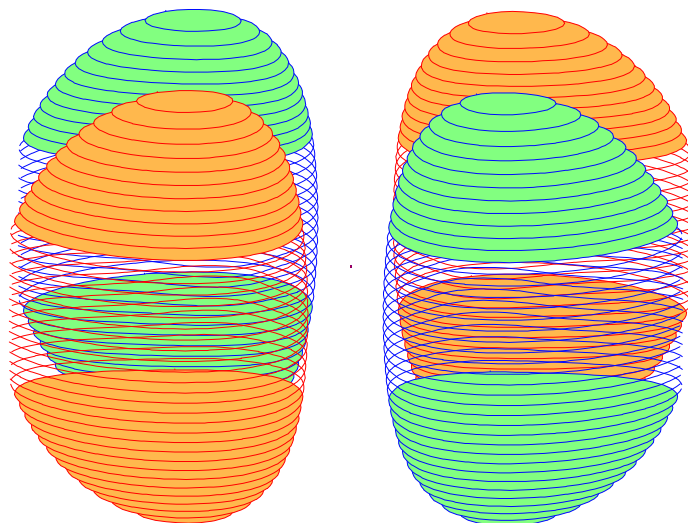


$1\pi_g$ orbital (0.42 hartree)

MOLDEN

defaults used

Edge = 6.00 Space = 0.0700 Psi = 9

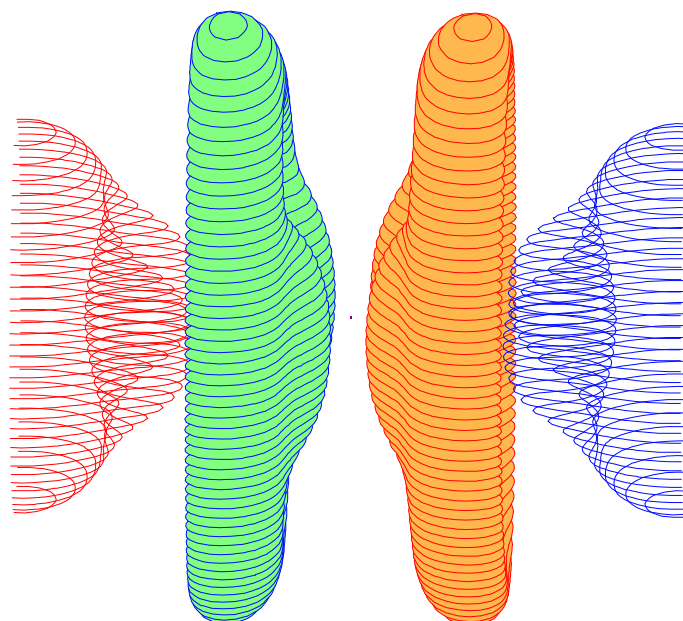


$3\sigma_u$ orbital (0.72 hartree)

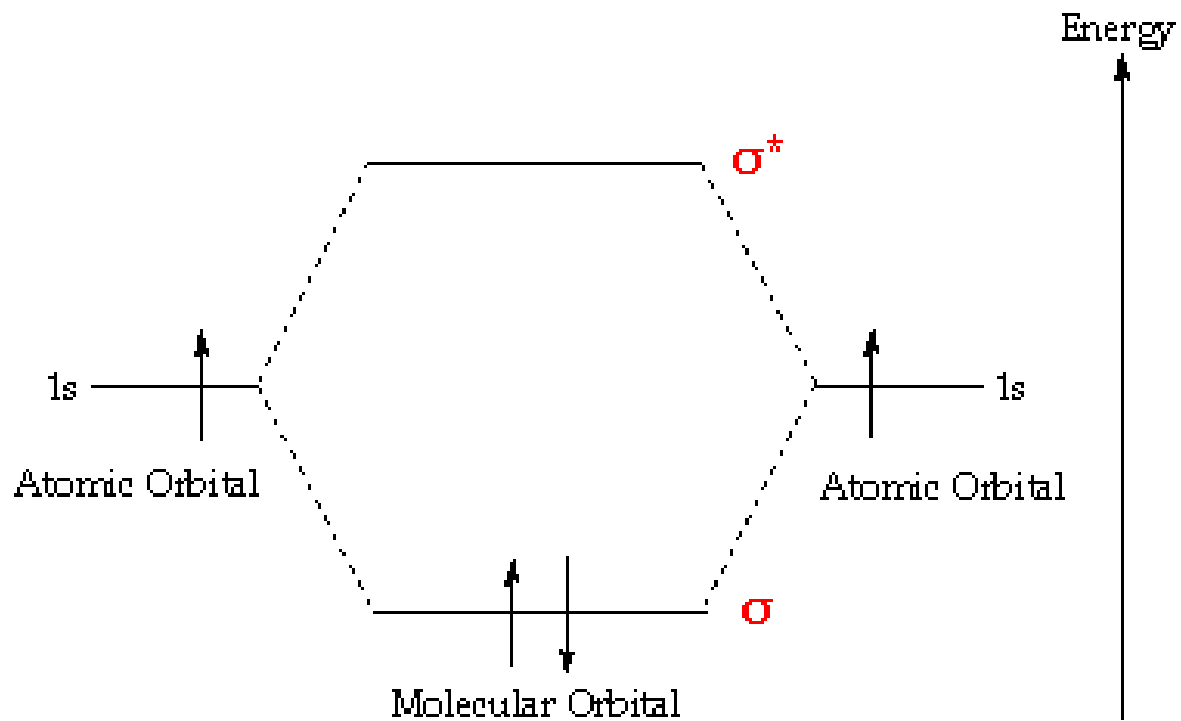
MOLDEN

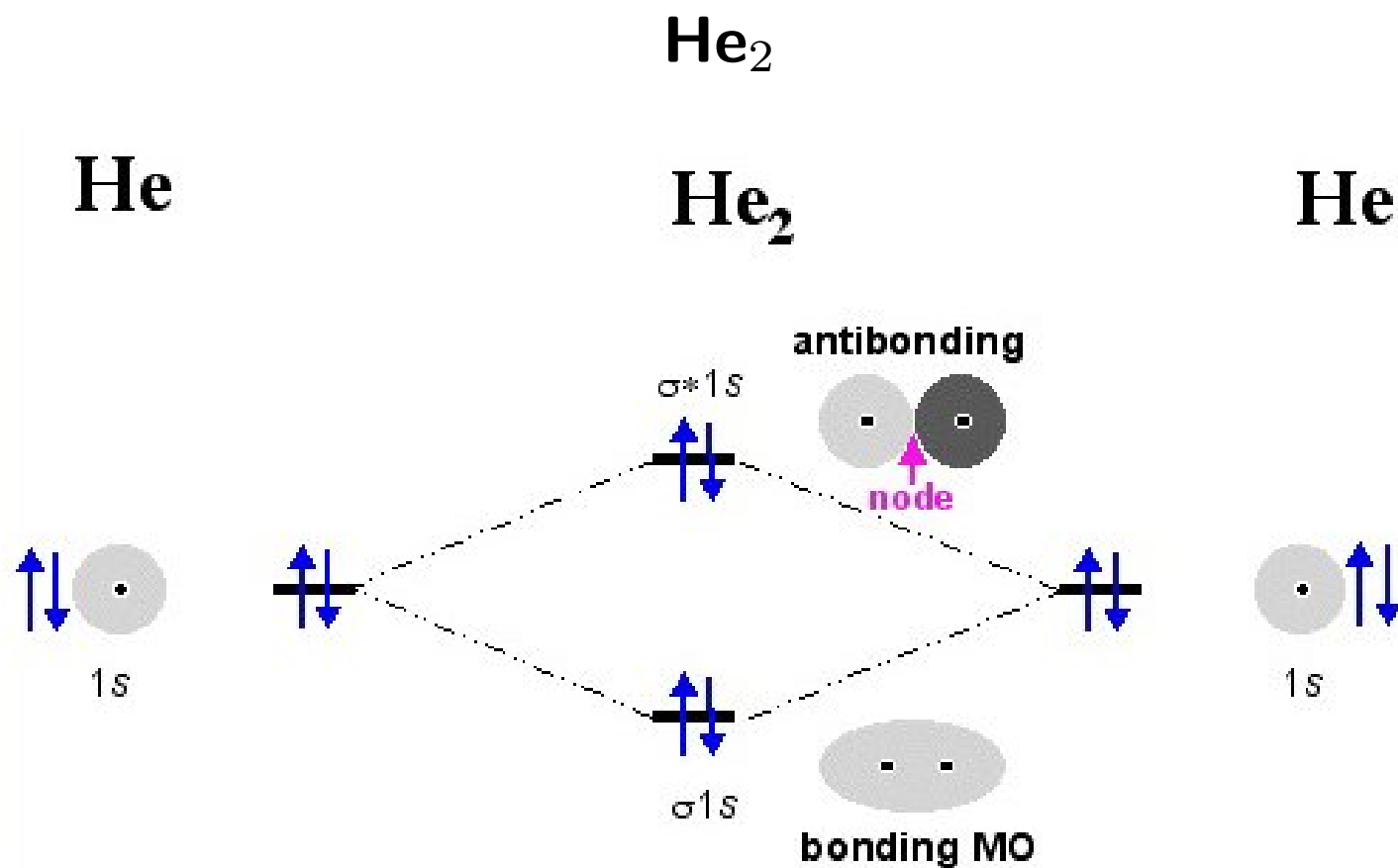
defaults used

Edge = 6.00 Space = 0.0700 Psi = 10

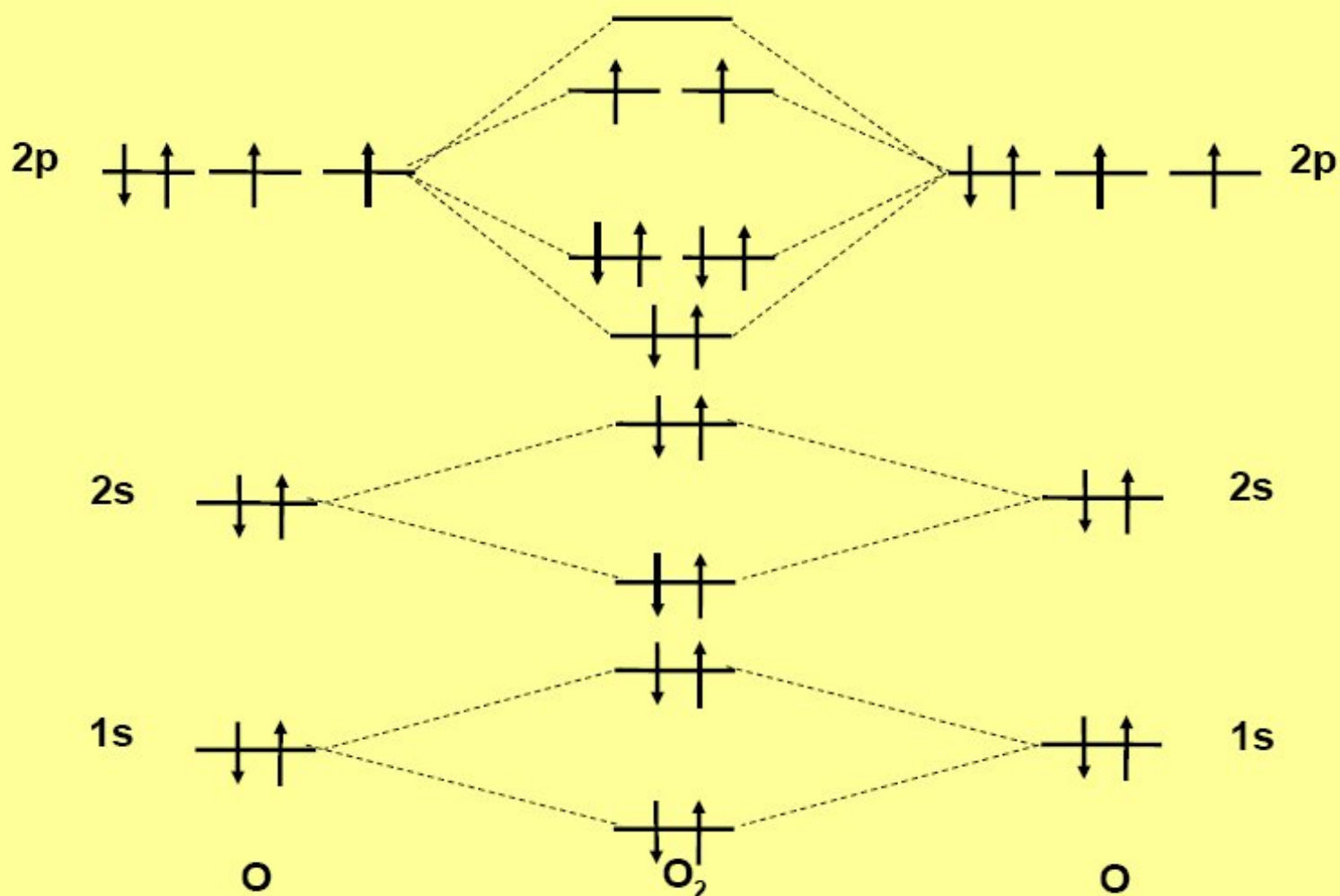


H₂





Az oxigénmolekula elektronszerkezete



Az AB típusú kétatomos molekulák

Példa: CO molekula:

