

Elméleti Kémia I. (kv1n1lm1/1)
Vázlat

Szalay Péter

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Kémiai Intézet

2010. május 13.

Elméleti Kémia (kv1n1lm1/1)
Ajánlott irodalom

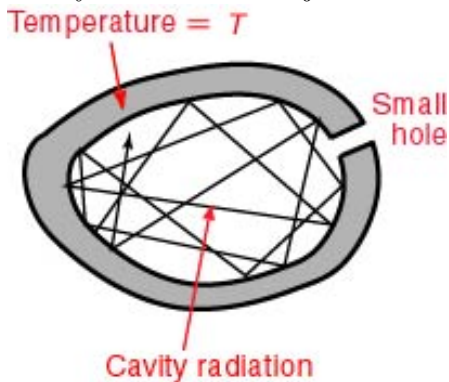
1. Az előadás vázlata: www.chem.elte.hu/szalay_hu → Oktatás → Elméleti Kémia I.
http://www.chem.elte.hu/departments/elmkem/szalay/szalay_files/elmkemI/
2. Török Ferenc és Pulay Péter: Elméleti Kémia (egyetemi jegyzet)
3. P. W. Atkins: Fizikai Kémia II. Szerkezet, Nemzeti Tankönyvkiadó, 2002
4. Kapuy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

1. A kvantummechanika alapjai

1.1. A kvantummechanika kísérleti megalapozása

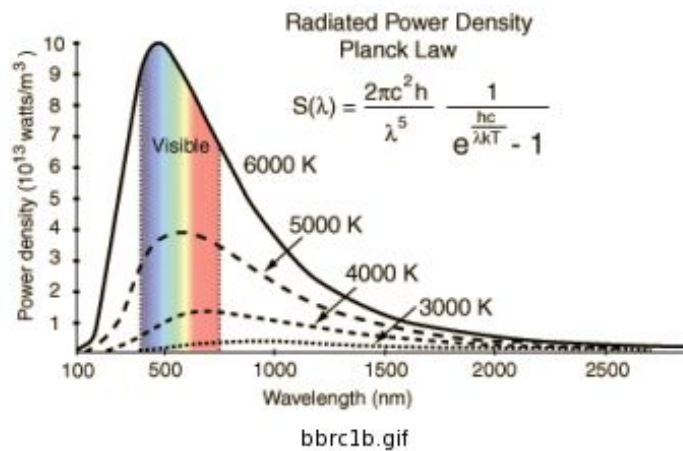
1.1.1. Fekete test sugárzás

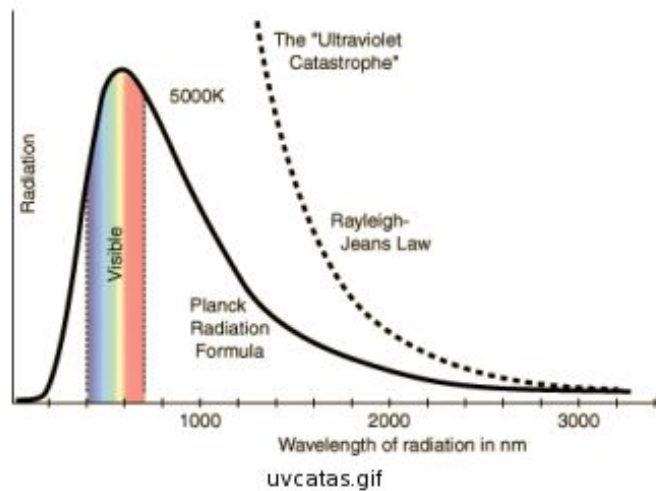
A fekete testet egy zárt, vastagfalú edénnyel modellezzük, amelynek a falát fűtjük. Belül a hőmérséklet hatására a testből elektromágneses sugárzás („fény”) lép ki, egy idő után a kilépő és elnyelt sugárzás egyensúlyba kerül. Persze erről nem tudunk semmit, hiszen a test zárt. Ezért kicsiny lyukat vágunk rá, és így a valamennyi sugárzás kijön és egy prizmával komponenseire bontjuk. Fontos, hogy a lyuk elegendően kicsi legyen, így az egyensúly belül ne bomoljon föl.



(Egy példa: a kozmikus háttér spektruma egy "blackbody" spektrum, ahol a hőmérséklet, $T_B = 2.725$ K)

Ábrázoljuk a fény intenzitását a frekvencia függvényében (különböző hőmérsékleten)!





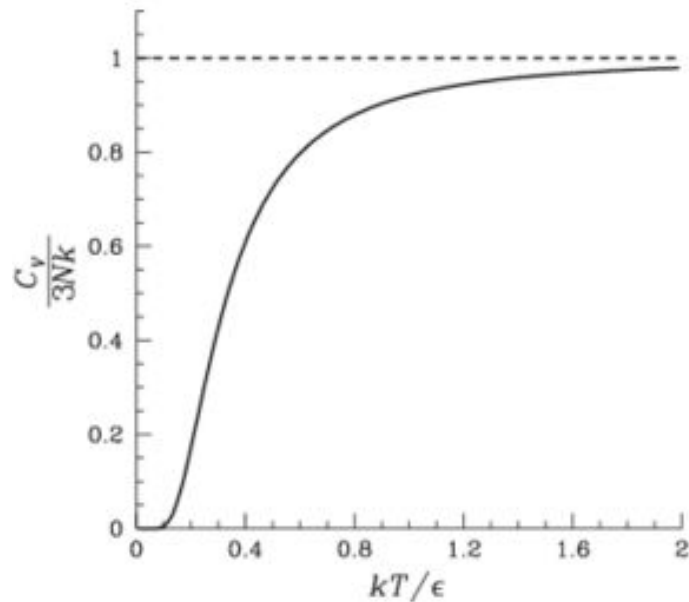
Magyarázat a klasszikus elmélet szerint: a sugárzást elemi oszcillátorok hozzák létre, ezek átlagos energiája ($\bar{\epsilon}$) az ekvipartíció tétele értelmében arányos a hőmérséklettel. (fenti első ábra). Az utóbbi ábrán látható szaggatott görbe adja meg az elmélet által jóslott hullámhossz/energiasűrűség összefüggést: a nagy frekvenciájú rezgésekhez tartozó energiasűrűség végtelenbe tart a hőmérséklettől függetlenül: „ultraibolya katasztrófa”. Tehát nincs összhangban a kísérlettel!

Planck 1900-ban új, merőben szokatlan magyarázattal állt elő: e szerint az egyes oszcillátorokra jutó energia nem lehet tetszőlegesen kicsi, különben végtelenül sokféleképpen lehetne az energiát az oszcillátorok között elosztani (entrópia). Tehát a tapasztalat csak akkor értelmezhető, ha az oszcillátorok energiája kvantált. Felteszi tehát, hogy az oszcillátorokra jutó energia $h\nu$, $2h\nu$, $3h\nu$... lehet csak, és nem változik folytonosan. Ebből az következik, hogy bármely hőmérsékleten van maximális frekvencia, ami fölött az oszcillátorok energiája már nulla. Az ún. Planck-állandó: $h = 6.626 \cdot 10^{-34} Js$

Planck maga is bizonytalan volt az elméletben, nem tetszett neki, hogy feltevással kell élnie (posztulátum), feltétlenül le akarta vezetni a feltételezést. Így zseniális felfedezése ellenére is lemaradt a kvantummechanika kidolgozásáról....

1.1.2. Hőkapacitás

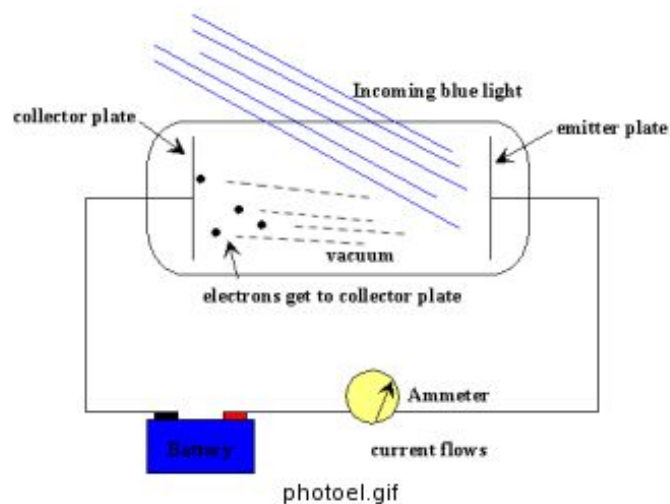
Dulong-Petit: $c_{v,m} \approx 3R$, tehát hőmérsékletfüggetlen, alacsony hőmérsékleten azonban:



Einstein: az anyag energiája kvantált.

Debye: többféle oszcillátor is van.

1.1.3. Fotoelektromos effektus



Probléma:

- van küszöbfrekvencia, ami alatt elektron nem lép ki
- a fény intenzitásának növekedésével a kilépő elektron energiája nem változik (küszöbfrekvencia alatt bármely nagy intenzitásnál sem lép ki)

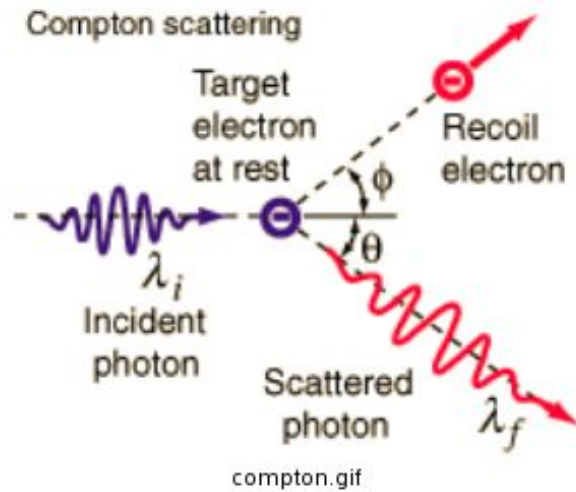
A mérések szerint a következő egyenlet áll fenn a kilépő elektron kinetikus energiája és a fény frekvenciája (ν) között:

$$T_{el} = h\nu - A$$

ahol A a katód anyagától függő kilépési munka.

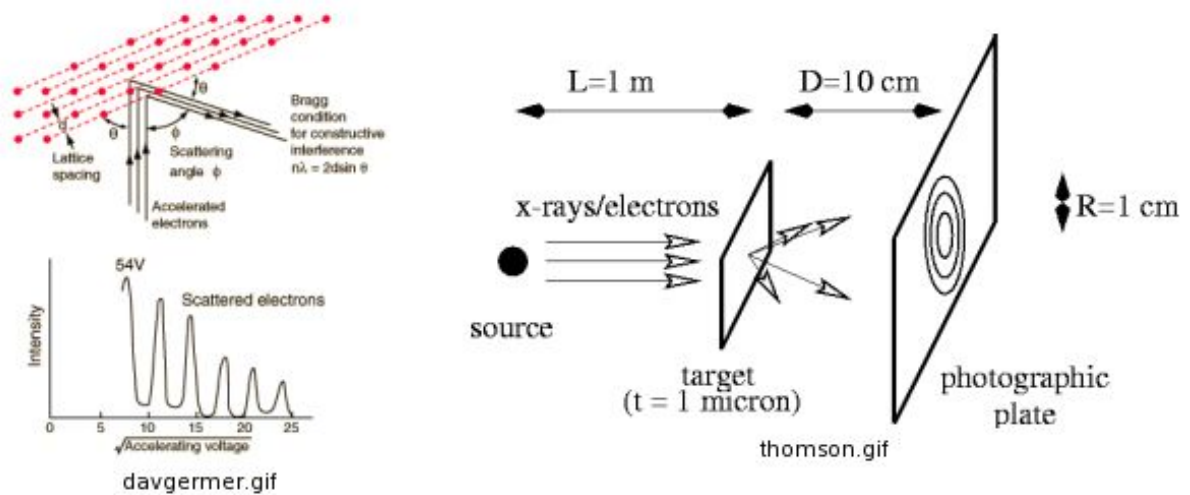
Magyarázatot Einstein adott: Planck-féle kvantumosságot feltételezve (Planck tiltakozása ellenére!!), a fény mint részecske (korpuzzkula) tekinthető és energiája csak $h\nu$ lehet.

1.1.4. A Compton-effektus



Az elektronnal ütköző foton energiát veszít, ennek megfelelően a frekvenciája is megváltozik! A foton részecskeként viselkedik, nem csak mint hullám szóródott!

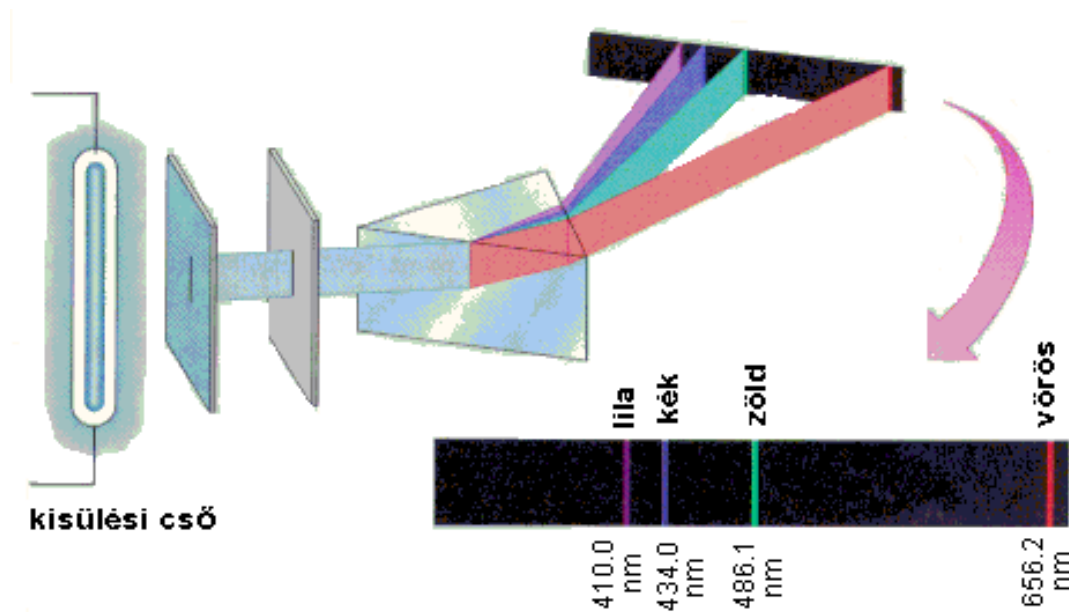
1.1.5. Elektronsugár szóródása



Davisson és Germer (1927), valamint G.P. Thomson (1928)
Az elektron, mint hullám.

1.1.6. A hidrogén atom

A hidrogén atom spektruma vonalas:



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

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

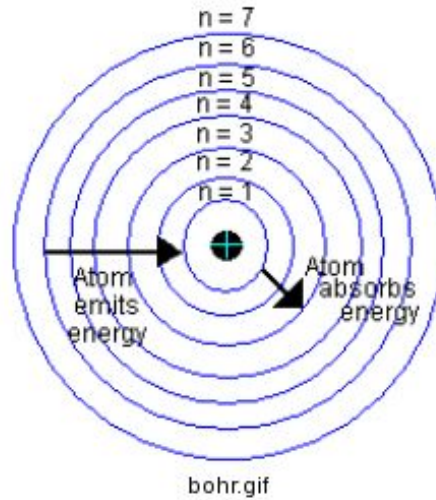
R az ún. Rydberg-állandó, λ a hullámhossz.

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. De:

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

Magyarázat: Bohr-féle atommodell, 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:

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

(e az elektron töltése, a_0 az atomi hosszúságegység (1 bohr)).

A He-atomra már nem jó!!!!

1.1.7. Összefoglalás

Jelenség	Új fogalom	Név
fekete test sugárzás	energia kvantált ($h\nu$)	Planck (1900)
fotoelektromos effektus	fény energiája kvantált	Einstein (1905)
hőkapacitás kis hőmérsékleten 0-hoz tart	anyag energiája kvantált	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
- $h = 6.626 \cdot 10^{-34} Js$ 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 (1. 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.

1.2. A kvantummechanika alapelvei

1.2.1. Az operátor fogalma

Mi az operátor? Függvényből egy másik függvényt csinál:

$$\hat{A}f(x) = g(x)$$

Egy operátor *sajátfüggvényének* nevezzük azokat a függvényeket, melyeket az operátor csak egy konstans erejéig változtatja meg:

$$\hat{A}f(x) = af(x)$$

ahol a egy konstans, az operátor *sajátértéke*.

Példa: Legyen:

$$\hat{A} = \frac{d^2}{dx^2}$$

Ekkor $\cos(x)$ ennek az operátornak a sajátfüggvénye, mert:

$$\hat{A}\cos(x) = \frac{d^2 \cos(x)}{dx^2} = -\cos(x)$$

a sajátérték pedig -1 .

1.2.2. Schrödinger-egyenlet

Egy rendszer (pl. atom, molekula) stacionáris állapotait az ún. (időfüggetlen) Schrödinger-egyenlet megoldásával kapjuk:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (4)$$

ahol:

- \hat{H} a rendszer Hamilton-operátora;
- Ψ a rendszer állapotfüggvénye;
- E a rendszer energiája.

Dirac (1929) szerint az egész kémia benne van!

1.2.3. Hamilton-operátor

A rendszer Hamilton-operátora (\hat{H}) a kinetikus (\hat{T}) és a potenciális energia (\hat{V}) operátorok összege:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (5)$$

1.2.4. Állapotfüggvény

A kvantummechanikában rendszer állapotát az állapotfüggvény határozza meg, mely a részecske koordinátáitól függ:

$$\Psi = \Psi(x, y, z) = \Psi(\underline{r}) \quad (6)$$

vagy n részecske esetén:

$$\Psi = \Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_n, y_n, z_n) = \Psi(\underline{r}_1, \underline{r}_2, \dots, \underline{r}_n) \quad (7)$$

A hullámfüggvénynek fizikai jelentése nincs, csak az ún. sűrűségfüggvénynek adható valószínűségi értelmezés:

$$\Psi^*(x^0, y^0, z^0) \cdot \Psi(x^0, y^0, z^0) dx dy dz \quad (8)$$

annak a valószínűsége, hogy a részecske az (x^0, y^0, z^0) pontban (precízen infinitezimális környezetében) található.

Rövidebb jelölés: $\Psi^* \Psi dv$ vagy $|\Psi|^2 dv$

Normált függvény kell, hiszen a teljes térben biztosan megtaláljuk a részecskét:

$$\int \int \int \Psi^* \cdot \Psi dx dy dz = 1 \quad (9)$$

1.2.5. További fizikai mennyiségek

A többi fizikai mennyiséghez is operátort rendelünk.

Fontos operátorok:

- koordinátaoperátor: \hat{x} ($\hat{x}f(x) = xf(x)$)
- impulzusoperátor: $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$
- kinetikus energia operátora: $\hat{T} = \frac{1}{2m} \hat{p}^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \equiv -\frac{1}{2m} \Delta$
- impulzusmomentum (vektor)operátor: $\hat{\underline{l}} = (\hat{l}_x, \hat{l}_y, \hat{l}_z)$
- ...

A koordináta (\hat{x}) és az impulzus (\hat{p}_x) operátorokra fennáll, hogy kommutátoruk ($[\cdot, \cdot]$):

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = \hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x} = -i\hbar \quad (10)$$

azaz a két operátor *nem cserélhető fel!*

1.2.6. Fizikai mennyiségek mérése

A kvantummechanika posztulátumai szerint a fizikai mennyiség mérésekor csak a megfelelő operátor sajátértékét kaphatjuk:

$$\hat{A}\phi_i^A = a_i\phi_i^A \quad i = 1, \dots \quad (11)$$

Ez egy ún. sajátértékegyenlet, ϕ_i^A az \hat{A} operátor sajátfüggvénye, a_i a sajátértéke.

Sok fizikai mennyiség sajátértékei diszkrétnek (nem vehetnek fel akármilyen értéket), azaz a fizikai mennyiségek, így az energia is, kvantáltak!!!

Más mennyiségek, mint a koordináta azonban „folytonos spektrummal” rendelkeznek, azaz értékük folytonosan változik.

Megmérjük a \hat{A} operátorhoz tartozó fizikai mennyiséget (A) egy Ψ hullámfüggvénnyel jellemzett rendszeren. Mit kapunk?

a) Ha a rendszer állapota összeesik \hat{A} egyik sajátfüggvényével, akkor a megfelelő sajátértéket kapjuk: $\Psi = \phi_i^A \rightarrow A = a_i$

b) Ha rendszer állapota nem esik össze \hat{A} egyik sajátfüggvényével, akkor a mérés eredményének kimenetelét nem lehet megadni: $\Psi \neq \phi_i^A \rightarrow A = ?$.

Az azonban biztos, hogy valamely sajátértéket kaphatjuk csak, de nem tudjuk előre melyiket.

Megadható azonban a mérés ún. *várható értéke*: $\bar{A} = \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle = \int \Psi(x) \hat{A} \Psi(x) dx$, a mérés eredményei e körül fognak szórni.

1.2.7. Fizikai mennyiségek együttes mérése, Heisenberg-féle felcserélési reláció

Két fizikai mennyiség csak akkor mérhető egyszerre, ha operátoraik felcserélhetők (kommutálnak):

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = 0 \quad (12)$$

Ha ez nem teljesül, a két mennyiség nem mérhető tetszőleges pontossággal:

$$[\hat{A}, \hat{B}] = i\hat{C} \quad (13)$$

↓

$$\Delta A \cdot \Delta B \geq \frac{1}{2} |\bar{C}| \quad (14)$$

A és B mennyiségek mérése bizonytalanságának ($\Delta A, \Delta B$) szorzata nem lehet kisebb egy bizonyos értéknél, mely a kommutátorukból származtatható.

Pl. a koordinátára és az impulzusra:

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = -i\hbar \neq 0 \quad (15)$$

↓

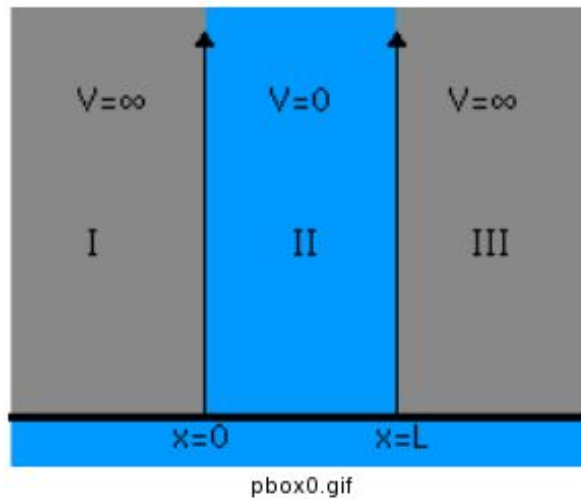
$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{1}{2} \hbar \quad (16)$$

Elméleti Kémia I. (kv1n1lm1/1)

1.2.8. A potenciáldoboz kvantummechanikai leírása

Rendkívül tanulságos a potenciáldoboz ("részecske a dobozban", "dobozba zárt részecske", stb.) megoldása:

Hamilton-operátor:



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

Tehát az L hosszúságú dobozon belül:

$$\hat{H} = \hat{T} + \underbrace{V(x)}_0,$$

A dobozon kívül nem lehet a részecske, ezért a folytonossági feltétel miatt a következő *peremfeltételt* kell figyelembe venni:

$$\Psi(0) = \Psi(L) = 0 \quad (17)$$

Megoldandó tehát:

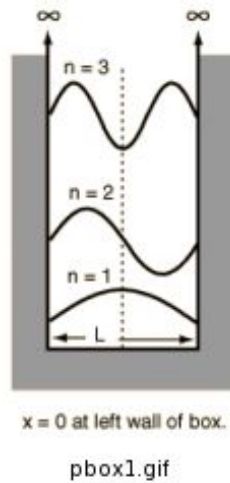
$$\hat{T}\Psi(x) = E\Psi(x) \quad (18)$$

Rövid (és 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 hullámfüggvények alakjai:



Megjegyzések:

- Az energia kvantált, n -nel négyzetesen nő (azaz a szintek n növelésével egyre távolabb kerülnek egymástól), L^2 -el fordítottan arányos.

Ha tehát $L \rightarrow \infty$, $E_2 - E_1 \sim \frac{2^2 - 1^2}{L^2} \rightarrow 0$. Azaz az energia kvantáltsága $L = \infty$ esetben megszűnik.

- Van ún. zéruspont energia (ZPE)!!

Az energia nem 0 a legalacsonyabb energiájú állapotban (alapállapot).

Ha azonban $L \rightarrow \infty$, $E_0 \rightarrow 0$.

Miért van ZPE?

A bizonytalansági elv miatt: $\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{1}{2}\hbar$.

Mivel itt $\hat{V} = 0$, $E \sim p^2$.

Ha $L \rightarrow 0 \implies \Delta x \rightarrow 0 \implies \Delta p \rightarrow \infty \implies \Delta E \rightarrow \infty$.

Annál nagyobb KELL legyen bármely állapot energiája, minél kisebb L . Az energia sosem lehet 0, mert akkor p is 0 lenne, azaz nem lenne határozatlansága.

- Hullámfüggvény: Minél nagyobb n , annál több a csomósík! (*Csomósík*: ahol a hullámfüggvény előjelet vált.)
- Hogyan fest a megoldás három dimenzióban?

$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_a^2}{a^2} + \frac{n_b^2}{b^2} + \frac{n_c^2}{c^2} \right),$$

ahol a, b, c a téglatest élhosszai, és $n_a, n_b, n_c = 1, 2, \dots$

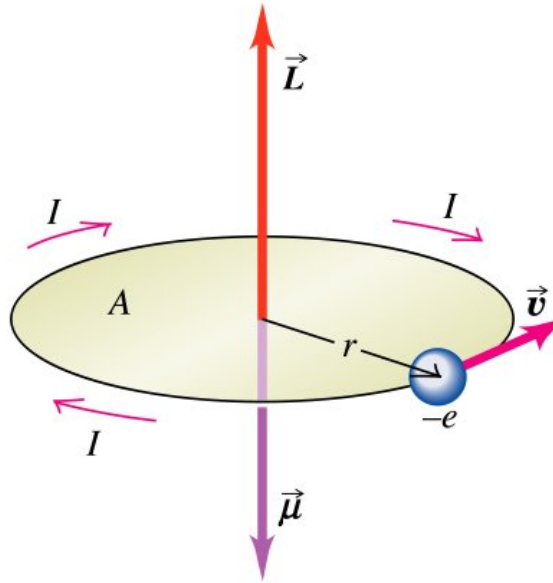
Hogyha $a = b = L$, akkor

n_a	n_b	$E \left(\frac{\hbar^2}{8mL^2} \right)$
1	1	2
2	1	5
1	2	5

Degeneráció jelenik meg, a doboz szimmetriája miatt!!!

1.3. A hidrogénatom kvantummechanikai leírása

1.3.1. Impulzusmomentum-operátorok



A klasszikus impulzusmomentum (perdület):

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

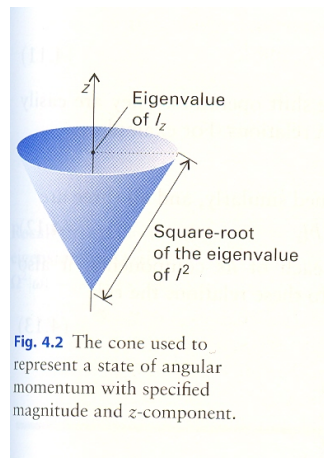
Így \hat{x} , \hat{p} definíciójának segítségével felírhatjuk a megfelelő operátorokat:

$$\begin{aligned} \hat{l}_x &= \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\ \hat{l}_y &= -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ \hat{l}_z &= -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \\ \hat{l}^2 &= \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2 \end{aligned}$$

Könnyen levezethető az impulzusmomentum-operátorok néhány fontos tulajdonsága:

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

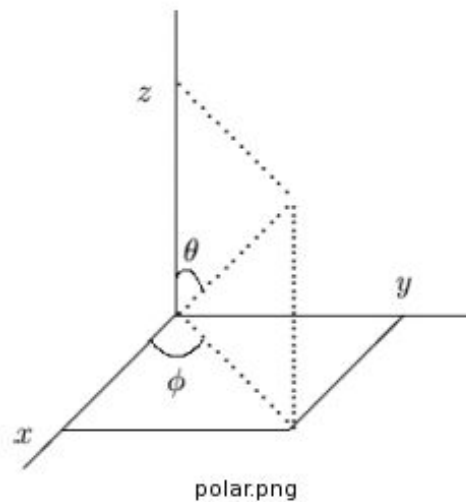
Tehát \hat{L} -nek nincs két olyan komponense amely egyszerre lenne mérhető. Csak \hat{L}^2 (hosszúság négyzete) és \hat{L}_z egy komponense mérhető együtt.



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, hiszen a H-atom (és a többi atom is) gömbi (radiális) szimmetriával rendelkezik:



$$x = r \sin \vartheta \cos \varphi \quad y = r \sin \vartheta \sin \varphi \quad z = r \cos \vartheta$$

Polárkoordinátákban:

$$\hat{l}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}, \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi$$

Elméleti Kémia I. (kv1n1lm1/1)

Megfelelő koordinátarendszert választva tehát igen egyszerű alakot kaptunk, mellyel a sajátérték-egyenlet megoldása is triviális.

$$\hat{l}_z \phi(\varphi) = l_z \phi(\varphi) \quad (19)$$

Az impulzusmomentum z komponensének sajátértéke és sajátfüggvénye tehát:

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

Az impulzusmomentum z komponense nem vehet fel tetszőleges értéket, nagyságát az m kvantumszám határozza meg!!

Az \hat{l}^2 operátor

A sajátértékegyenlet:

$$\hat{l}^2 Y(\vartheta, \varphi) = \lambda Y(\vartheta, \varphi)$$

A megoldás:

$$\lambda = l(l+1)\hbar^2 \quad l \geq |m|$$
$$Y_l^m(\vartheta, \varphi) = \Theta_l^m(\cos(\vartheta)) \cdot e^{im\varphi}$$
$$l = 0, 1, 2, \dots$$
$$m = -l, \dots, 0, \dots, l$$

$Y_l^m(\vartheta, \varphi)$ az ún. *gömbfüggvény*, Θ_l^m egy polinom ($\cos(\vartheta)$ függvényben).

Az impulzusmomentum abszolútérték négyzete (így a nagysága) nem lehet akármekkora, értékét az l kvantumszám határozza meg. $l \geq |m|$, hiszen egy vektor hossza nagyobb vagy egyenlő kell legyen bármely vetületénél ($|l| \geq l_z$).

Elméleti Kémia I. (kv1n1lm1/1)

1.3.2. A H-atom Hamilton-operátora

Atomi egységek

Hogy ne kelljen annyit írni, vezessük be az ún. atomi egységrendszert:

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

A Hamilton-operátor (SI egységekben):

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

azaz a potenciál a proton és az elektron Coulomb-vonzása.

A Hamilton-operátor (atom egységben):

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

1.3.3. A H-atom Schrödinger-egyenletének megoldása

Kihasználjuk, hogy

$$[\hat{H}, \hat{l}_z] = 0 \quad \text{és} \quad [\hat{H}, \hat{l}^2] = 0 \quad (20)$$

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

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

Sajátfüggvények:

$$\Psi(r, \vartheta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_l^m(\vartheta, \varphi) = R(r) \Theta_l^m(\vartheta) e^{im\varphi} \quad (21)$$

A sajátértékek (hartree egységben):

$$E_n = -\frac{1}{2n^2} (E_h) \quad (22)$$

Elméleti Kémia I. (kv1n1lm1/1)

A kvantumszámok:

$$n = 1, 2, 3, \dots \quad (23)$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, n - 1 \quad (24)$$

$$m = -l, -l + 1, \dots, 0, l - 1, l \quad (25)$$

1.3.4. A megoldás diszkussziója

A megoldás diszkussziója: energia

- az energiaszintek n növelésével egyre sűrűsödnek;
- az energia csak n -től függ, míg a sajátfüggvények l -től és m -től is \rightarrow nagyfokú degeneráció!! (l. lentebb);
- a formula megegyezik a Bohr-féle képlettel, így a Balmer($n_1 = 2, \text{VIS}$) és Lyman($n_1 = 1, \text{UV}$)-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 megoldás diszkussziója: degeneráció

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

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

Példa:

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

Elméleti Kémia I. (kv1n1lm1/1)

A megoldás diszkussziója: sajátfüggvény

A teljes sajátfüggvény tehát:

$$\Psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = R(r) \Theta_l^m(\vartheta) e^{im\varphi} \quad (26)$$

$$n = 1, 2, \dots$$

$$l = 0, 1, \dots, n-1$$

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

A függvények:

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

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.

Elméleti Kémia I. (kv1n1lm1/1)

A H-atom sajátfüggvényei (Ψ_{nlm}):

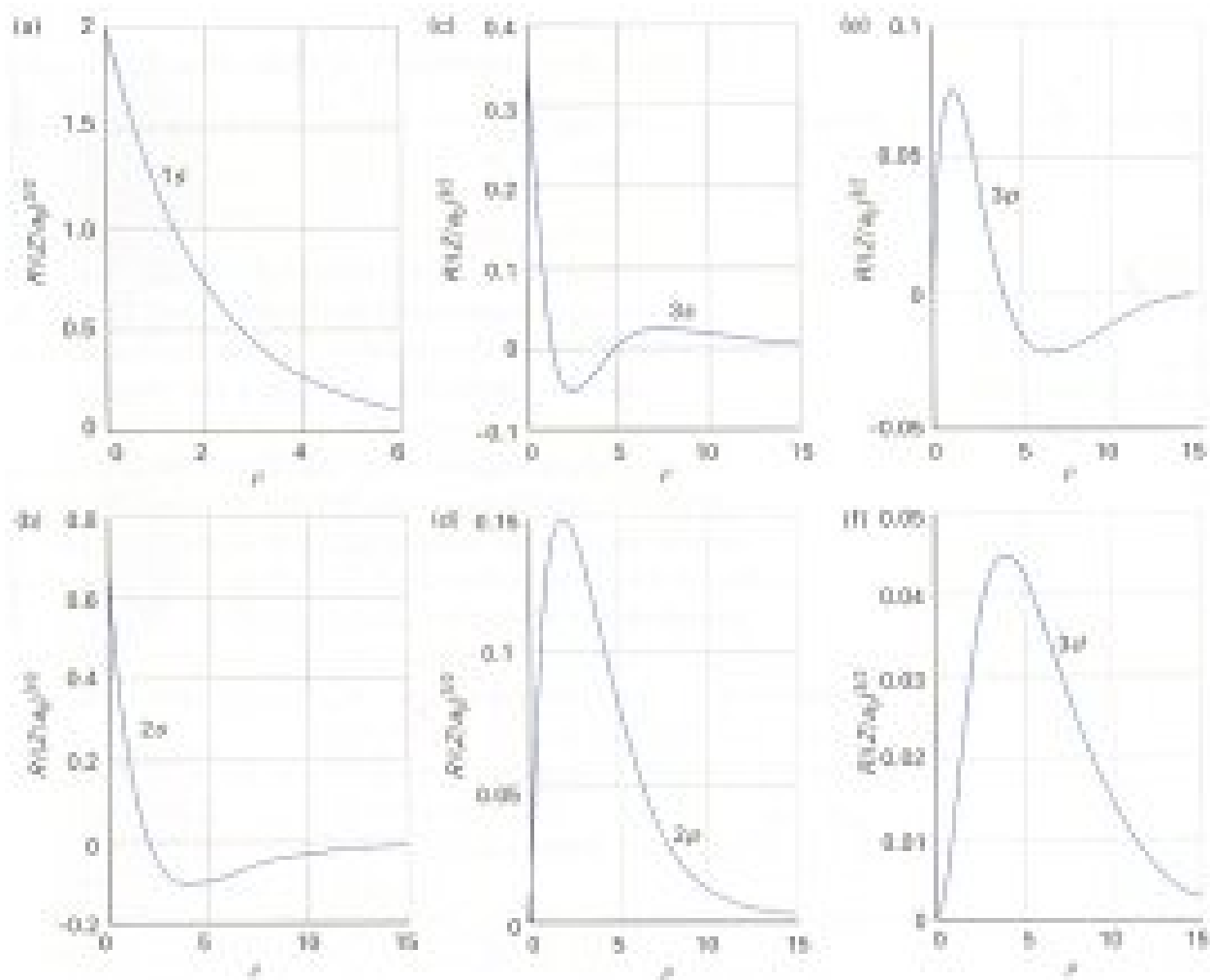
$$\begin{aligned} 1s & \quad \Psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r} \\ 2s & \quad \Psi_{200} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} (2-r) e^{-r/2} \\ 2p_0 & \quad \Psi_{210} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} r e^{-r/2} \cos(\vartheta) \\ 2p_{\pm 1} & \quad \Psi_{21\pm 1} = \frac{1}{8\sqrt{\pi}} r e^{-r/2} \sin(\vartheta)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

(Ezt természetesen nem kell megjegyezni!!!!)

Elméleti Kémia I. (kv1n1lm1/1)

A megoldás diskussziója: pályák ábrázolása

Radiális rész:



Elméleti Kémia I. (kv1n1lm1/1)

A megoldás diszkussziója: pályák ábrázolása

Szögfüggő rész: iránydiagram

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

Ábrák: $2p_0$, $1s$, $3d_0$ szerkesztése

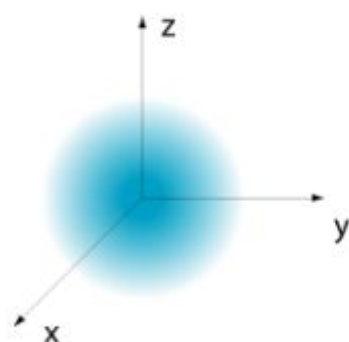
Elméleti Kémia I. (kv1n1lm1/1)

A megoldás diszkussziója: pályák ábrázolása

Szögfüggő rész: iránydiagram

1s orbital

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

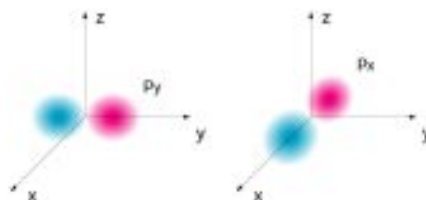
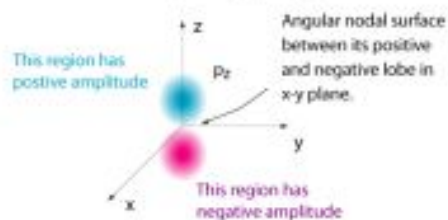


The 1s standing wave function (orbital) is all positive (i.e., no negative lobes) and has no nodal surfaces. It is spherically symmetric.

1sOrbital.gif

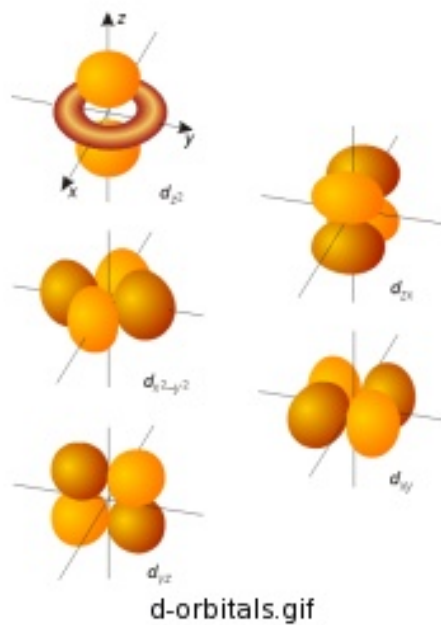
2p orbitals

$$n = 2, \ell = 1, m_\ell = -1, 0, +1$$

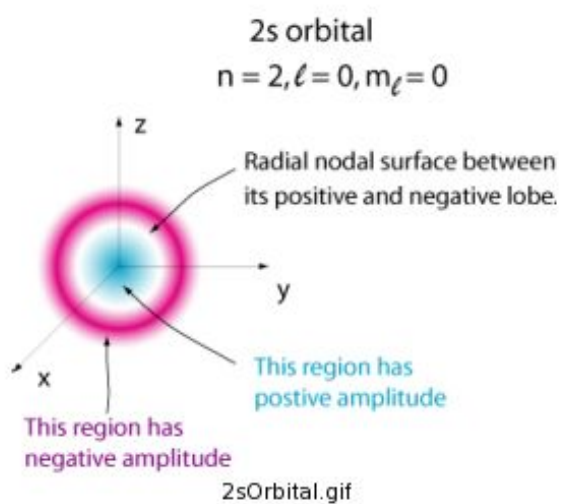


2pOrbitals.gif

Elméleti Kémia I. (kv1n1lm1/1)

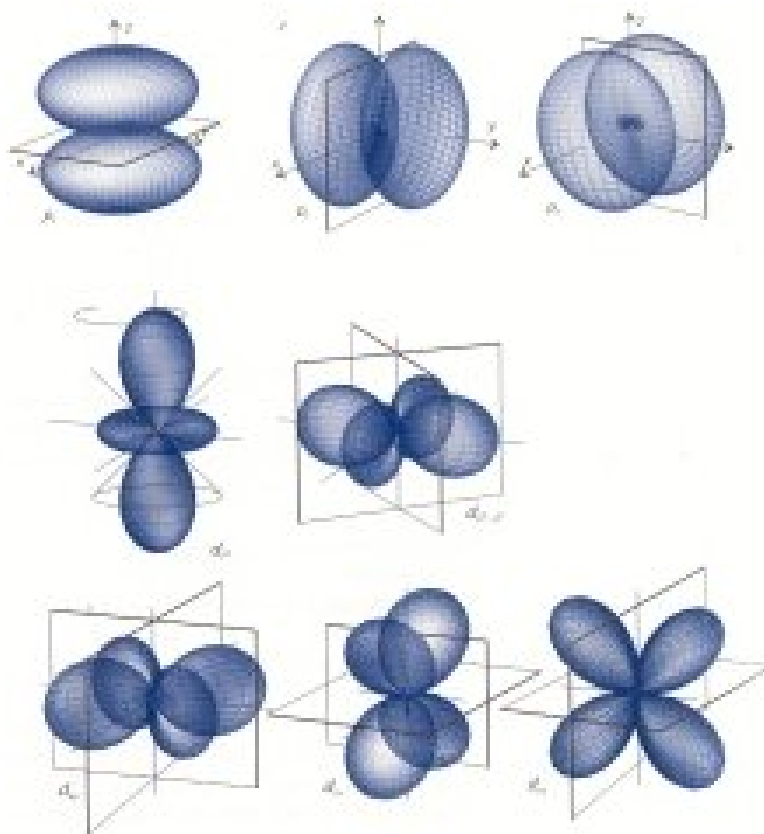


Amit nem látunk az iránydiagramból: radiális részből származó csomófelületek:

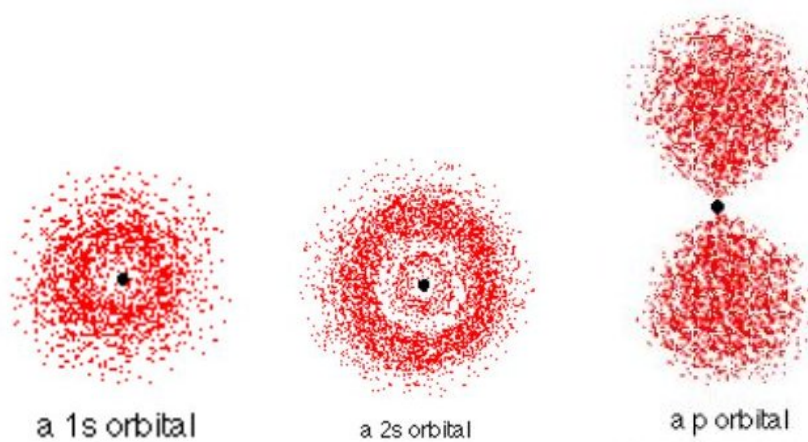


Elméleti Kémia I. (kv1n1lm1/1)

A megoldás diszkussziója: pályák ábrázolása
p és d pályák:



A megoldás diszkussziója: pályák ábrázolása
A pályák ábrázolása: pontozás



Elméleti Kémia I. (kv1n1lm1/1)

A megoldás diszkussziója: áttérés valós függvényekre

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

$$2p_0 = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} e^{-r/2} \underbrace{r \cos(\vartheta)}_z = 2p_z \quad (27)$$

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

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (2p_1 + 2p_{-1}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{8\sqrt{\pi}} (re^{-r/2} \sin(\vartheta) e^{i\varphi} + re^{-r/2} \sin(\vartheta) e^{-i\varphi}) \quad (28)$$

$$= \frac{1}{8\sqrt{2\pi}} e^{-r/2} r \sin(\vartheta) \underbrace{(e^{i\varphi} + e^{-i\varphi})}_{2 \cos(\varphi)} \quad (29)$$

$$= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} e^{-r/2} \underbrace{r \sin(\vartheta) \cos(\varphi)}_x = 2p_x \quad (30)$$

$$\frac{1}{i\sqrt{2}} (2p_1 - 2p_{-1}) = 2p_y \quad (31)$$

a $2p_y$ és a $2p_x$ függvények iránydiagramjait l. fentebb!!

Hasonlóan járhatunk el a d függvényekkel is:

$$3d_0 = \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} e^{-r/3} \underbrace{r^2 (3 \cos^2(\vartheta) - 1)}_{3z^2} = \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} e^{-r/3} (3z^2 - r^2) = 3d_{z^2} \quad (32)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (3d_1 + 3d_{-1}) = 3d_{xz} \quad (33)$$

$$\frac{1}{i\sqrt{2}} (3d_1 - 3d_{-1}) = 3d_{yz} \quad (34)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (3d_2 + 3d_{-2}) = 3d_{x^2-y^2} \quad (35)$$

$$\frac{1}{i\sqrt{2}} (3d_2 - 3d_{-2}) = 3d_{xy} \quad (36)$$

Elméleti Kémia I. (kv1n1lm1/1)

A megoldás diszkussziója: elektronsűrűség

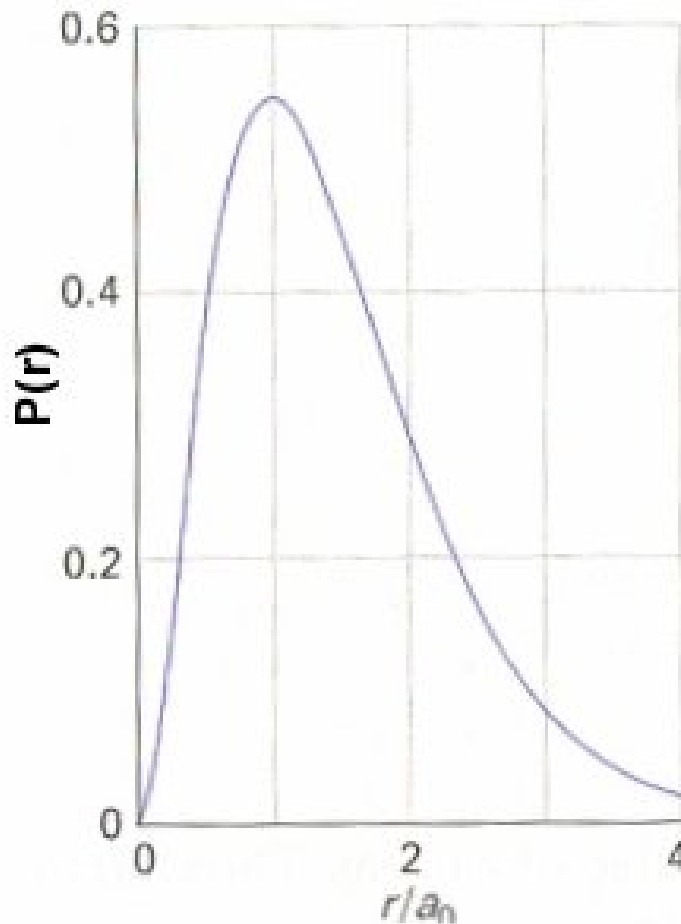
A hullámfüggvénynek nincs fizikai jelentése, a függvény négyzete ($\Psi(r)^* \cdot \Psi(r)dr = |\Psi|^2 dr$) megadja a tartózkodás valószínűségét.

Pontos kérdés: Mi a valószínűsége, hogy az elektron r távolságra van a magtól? Ez tehát nem egy pont, hanem egy gömbhéj!!!! Minél távolabb vagyunk a magtól ez a gömbhéj annál „nagyobb”. Ezért a valószínűséget a következő függvény adja meg:

$$P(r) = 4\pi r^2 \Psi(r)^* \cdot \Psi(r) dr \quad (37)$$

Ezt a mennyiséget *radiális sűrűségfüggvénynek* nevezzük.

Az 1s függvény radiális sűrűségfüggvénye:



Elméleti Kémia I. (kv1n1lm1/1)

A megoldás diszkussziója: atomsugár

Bohr elméletében az atomsugár triviális fogalom: az atom ott „végződik”, ahol a pontszerű elektron van. Mit jelent ez a kvantummechanika esetén?

Lehetséges kérdések:

- Hol van az elektronsűrűség maximuma?
- Mekkora az átlagos távolság?
- Mi a valószínűsége, hogy az elektron egy r_0 távolságon belül van?

Hol van a (radiális) elektronsűrűség maximuma?

A korábbi ábra alapján a radiális elektronsűrűség maximuma 1s állapot esetén 1 bohr-nál van!

Mekkora az átlagos távolság?

$$\bar{r} = \langle \Psi | \hat{r} | \Psi \rangle \quad (38)$$

1s függvény esetén:

$$\bar{r} = \langle 1s | \hat{r} | 1s \rangle = \frac{3}{2} \quad (39)$$

$$(40)$$

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

Analitikusan is megadható:

$$\bar{r} = \frac{a_0}{2} [3n^2 - l(l+1)] \quad (41)$$

Mi a valószínűsége, hogy az elektron egy r_0 távolságon belül van?

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

$$\int_{r=0}^{r_0} 4\pi r^2 \Psi^* \cdot \Psi dr \quad (42)$$

r_0 (bohr)	0.1	0.2	1.	1.5	2.	5
%	0.12	4.8	32.4	57.6	76	99.6

Összehasonlítás a Bohr-moddal (alapállapot, azaz 1s pálya):

	Bohr modell	Kvantummechanika
Valószínűség maximuma	1 bohr	1 bohr
Átlagos távolság	1 bohr	1.5 bohr
Tartózkodási valószínűség 1 bohron belül	100%	32.4%

Elméleti Kémia I. (kv1n1lm1/1)

A megoldás diszkussziója: *Impulzusmomentum*

A H-atom sajátfüggvényeit úgy választottuk, hogy azok egyből sajátfüggvényei legyenek az \hat{l}^2 és \hat{l}_z operátoroknak:

$$\hat{l}^2 \text{ operátor: } \lambda = l(l+1)\hbar^2 \qquad \hat{l}_z \text{ operátor: } l_z = m\hbar$$

ahol l és m a kvantumszámok.

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

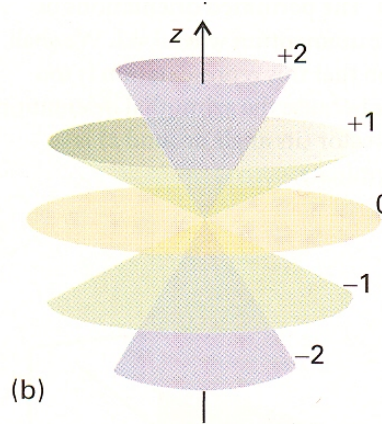
Az s állapotokban az impulzusmomentum vektor hossza 0 \rightarrow nem „forog”!!

Akkor mit csinál? Miért nincs a magban?

Válasz: Heisenberg-féle bizonytalanság: magban $\Delta x = 0 \rightarrow \Delta p$ és így a kinetikus energia végtelen nagy lehetne, ez ellentmondás!

s pályán lévő elektronnak nincs impulzusmomentuma!!!

A 3d pályák impulzusmomentum vektorai:



Elméleti Kémia I. (kv1n1lm1/1)

Mágneses momentum

Ha töltött részecske körpályán mozog (van impulzusmomentuma), akkor mágneses momentuma is van. A mágneses momentum ezért arányos az impulzusmomentummal, azaz a z irányú komponens:

$$\begin{aligned} l_z &= \hbar \cdot m \\ &\Downarrow \\ \mu_z &= \mu_B \cdot m \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \end{aligned} \quad (43)$$

ahol m az \hat{l}_z -ből ismert kvantumszám (ezért nevezzük mágneses kvantumszámmak!!), μ_B az ún. Bohr-féle magneton (a mágneses momentum atomi egysége).

Mágneses momentummal rendelkező rendszer mágneses térrel kölcsönhat, a kölcsönhatás következtében az energiája változik:

$$\Delta E = B_z \cdot \mu_B \cdot m \quad (44)$$

ahol B_z mágneses indukció z komponense, amely a mágneses tér nagyságára jellemző mennyiség.

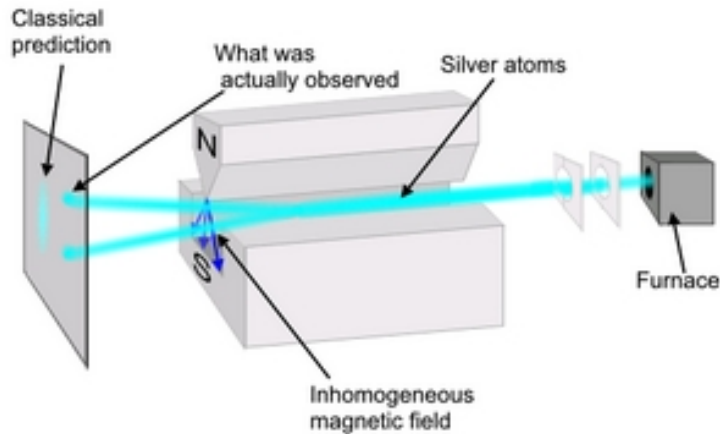
Mit kaptunk? A fenti egyenlet értelmében a H-atom energiája mágneses térben függ az m kvantumszámtól: pozitív m kvantumszám esetén nő, negatív esetén csökken, nulla esetén nem változik. Más szóval, a $2l + 1$ degenerált szint $2l + 1$ különböző szintre hasad fel. Ezt hívjuk Zeeman-effektusnak.

Ábra!!!

1.3.5. Az elektronspin

A Zeeman-effektus kimutatható, ha H-atomokat inhomogén mágneses téren bocsátunk keresztül, hiszen m értékének függvényében a nyaláb $2l + 1$ nyalábra kell felhasadjon. Azaz 1, 3, 5, 7, stb. számú nyalábot várunk, attól függően, hogy milyen l állapotú H-atomokkal végezzük a kísérletet.

Stern és Gerlach azonban azt tapasztalta, hogy a nyaláb *két* részre válik szét:



(Stern és Gerlach a kísérletet ezüst atomokkal végezte!!!)

A kísérlet az eddigiek alapján nem értelmezhető, hiszen $2l + 1 \neq 2$, ha l egész!!!
Következtetés:

- Pauli (1925): „negyedik kvantumszám kell”
- Goudsmit és Uhlenbeck (hollandok) javasolták konkrétan a *spin*-t, mint a belső impulzusmomentumot

Klasszikusan: ha az elektron egy nem pontszerű részecske, akkor tengelye körül foroghat jobbra, illetve balra.

Kvantumosan: az elektronnak, mint részecskének van „belső” impulzusmomentuma, a részecske saját tulajdonsága!!

Bevezetünk egy operátort a spin leírására:

$$\hat{\underline{s}} = (\hat{s}_x, \hat{s}_y, \hat{s}_z) \quad (45)$$

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

$$[\hat{s}_x, \hat{s}_y] = i\hbar\hat{s}_z \quad (46)$$

$$[\hat{s}^2, \hat{s}_i] = 0 \quad i = x, y, z \quad (47)$$

Sajátértékek:

$$\hat{s}^2 \text{ sajátértékei : } s(s+1) [\hbar^2] \quad (48)$$

$$\hat{s}_z \text{ sajátértékei : } m_s = -s, -s+1, \dots, s [\hbar] \quad (49)$$

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

$$m_s = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \quad (50)$$

Ebből következik, hogy

$$s = \frac{1}{2} \quad (51)$$

Az elektronnak, mint részecskének a töltésen kívül elválaszthatatlan tulajdonsága a spin! Az elektron töltése -1 , a spinje $\frac{1}{2}$!!!!

s_z -nek két sajátértéke van, ebből következik, hogy két sajátfüggvény tartozik hozzá:

$$\hat{s}_z \alpha(\sigma) = \frac{1}{2} \alpha(\sigma) \quad (52)$$

$$\hat{s}_z \beta(\sigma) = -\frac{1}{2} \beta(\sigma) \quad (53)$$

$$(54)$$

ahol σ a spinváltozó (spinkoordináta)!

Az elektron teljes hullámfüggvénye tehát kiegészítendő a spinnel, azaz négy koordinátától függ:

$$\Psi(x, y, z, \sigma) = u(x, y, z) \alpha(\sigma) \quad (55)$$

$$\text{vagy} = u(x, y, z) \beta(\sigma) \quad (56)$$

Elméleti Kémia I. (kv1n1lm1/1)

1.3.6. A H-atom állapotai még egyszer

Hullámfüggvény:

$$\Psi_{n,l,m,m_s} \quad (57)$$

A kvantumszámok:

$$n = 1, 2, \dots \quad (58)$$

$$l = 0, 1, \dots, n - 1 \quad (59)$$

$$m = -l, -l + 1, \dots, l \quad (60)$$

$$m_s = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \quad (61)$$

Az energia továbbra is csak az n kvantumszámtól függ:

$$E_n = -\frac{1}{2n^2} [E_h] \quad (62)$$

azaz a degeneráció $2n^2$ -szeres!!!

1.3.7. Spin-pálya kölcsönhatás

Kétféle impulzusmomentumunk van tehát:

- az elektron mozgásából származó impulzusmomentum (\hat{L}), ezt a továbbiakban *pálya impulzusmomentumnak* nevezzük;
- spinből származó impulzusmomentum (\hat{S}) (*spinmomentum*)

Mindkét impulzusmomentumhoz tartozik mágneses momentum, melyek természetesen kölcsönhatnak egymással. A kölcsönhatás nagysága a két impulzusmomentumtól függ:

$$\hat{H} \rightarrow \hat{H} + \zeta \cdot \hat{L} \cdot \hat{S} \quad (63)$$

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

Az effektus nagyon kicsi, $10^{-4} - 10^{-5}$ hartree nagyságrendű, azonban pontos spektroszkópiai módszerrel kimutatható. Más atomok esetében ennél jelentősebb is lehet!

2. Atomok elektronszerkezete

2.1. Hamilton-operátor

A Hamilton-operátor atomi egységben

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_i^{\text{elektronok}} \Delta_i}_{\text{elektronok kinetikus energiája}} - \underbrace{\sum_i^{\text{elektronok}} \frac{Z_A}{r_{iA}}}_{\text{elektron-atommag vonzás}} + \underbrace{\sum_i^{\text{elektronok}} \sum_{j<i}^{\text{elektronok}} \frac{1}{r_{ij}}}_{\text{elektron-elektron taszítás}}$$

ahol

- Δ_i az i -edik elektron Laplace-operátora
- Z_A az atommag töltése
- r_{ij} az i -edik és j -edik elektronok távolsága
- r_{iA} az i -edik elektron és az atommag távolsága

2.2. A többelektronos hullámfüggvény

$$\begin{aligned} \Psi &= \Psi(x_1, y_1, z_1, \sigma_1, x_2, y_2, z_2, \sigma_2, \dots, x_n, y_n, z_n, \sigma_n) \\ &\equiv \Psi(1, 2, \dots, n) \end{aligned}$$

azaz egy $4n$ változós függvény.

2.3. A Schrödinger-egyenlet

$$\hat{H}\Psi(1, 2, \dots, n) = E\Psi(1, 2, \dots, n) \quad (64)$$

Probléma: a Hamilton operátor nem írható fel összeg alakban (\sum_i), ezért a hullámfüggvény sem lesz szorzat alakú:

- nem oldható meg egzakt módon
- *nem lesz szemléletes*

2.4. A hullámfüggvény közelítése szorzat alakú hullámfüggvénnyel

Fizikai jelentés:

- Független részecske közelítés, vagy
- Független Elektron Modell (FEM)

a) ha nem lenne kölcsönhatás:

$$\hat{H} = \sum_i h_i(i) \Rightarrow \underbrace{\Psi(1, 2, \dots, n)}_{\text{hullámfüggvény}} = \underbrace{\phi_1(1) \cdot \phi_2(2) \dots \cdot \phi_n(n)}_{\text{spinpályák szorzata}} \quad (65)$$

Spinpálya:

$$\begin{aligned} \phi_i(i) = \phi_i(x_i, y_i, z_i, \sigma_i) &= u(x_i, y_i, z_i)\alpha(\sigma_i) \\ \text{vagy} &= \underbrace{u(x_i, y_i, z_i)}_{\text{térbeli pálya}}\beta(\sigma_i) \end{aligned}$$

Ebben az esetben a Schrödinger-egyenlet szétesik egyelektron-egyenletekre:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \Rightarrow \hat{h}_1(1)\phi_1(1) = \varepsilon_1\phi_1(1) \quad (66)$$

$$\hat{h}_2(2)\phi_2(2) = \varepsilon_2\phi_2(2) \quad (67)$$

...

$$\hat{h}_n(n)\phi_n(n) = \varepsilon_n\phi_n(n) \quad (68)$$

Egy darab n-elektronos egyenlet \Rightarrow n db egyelektronos egyenlet

Teljes energia: $E = \sum_i \varepsilon_i$

Mi a \hat{h}_i ?

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2}\Delta_i - \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (69)$$

amely hasonlít a H-atom Hamilton-operátorára \Rightarrow megoldásként hidrogén szerű függvényeket kapunk.

Gond: elektron-elektron kölcsönhatás hiányzik!!!!

b) *Hartree-módszer*:

Tekintsük az első elektron egyenletét, és a kölcsönhatásba vegyük be a többi elektronnal való kölcsönhatást:

$$\hat{h}_1 \rightarrow \hat{h}_1^{eff} = -\frac{1}{2}\Delta_i - \frac{Z_A}{r_{iA}} + V_1^{eff} \quad (70)$$

ahol V_1^{eff} a kiszemelt elektron kölcsönhatása az összes többi elektronnal.

Az első elektron energiája (ε_1) és pályája ($\phi_1(1)$) megkapható, ha megoldjuk:

$$\hat{h}_1^{eff} \phi_1(1) = \varepsilon_1 \phi_1(1) \quad (71)$$

A második elektronra hasonlóan:

$$\hat{h}_2 \rightarrow \hat{h}_2^{eff} = -\frac{1}{2}\Delta_i - \frac{Z_A}{r_{iA}} + V_2^{eff} \quad (72)$$

Végül az n -edik elektronra:

$$\hat{h}_n \rightarrow \hat{h}_n^{eff} = -\frac{1}{2}\Delta_i - \frac{Z_A}{r_{iA}} + V_n^{eff} \quad (73)$$

A csatolt egyenletek iteratív megoldásából kaphatók meg a pályák és a pályae energiák!!! Az egyenletek azért csatoltak, mert a V_i^{eff} potenciálhoz ismernünk kell a többi elektron helyét, azaz a pályáját!

Teljes energia: $E \neq \sum_i \varepsilon_i$, mert különben az elektron-elektron kölcsönhatást kétszer számítanánk! Hanem

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$$

várható értéként kell kiszámítani.

2.5. Pauli-elv és a Slater-determináns

Kvantummechanikai elv: azonos részecskék megkülönböztethetetlenek. Ezért két részecske felcserélést okozó operátor (\hat{P}_{12}) hatására a hullámfüggvény vagy nem változik, vagy előjelet vált:

$$\hat{P}_{12}\Psi(1, 2, \dots, n) = \pm\Psi(1, 2, \dots, n) \quad (74)$$

Az előjel változása azért megengedett, mert fizikai jelentése csak a hullámfüggvény négyzetének van.

A kvantummechanika egyik posztulátuma szerint (Pauli-elv) az elektronok hullámfüggvénye antiszimmetrikus a részecskék felcserélésére. Tehát elektronok esetén:

$$\hat{P}_{12}\Psi(1, 2, \dots, n) = -\Psi(1, 2, \dots, n) \quad (75)$$

A szorzat hullámfüggvény nem teljesíti az antiszimmetria kritériumát. Ezért a szorzat helyett determináns hullámfüggvényt kell használnunk:

$$\Psi(1, 2, \dots, n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \cdots & \phi_n(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \cdots & \phi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_1(n) & \phi_2(n) & \cdots & \phi_n(n) \end{vmatrix} \quad (76)$$

Az ilyen típusú hullámfüggvényt *Slater-determinánsnak* nevezzük.

A determináns tulajdonságaiból:

- A determináns két sorát felcserélve a determináns előjelet vált \rightarrow két pályát felcserélve a hullámfüggvény előjelet vált.
- Ha a determináns két oszlopa egyenlő, a determináns értéke 0 \rightarrow ha két elektron van ugyanazon a pályán, a hullámfüggvény eltűnik
- Ha a determináns egy sorához (oszlopához) hozzáadjuk egy másik konstansszorosát, a determináns értéke nem változik \rightarrow a pályák bármely lineárkombinációját használhatjuk, a hullámfüggvény nem változik.

Következtetések:

- és b) Pauli-elv automatikusan teljesül
- pályáknak nincs fizikai jelentése, csak a térnek, amelyet kifizítenek!

Hartree-Fock-módszer

A FEM legpontosabb módszere: tulajdonképpen ugyanaz, mint a Hartree, csak most szorzat hullámfüggvény helyett determináns hullámfüggvényt használunk.

A pályákat az ún. Hartree-Fock-egyenletek megoldásával kapjuk:

$$\hat{f}(i)\phi_i(i) = \varepsilon_i\phi_i(i) \quad i = 1, \dots, n \quad (77)$$

ahol az ún. Fock-operátor

$$\hat{f}(i) = -\frac{1}{2}\Delta_i - \frac{Z_A}{r_{iA}} + U^{HF} \quad (78)$$

U^{HF} átlagos elektron-elektron taszítási potenciál. Vegyük észre, hogy míg a Hartree-módszerben \hat{h}_i^{eff} a különböző részecskékre különbözött, itt a Fock-operátor minden elektronra egyforma, hiszen a részecskék megkülönböztethetetlenek!

2.6. Atomok elektronszerkezete a FEM keretében

2.6.1. Energia, pálya, hullámfüggvény

A fentiek alapján megoldjuk a Hartree-, vagy Hartree-Fock-egyenleteket. A további kvalitatív tárgyalás szempontjából nem lényeges, hogy melyiket használtuk. Az egyenletek alakja:

$$\hat{h}(i)\phi_i = \varepsilon_i\phi_i \quad (79)$$

$$\hat{h}(i) = -\frac{1}{2}\Delta_i - \frac{1}{r} + V \quad (80)$$

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

Megoldásként megkapjuk:

- ϕ_i pályákat
- ε_i pályaenergiákat

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 ($\varepsilon = \varepsilon_{nl}$).

Hullámfüggvény: a betöltött pályákból szorzat, illetve determináns hullámfüggvényt képezünk; a pályákat növekvő pályaenergia szerint töltjük be (*Aufbau-elv*).

Néhány fontos fogalom:

- *Héj*: azonos n kvantumszámú pályák halmaza
- *Alhéj*: azonos n és l kvantumszámú pályák halmaza, melyek energiája a fentiek alapján azonos (degeneráltak). $1s$ és $2s$ önmagukban képeznek alhéjat, míg a $2p_0, 2p_1$ és $2p_{-1}$ (vagy $2p_x, 2p_y, 2p_z$) pályák alkotják a $2p$ alhéjat. A $3d$ alhéjnak öt komponense van, a $4f$ -nek hét, stb.
- *Konfiguráció*: megadja, hogy az egyes alhéjakon hány elektron van. Példák:
He: $1s^2$
C: $1s^2 2s^2 2p^2$

Elméleti Kémia I. (kv1n1lm1/1)

2.6.2. Az atomok impulzusmomentuma

$$\begin{array}{l} \text{egy részecske: } \hat{l}^2 \quad \hat{l}_z \quad \hat{s}^2 \quad \hat{s}_z \\ \text{több részecske: } \hat{L}^2 \quad \hat{L}_z \quad \hat{S}^2 \quad \hat{S}_z \end{array}$$

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

$$\hat{L} = \sum_i \hat{l}(i) \quad (81)$$

$$\hat{S} = \sum_i \hat{s}(i) \quad (82)$$

A sajátérték is analógok az egyelektronos rendszerével:

$$\hat{L}^2 \rightarrow L(L+1) [\hbar^2] \quad L = 0, 1, 2, \dots \quad (83)$$

$$\hat{L}_Z \rightarrow M_L [\hbar] \quad M_L = -L, -L+1, \dots, L \quad (84)$$

$$\hat{S}^2 \rightarrow S(S+1) [\hbar^2] \quad S = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots \quad (85)$$

$$\hat{S}_Z \rightarrow M_S [\hbar] \quad M_S = -S, -S+1, \dots, S \quad (86)$$

2.6.3. Az atom állapotainak osztályozása és 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:

$$\Psi_{L,M_L,S,M_s} = |L, M_L, S, M_s\rangle \quad (87)$$

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	...	

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, ahol tehát $L = 0, S = 0$.

3D kiolvasva: triplett D, ahol tehát $L = 2, S = 1$.

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

2.6.4. Az atom állapotának megszerkesztése

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

$$1s^2 2s^2 2p^2$$

$2p$ nyílt héj, hiszen hat lehetséges elektrontól 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 $\binom{6}{2}$ determináns készíthető, azaz 15 különböző állapot lesz.

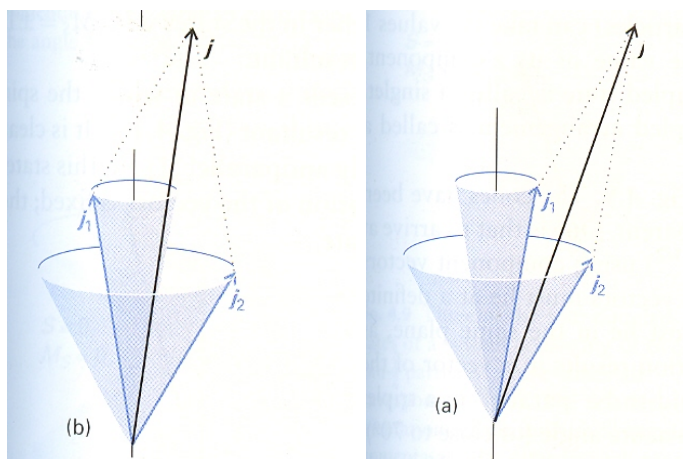
Másik oldalról képezzük az állapotokat az impulzusmomentumok összeadásával: Mivel azonban az impulzusmomentum vektort nem ismerjük (komponensei nem mérhetők egyszerre), a két vektor összeadása nem egyértelmű, több megoldást is kapunk:

$$\begin{aligned} l(1) &= 1 & l(2) &= 1 \\ s(1) &= \frac{1}{2} & s(2) &= \frac{1}{2} \end{aligned}$$

⇓

$$\begin{aligned} L &= l(1) + l(2), l(1) + l(2) - 1, \dots, |l(1) - l(2)| = 2, 1, 0 \\ S &= s(1) + s(2), s(1) + s(2) - 1, \dots, |s(1) - s(2)| = 1, 0 \end{aligned}$$

Ezt a következő ábra szemlélteti (nem konkrétan ezekre az estekre!): mivel az impulzusmomentum vektort nem ismerjük, csak a kúpot, amin található, az összeadásnak több megoldása is lehetséges.



Lehetséges állapotok tehát:

$$\begin{array}{l} {}^1S \quad {}^1P \quad {}^1D \\ {}^3S \quad {}^3P \quad {}^3D \end{array}$$

Degeneráltságot figyelembe véve: 1S egyszer egy, 1P egyszer három, 1D egyszer öt, 3S háromszor egy, 3P háromszor három, 3D háromszor öt komponensből áll, összesen 36 állapot!!! Ez több, mint a 15, amit az első okfejtésből kaptunk!!!!

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 most már rendben vagyunk!

Összefoglalva: a C atom $2p^2$ konfigurációjában három energiaszint 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:

$$E_{3P} < E_{1D} < E_{1S} \tag{88}$$

Elméleti Kémia I. (kv1n1lm1/1)

2.6.5. A spin-pálya kölcsönhatás, teljes impulzusmomentum

Mint azt a H-atomnál tárgyaltuk, a pálya-impulzusmomentum és a spinmomentum kölcsönhathat egymással (spin-pálya kölcsönhatás). Több elektron esetén a következő alakot ölti:

$$\hat{H} \rightarrow \hat{H} + \sum_i \zeta \hat{l}(i) \cdot \hat{s}(i) \quad (89)$$

Következmény: \hat{L}^2 és \hat{S}^2 nem lesz felcserélhető \hat{H} -val, azaz L és S nem lesz alkalmas az állapotok jellemzésére (nem jó kvantumszámok). De definiálhatjuk a teljes impulzusmomentum operátorát:

$$\underline{\hat{J}} = \underline{\hat{L}} + \underline{\hat{S}} \quad (90)$$

amelyre

$$[\hat{H}, \hat{J}^2] = 0 \quad [\hat{H}, \hat{J}_z] = 0 \quad (91)$$

A sajátértékek pedig:

$$\hat{J}^2 \rightarrow J(J+1) [\hbar^2] \quad (92)$$

$$\hat{J}_z \rightarrow M_J [\hbar] \quad (93)$$

A teljes impulzusmomentumhoz tartozó kvantumszámokat ismét az impulzusmomentumokra vonatkozó összeadási szabályok szerint kapjuk:

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S| \quad (94)$$

Az energia függ J -től, az energiaszintek felhasadnak!!!

Jelölés: megtartjuk az eddigi jelölést, amely L és S értékén alapult, de alsó/hátsó indexben feltüntetjük J -t is.

Példa: C atom 3P állapota:

$$\begin{aligned} L = 1, \quad S = 1 &\rightarrow J = 2, 1, 0 \\ ^3P &\rightarrow ^3P_2, ^3P_1, ^3P_0 \end{aligned}$$

Az energia három szintre hasad fel!

Példa: C atom 1D állapota:

$$\begin{aligned} L = 2, \quad S = 0 &\rightarrow J = 2 \\ ^1D &\rightarrow ^1D_2 \end{aligned}$$

Itt nincs felhasadás!!

Elméleti Kémia I. (kv1n1lm1/1)

2.6.6. Atom külső mágneses térben

A teljes impulzusmomentumhoz tartozó mágneses momentumot figyelembe véve:

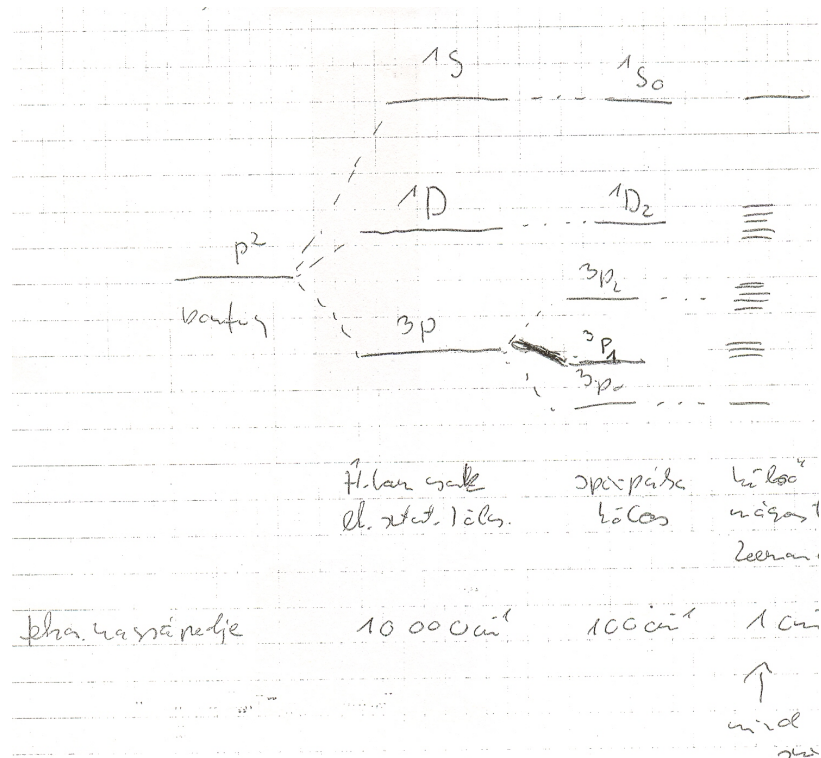
$$\Delta E = M_J \cdot \mu_B \cdot B_z \quad (95)$$

$$M_J = -J, -J + 1, \dots, J \quad (96)$$

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

2.6.7. Összefoglalás

C atom $2p^2$ konfiguráció:



További konfigurációk:

$$\begin{array}{ll}
 p^1 \text{ illetve } p^5 & {}^2P \\
 p^2 \text{ illetve } p^4 & {}^3P, {}^1D, {}^1S \\
 p^3 & {}^4S, {}^2D, {}^2P \\
 p^6 \text{ (zárt héj)} & {}^1S
 \end{array}$$

3. A szimmetriák elmélete

3.1. Szimmetriaműveletek

Mi a szimmetria? Térbeli szabályosság. Ezt matematikailag úgy lehet megfogni, hogy a tárgy bizonyos *jellemző* szimmetriaműveletek után sem változik.

Példák:

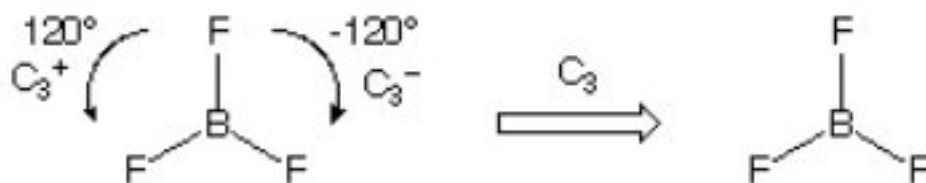
- Egy szimmetrikus épületet a közepén átmenő síkra tükrözve ugyanazt az épületet kapom.
- Körhintát elforgatom annyival, hogy az egyik ülés a másik helyére kerüljön, semmi nem változik.
- Egy tojást a tengelye körül *bármekkora* szöggel elforgatok, még mindig ugyanazt látom.

A molekulák is rendelkeznek hasonló tulajdonságokkal. Például:

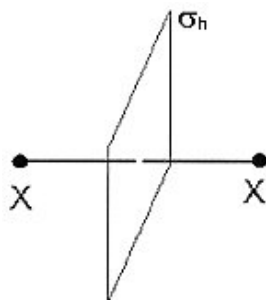
- A víz molekulát tükrözhetem a molekula síkjára, az oxigén atomon és a két hidrogén között húzódó síkra is, de akár elforgatható az oxigén atom körül 180 fokkal.
- Az ammónia molekulát elforgathatom 120 fokkal, vagy tükrözhetem a nitrogénen, az egyik hidrogénen és a másik két hidrogén között elhaladó síkra is.

Gyűjtsük össze a lehetséges szimmetriaműveleteket:

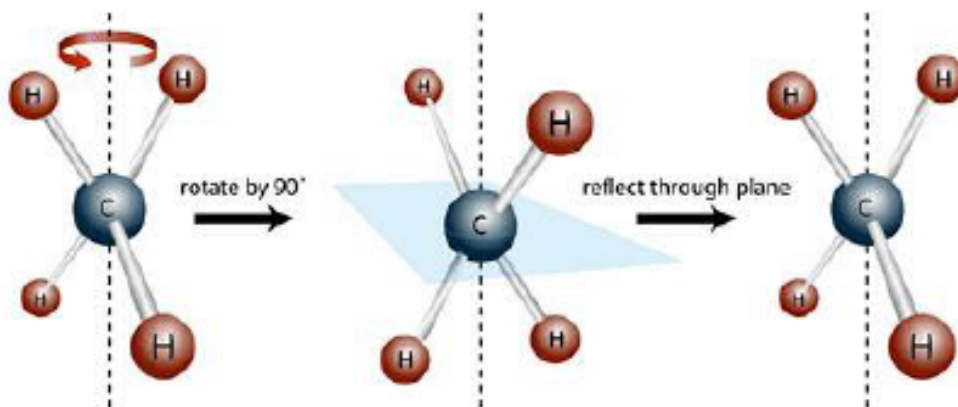
- C_n – tengely körüli forgatás $2\pi/n$ szöggel (ún. *gír*)



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



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



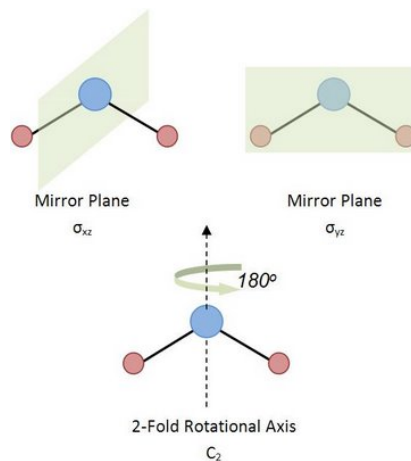
- i – tükrözés egy pontra, inverzió ($i = S_2$)
- E – azonosság (egységművelet): csak matematikai okokból kell, nem csinál semmit, vagy önmagára képez le, minden objektumot változatlanul hagy

3.2. Pontcsoportok

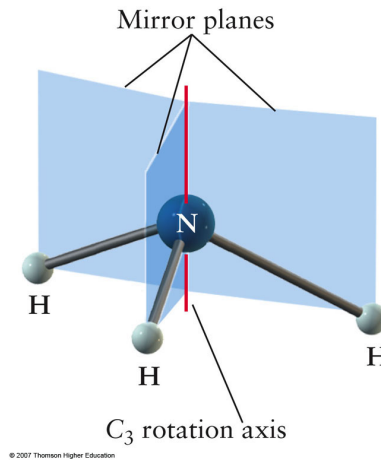
Most visszatérhetünk a kérdésre: mi a szimmetria? Azon műveletek összessége, melyek az objektumot nem változtatják meg.

Kémiai példák:

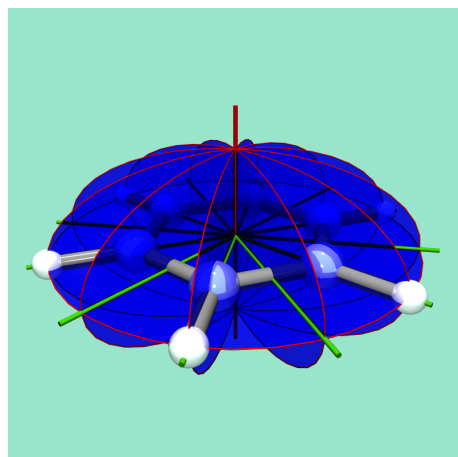
- víz: $C_2(z)$, σ_{zx} , σ_{zy} , E



- ammónia: $C_3(z)$, 3 db σ_v , E



- 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

Tehát a molekuláinkat jellemzik azok az operátorok, melyek a molekulát nem változtatják meg. Láthatjuk, hogy ezek nem a molekula, hanem a szimmetria sajátjai, hiszen pl. a víz és a formaldehid esetén ugyanazok. Az operátorok ilyen csoportjait *pontcsoportnak* hívjuk. (Az elnevezés azt takarja, hogy ezek az operátorok „csoportot” alkotnak.) A pontcsoportokat az ún. Schönflies-szimbólumokkal¹ 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 főtengelyre merőleges tükrözést tartalmazó csoportok
- D_{nd} : C_n műveletet valamint erre merőleges n db. C_2 forgatást, valamint a főtengelyt 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 tükrözéseket tartalmazó csoportok
- $D_{\infty h}$: Végtelen fogású tengellyel, ezt magában foglaló tükrözéseket valamint a tengelyre merőleges tükrözést is tartalmazó csoportok

¹Arthur Moritz Schönflies (1853-1928) német matematikus.

- O_3^+ : gömbi szimmetriával rendelkező csoport
- ...

Schönflies-féle jelölés

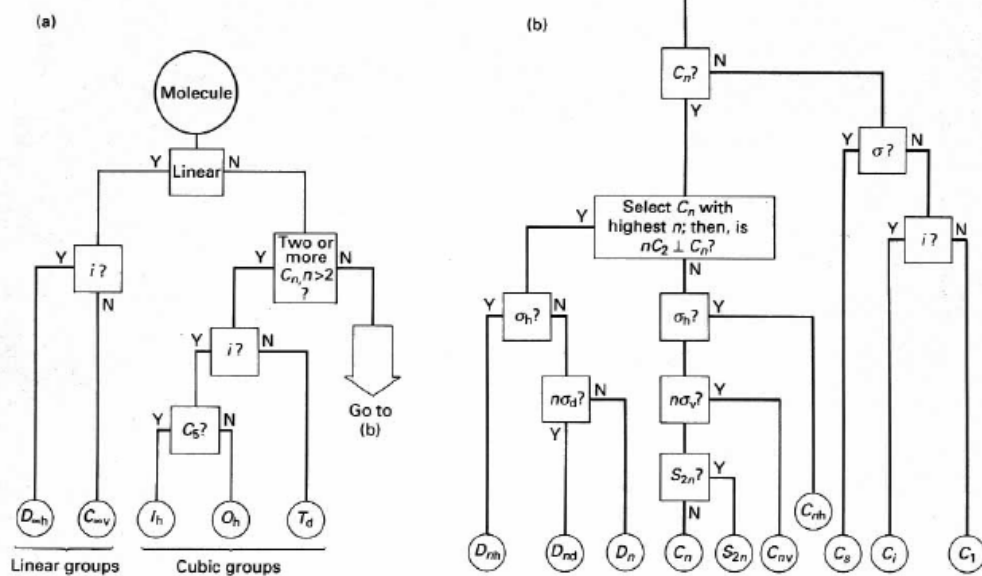


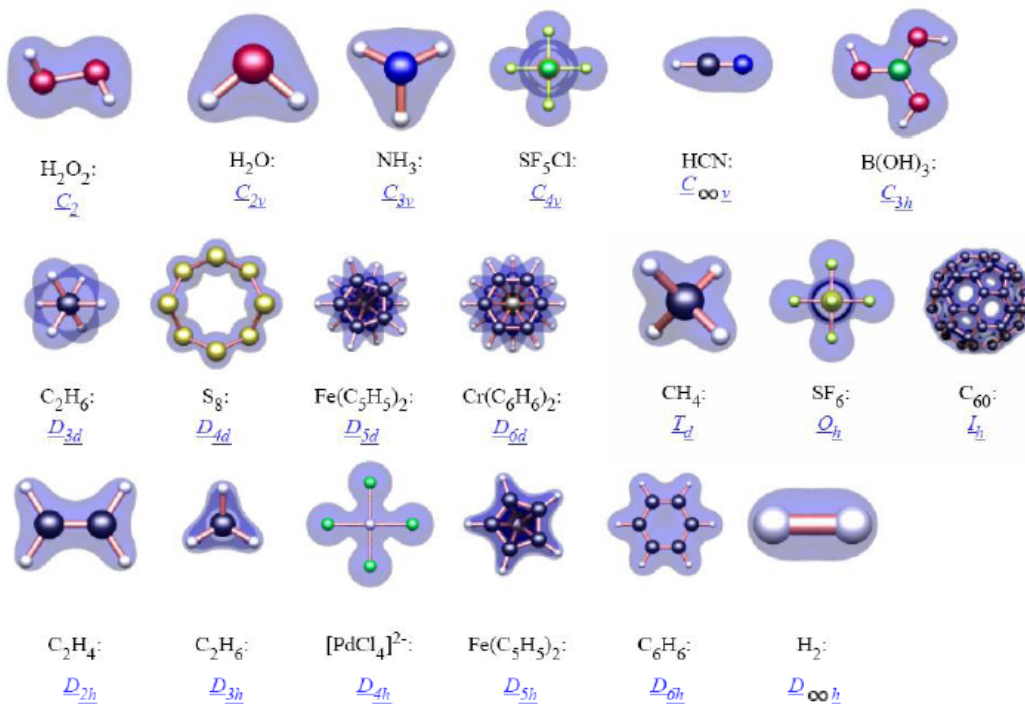
Figure 3.15
 Shriver, Atkins, and Langford: *INORGANIC CHEMISTRY*, second edition
 ©1990, 1994 D. F. Shriver, P. W. Atkins, and C. H. Langford
 W. H. Freeman and Company

Kémiai példák:
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>

3.3. Reprezentációk, karaktertábla

Tehát molekula pontcsoportjához tartozó szimmetriaműveletek hatására a molekula nem változik. Ebből következik, hogy a molekula hullámfüggvénye sem változhat, esetleg előjelet válthat (hiszen fizikai jelentése a hullámfüggvény négyzetének van).

Egy függvényt jellemezhetünk aszerint, hogy a pontcsoport elemei hatására előjelet vált, vagy nem. Pl. víz esetén hány féle lehetőség van?

Sorszám	E	C_2	σ_{zx}	σ_{zy}
1	1	1	1	1
2	1	1	-1	-1
3	1	-1	1	-1
4	1	-1	-1	1

Több lehetőség nincs, mert bizonyos kombinációk kizárják egymást. Ebből következik, hogy bármely, a vízmolekulát jellemző függvényt e négy csoportba sorolhatom. Ezek mind a fenti táblázat egy-egy sorának felelnek meg, azaz a pontcsoportot „reprezentálják”. Ezért *tovább nem bontható reprezentációknak* vagy idegen szóval *irreducibilis reprezentációk-nak* (röviden *irrep*) nevezzük ezeket.

Az irreducibilis reprezentációkat és ezek szimmetriaműveltire vonatkozó jellemzőjét (karakter) a *karaktertáblázat* tartalmazza. Pl. a C_{2v} pontcsoport karaktertáblája:

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

Vegyük észre, hogy fentebb pont ezt alkottuk meg, amikor a lehetséges előjeleket beírtuk!

„Nagyon szimmetrikus” rendszerek esetén az *irrepek* nem egydimenziósak, bizonyos szimmetriatulajdonságok kettő vagy több függvénnyel írhatók csak le. Erre példa az ammónia molekula (C_{3v} pontcsoport):

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

Ábra: három H-atomon lévő golyók

Milyen tulajdonságok következnek ebből? Tekintsünk két függvényt, amelyek egy \hat{A} operátor sajátfüggvényei, és ugyanahhoz a sajátértékhez tartoznak. Az utóbbi miatt nyilván nem különböztethetők meg a szimmetriatulajdonságaik alapján sem, ezért szükségképpen a csoport azonos reprezentációjához tartoznak, ami csak úgy lehetséges, ha

a reprezentáció többdimenziós. Vegyük észre, hogy ez a gondolatmenet támasztja alá a „degeneráció oka a szimmetria” kijelentést.

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.)

A fenti példákban:

- az ammónia molekulának lesznek kétszeresen degenerált energiaszintjei.
- a víznek pedig nem lesznek
- atomokban egyszeresen, háromszorosan, ötszörösen,... degenerált állapotok vannak, hiszen az O_3^+ csoportnak egy, három, öt, stb. dimenziós irreprekciójai vannak.

Néhány elnevezés:

Karakter: a karaktertáblában műveletek alatti számok: minden művelthez és irreprekciójához tartozik egy karakter („jellemző”). Egydimenziós eset szemléletes: 1 esetén a függvény szimmetrikus, -1 esetén antiszimmetrikus az adott műveltre.

Irreprekciójai jele: a karaktertábla első oszlopa; a jelölésben A , B egydimenziós, E kétdimenziós, F , T háromdimenziós irreprekciójait jelöl. Kivétel: $C_{\infty v}$ és $D_{\infty h}$ csoportok, ahol az egydimenziós irreprekciójait Σ , a kétdimenziósakat Π , Δ , stb. jelöli.

Teljesen szimmetrikus (totálszimmetrikus) reprezentáció: karakterei az összes műveletre 1, azaz az ilyen függvények a pontcsoport összes műveletére szimmetrikusak (nem változnak). Jele általában tartalmazza az A_1 -et, de a $D_{\infty h}$ pontcsoport esetén Σ_g^+ ,

A reprezentáció dimenziója: Az egységoperátor karaktere a reprezentáció dimenzióját adja.

Elméleti Kémia I. (kv1n1lm1/1)

<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
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_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	$3S_6$	$3\sigma_d$		
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_{4h} point group

	E	$C_4(xz)$	$C_2(yz)$	$C_4(xz)$	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_u	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_{6h} point group

	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$	1	$2\sigma_h$	$2\sigma_v$	σ_d	$3\sigma_d$	$3\sigma_d$		
A_{1g}	1	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	-1	R_z	
B_{1g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
B_{2g}	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1		
E_{1g}	2	1	-1	-2	0	0	2	1	-1	-2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_{2g}	2	-1	-1	2	0	0	2	-1	-1	2	0	0		(x^2-y^2, xy)
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	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	1		
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1		
E_{1u}	2	1	-1	-2	0	0	-2	-1	1	2	0	0	(x, y)	
E_{2u}	2	-1	-1	2	0	0	-2	1	1	-2	0	0		

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

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

Nonaxial $C_1, C_2, C_3; C_n, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6$
 $C_{nv}, C_{2v}, C_{3v}, C_{4v}, C_{6v}, C_{\infty v}; C_{nh}, C_{2h}, C_{3h}, C_{4h}, C_{6h}, C_{\infty h}$
 $D_2, D_2, D_2, D_4, D_2, D_{2h}; D_{2h}, D_{2h}, D_{2h}, D_{2h}, D_{2h}, D_{2h}$
 $D_{nd}, D_{2d}, D_{2d}, D_{2d}, D_{2d}, D_{2d}; S_2, S_4, S_6, S_8, S_{10}$
 Higher T_d, O_h, I_h ; Linear $C_{\infty v}, D_{\infty h}$

3.4. Direktszorzat-reprezentáció

Tekintsünk két függvényt, az egyik (Ψ_1) tartozzon a pontcsoport Γ_1 irreducibilis reprezentációjához, a másik (Ψ_2) pedig a Γ_2 irreprehez. Kérdés: hogyan transzformálódik a $\Psi_1 \cdot \Psi_2$ szorzatfüggvény?

Külön-külön hatunk a szimmetriaműveletekkel (R):

$$R(\Psi_1 \cdot \Psi_2) = R\Psi_1 \cdot R\Psi_2 = k_1^R \cdot \Psi_1 \cdot k_2^R \cdot \Psi_2 = k_1 k_2 \cdot \Psi_1 \cdot \Psi_2$$

ahol k_i^R az R szimmetriaművelet i irreprehez tartozó karaktere. Speciális esetek:

- ha Γ_1 a totalszimmetrikus reprezentáció volt, akkor világos, hogy a szorzatfüggvény úgy fog transzformálódni, mint Γ_2 ;
- ha Γ_1 és Γ_2 egydimenziós irrepek, akkor a karakterek összeszorzódnak, a karakterek összeszorzásával lehet megkapni az új irrepet.

Általában azt mondjuk, hogy a két irrep „*direktszorzat*”-át kell képezzük:

$$\Gamma_1 \otimes \Gamma_2$$

A direktszorzat gyakran nem irreducibilis (több dimenziós reprezentációk esetén), ilyenkor redukálással több irrep összegére bontható. A direktszorzatok táblázatokban megtalálhatók, de a megfelelő elmélet ismeretében ki is számíthatók.

4. Molekulák elektronszerkezete

4.1. A magok és elektronok mozgásának szétválasztása

A *Hamilton-operátor*

Új az atomokhoz képest: az elektronok több atom terében mozognak → alacsonyabb szimmetria

$$\hat{H} = \underbrace{\hat{T}_{el}(\underline{r}) + \hat{V}_{el-mag}(\underline{r}, \underline{R}) + \hat{V}_{el-el}(\underline{r}) + \hat{V}_{mag-mag}(\underline{R})}_{\hat{H}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})} + \underbrace{\hat{T}_{mag}(\underline{R})}_{\hat{T}_n(\mathbf{R})}$$

$$\hat{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \hat{H}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \hat{T}_n(\mathbf{R}) \quad (97)$$

ahol

- \mathbf{r} az elektronok koordinátáit jelöli
- \mathbf{R} az atommagok koordinátáit jelöli
- l. korábbi jelöléseket is

Az elektronok és a magok koordinátái nem szeparálódtak!!!!

A *Born-Oppenheimer-közelítés*

az elektronok sokkal könnyebbek, mint a magok ($\frac{M}{m} \approx 1836$)
 ↓ ekvipartíció
 az elektronok sokkal gyorsabbak
 ↓
 az elektronok azonnal követik a magokat (adiabatikus közelítés)
 ↓
 az elektronok szempontjából a magok mozdulatlanok
 ↓
 Elektronprobléma egyenlete: $\hat{H}_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})\Phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E(\mathbf{R})\Phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$
 Magokra: $(\hat{T}_n(\mathbf{R}) + E(\mathbf{R}))\chi(\mathbf{R}) = E_{TOT}\chi(\mathbf{R})$

Elméleti Kémia I. (kv1n1lm1/1)

Megjegyzések:

- a *Born-Oppenheimer* (BO)-közelítésben a magokra és az elektronokra vonatkozó egyenletek szeparálódnak;
- a magok *nem* mozdulatlanok;
- a magokra ható potenciál $E(\mathbf{R})$, amely az elektronok Schrödinger-egyenletének különböző magtávolságoknál vett energiája (sajátértéke);
- $E(\mathbf{R})$ potenciálfelület tehát a *Born-Oppenheimer*-közelítés következménye, enélkül a potenciál (potenciálgörbe, potenciálfelület, PES) nem értelmezhető;
- általában nagyon jó közelítés, de összeomlik, ha a különböző elektronállapotok energiája közel esik (pl. fotokémia).

Mostantól az első egyenlettel foglalkozunk, míg a félév második felében a magmozgás egyenlete (második egyenlet) kerül előtérbe; az e indexet elhagyjuk, \hat{H} az elektronok Hamilton-operátorát jelöli.

4.2. A H_2^+ molekulaion

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

De, a BO-t használva egyelektron-probléma:

A Hamilton-operátor:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{1}{r_{1A}} - \frac{1}{r_{1B}} + \frac{1}{R} \quad (98)$$

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

A Schrödinger-egyenlet:

$$\hat{H}\Phi_i(1; R) = E_i(R)\Phi(1; R) \quad (99)$$

Analitikus megoldás lehetséges elliptikus koordinátákban. Nem oldjuk meg, a megoldást csak kvalitatívan elemezzük.

A molekula szimmetriája: $D_{\infty h}$.

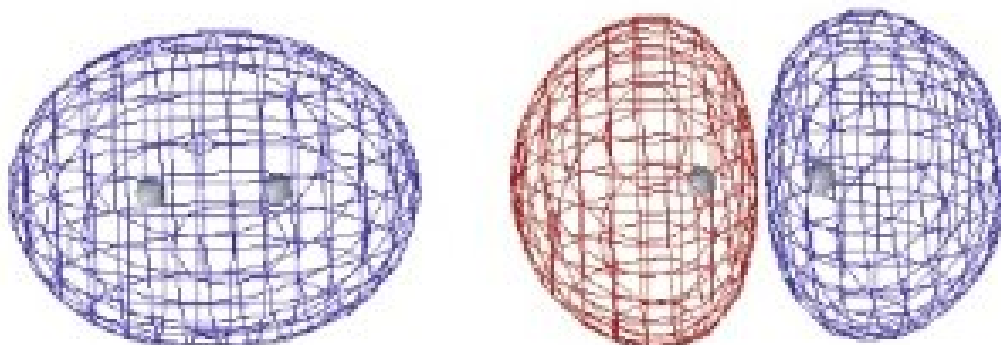
Kötéshossz: 2.00 bohr, disszociációs energia: 2.8 eV

A $D_{\infty h}$ pontcsoport karaktertáblája:

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

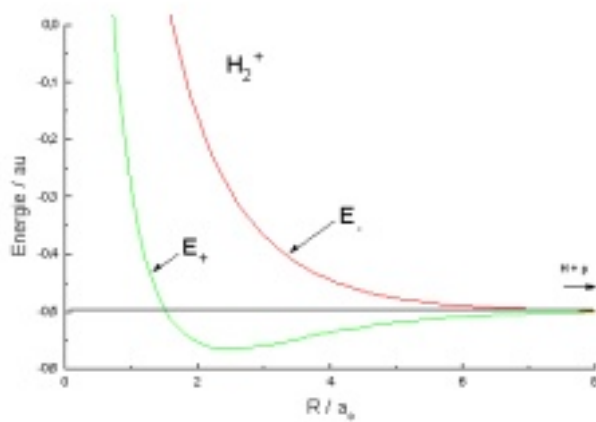
$D_{\infty h}$	E	$2C_{\infty}$...	$\sigma \sigma_v$	i	$2S_{\infty}$...	∞C_2	linear functions, rotations	quadratic functions	cubic functions
$A_{1g} = \Sigma_g^+$	+1	+1	...	+1	+1	+1	...	+1	-	x^2+y^2, z^2	-
$A_{2g} = \Sigma_g^-$	+1	+1	...	-1	+1	+1	...	-1	R_z	-	-
$E_{1g} = \Pi_g$	+2	$+2\cos(\phi)$...	0	+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	-	-	-
...	-	-	-

Megoldások ($\Phi_i(1; R)$): a rendszer hullámfüggvénye, most pálya is, hiszen egy elektron van



Φ_1 szimmetria: Σ_g^+

Φ_2 szimmetria Σ_u^+



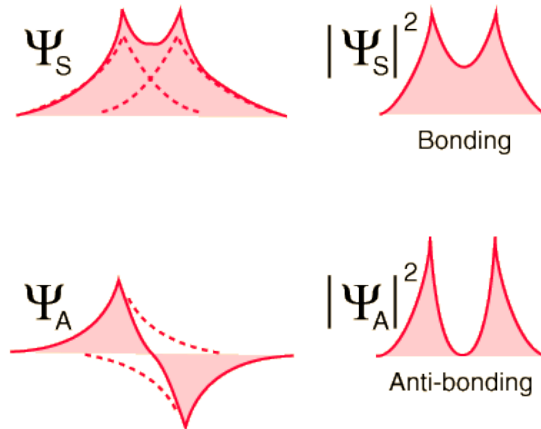
H2_Ion_Energien.gif

Elméleti Kémia I. (kv1n1lm1/1)

Alapvető kérdés: mi a kémiai kötés?

Válasz az ábra alapján:

- a potenciálgörbe alapján: energiacsökkenés, ha a két atom közelít;
- pálya alakjából: elektronsűrűség növekedése a két atom között.



Ennél többet nem igazán lehet mondani, de l. később a Lewis-szerkezetek értelmezését!

4.3. Az LCAO-MO közelítés

A σ_g és a σ_u pályákat bonyolult függvények adják meg. Tudunk-e valami egyszerűbbet?

A molekulákat úgy képzeljük el, mintha az atomok közelítenének egymáshoz. Ebben az értelemben a két H-atom alapállapotú pályája ($1s$) közelít egymáshoz. Ezért:

$$\sigma_g = 1s_A + 1s_B \quad (100)$$

$$\sigma_u = 1s_A - 1s_B \quad (101)$$

Ez „ránézésre” is látszik. Van-e elméleti magyarázat?

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{r_{1A}}}_{\text{H-atom az A helyen}} - \underbrace{\frac{1}{r_{1B}}}_{\text{A helyen 0}} + \underbrace{\frac{1}{R}}_{\text{konstans}} \quad (102)$$

Tehát a Hamilton-operátor az A helyen jó közelítéssel egy H-atom Hamilton-operátora, és ugyanígy B helyen is. Ezért a hullámfüggvény (pálya) jó közelítéssel megadható az $1s_A$ és $1s_B$ függvények lineáris kombinációjaként.

Általánosan: *Linear Combination of Atomic Orbitals for Molecular Orbitals* (LCAO-MO) elmélet, amelynek keretében a molekulapályákat atomi pályák lineáris kombinációjaként keressük:

$$\phi_i = \sum_r c_{ir} \chi_r \quad (103)$$

ahol χ_r az atompályákat jelöli. Matematikailag: a molekulapályákat sorba fejtjük atompályák (bázisfüggvények!!) lineáris kombinációjaként, c_{ir} a sorfejtési együttható.

Hány függvény kell?

- egzakt sorfejtéshez végtelen sok;
- a fentiek alapján az AO-k nagyon jók, belőlük kevés is elég;
- legalább annyi, ahány betöltött pálya van az atomban (ún. minimális bázis).

Példa: H_2^+ -molekulaion, minimális bázis.

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

A hullámfüggvényt tehát a következő alakban keressük:

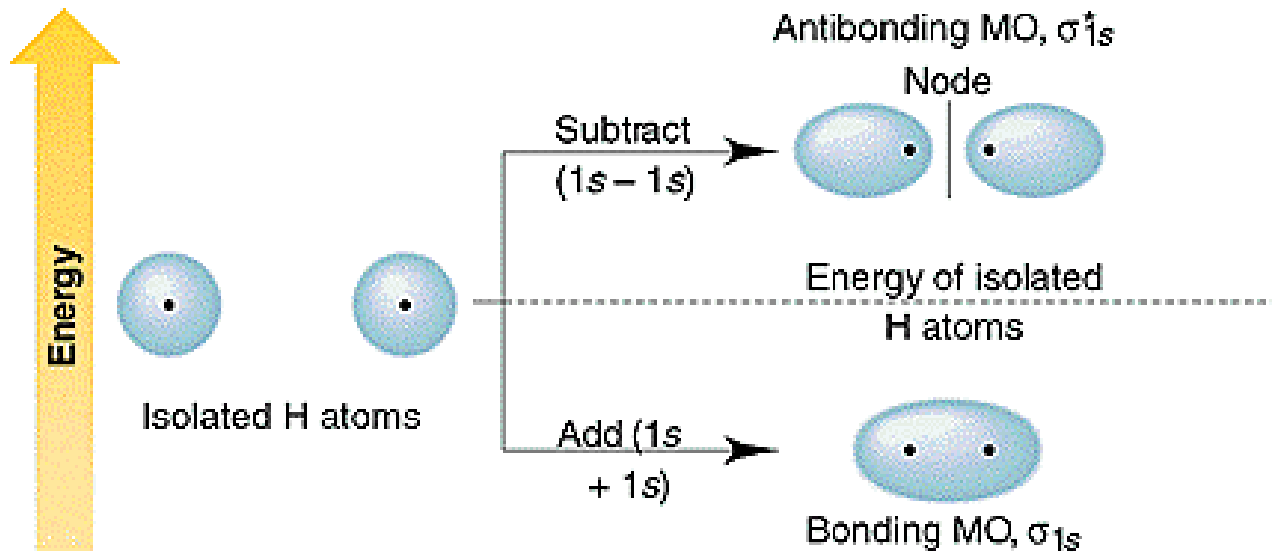
$$\phi_1 = c_{11} 1s_A + c_{12} 1s_B \quad (104)$$

$$\phi_2 = c_{21} 1s_A + c_{22} 1s_B \quad (105)$$

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

Eredmény:

Hullámfüggvény (jelen esetben pálya):

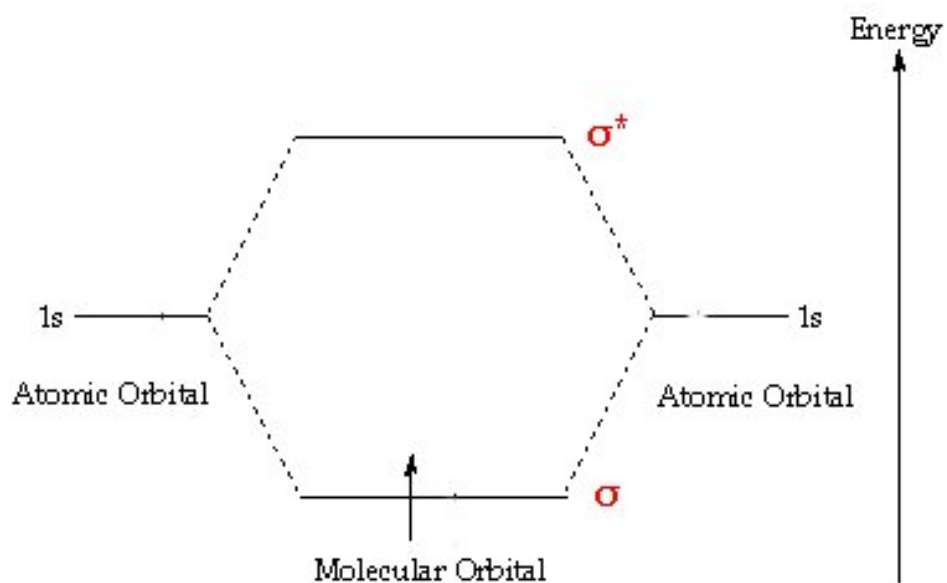


$$\phi_1 = N_1(1s_A + 1s_B) \quad (106)$$

$$\phi_2 = N_2(1s_A - 1s_B) \quad (107)$$

N_1 és N_2 normálási tényezők.

Energia: Pályadiagramm ábra:



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

Kvalitatív célokra mindenképpen, de biztató, hogy ilyen kevés függvénnyel már jól működik.

4.4. A hidrogénmolekula elektronszerkezete

A hidrogénmolekula leírása az MO elmélet keretében

A Hamilton-operátor:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^2 \Delta_i - \sum_i^2 \sum_A^2 \frac{1}{r_{iA}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \quad (108)$$

ahol r_{iA} az elektron és az A atommag távolsága, R a két mag távolsága, r_{12} az elektronok távolsága.

Hasonlóan járunk el az atomok tárgyalásához: FEM keretében

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:

$$\phi_1 = \sigma_g \alpha \quad \phi_2 = \sigma_g \beta \quad (109)$$

ahol σ_g a H_2^+ kötőpályája ($\sigma_g = N_1(1s_A + 1s_B)$).

Konfiguráció: σ_g^2

Állapot: $^1\Sigma_g^+$

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

(Az állapotot a teljes hullámfüggvény szimmetriájával jellemezzük, első felső indexbe itt is a multiplicitás kerül.)

A determinánst kifejtve:

$$\Psi_{MO} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1(1)\phi_2(2) - \phi_1(2)\phi_2(1)) \quad (110)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_g \alpha(1)\sigma_g \beta(2) - \sigma_g \alpha(2)\sigma_g \beta(1)) \quad (111)$$

$$= \underbrace{\sigma_g(1)\sigma_g(2)}_{\text{térbeli rész}} \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1))}_{\text{szinglett spinfüggvény-determináns}} \quad (112)$$

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

$$\Psi_{MO}^{tér} = \sigma_g(1)\sigma_g(2) \quad (113)$$

$$= N_1^2(1s_A(1) + 1s_B(1))(1s_A(2) + 1s_B(2)) \quad (114)$$

$$= N_1^2 \underbrace{(1s_A(1)1s_A(2))}_{\text{ionos}} + \underbrace{(1s_A(1)1s_B(2) + 1s_B(1)1s_A(2))}_{\text{kovalens}} + \underbrace{(1s_B(1)1s_B(2))}_{\text{ionos}} \quad (115)$$

Gerjesztett állapot:

Konfiguráció: $\sigma_g^1 \sigma_u^1$

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

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

Elméleti Kémia I. (kv1n1lm1/1)

A hidrogénmolekula leírása a Valence Bond (VB) elmélet keretében

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

E felírás alapján a molekula a független atomokból plusz kölcsönhatásból (\hat{H}' ; „perturbáció”) 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 hullámfüggvény (térbeli rész) a nem-kölcsönható rendszer két lehetséges függvényét használja a kölcsönható rendszerre:

$$\begin{aligned}\Phi_{HL}^{\text{terbéli}}(1,2) &= f_1(1,2) + f_2(1,2) \\ &= 1s_A(1)1s_B(2) + 1s_B(1)1s_A(2)\end{aligned}$$

(szimmetrikus térbeli függvényhez antiszimmetrikus spinfüggvényt választunk).

Összevetve az MO elméletben kapott hullámfüggvénnyel: csak kovalens rész, az ionos rész hiányzik!!!

Adjuk hozzá ionos függvényeket is:

$$\begin{aligned}f_3(1,2) &= 1s_A(1)1s_A(2) \\ f_4(1,2) &= 1s_B(1)1s_B(2)\end{aligned}$$

A teljes VB hullámfüggvény:

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

A koefficienseket variációsan lehet meghatározni. Vegyük észre, hogy ez jobb, mint MO, mert az ionos és a kovalens rész súly különböző is lehet.

Számításból:

- egyensúlyi kötéstávolságnál: $c_{HL} \approx c_{ion}$, tehát az MO elmélet itt jó közelítés
- nagy R -nél: $c_{HL} \rightarrow 1$, $c_{ion} \rightarrow 0$

4.5. Az A_2 típusú kétatomos molekulák elektronszerkezete

Szimmetria: $D_{\infty h}$

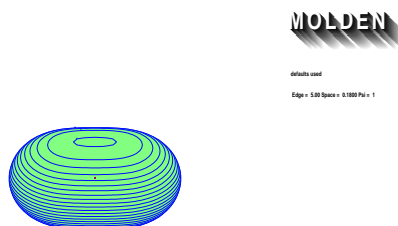
Pályák szimmetriája a $D_{\infty h}$ pontcsoport irreprei szerint:

irrep jele	dimenzió	megfelelő pálya jele
Σ_g^+	1	σ_g
Σ_u^+	1	σ_u
Π_g^+	2	π_g
Π_u^+	2	π_u
Δ_g^+	2	δ_g
Δ_u^+	2	δ_u
Σ_g^-	1	—
stb.		

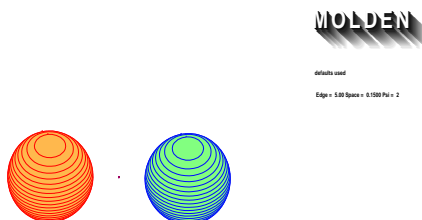
Tehát lesznek nemdegenerált (σ_g , σ_u) és kétszeresen degenerált (π_u , π_g , stb.) pályák.

A pályákat (legalább is kvalitatív alakjukat) vegyük a H_2^+ rendszerből:

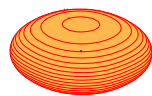
$1\sigma_g$ orbital (-1.10 hartree)



$1\sigma_u$ orbital (-0.23 hartree)

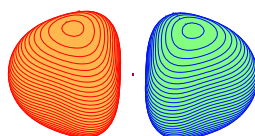


$2\sigma_g$ orbital (-0.04 hartree)



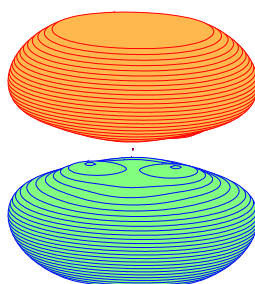
MOLDEN
defaults used
Edge = 5.00 Space = 0.0000 Pct = 3

$2\sigma_u$ orbital (0.10 hartree)



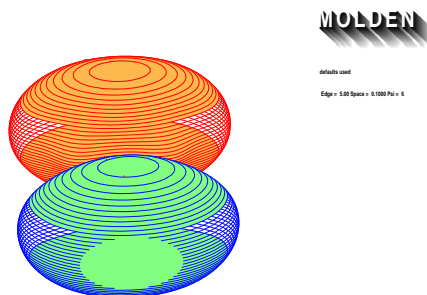
MOLDEN
defaults used
Edge = 5.00 Space = 0.0000 Pct = 4

$1\pi_u$ orbital (0.11 hartree)

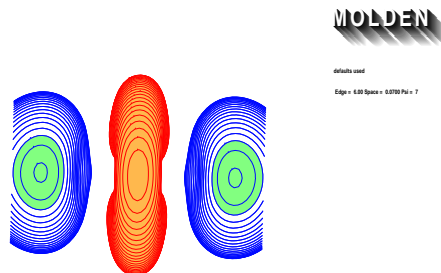


MOLDEN
defaults used
Edge = 5.00 Space = 0.0000 Pct = 5

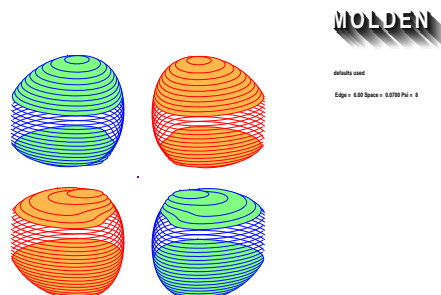
$1\pi_u$ orbital (0.11 hartree)



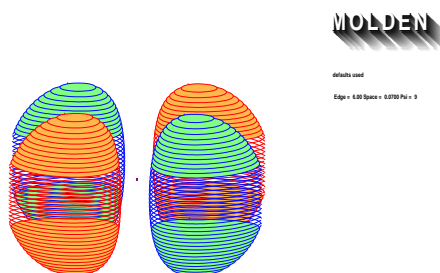
$3\sigma_g$ orbital (0.38 hartree)



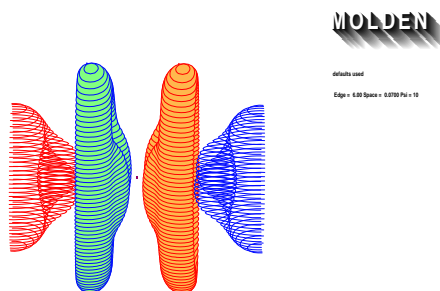
$1\pi_g$ orbital (0.42 hartree)



$1\pi_g$ orbital (0.42 hartree)



$3\sigma_u$ orbital (0.72 hartree)



Ez alapján a pályák energia sorrendje:

$$1\sigma_g, 1\sigma_u, 2\sigma_g, 2\sigma_u, 1\pi_u, 3\sigma_g, 1\pi_g, 3\sigma_u \dots$$

A pályákat ezek után írjuk fel az atompályák lineáris kombinációjaként úgy, mint a H_2^+ illetve a H_2 esetén tettük:

$$1\sigma_g = N_1 (1s_a + 1s_b)$$

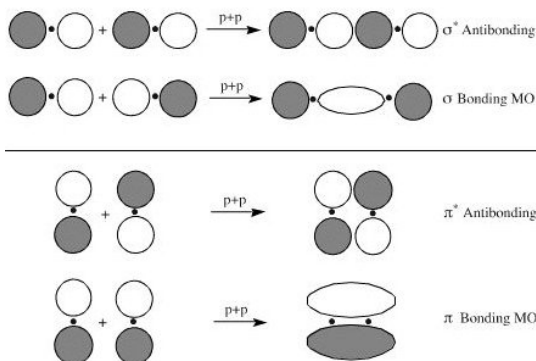
$$1\sigma_u = N_2 (1s_a - 1s_b)$$

Hasonlóan kapjuk:

$$2\sigma_g = N_3 (2s_a + 2s_b)$$

$$2\sigma_u = N_4 (2s_a - 2s_b)$$

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



$$\begin{aligned}
 3\sigma_g &= N_5 (2p_{za} - 2p_{zb}) \\
 1\pi_u(x) &= N_6 (2p_{xa} + 2p_{xb}) \\
 1\pi_u(y) &= N_6 (2p_{ya} + 2p_{yb})
 \end{aligned}$$

Hasonlóan a lazító pályákra:

$$\begin{aligned}
 3\sigma_u &= N_7 (2p_{za} + 2p_{zb}) \\
 1\pi_g(x) &= N_8 (2p_{xa} - 2p_{xb}) \\
 1\pi_g(y) &= N_8 (2p_{ya} - 2p_{yb})
 \end{aligned}$$

A pályák energia sorrendjénél azonban baj van: a H_2^+ esetén a $1\pi_u$ pálya energiája alacsonyabb, mint a $3\sigma_g$ pályáé. Ebből a képből (valamint az Általános Kémiából tanultak alapján) a fordított sorrend következne.

Magyarázat: Valójában a lineárkombinációk képzésekor nem csak egy-egy pár pályát kell figyelembe venni. Például:

$$\begin{aligned}
 1\sigma_g &= c_{11} (1s_a + 1s_b) + c_{12} (2s_a + 2s_b) + c_{13} (2p_{za} + 2p_{zb}) + \dots \\
 2\sigma_g &= c_{21} (1s_a + 1s_b) + c_{22} (2s_a + 2s_b) + c_{23} (2p_{za} + 2p_{zb}) + \dots \\
 3\sigma_g &= c_{31} (1s_a + 1s_b) + c_{32} (2s_a + 2s_b) + c_{33} (2p_{za} + 2p_{zb}) + \dots
 \end{aligned}$$

A koefficienseket meghatározva természetesen azt kapjuk, hogy

$$c_{11} \approx N_1, \quad c_{12} \approx c_{13} \approx 0$$

A közelítés különösen jó az $1\sigma_g$ esetén, hiszen az $1s$ pálya energiája lényegesen alacsonyabb, mint a többié. Ugyanez a közelítés viszont rosszabb a $2\sigma_g$ és a $3\sigma_g$ pályák esetén, mert ezek energiája közelebb van, ezért jelentősen kölcsönhatnak, az előbbi energiája lefelé, az utóbbié felfelé változik.

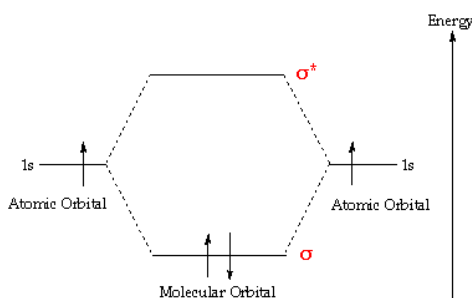
ÁBRA

Elméleti Kémia I. (kv1n1lm1/1)

Az állapotok meghatározása

A pályákat az *Aufbau-elv* alapján töltjük be. Így kapjuk a *konfigurációt*. Az *állapotot* a hullámfüggvény szimmetriájával jellemezzük, melyet betöltött pályák szimmetriájának (irrepjeinek) ún. direktszorzataként határozhatjuk meg.

Pl. H_2 :



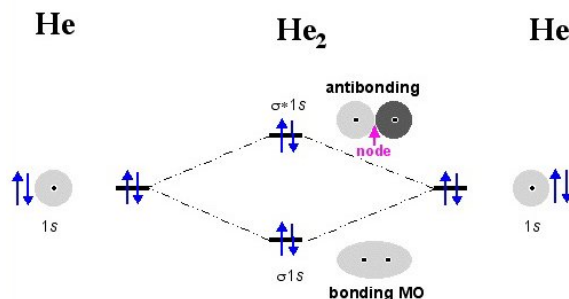
Konfiguráció: $1\sigma_g^2$

Állapot szimmetriája: $\Sigma_g^+ \otimes \Sigma_g^+ = \Sigma_g^+$

Állapot jele: $^1\Sigma_g^+$ (olvasd: szinglett szigma g plusz)

Kötésrend: 1, mert egy kötő pálya van betöltve két elektronnal.

Pl. He_2 :



Konfiguráció: $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2$

Állapot szimmetriája: $\Sigma_g^+ \otimes \Sigma_g^+ \otimes \Sigma_u^+ \otimes \Sigma_u^+ = \Sigma_g^+$

Állapot jele: $^1\Sigma_g^+$

Kötésrend: 0, mert egy kötő és egy lazító pálya van betöltve két-két elektronnal.

Megállapíthatjuk, hogy kétszeresen betöltött pályák esetén a szimmetria mindig Σ_g^+ lesz (itt!! De más molekuláknál a megfelelő teljesen szimmetrikus irrepnek felel meg!). Elegetendő tehát a nyílt héjakat (nem teljesen betöltött pályákat) figyelembe venni a szimmetria meghatározásakor.

Folytathatjuk ezt a többi kétatomos molekulára, de Li_2 és Be_2 esetén ugyanazt kapjuk, mint Ált. Kém.-ben. Első eltérés ezután:

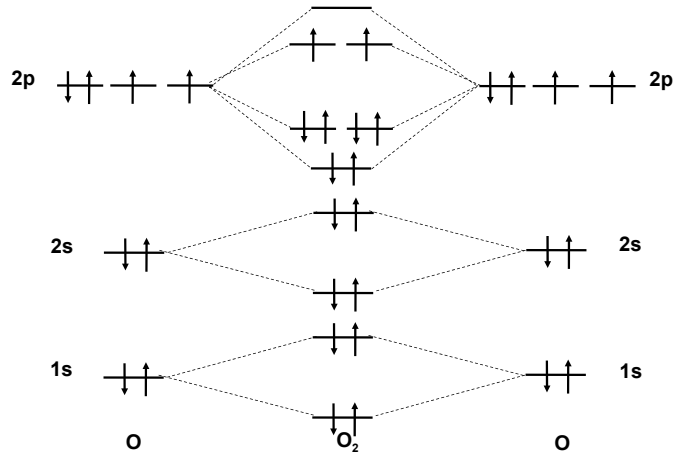
B_2 : Konfiguráció: $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^2$.

A π_u pályára négy elektron férne, tehát ez nyílt héj:

Állapot lehetséges szimmetriái: $\Pi_u \otimes \Pi_u = \Sigma_g^+ \oplus \Sigma_g^- \oplus \Delta_g$
 Lehetséges állapotok, Pauli-elvet is figyelembe véve: ${}^3\Sigma_g^-, {}^1\Sigma_g^+, {}^1\Delta_g$
 Energia sorrend: $E_{3\Sigma_g^-} < E_{1\Delta_g} < E_{1\Sigma_g^+}$
 Kötésrend: ≈ 1 , mert egy kötő pálya van betöltve két elektronnal.

Problémás még:
 O_2

Az oxigénmolekula elektronszerkezete



Konfiguráció: $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4 3\sigma_g^2 1\pi_g^2$.

A π_g pályára négy elektron férne, tehát ez nyílt héj:

Állapot lehetséges szimmetriái: $\Pi_g \otimes \Pi_g = \Sigma_g^+ \oplus \Sigma_g^- \oplus \Delta_g$

Lehetséges állapotok, Pauli-elvet is figyelembe véve: ${}^3\Sigma_g^-, {}^1\Sigma_g^+, {}^1\Delta_g$

Energia sorrend: $E_{3\Sigma_g^-} < E_{1\Delta_g} < E_{1\Sigma_g^+}$

Kötésrend: ≈ 2 , mert három kötő pálya van betöltve ($3\sigma_g, 1\pi_u$ összesen hat elektronnal, míg a lazító $1\pi_g$ pályán két elektron van.)

Az oxigén paramágneses, triplett az alapállapota!!!!

4.6. Az AB típusú kétatomos molekulák elektronszerkezete

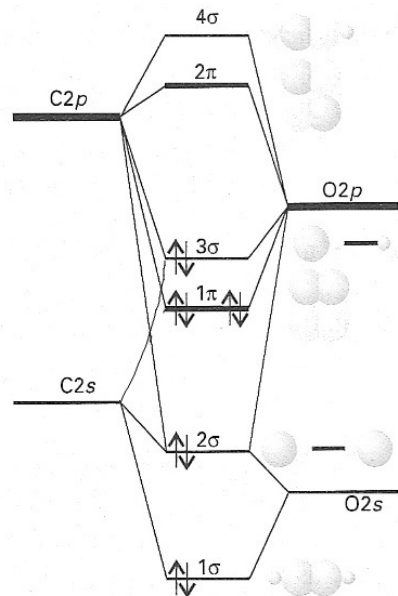
Problémák:

- a két atom pályáinak energiája nem egyforma
- az atompályákból képzett kötő molekulapályák stabilizációja függ a pályák energia-különbségétől

Ezért nem elég a kvalitatív kép, kvantitatív megfontolásokra is szükség van!

Példa: LiH (ábra táblán) pályae energiák: Li: -2.48 és -0.19 hartree, H: -0.5 hartree

Másik példa: CO molekula:



4.7. A vízmolekula elektronszerkezete

a. MO tárgyalás

A vízmolekula C_{2v} pontcsoportba tartozik, ennek karaktertáblája megtalálható a szimmetriáról szóló részben.

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(yz)$	$\sigma_v(xz)$
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

Pályákat közvetlenül a FEM-ből vesszük, pályae energiák alapján töltjük be.

Megvalósítás: Hartree-Fock LCAO-MO-val:

$$\Psi = |\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n|$$

$$\phi_i = \sum_a C_{ai} \chi_a$$

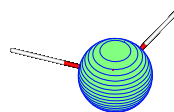
ahol χ_a a bázisfüggvény.

Konkrétan: ún. minimális bázist használunk, tehát az atom betöltött alhéjaihoz tartozó egy-egy függvényt választunk:

H: $1s_a, 1s_b$ O: $1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$

Elvégezve a számítást, a következő pályákat kapjuk:

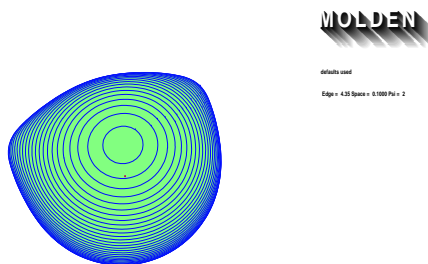
$1a_1$ pálya (-20.52 hartree)



MOLDEN
default color
 Edge = 4.00 Space = 0.1000 Plot = 1

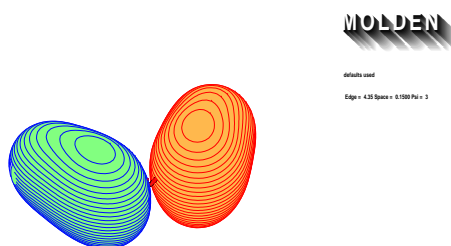
$1a_1$: $1s$ (törzs)

$2a_1$ pálya (-1.33 hartree)



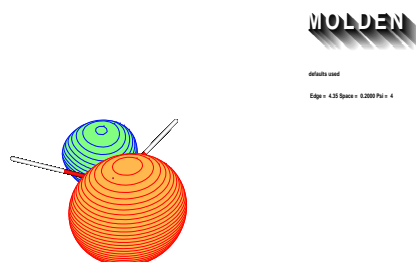
$2a_1$: $2s (-2p_z) + 1s_a + 1s_b$ kötő

$1b_1$ pálya (-0.67 hartree)



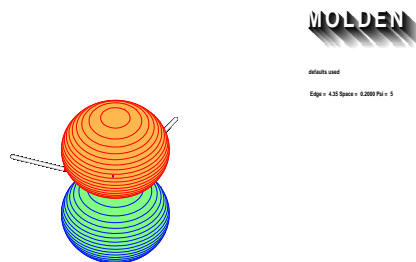
$1b_1$: $2p_y + 1s_a - 1s_b$ kötő

$3a_1$ pálya (-0.56 hartree)



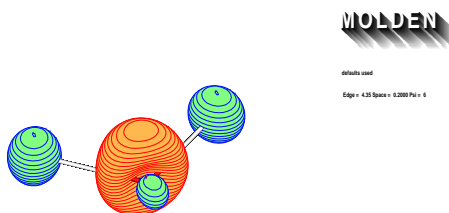
$3a_1$: $2p_z (+ 2s)$ nemkötő

$1b_2$ pálya (-0.52 hartree)



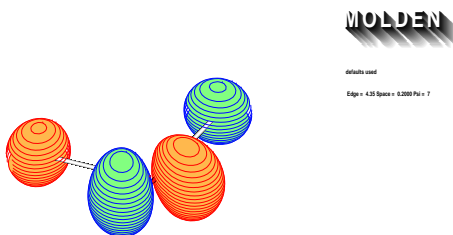
$1b_2$: $2p_x$ nemkötő

$4a_1$ pálya (0.33 hartree)



$4a_1$: $2s + 2p_z - 1s_a - 1s_b$ lazító

$2b_1$ pálya (0.49 hartree)



$2b_1$: $2p_y - 1s_a + 1s_b$ lazító

Elméleti Kémia I. (kv1n1lm1/1)

Konfiguráció: $(1a_1)^2 (2a_1)^2 (1b_1)^2 (3a_1)^2 (1b_2)^2$

Állapot: 1A_1 (pályák betöltöttek \Rightarrow teljesen szimmetrikus szinglett)

Gerjesztett állapotok:

konfiguráció: $(1a_1)^2 (2a_1)^2 (1b_1)^2 (3a_1)^2 (1b_2)^1 (4a_1)^1$

$B_2 \otimes A_1 = B_2 \Rightarrow$ állapot: 3B_2 illetve 1B_2

konfiguráció: $(1a_1)^2 (2a_1)^2 (1b_1)^2 (3a_1)^2 (1b_2)^1 (2b_1)^1$

$B_2 \otimes B_1 = A_2 \Rightarrow$ állapot: 3A_2 illetve 1A_2

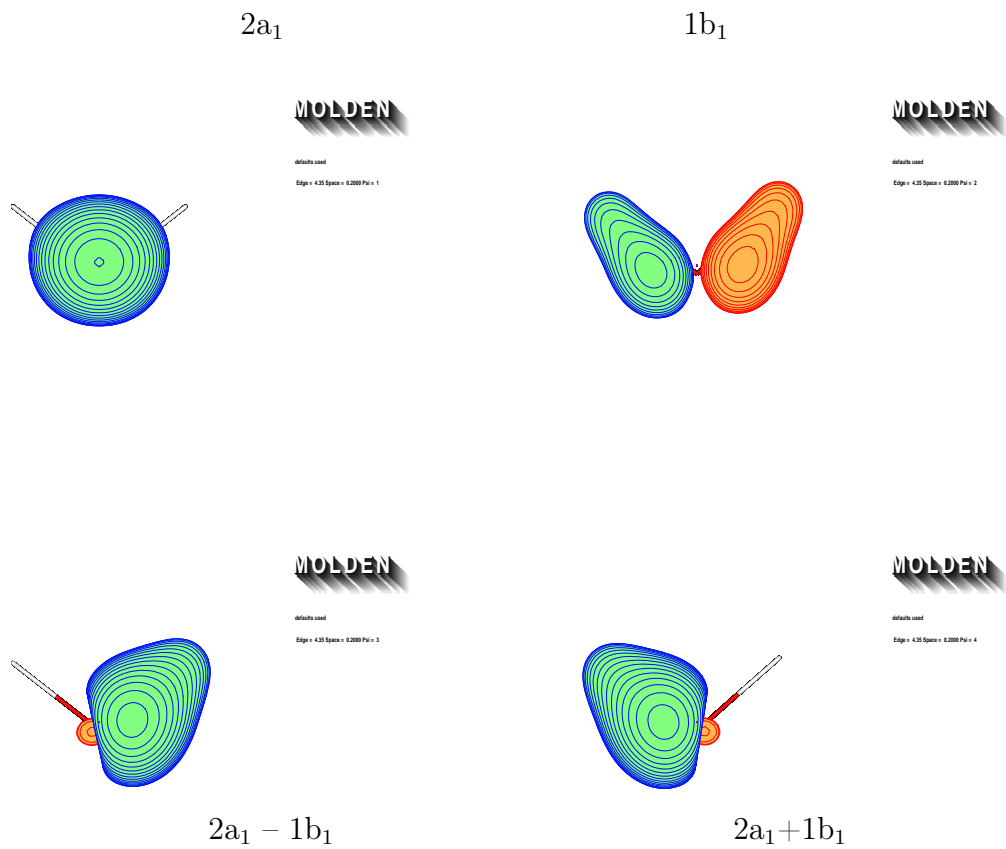
Elméleti Kémia I. (kv1n1lm1/1)

b. Lokalizált pályák

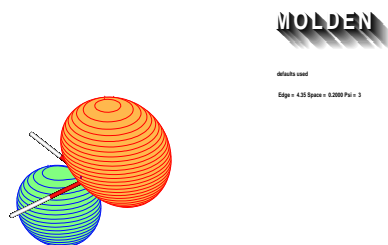
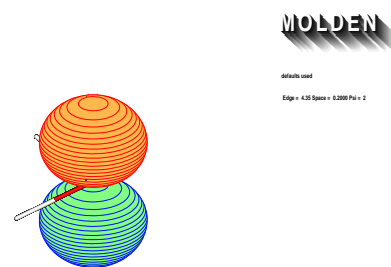
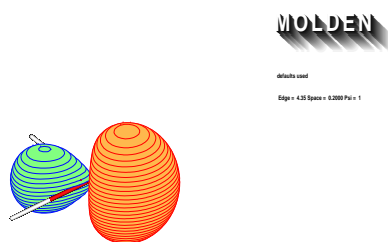
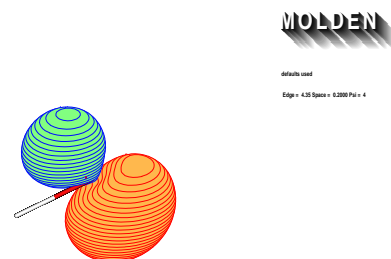
Milyenek voltak a kötések? Két kötőpálya, mindhárom atomra kiterjed
A kémiai szemlélet nem ilyen kötéseket ad!

Emlékeztető: „pályáknak nincs fizikai jelentése”, determináns hullámfüggvény esetén a pályák bármely lineárkombinációja ugyanazt a determinánst adja.

Tehát: vehetjük a pályák lineárkombinációit!



A kémiai szemléletnek megfelelő két kötőpályát kaptunk!!

$3a_1$ $1b_2$  $3a_1 + 1b_2$  $3a_1 - 1b_2$

A kémiai szemléletnek megfelelő két nemkötő párt kaptunk

A lokalizált és kanonikus pályák összehasonlítása:

	kanonikus	lokalizált
pályenergia	van	nincs
szimmetria	van	nincs
két atomhoz rendelhető kötés	nincs	igen
atomhoz rendelhető nemkötő pár	nincs	igen

Elméleti Kémia I. (kv1n1lm1/1)

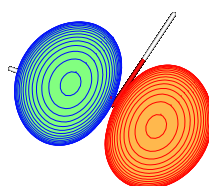
„Hibridpályák” (részleteket l. később)

A bázisfüggvényekből közvetlenül a (lokalizált) kötő pályákat szeretnénk megadni.

Tudjuk: bázisfüggvények kifeszítenek egy teret, ha az egyes függvények lineárkombinációját alkalmazzuk bázisként, az ugyanazt a teret írja le, tehát semmi nem változik.

Készítsünk tehát olyan „hibridpályákat”, amelyek a kötések irányába mutatnak:

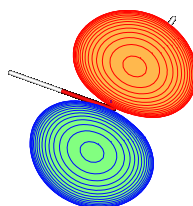
$h_1 = 2p_z + 2p_y$ pálya:



MOLDEN

default view
Edge = 4.50 Space = 0.2000 Psi = 1

$h_2 = 2p_z - 2p_y$ pálya:

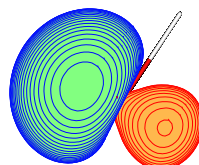


MOLDEN

default view
Edge = 4.50 Space = 0.2000 Psi = 2

Keverjük hozzájuk 2s-t is!

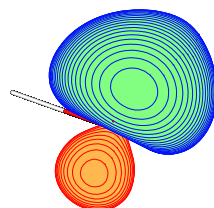
$$h'_1 = h_1 + 2s$$



MOLDEN

default used
Edge = 4.25 Space = 0.2000 Pol = 3

$$h'_2 = h_2 + 2s$$



MOLDEN

default used
Edge = 4.25 Space = 0.2000 Pol = 4

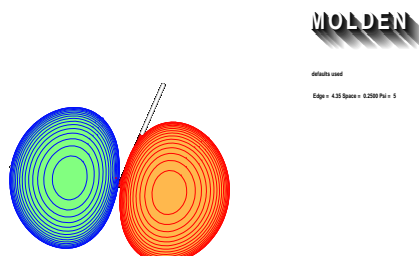
(És persze lesz egy harmadik kombináció is: $h'_3 = 2s - h_1 + h_2$)
Ezek tehát a kötés irányába mutatnak:

$h'_1 + 1s_a$ első kötés

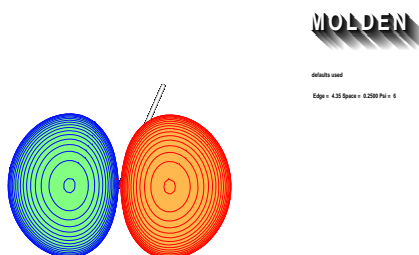
$h'_2 + 1s_b$ második kötés

Fontos: hibridpályában benne van az eredmény, hiszen úgy képezzük azokat, hogy a kötést kiadja!!!!

Például: h_1' és h_2' nem pont a kötés irányába mutat!!!



Változtassuk a p_y és a p_z arányát:



Az ábra mutatja, hogy egyre nagyobb $2p_z$ részvétel elforgatja. (Figyelem, ennek hatalmasan nagy jelentősége lesz!)

Elméleti Kémia I. (kv1n1lm1/1)

c. VB leírás hibridpályákkal

A H-molekulánál láttuk, hogy a VB elméletben elektronpárokat képzünk a párosítatlan elektronokból (térbeli rész):

$$\Psi_{HL} = 1s_a(1) 1s_b(2) + 1s_a(2) 1s_b(1) \quad (116)$$

Ebből következik, csak a párosítatlan elektronokat kell figyelembe venni, mégpedig célszerűen a fenti hibridpályákon, hiszen ezek a szomszédos atomok felé mutatnak.

O: h_1' és h_2'

H: $1s_a$ és $1s_b$

(l. a h' ábráját fentebb!)

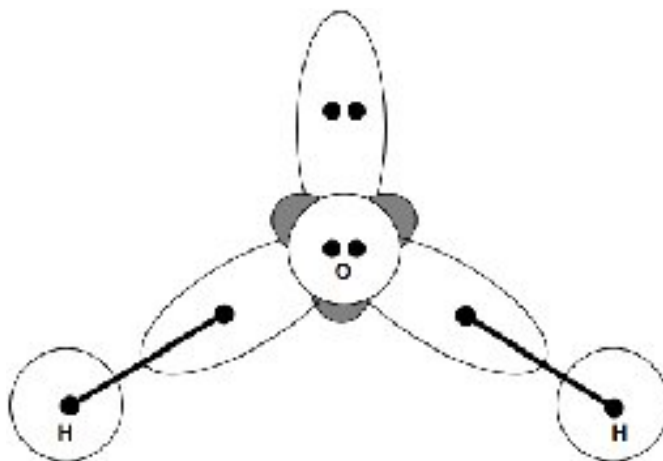
$f_1(1,2) = 1s_a(1)h_1'(2) + 1s_a(2)h_1'(1)$

$f_2(3,4) = 1s_b(3)h_2'(4) + 1s_b(4)h_2'(3)$

másik nem is kell, amint az ábráról látható (átfedés kicsi)!

$$\Psi_{HL}(1, 2, 3, 4) = f_1(1, 2) \cdot f_2(3, 4) \quad (117)$$

Grafikusan ábrázolva:



Mint láttuk, a szög a hibridpályákban beállítható, tehát kaphatunk jó eredményt!

Csakhogy: az eredményt kell ismerni!

Kvalitatív tárgyaláshoz ez jó: ezen alapul a Lewis-féle szerkezetírás szabálya (l. később)

4.8. Molekulák kvalitatív elektronszerkezete a hibridpályákra épülő VB elmélet alapján

a. A metánmolekula

Atomi konfigurációk:

H: $1s$

C: $1s^2 2s^2 2p^2$

Tudjuk: a C atom négy egyforma kötést létesít. De hogyan?

1. Csak két párosítatlan elektron.
2. Ezek 3 db p pályán.

Hogy lesz ebből négy egyforma kötés?

Megoldás:

1. „promóció” (gerjesztés): $2s^2 2p^2 \rightarrow 2s^1 2p^3$
2. hibridizáció: $2s$ és a három p pályából: „ sp^3 hibridizáció”

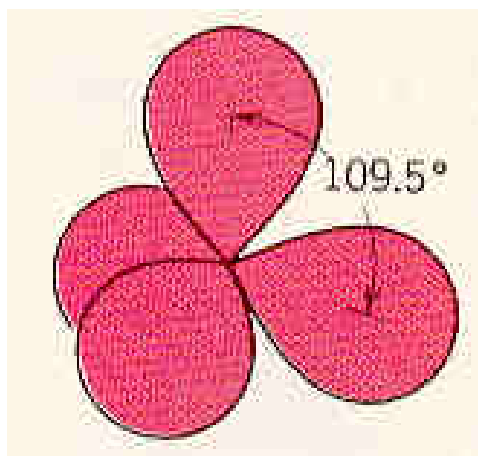
$$h_1 = 2s + 2p_x + 2p_y + 2p_z$$

$$h_2 = 2s - 2p_x - 2p_y + 2p_z$$

$$h_3 = 2s - 2p_x + 2p_y - 2p_z$$

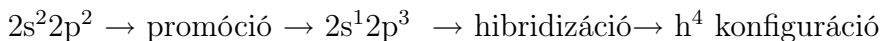
$$h_4 = 2s + 2p_x - 2p_y - 2p_z$$

Ezek a pályák a tetraéder négy csúcsa felé mutatnak:



sp^3 hibridpályák

A fiktív folyamat a kötések létesítése előtt:



Megjegyzés: h^4 u.a. a gömbszimmetrikus elektroneloszlás mint sp^3

Most képezhetjük az elektronpárokat:

$$f_1(1,2) = h_1(1)1s_a(2) + h_1(2)1s_a(1)$$

$$f_2(1,2) = h_2(1)1s_b(2) + h_2(2)1s_b(1)$$

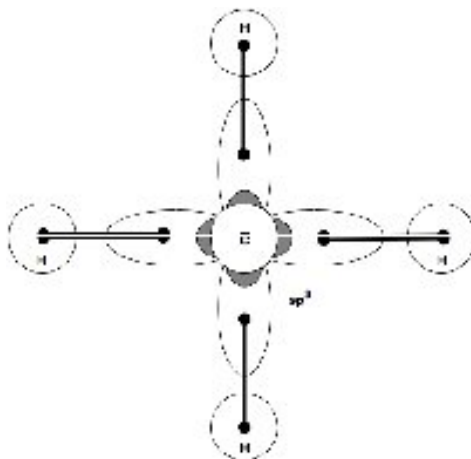
$$f_3(1,2) = h_3(1)1s_c(2) + h_3(2)1s_c(1)$$

$$f_4(1,2) = h_4(1)1s_d(2) + h_4(2)1s_d(1)$$

$$\Phi_{\text{HL}}(1,2,\dots,8) = f_1(1,2) \cdot f_2(3,4) \cdot f_3(5,6) \cdot f_4(7,8)$$

Más konfiguráció nem is kell, mert a pályák így mutatnak egymás felé.

Grafikusan ábrázolva:



Tehát: felhasználva, hogy a metánban négy egyforma kötés van, a VB elmélettel le tudtuk írni a tetraéder csúcsai felé mutató négy kötéset.

b. Az etilénmolekula

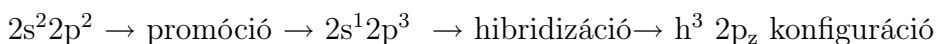
Atomi konfiguráció u.a. Most azonban nem négy egyforma kötéset akarunk, hanem két-két CH kötéset valamint a CC kötéset. Tehát a C atomok három atommal adnak kötéset:

Más hibridizáció: $2s 2p_x 2p_y \rightarrow$ három hibridpálya

A $2p_z$ pálya változatlan marad

„ sp^2 hibridizáció”

A fiktív folyamat a kötések létesítése előtt:

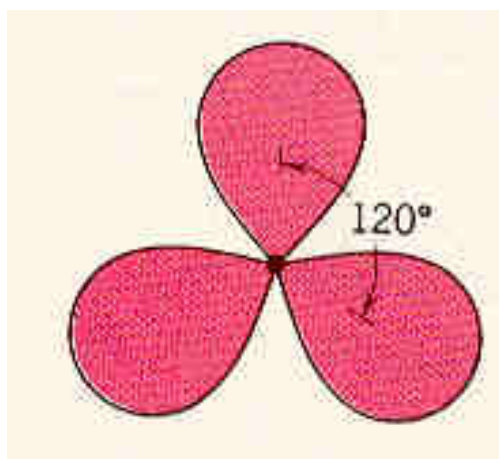


$$h_1 = 2s + 2p_x + 2p_y$$

$$h_2 = 2s - 2p_x - 2p_y$$

$$h_3 = 2s - 2p_x + 2p_y$$

Ezek a pályák a háromszög csúcsai felé mutatnak:



sp^2 hibridpályák

A párosítatlan elektronok tehát a következő pályákon vannak:

$1s_a, 1s_b, 1s_c, 1s_d, h_{11}, h_{21}, h_{31}, 2p_{z1}, h_{12}, h_{22}, h_{32}, 2p_{z2}$

Most képezhetjük az elektrópárokat:

$$f_{CH_1}(1,2) = h_{11}(1)1s_a(2) + h_{1a}(2)1s_a(1)$$

$$f_{CH_2}(1,2) = h_{21}(1)1s_b(2) + h_{2b}(2)1s_b(1)$$

$$f_{CH_3}(1,2) = h_{12}(1)1s_c(2) + h_{1c}(2)1s_c(1)$$

$$f_{CH_4}(1,2) = h_{22}(1)1s_d(2) + h_{2d}(2)1s_d(1)$$

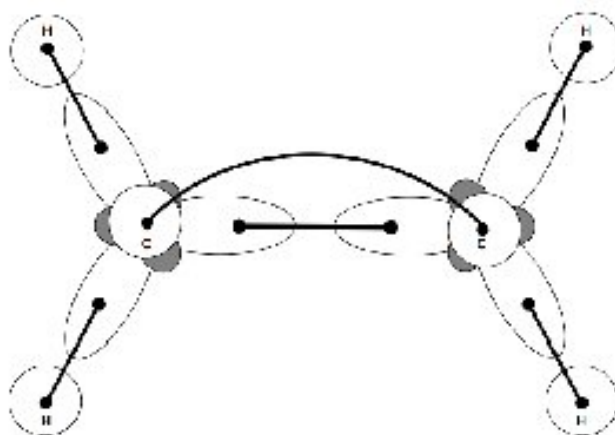
$$f_{CC_1}(1,2) = h_{31}(1)h_{32}(2) + h_{31}(2)h_{32}(1)$$

$$f_{CC_2}(1,2) = 2p_{z1}(1)2p_{z2}(2) + 2p_{z1}(2)2p_{z2}(1) \quad \Pi\text{-kötés}$$

$$\Phi_{HL}(1,2,\dots,12) = f_{CH_1}(1,2) \cdot f_{CH_2}(3,4) \cdot f_{CH_3}(5,6) \cdot f_{CH_4}(7,8) \cdot f_{CC_1}(9,10) \cdot f_{CC_2}(11,12)$$

Más rezonanciaszerkezet nem lényeges!

Grafikusan ábrázolva:



Tehát a C és H atomok között egy-egy kötés, a C atomok között kettős kötés.

c. Az acetilénmolekula

Itt már csak két-két atommal létesítenek kötést a C atomok.

Más hibridizáció: $2s\ 2p_z \rightarrow$ két hibridpálya

A $2p_x$ és $2p_y$ pálya változatlan marad.

„sp hibridizáció”

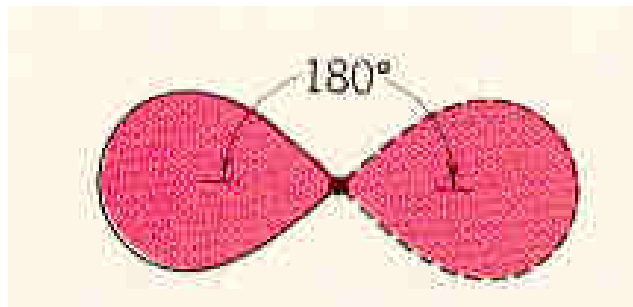
A fiktív folyamat a kötések létesítése előtt:

$2s^2 2p^2 \rightarrow$ promóció $\rightarrow 2s^1 2p^3 \rightarrow$ hibridizáció $\rightarrow h^2\ 2p_x^1\ 2p_y^1$ konfiguráció

$h_1 = 2s + 2p_z$

$h_2 = 2s - 2p_z$

Ezek a pályák egy egyenesbe esnek.



sp hibridpályák

A párosítatlan elektronok tehát a következő pályákon vannak:

$1s_a, 1s_b, h_{11}, h_{21}, 2p_{x1}, 2p_{y1}, h_{12}, h_{22}, 2p_{x2}, 2p_{y2}$

Most képezhetjük az elektronpárokat:

$$f_{CH1}(1,2) = h_{11}(1)1s_a(2) + h_{1a}(2)1s_a(1)$$

$$f_{CH2}(1,2) = h_{12}(1)1s_b(2) + h_{1b}(2)1s_b(1)$$

$$f_{CC1}(1,2) = h_{21}(1)h_{22}(2) + h_{21}(2)h_{22}(1)$$

$$f_{CC2}(1,2) = 2p_{x1}(1)2p_{x2}(2) + 2p_{x1}(2)2p_{x2}(1)$$

II-kötés

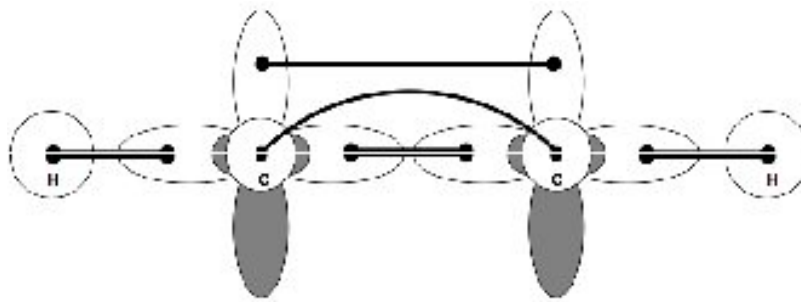
$$f_{CC2}(1,2) = 2p_{y1}(1)2p_{y2}(2) + 2p_{y1}(2)2p_{y2}(1)$$

II-kötés

$$\Phi_A(1,2,\dots,10) = f_{CH1} \cdot f_{CH2} \cdot f_{CC1} \cdot f_{CC2} \cdot f_{CC3}$$

Más rezonanciaszerkezet itt sem lényeges!

Grafikusan ábrázolva:



Tehát a C és H atomok között egy-egy kötés, a C atomok között hármaskötés.

d. Az ammóniamolekula

Atomi konfigurációk:

H: $1s$

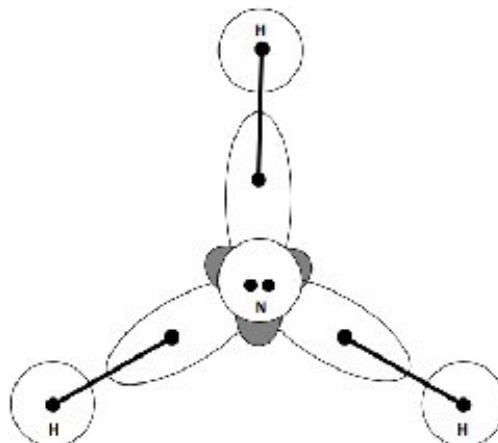
N: $1s^2 2s^2 2p^3$

A nitrogén három atommal létesít kapcsolatot.

Az előzőek alapján sp^2 hibrid:

$2s^2 2p^3 \rightarrow$ promóció $\rightarrow 2s^1 2p^4 \rightarrow$ hibridizáció $\rightarrow h^3 2p_z$ konfiguráció

Ez síkbeli lenne! De tudjuk, hogy nem az! Grafikusan ábrázolva:



Ezért próbáljuk meg az sp^3 hibridizációt is:

$2s^2 2p^3 \rightarrow$ promóció $\rightarrow 2s^1 2p^4 \rightarrow$ hibridizáció $\rightarrow h^5$ konfiguráció

Piramisos szerkezet, fölül nemkötő elektronpár!

Tehát számolás nélkül nem mindig kaphatjuk meg a jó szerkezetet!

e. Az allilgyök (C_3H_5)

C atom: sp^2 hibridizáció

Párosítatlan elektronok

$$1s_a, 1s_b, 1s_c, 1s_d, 1s_e, h_{11}, h_{21}, h_{31}, 2p_{z1}, h_{12}, h_{22}, h_{32}, 2p_{z2}, h_{13}, h_{23}, h_{33}, 2p_{z3}$$

Az elektronpárok:

$$f_{CH1}(1,2) = h_{11}(1)1s_a(2) + h_{11}(2)1s_a(1)$$

$$f_{CH2}(1,2) = h_{21}(1)1s_b(2) + h_{21}(2)1s_b(1)$$

$$f_{CH3}(1,2) = h_{12}(1)1s_c(2) + h_{12}(2)1s_c(1)$$

$$f_{CH4}(1,2) = h_{13}(1)1s_d(2) + h_{13}(2)1s_d(1)$$

$$f_{CH5}(1,2) = h_{23}(1)1s_e(2) + h_{23}(2)1s_e(1)$$

$$f_{CC1}(1,2) = h_{31}(1)h_{22}(2) + h_{31}(2)h_{22}(1)$$

$$f_{CC2}(1,2) = h_{32}(1)h_{33}(2) + h_{32}(2)h_{33}(1)$$

Megmaradt három db $2p_z$ pálya és három elektron. Csak egy kötés, erre két lehetőség:

$$f_{\Pi1}(1,2) = 2p_{z1}(1)2p_{z2}(2) + 2p_{z1}(2)2p_{z2}(1)$$

$$f_{\Pi2}(1,2) = 2p_{z3}(1)2p_{z2}(2) + 2p_{z3}(2)2p_{z2}(1)$$

Két rezonanciaszerkezet tehát:

$$\Phi_A(1,2,\dots,17) = f_{CH1}(1,2) \cdot f_{CH2}(3,4) \cdot f_{CH3}(5,6) \cdot f_{CH4}(7,8) \cdot f_{CH5}(9,10) \cdot f_{CC1}(11,12) \cdot f_{CC2}(13,14) \cdot f_{\Pi1}(15,16) \cdot 2p_{z3}(17)$$

$$\Phi_B(1,2,\dots,17) = f_{CH1}(1,2) \cdot f_{CH2}(3,4) \cdot f_{CH3}(5,6) \cdot f_{CH4}(7,8) \cdot f_{CH5}(9,10) \cdot f_{CC1}(11,12) \cdot f_{CC2}(13,14) \cdot f_{\Pi1}(15,16) \cdot 2p_{z1}(17)$$

$$\Psi_{VB} = c_A \Phi_A + c_B \Phi_B$$

Találtunk egyszeres kötéseket a C és H-k között, egyszeres kötés a C-k között és egy parciális Π -kötés a három C atom között, valamint egy delokalizált párosítatlan elektron!!!

Elméleti Kémia I. (kv1n1lm1/1)

f. A Lewis-féle képletírás és a VB elmélet kapcsolata:

Szabályok (Ált. Kém.-ből):

1. megszámloljuk a vegyértékelektronokat
2. a központi atom köré egyszeres kötéseket rajzolunk
3. a terminális atomokon nemkötő elektronpárokkal az elektronok számát oktettre egészítjük ki
4. a maradék elektronokat a központi atom köré helyezzük el
5. ha a központi atomon még így sincs oktett, többszörös kötéseket definiálunk
6. megállapítjuk az atomokon a formális töltéseket - a szétválás minimális legyen

Magyarázat:

2. hibridizációval a szomszédos atomok felé mutató pályákat szerkesztünk
3. a kötésben nem lévő hibrid-, illetve atompályákat feltöltjük két elektronnal
4. u.ezt a központi atomon is elvégezzük
5. Π -kötések

Tehát a Lewis-féle szerkezetírás elméleti alapja a hibridpályákkal értelmezett VB elméletben van!

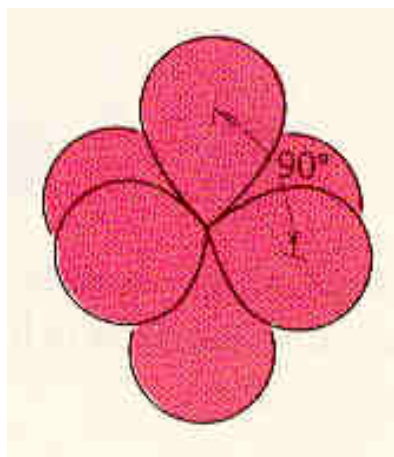
g. A hibridizáció összefoglalása

Típusok:

1. sp^3 → tetraéderes (ábrát l. fentebb)
2. sp^2 → háromszög (ábrát l. fentebb)
3. sp → lineáris (ábrát l. fentebb)

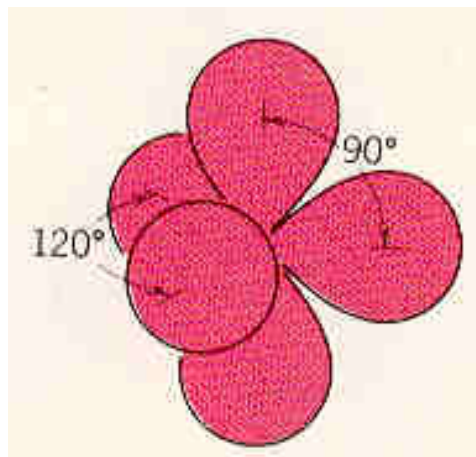
Átmenti fémek estén a d-pálya is részt vehet. Pl.:

sp^3d^2 → oktaéderes komplex



sp^2d^2 hibridpályák

sp^3d → trigonális bipiramisos komplex



sp^3d hibridpályák

Nagyon fontos megjegyezni a hibridpályák kapcsán:

1. belevisszük a végeredményt, hiszen olyan kombinációt képeziünk, hogy a kötés irányába mutasson
2. a hibridizáció egyszerű bázistranszformáció, önmagában fizikailag semmit sem jelent.

4.9. A Hückel-féle közelítés

4.9.1. Közelítések

1. $\sigma - \pi$ szeparáció: a σ (síkbeli) és π elektronok közötti kölcsönhatást elhanyagoljuk
2. \hat{H} operátor:

$$\hat{H} = \sum_i^{\pi} \hat{h}^{eff}(i)$$

3. Hullámfüggvény: szorzat alakban (nem determináns!!), térbeli pályák kétszeresen betöltve

$$\Psi(1, 2, 3, \dots, 2n) = u_1(1)\alpha(1)u_1(2)\beta(2)u_2(3)\alpha(3) \dots u_n(2n)\beta(2n)$$

Következmény: Sajátérték-egyenlet: $\hat{h}^{eff}u_i = \varepsilon_i u_i$ Energia: $E = 2 \sum_i^n \varepsilon_i$

4. Bázis: minimális bázis: minden C atomon egy db. $2p_z$ pálya (p_1, p_2, \dots, p_n)
5. Pályák átfedését a sajátérték-egyenletben elhanyagoljuk ($\underline{h}c = \varepsilon c$)
6. Integrálok (diagonális elemek α , szomszédok között β , egyébként 0):

$$\begin{aligned} \langle p_1 | \hat{h}^{eff} | p_1 \rangle &= \alpha \\ \langle p_2 | \hat{h}^{eff} | p_2 \rangle &= \alpha \\ &\vdots \\ \langle p_n | \hat{h}^{eff} | p_n \rangle &= \alpha \\ \langle p_1 | \hat{h}^{eff} | p_2 \rangle &= \beta \\ \langle p_1 | \hat{h}^{eff} | p_3 \rangle &= 0 \\ &\vdots \\ \langle p_1 | \hat{h}^{eff} | p_n \rangle &= 0 \\ \langle p_2 | \hat{h}^{eff} | p_3 \rangle &= \beta \\ \langle p_2 | \hat{h}^{eff} | p_4 \rangle &= 0 \\ &\vdots \\ \langle p_{n-1} | \hat{h}^{eff} | p_n \rangle &= \beta \end{aligned}$$

Megoldandó tehát a következő mátrix sajátérték-egyenlete:

$$\underline{h} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \beta & \alpha & \beta & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & \alpha \end{pmatrix}$$

Elméleti Kémia I. (kv1n1lm1/1)

4.9.2. Etilén

$$\underline{h} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \alpha \end{pmatrix}$$

A sajátérték-egyenlet kell megoldani:

$$\begin{aligned} \underline{hc}(i) &= \varepsilon \underline{c}(i) \\ \begin{pmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta \\ \beta & \alpha - \varepsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} &= 0 \\ \begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta \\ \beta & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} &= 0 \end{aligned}$$

Ebből:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= \alpha + \beta & c_1 &= c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \varepsilon_2 &= \alpha - \beta & c_1 &= -c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \end{aligned}$$

A sajátfüggvények:



etil_hueck_1.gif



etil_hueck_2.gif

Teljes energia:

$$E = 2\alpha + 2\beta \quad (118)$$

Energiadiagramm:

Elméleti Kémia I. (kv1n1lm1/1)

4.9.3. Butadién

$$\underline{h} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix}$$

4x4-es probléma, negyedrendű egyenlet oldandó meg.

Eredmény:

$$\varepsilon_1 = \alpha + \frac{1 + \sqrt{5}}{2}\beta = \alpha + 1.62\beta$$

$$\varepsilon_2 = \alpha - \frac{1 - \sqrt{5}}{2}\beta = \alpha + 0.62\beta$$

$$\varepsilon_3 = \alpha + \frac{1 - \sqrt{5}}{2}\beta = \alpha - 0.62\beta$$

$$\varepsilon_4 = \alpha - \frac{1 + \sqrt{5}}{2}\beta = \alpha - 1.62\beta$$

Energiadiagramm:

Konfiguráció: $(1a_u)^2(1b_g)^2$

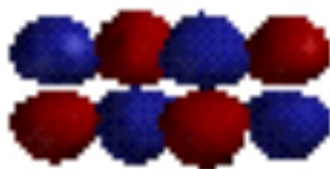
Állapot: 1A_g

Teljes energia: $E_{butadien} = 4\alpha + 4.48\beta$

Delokalizációs energia: $E_{butadien} - 2E_{etilen} = (4\alpha + 4.48\beta) - (4\alpha + 4\beta) = 0.48\beta$

Kérdés: mit kapnánk a cis-butadiénre?

Sajátfüggvények:



buta_hueck_2bg.gif



buta_hueck_2au.gif



buta_hueck_bg.gif



buta_hueck_au.gif

Elméleti Kémia I. (kv1n1lm1/1)

4.9.4. Benzol

$$\underline{h} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta \\ \beta & \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta \\ \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix}$$

6x6-os probléma (de ki lehetne használni a szimmetriát, D_{6h} pontcsoport).

A diagonalizálás eredménye:

$$A_{2u} : \quad \varepsilon_1 = \alpha + 2\beta$$

$$E_{1g} : \quad \varepsilon_2 = \alpha + \beta$$

$$E_{2u} : \quad \varepsilon_3 = \alpha - \beta$$

$$B_{2g} : \quad \varepsilon_4 = \alpha - 2\beta$$

Az E_{1g} és az E_{2u} állapotok a szimmetria miatt degeneráltak!

Energiadiagramm:

Konfiguráció $(a_{2u})^2(e_{1g})^4$

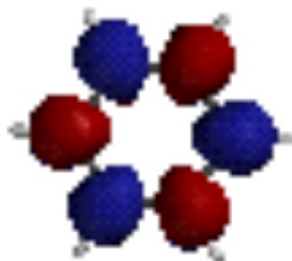
Állapot: ${}^1A_{1g}$

Energia: $E = 6\alpha + 8\beta$

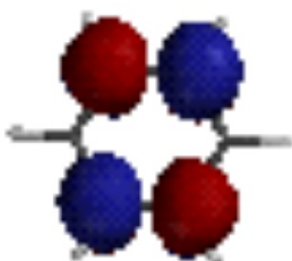
Delokalizációs energia: $E_{benzol} - 3E_{etilen} = (6\alpha + 8\beta) - 6(\alpha + \beta) = 2\beta$

Elméleti Kémia I. (kv1n1lm1/1)

Sajátfüggvények:



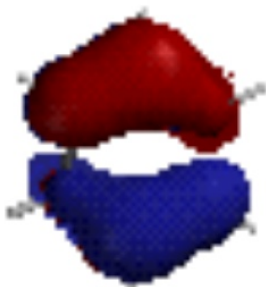
benzol_hueck_b2g.gif



benzol_hueck_e2u_1.gif



benzol_hueck_e2u_2.gif



benzol_hueck_e1g_1.gif



benzol_hueck_e1g_2.gif



benzol_hueck_a2u.gif

4.10. Átmenetifém–komplexek elektronszerkezete

Rendszer:

- „átmeneti fém”: atom vagy pozitív ion
→ betöltetlen héj, elektronokat tud fogadni
- „ligandumok”: negatív ion, vagy erős dipólus, általában zárt héj
→ elektronokat küld (nemkötő pár, π -elektronok)

Tárgyalás:

- Kristálytér-elmélet: csak szimmetria
- Ligandumtér-elmélet: egyszerű MO-elmélet

Választ keresünk:

- mitől stabilak
- mitől színesek
- miért van jellemző ESR spektrumuk

Elméleti Kémia I. (kv1n1lm1/1)

4.10.1. Kristálytér-elmélet (Bethe, 1929)

Elv:

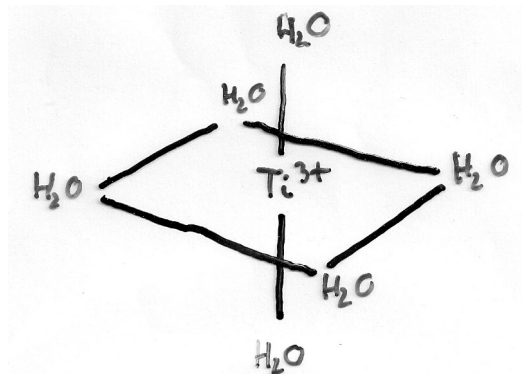
- a központi atom (ion) elektronszerkezetét a hozzá ionosan kapcsolódó ligandumok perturbálják
- ligandumok elektronjait egyáltalán nem vesszük figyelembe

Elnevezés eredete: a kristályrácsban a szomszédos ion tere hasonlóan befolyásolja a ki-
szemelt ion elektronszerkezetét.

	atom	komplex
pontcsoport	O_h	alacsonyabb szimmetria
pályák	degenerált d	degeneráció (részben) megszűnik

Tehát az elmélet tisztán szimmetria-megfontolásokra épül!!

Példa: $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$



Pontcsoport: O_h

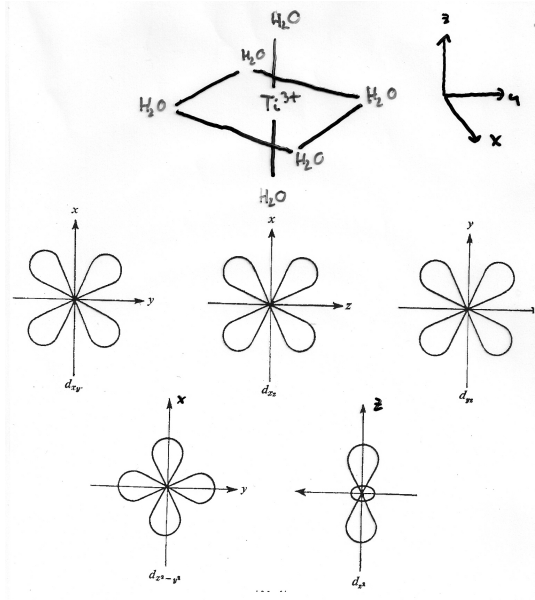
O_h pontcsoport karaktertáblája:

O_h	I	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2=(C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	
A_{1g}	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	$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	(R_x, R_y, R_z)
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	(xz, yz, xy)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0	
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	(x, y, z)
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1	

Alacsonyabb szimmetria miatt az 5 db p-pálya reducibilis reprezentációt feszít ki:

$$\Gamma(5 \text{ db } d \text{ } f v) = T_{2g} + E_g$$

$$T_{2g} : d_{z^2}, d_{x^2-y^2} \quad E_g : d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$$



Energiaszintek:

Felhasadás mértéke:

- az elmélet erről nem mond semmit
- de: $6 \cdot \Delta_{t_{2g}} = 4 \cdot \Delta_{e_g}$, azaz az átlagos energia nem változik!

$[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ részletesebben:

Ti: $\dots 3d^2 4s^2$

Ti^{3+} : $\dots 3d^1$

konfiguráció:	d^1	$(t_{2g})^1$	$(e_g)^1$
Állapot:	2D	${}^2T_{2g}$	2E_g
	atom	komplex	
		alapállapot	gerjesztett állapot

Alap- és gerjesztett állapot között az energiakülönbség kicsi \rightarrow lila szín (20400 cm^{-1})

Mi van több elektron esetén: betöltjük a szinteket (Aufbau-elv):

Ábra

A negyedik elektrontól kezdve a betöltés attól függ, hogy Δ és a kicserélődési kölcsönhatás (K) hogyan viszonyul egymáshoz:

- ha $\Delta > K$, akkor az alsó szintre kerül (kis spinszámú komplex)
- ha $\Delta < K$, akkor a felső szintre kerül (nagy spinszámú komplex)

Erős kristálytér: a felhasadás elég nagy, hogy az alacsony multiplicitású állapot valósuljon meg

Gyenge kristálytér: a felhasadás kicsi, a nagy spinű állapot valósul meg.

Vizsgálat: ESR spektroszkópia (l. később)

Elméleti Kémia I. (kv1n1lm1/1)

4.10.2. Ligandumtér-elmélet

Elv: MO-elmélet

- a központi atom és ligandum pályái kölcsönhatnak \rightarrow kötő és lazító pályák
- fontos a szimmetria: mely pályák keveredhetnek?

Bázis:

- atom (ion): 3d, 4s, 4p pályák
- ligandumok: egy-egy s-szerű pálya („superminimális bázis”) (néha esetleg π pálya is)

Szimmetriaadaptált bázis:

a komplex pontcsoportjának megfelelően irreducibilis reprezentációkra bontjuk.

Példa: Oktaéderekes komplex (O_h pontcsoport)

Bázis:

- atom (ion): 3d, 4s, 4p pályák \rightarrow

$$\Gamma(3d) = T_{2g} + E_g$$

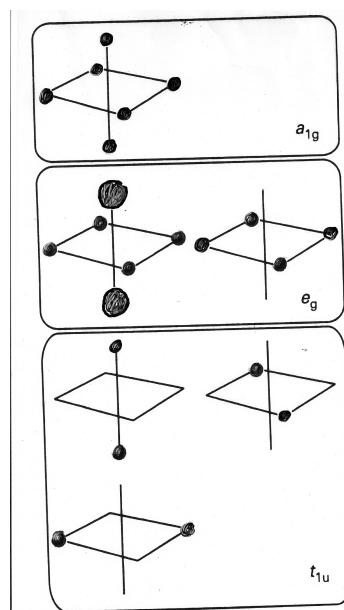
$$\Gamma(4s) = A_{1g}$$

$$\Gamma(4p) = T_{1u}$$

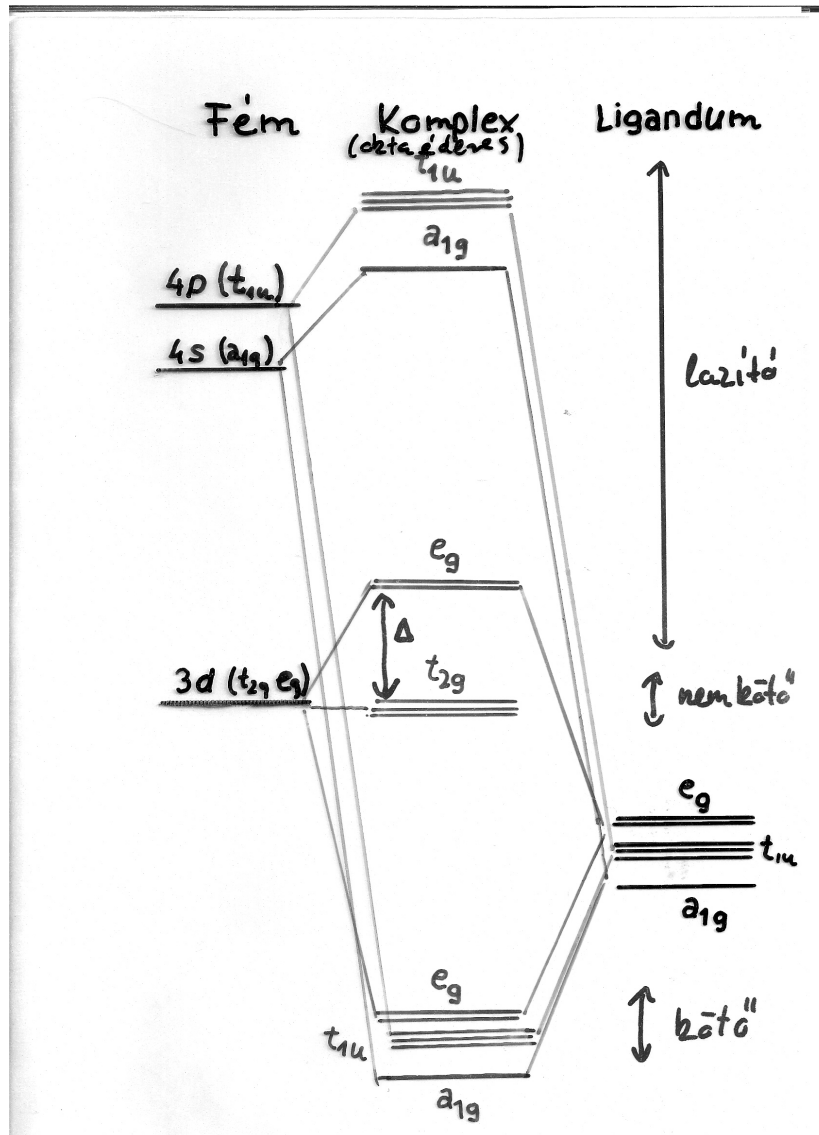
- ligandumok:

$$\Gamma(\lambda_1, \dots, \lambda_6) = A_{1g} + E_g + T_{1u}$$

A ligandumok (6 db víz molekula) szimmetriaadaptált pályái:



Az MO diagramm:



Ezen kell 1+12 elektront elhelyezni:

Konfiguráció: $(a_{1g})^2, (t_{1u})^6, (e_g)^4, (t_{2g})^1$

Ugyanaz a betöltés, mint kristálytér-elmélet esetén, de:

- t_{2g} pálya energiája most nem változik az atomhoz képest, az e_g pályáé nő
- a stabilizációt tulajdonképpen a ligandum pályái energiájának csökkenése okozza

Másik példa: tetraédes komplexek (pl. $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$):
 T_d pontcsoport karaktertáblája

T_d	I	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
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_1	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)	
T_2	3	0	-1	-1	1	(x, y, z)	(xy, xz, yz)
	Γ	4	1	0	0	2	

A felbontások:

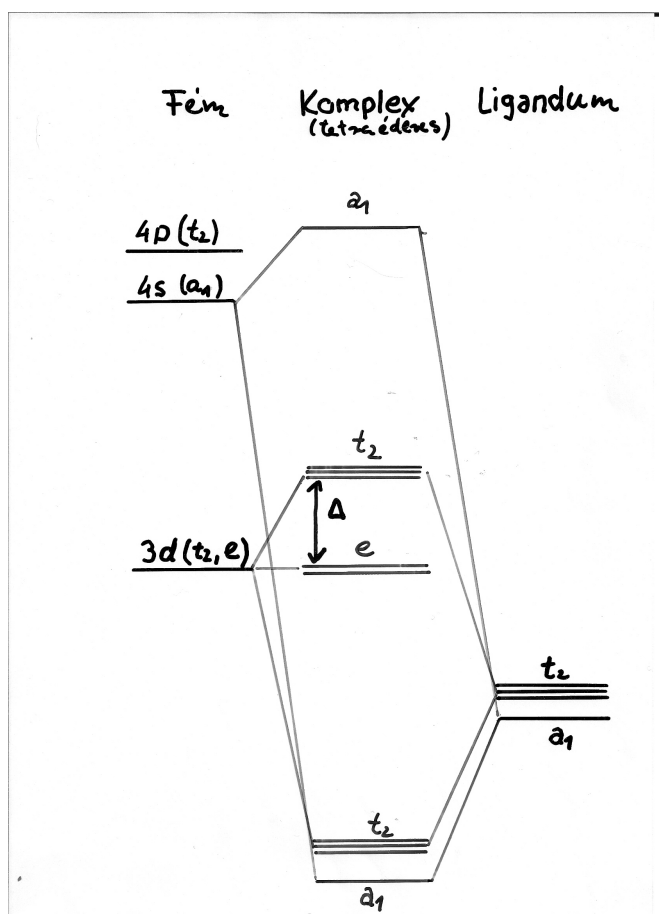
$$\Gamma(3d) = E + T_2$$

$$\Gamma(4s) = A_1$$

$$\Gamma(4p) = T_2$$

$$\Gamma(\text{ligandumok}) = A_1 + T_2$$

Az MO diagramm:



5. Szerkezetkutató módszerek elmélete

5.1. Általános elvek

5.1.1. Mi a szerkezetkutatás?

- szerkezeti képlet meghatározása (legnagyobb jelentőségű, de mi ennél többre törekszünk)
- geometria, konfiguráció, dinamikus szerkezet (összetartó erők, rezgések, stb.)

A módszerek csoportosítása:

- spektroszkópiai módszerek (szó szoros értelmében): elektromágneses sugárzás abszorpciója vagy emissziója
- diffrakciós módszerek
- ionizált állapotok vizsgálata (tömegspektroszkópia és rokon területek)

Rendkívül rohamosan fejlődő terület:

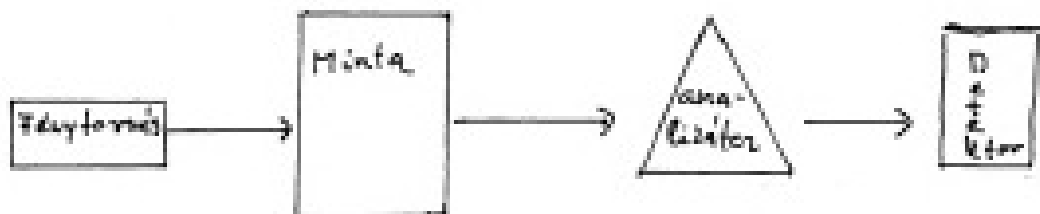
- meglévő módszerek tökéletesednek (pl. Fourier-technika)
- lézerek elterjedése
- új és „ravasz” elrendezések

5.1.2. A spektroszkópiai módszerek közös alapelvei

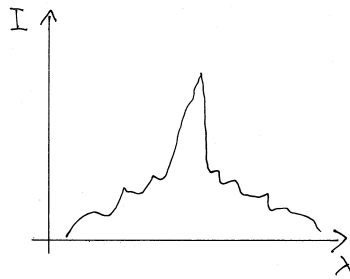
Folyamat minden esetben: anyag és elektromágneses tér kölcsönhatása

A spektrum fajtái: emisszió illetve abszorpció

A mérés elve:



A spektrum: relatív vagy abszolút intenzitás a hullámhossz (λ) vagy frekvencia (ν) vagy hullámszám (ν^*) függvényében:



- hullámhossz: jele: λ , mértékegysége: hosszúság, leggyakrabban nm (nanométer, $10^{-9}m$)
- hullámszám: jele: ν^* , mértékegysége: inverz hosszúság, leggyakrabban cm^{-1}
- frekvencia: jele: ν , mértékegysége inverz idő (Hz és ennek többszöröse), esetleg energia jellegű mennyiség is (pl. eV) szerepelhet, de ez nyilván $h\nu$ -t jelent.

Összefüggések:

$$\nu^* = \frac{1}{\lambda}$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

ahol c a fénysebesség.

Lambert-Beer törvény:

$$I = I_0 \exp(-\varepsilon n l)$$

ahol:

I_0, I : bejövő és kijövő intenzitás

ε : moláris abszorpciós koefficiens (extinkciós koefficiens)

n : koncentráció

l : rétegvastagság

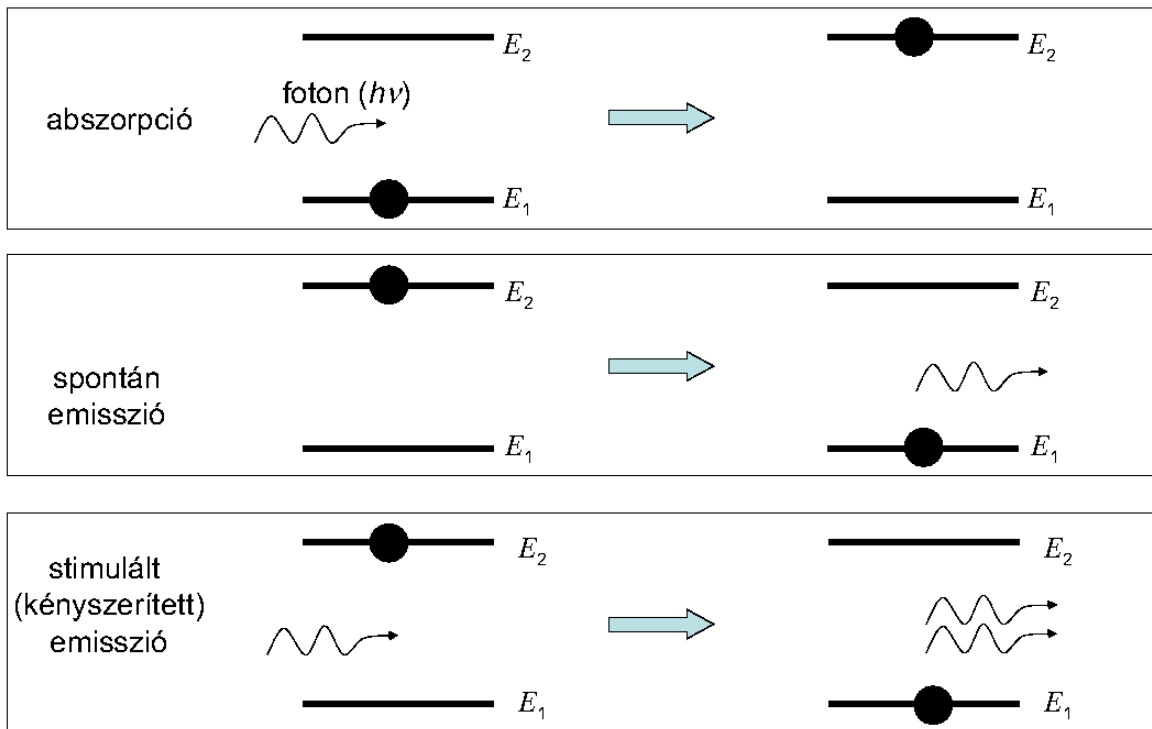
E szerint a mintában az intenzitás exponenciálisan csökken! A törvény kis intenzitásokra (ne okozzon átalakulást az anyagban) és vékony rétegekre érvényes.

Abszorbanca: $A = \ln(\frac{I_0}{I}) = \varepsilon n l$, tehát arányos a koncentrációval

Transzmittancia: $\frac{I}{I_0}$

Közös fizikai háttér:

Az anyag energiaszintjei közötti átmenet valósul meg: ha fotont nyel el, *abszorpció*, ha fotont bocsát ki *emisszió* történik.



Tehát az anyag energiája éppen a fénykvantum energiájával változik meg:

$$E_2 - E_1 = \Delta E = h\nu$$

Szintek jellemzésére az *energia* helyett gyakran a „*term*” értékeket használnak:

$$T_i = \frac{E_i}{hc}$$

Ezzel az „energiakülönbséget” hullámszámban kapjuk:

$$\Delta T_i = \frac{\Delta E}{hc} = \nu^*$$

A spektrumot meghatározó tényezők:

a) energiaszintek

erről nincs mint mondani, a fenti ábra alapján triviális

b) kiválasztási szabályok

A spektrumot a kvantummechanika eszközeivel lehet leírni. Ehhez az anyag és az elektromágneses sugárzás kölcsönhatását kell leírni, melyhez a kvantum-elektrodinamika eszközeire van szükség. Közelítő képet kaphatunk azonban, ha a nem-relativisztikus kvantummechanikában (ezt tárgyaltuk eddig) a kölcsönhatást perturbációként tekintjük.

A levezetést mellőzve, az átmenet valószínűségére a következő kifejezést kapjuk:

$$P_{1 \leftrightarrow 2} = |\langle \Psi_1 | \hat{K} | \Psi_2 \rangle|^2$$

ahol

Ψ_1, Ψ_2 : A két állapot hullámfüggvénye

\hat{K} : A kölcsönhatás operátora, első közelítésben a dipólusmomentum

A fenti képletben szereplő integrált *átmeneti integrálnak* nevezzük.

Átmenet tehát akkor jön létre, ha az átmeneti integrál nem tűnik el. Ha nem tűnik el, akkor azt mondjuk, hogy az átmenet *megengedett*, ellenkező esetben *tiltott*.

Mikor megengedett az állapot? Csoporthelméleti megfontolások alapján (ún. eltűnő integrálok tétele) az integrál csak akkor lehet nullától különböző, ha

$$\Gamma_{\Psi_1} \otimes \Gamma_{\Psi_2} \otimes \Gamma_{\hat{K}}$$

azaz a hullámfüggvények és a dipólusmomentum irreprejének direktszorzata tartalmazza a teljesen szimmetrikus reprezentációt.

c) Az energiaszintek populációja

A b) alatti átmeneti valószínűség mindkét irányban azonos: **az indukált emisszió és abszorpció valószínűsége azonos!!**

De: Az energiaszintek betöltöttsége (populációja) eltérő, a Boltzman-eloszlás alapján adható meg:

$$N_i = N_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_i}{kT}\right)$$

ahol

ΔE_i : Az i -edik energiaszint relatív energiája ($\Delta E_i = E_i - E_0$)

k : Boltzman-állandó

T : hőmérséklet

N_0 : az alapállapot populációja

Az észlelt abszorpciót a populáció és az átmenet valószínűsége **együtt** szabják meg.

Elméleti Kémia I. (kv1n1lm1/1)

5.1.3. A lézerek

LASER: Light Amplification of Stimulated Emission of Radiation

Általában az alsó állapot betöltöttsége nagyobb \Rightarrow abszorpció valószínűsége nagyobb, mint a stimulált emisszióé

De *populációinverzió* esetén a felső szint betöltöttsége nagyobb \Rightarrow ekkor az emisszió lesz valószínűbb. Populációinverzió elérhető ún. pumpálással.

A lézerek jellemzői:

- *monokromatikusság*: a sugárzásban frekvencia csak nagyon szűk tartományt fed le.
- *koherencia*: a hullámok azonos fázisban vannak
- rendkívüli irányítottsága (kicsi sugárátmérő)
- nagy intenzitás

Elméleti Kémia I. (kv1n1lm1/1)

5.1.4. Az egyes spektroszkópai módszerek megkülönböztetése

Elv: a molekula belső szabadsági fokai *jó közelítésben* szeparálhatók:

$$\Psi_{tér}(\underline{r}, \underline{R}) \approx \underbrace{\Psi_{elektron,tér}(\underline{r}) \cdot \Psi_{mag,tér}(\underline{R})}_{\text{Bohr–Oppenheimer közelítés}} \approx \Psi_{elektron,tér}(\underline{r}) \cdot \Psi_{rezgés} \cdot \Psi_{forgás} \cdot \Psi_{transzláció}$$

ahol \underline{r} és \underline{R} az elektronok és a magok koordinátái (mint korábban).

Ha a hullámfüggvényre a fenti közelítés használható (legtöbbször teljesül), akkor az energia:

$$E_{tér} = E_{elektron} + E_{rezgés} + E_{forgás}$$

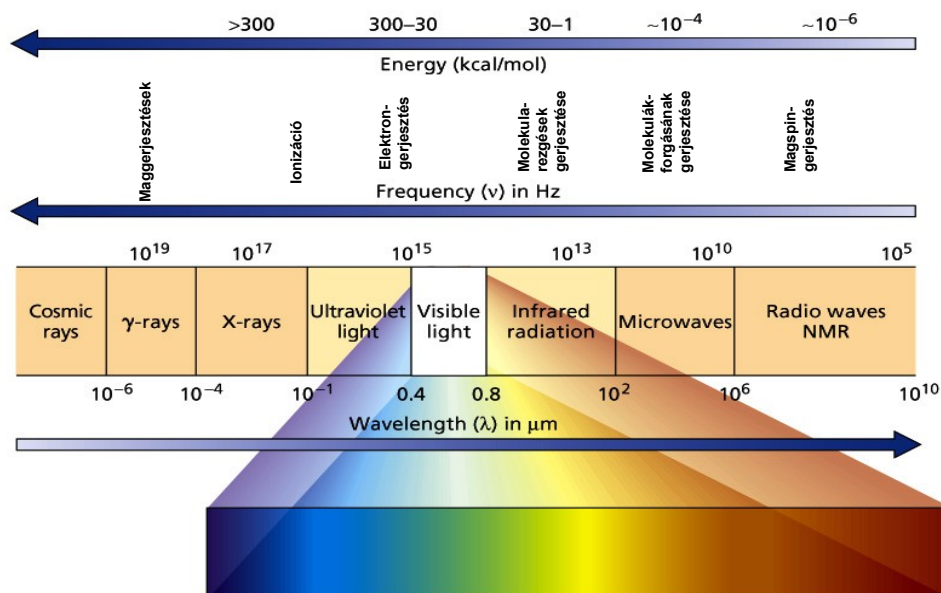
További szabadsági fok a **spin**, mely mind az elektronoknak, mind pedig a magoknak lehet:

$$E = E_{tér} + E_{elektron\ spin} + E_{mag\ spin}$$

A különböző járulékok különböző nagyságúak, ezért

⇒ az átmenetek az elektromágneses spektrum különböző tartományába esnek

⇒ különböző spektroszkópia módszerek tartoznak hozzá



5.2. Molekulák forgása – mikrohullámú spektroszkópia

5.2.1. Fizikai háttér:

Jelenség

A molekula mint forgó dipólus kölcsönhat az elektromágneses sugárzás elektromos térerő-komponensével. Tehát: csak dipólusmomentummal rendelkező molekulák adnak forgási színképet.

Kvantummechanika leírás: a forgási probléma is kvantumos eredményt ad, az *energia-szintek kvantáltak*.

A forgási energiaszintek különbségei a mikrohullámú (Microwave – MW) tartományba esnek → mikrohullámú spektroszkópia

Kísérleti körülmények:

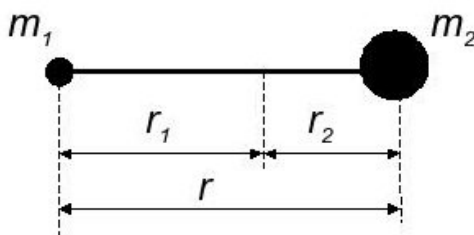
forrás: klystron, rezgő elektronok szolgáltatják a sugárzást

minta: gázhalmazállapotú, több méteres cellában.

információtartam: legpontosabb módszer a szabad molekulák geometriájának meghatározására.

5.2.2. Kéttomos molekulák forgása

A forgó molekula tehetetlenségi nyomatékkal rendelkezik:



$$I_B = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = \left(\frac{m_1 m_2^2}{(m_1 + m_2)^2} + \frac{m_1^2 m_2}{(m_1 + m_2)^2} \right) r^2$$
$$\frac{m_1 m_2 (m_1 + m_2)}{(m_1 + m_2)^2} r^2 = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} r^2 \equiv m_{red} r^2$$

Matematikailag tehát: egyetlen m_{red} tömeg r sugarú pályán kering (v.ö. az elektron a H-atomban; itt egyszerűbb a probléma, mert r rögzített.)

Klasszikus energiaképlet (1. fizika): csak kinetikus energia van:

$$E = T = (1/2)I\omega^2,$$

ahol ω a szögsebesség (v.ö. a haladó mozgással, ahol $E = (1/2)mv^2$). Alternatíván, az impulzusmomentummal ($L = I\omega$):

$$E = T = \frac{1}{2I}L^2$$

A kvantummechanikában a megfelelő Hamilton-operátor:

$$\hat{H} = \frac{1}{2I} \hat{L}^2$$

azaz csak egy konstans szorzóban különbözik az \hat{L}^2 -től, így a sajátfüggvények megegyeznek, a sajátértékek a konstanssal szorozódnak. \hat{L}^2 sajátértékei (l. H-atom):

$$\Lambda = l(l+1)\hbar^2, \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

A kétatomos molekulák forgási energiája ettől csak egy konstansban különbözik, s a kvantumszámot itt J -vel szokás jelölni, így:

$$E_J^{rot} = \frac{1}{2I} J(J+1)\hbar^2 \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

Hasonlóan az impulzusmomentum z komponenséhez (\hat{l}_z) itt is megjelenik a megfelelő z komponens (\hat{L}_z), amelyhez az M kvantumszám tartozik:

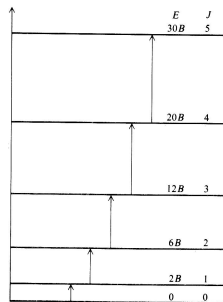
$$M = -J, -J+1, 0, 1, \dots, J$$

melytől az energia nem függ \rightarrow a forgási energiaszintek $(2J+1)$ -szeresen degeneráltak! A spektrum szempontjából praktikusabb a "term"-értékek kifejezése:

$$T_J^{rot} = \frac{E_j^{rot}}{hc} = \frac{h}{8\pi^2 I c} J(J+1) \equiv B J(J+1)$$

ahol B a rotációs állandó, dimenziója hullámszám, pl. cm^{-1} -ben és arányos a tehetetlenségi nyomaték reciprokával: $B \sim 1/I$.

A képletből látszik, hogy az energiaszintek felfelé ritkulnak!

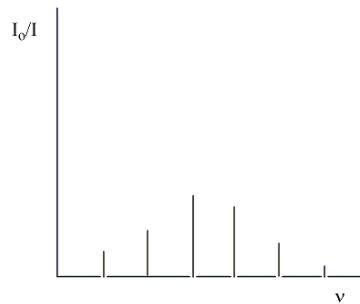


Nincs zéruspont-energia!!!

Kiválasztási szabályok:

- $\mu \neq 0$, azaz a molekula állandó dipólusmomentummal kell rendelkezzen;
- $\Delta J = \pm 1$, azaz átmenet csak szomszédos nívók között lehetséges.

A kétatomos molekulák forgási spektruma ezek szerint ekvidisztáns sávok:



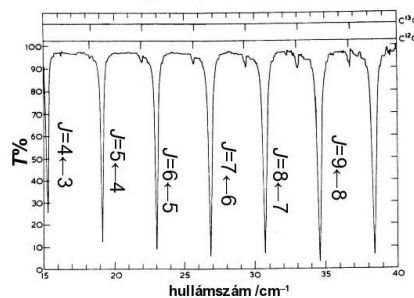
Az intenzitáseloszlás maximum görbe: a szintek populációja a Boltzmann-eloszlás szerint csökkenne, de ezt egy darabig még ellensúlyozza, hogy $(2J + 1)$ -szeresen degeneráltak.

A forgási spektrumból kapható információ:

A sávok távolságából: forgási állandó (B) \rightarrow tehetetlenségi nyomaték (I) \rightarrow kötészossz (r), azaz általánosabban a molekula szerkezete!

A modell finomítása: fent "merev rotátor" -t tétéleztünk fel. Valóságban a kötés többé-kevésbé rugalmas, ennek eredménye a centrifugális megnyúlás és rezgési effektusok. Ezek is fontos szerkezeti információt tartalmazhatnak.

Egy „igazi” spektrum:



5.2.3. Többatomos molekulák forgása

Csak az alapgondolatok:

A tehetetlenségi nyomatékot itt egy 3×3 -as mátrix írja le, ez az ún. tehetetlenségi tenzor, \mathbf{I} . Utóbbi a pontrendszert alkotó atomok tömege és helyzete határozza meg.

Az impulzusmomentum-vektor: $\underline{L} = \mathbf{I}\omega$.

\mathbf{I} -t diagonalizálva egy speciális koordinátarendszerhez jutunk, ennek tengelyei az a , b , c fő tengelyek, \mathbf{I} diagonális elemei pedig az I_a , I_b , I_c főtehetetlenségi nyomatékok.

\underline{L} és ω nem feltétlenül esik egybe (kényszermozgás), de szabad forgás csak a fő tengelyek körül lehetséges.

A fő tengely-rendszerben a mozgás Hamilton-operátorában a , b , c irányok szeparálódnak, nincsenek kereszttagok, így:

$$\hat{H} = \frac{1}{2I_a} L_a^2 + \frac{1}{2I_b} L_b^2 + \frac{1}{2I_c} L_c^2$$

A molekulák 3 fő csoportba sorolhatók, a színkép jellege döntően függ ettől:

- gömbi pörgettyű: $I_a = I_b = I_c$;
- szimmetrikus pörgettyű: $I_a \neq I_b = I_c$;
- aszimmetrikus pörgettyű: $I_a \neq I_b \neq I_c$.

Példák:

- Gömbi pörgettyű: CX_4 , de mivel nincs dipólusmomentum, nincs spektrum).
- Szimmetrikus: a MW-spektroszkópusok kedvence, még viszonylag könnyen kiértékelhető spektrum; pl. NH_3 , CH_3X , C_6H_6 (Az utóbbinál nincs dipólusmomentum csak Raman-ban mérhető (l. a forgásoknál)).

Összefoglalva:

A forgási (mikrohullámú - MW) spektroszkópia szolgáltatja a legpontosabb molekula-geometriákat, *kis* és *szimmetrikus* molekulákra, *gáz halmazállapotban*.

További részlet: elektromos térben a szintek felhasadnak (Stark-effektus), a dipólusmomentum legpontosabb mérése gázokban.

5.3. Molekulák rezgése – IR- és Raman-spektroszkópia

5.3.1. Fizikai háttér

Jelenség

A molekulán belül az atomok állandó rezgésben vannak, rezgési állapotuk kvantált. Az állapotok között átmenetet figyelhetünk meg:

- közvetlenül: IR tartományban, melynek frekvenciája megfelel a rezgések energiakülönbségének.
- indirekt módon az elnyelt és kisugárzott látható vagy UV fény frekvenciakülönbsége alapján: Raman-effektus (rugalmatlan szórás)

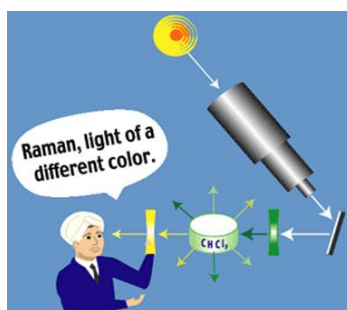
Az IR (infravörös – infrared) mérés elve

Klasszikus elrendezés (ábra lásd a bevezetést fentebb):

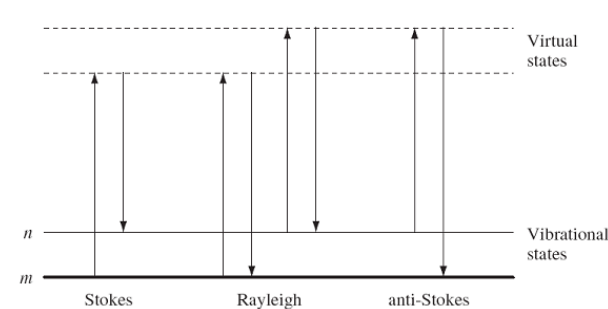
- forrás
- minta: film vagy oldat (újabbban szilárd is)
- monokromátor: optikai rács vagy prizma
- detektor: termoelem

Mintatartó és monokromátor anyaga: alkálihalogenid (pl. KI) mert üveg elnyel IR-ben.

Raman-mérés elve



Effektus: rugalmatlan szórás; a gerjesztés elektrongerjesztett állapotba visz, innen kisugározva az alapállapot egy gerjesztett rezgési szintjére érünk.

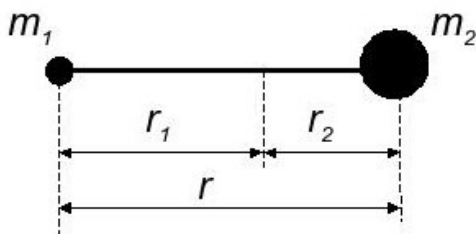


A bal oldali (Stokes) elven működik a Raman spektroszkópia. Kísérleti eszközök: mint a látható és UV spektroszkópia esetén (l. később).

5.3.2. Kéttomos molekulák rezgései

Klasszikus leírás

Modell: harmonikus oszcillátor, melyre érvényes a Hooke-törvény: $F = -kx$, ahol F az erő, x a kitérés, k a rugóállandó.



$$F = -k(r - r_e)$$

ahol r_e a két atom egyensúlyi kötéstávolsága, r az aktuális (rezgés során változó) kötéstávolság.

Az első (1) atom mozgása:

$$m_1 \frac{d^2 r_1}{dt^2} = -k(r - r_e)$$

r_1 -et r -rel fejezzük ki:

$$\begin{aligned} m_1 r_1 &= m_2 r_2 & r_1 + r_2 &= r \\ & \downarrow & & \\ r_1 &= \frac{m_2}{m_1 + m_2} r \end{aligned}$$

és így

$$\underbrace{\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}}_{m_0} \frac{d^2 r}{dt^2} = -k \underbrace{(r - r_e)}_q$$

mivel r_e állandó, ezért $\frac{d^2 r}{dt^2} \equiv \ddot{r} = \ddot{q}$:

$$m_0 \ddot{q} = -kq$$

Ennek megoldása (volt fizikából?):

$$q = q_0 \sin(2\pi\nu t + \phi)$$

ahol ϕ tetszőleges fázis, és

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_0}}$$

a rezgés frekvenciája.

A kétatomos molekula rezgése úgy tekinthető, mint az m_0 tömeg rezgése az egyensúly körül; a kötéhossz pillanatnyi megváltozását (q) szinuszos függvény írja le, a frekvenciát az m_0 tömeg és a k erőállandó határozza meg.

A rendszer energiája *folytonos*, bármekkora lehet (0 is!)

Kvantumos leírás:

Hamilton-operátor:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$$

$$V = \frac{1}{2}kq^2 (= -\int F = \int kq)$$

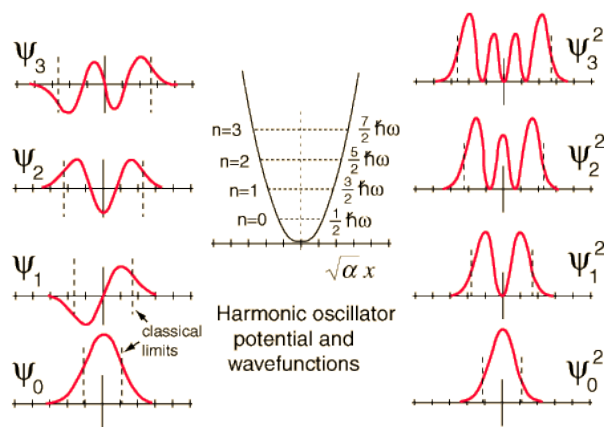
A Schrödinger-egyenlet megoldásából:

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

Tehát az energia:

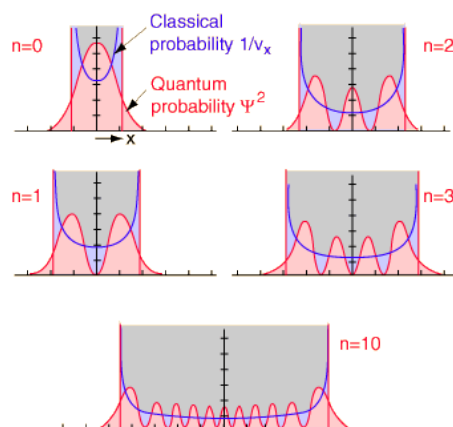
- kvantált
- ekvidisztáns ($E_{v+1} - E_v = h\nu$)
- van zéruspont-energia ($\frac{1}{2}h\nu$)

Hullámfüggvény:



(Az ábrán: $\omega = 2\pi\nu$ az ún. körfrekvencia.)

Az ábrán láthatók a tartózkodási valószínűségek ($|\Psi|^2$) is. Ezeket összehasonlíthatjuk az azonos energiához tartozó klasszikus megtalálási valószínűségekkel (az ábrán szereplő n a mi v kvantumszámunk):



Mi látható ebből:

- a legalacsonyabb energiájú klasszikus állapot esetén a $q = 0$ a legvalószínűbb, mert itt halad leggyorsabban a rezgő részecske. A kvantumos esetben viszont a legnagyobb valószínűség éppen $q = 0$ -nál van. (Ez az ellentmondás feloldható, ha nem azonos energiájú rendszereket hasonlítjuk össze, hanem a kvantumos és klasszikus alapállapotot. Utóbbi esetben nincs rezgés, teljes valószínűséggel $q = 0$ áll fenn. Ehhez már hasonlít a kvantumos alapállapot, ahol szintén a $q = 0$ a legvalószínűbb.)
- $v = 2$ -től kezdve nem igen hasonlít a két eloszlás, a klasszikus esetben a valószínűség maximuma továbbra is a fordulópontnál van, míg a kvantumos esetben több maximum is található.
- $v = 10$ esetén azonban már jól látható, hogy magas kvantumszámokra határesetben hasonlít a kvantumos és klasszikus eloszlás (korrespondencia elv).

A rezgési hullámfüggvény alakjának még nagy szerepe lesz az elektrongerjesztési spektrum finomzerkezetének leírásában.

Kiválasztási szabályok

Átmenet valószínűsége a v és v' állapotok között IR esetben:

$$P_{v,v'} = |\langle \Psi_v | \hat{\mu} | \Psi_{v'} \rangle|^2$$

ahol $\hat{\mu}$ a dipólus operátor.

A részletek mellőzésével, a valószínűség nem nulla, ha

- $\frac{d\mu}{dq} \neq 0$, azaz a rezgési koordináta mentén változik a dipólusmomentum
- $v' = v \pm 1$, azaz a rezgési kvantumszám egyet változik

Azaz, a spektrumban csak egyetlen vonal jelenik meg, és $\Delta E = h\nu$!

ÁBRA (három energiaszint, köztük nyilak)

Vegyük észre, hogy homonukleáris kétatomos molekulának *nincs IR spektruma!*

Átmenet valószínűsége a v és v' állapotok között Raman esetben:

$$P_{v,v'} = |\langle \Psi_v | \hat{\alpha} | \Psi_{v'} \rangle|^2$$

ahol $\hat{\alpha}$ a polarizálhatóság operátora.

A részletek mellőzésével, a valószínűség nem nulla, ha

- $\frac{d\alpha}{dq} \neq 0$, azaz a rezgési koordináta mentén változik a polarizálhatóság
- $v' = v \pm 1$, azaz a rezgési kvantumszám egyet változik

Azaz, a spektrumban csak egyetlen vonal jelenik meg, és $\Delta E = h\nu$!

Vegyük észre, hogy homonukleáris kétatomos molekulának is *van Raman-spektruma!*

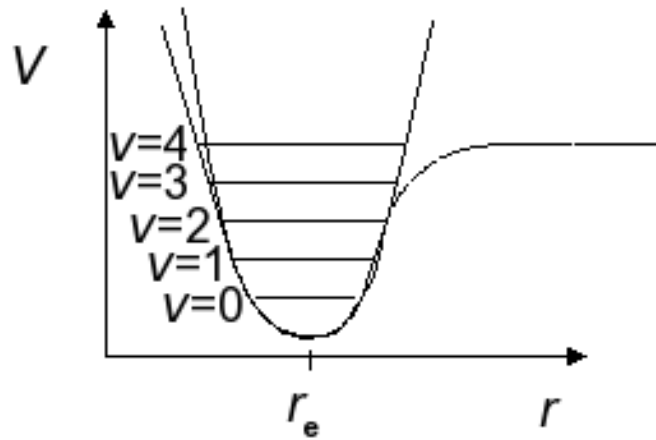
Illusztráció:

HX	HF	HCl	HBr	HI
ν (cm^{-1})	3958	2886	2559	2230

Szerkezeti információ: $\nu \rightarrow k$, azaz a frekvenciából erőállandóra, kötése erősségre következtetünk. Itt: legerősebb a HF kötés.

Anharmonicitás

Eddig a harmonikus közelítést használtuk. Valóságban azonban a molekulákban lévő potenciál eltér a harmonikustól:



Ez leginkább az ún. Morse-potenciállal adható meg:

$$V(q) = D_e(1 - \exp(-\alpha q))^2$$

ahol D_e a disszociációs energia (a minimumtól mérve), α egy állandó.

Következmények:

- az energiaszintek nem lesznek ekvidisztánsak – felfelé sűrűsödnek
- $\Delta v = \pm 1$ nem lesz szigorún érvényes – megjelennek az úgynevezett *felhangok* is $\sim 2\nu$, $\sim 3\nu$ stb értéknél.

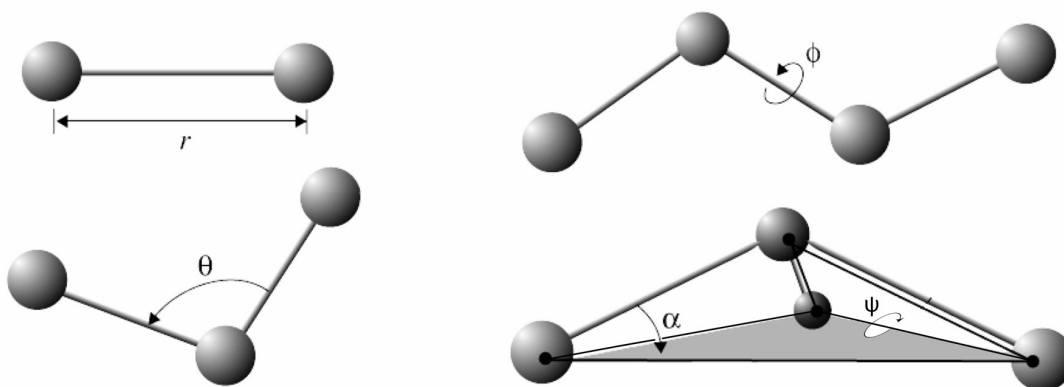
Ezek az effektusok azonban gyengék, a rezgési spektrum jól közelíthető a harmonikus képből, tehát egy erős sáv mellett néhány gyenge is megjelenik.

5.3.3. Többatomos molekulák rezgései

Belső koordináták

Egy N atomos molekulának $3N - 6$ (lineáris esetben $3N - 5$) belső szabadsági foka van. Ezért célszerű a $3N$ atomi Descartes-koordináta helyett belső koordinátákat használni, melyek a kémiai szemléletet is tükrözik. Fő típusok:

- kötés nyújtás (stretching)
- kötés hajlítás (bending)
- torziós szögek (torsion)
- síkból kimozdulás (out-of-plane)



Példák (ábrával!):

víz: 3 db kell, r_1, r_2, α

ammónia: 6 db kell, többféle választás lehetséges, pl. $r_1, r_2, r_3, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$, de pl. az inverzió leírásához célszerű az *out-of-plane* koordináta használata.

etilén: 12 db kell, lehetséges választás: öt *stretching*, négy síkbeli *bending* (figyelem: további kettő redundáns lenne!), τ_{3126} torzió, két *out-of-plane* (CH_2 csoportok).

Normálkoordináták

Az elméletből kiderül, hogy speciális, a rendszerre jellemző koordináták választása esetén a rezgési Hamilton-operátor $3N-6$ ($3N-5$) független oszcillátor összegére bomlik:

$$\hat{H} = \sum_i \hat{h}(Q_i)$$

Itt Q_i jelöli e speciális koordinátákat, melyeket *normálkoordinátáknak* nevezünk.

A normálkoordináták a belső koordinátákból épülnek fel (lineárkombinációk), így ezek az egész molekulára kiterjed(het)nek.

Mivel a Hamilton-operátor összeg alakú, ezért

- a hullámfüggvény az egydimenziós függvények szorzata
- a teljes rezgési energia az egyes oszcillátorok energiájának összege

Így:

$$E(v_1, v_2, \dots, v_n) = \sum_i^n h\nu_i(v_i + \frac{1}{2}) \quad (119)$$

ahol ν_i az i -edik normálrezgés frekvenciája, v_i a megfelelő kvantumszám.

A zéruspont-energia tehát: $E_{ZPE} = \frac{h}{2} \sum_i \nu_i$.

Kiválasztási szabályok:

Mellőzve a levezetést:

- $\Delta v_i = \pm 1$ és $\Delta v_{j \neq i} = 0$, azaz egyszerre csak egy oszcillátor kvantumszáma változhat egy egységgel.
- $\frac{d\mu}{dQ_i} \neq 0$ (IR) illetve $\frac{d\alpha}{dQ_i} \neq 0$ (Raman).

Kiválasztási szabályok szimmetria szerint

A rezgési alapállapot hullámfüggvénye *totálszimmetrikus*: $\Gamma_{\Psi_{0,0,0,\dots,0}} = A_1$

Az egyszeresen gerjesztett állapot hullámfüggvénye szimmetriája: $\Gamma_{\Psi_{0,0,0,\dots,1,\dots,0}} = \Gamma_{Q_i}$, azaz a gerjesztett rezgéshez tartozó normálkoordináta szimmetriája.

Egy kiválasztott rezgésre az átmeneti integrál IR spektrum esetén:

$$\langle \Psi_{0,0,0,\dots,0} | \mu | \Psi_{0,0,0,\dots,1,\dots,0} \rangle \neq 0$$

akkor teljesül, ha $\Gamma_\mu = \Gamma_{Q_i}$, mivel a rezgési alapállapot totálszimmetrikus. Tehát egy normálmódus akkor lesz IR aktív, ha szimmetriája megegyezik a dipólusmomentum (egy komponensének) szimmetriájával!

Ramannál pedig:

$$\langle \Psi_{0,0,0,\dots,0} | \alpha | \Psi_{0,0,0,\dots,1,\dots,0} \rangle \neq 0$$

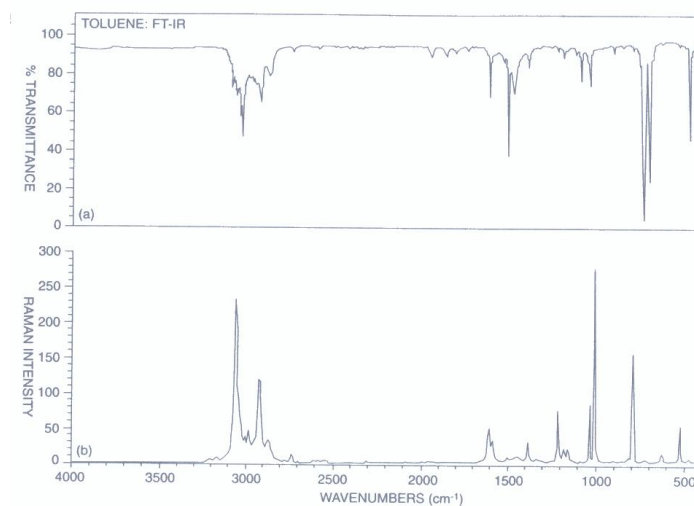
mely akkor teljesül, ha $\Gamma_\alpha = \Gamma_{Q_i}$. Tehát egy normálmódus akkor lesz Raman aktív, ha szimmetriája megegyezik a polarizáció (tenzor egy komponensének) szimmetriájával!

A spektrumban tehát

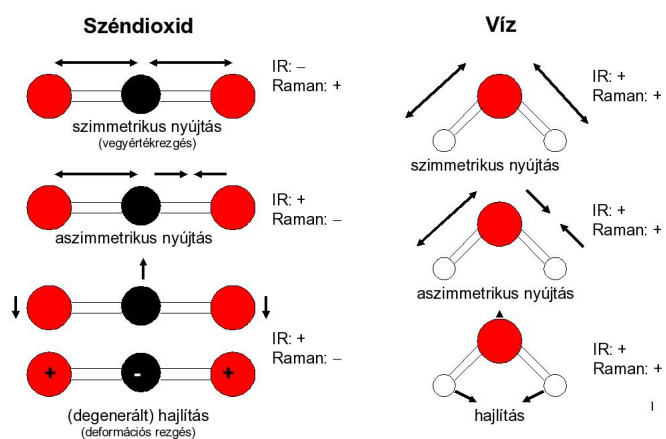
- dominálnak a szimmetriamegengedett normálmódusoknak megfelelő $0 \rightarrow 1$ átmenetek. Ezeket *fundamentális* sávoknak hívjuk.
- anharmonicitás miatt megjelennek *felhangok* és ún. *kombinációs sávok* is. Ez utóbbiban egyszerre kettő, esetleg több normálmódus gerjesztődik.
- az IR és Raman kiválasztási szabályok különbsége okán a két spektrum különbözik: bizonyos sávok csak egyikben vagy másikban, intenzitásviszonyok különbözőek.

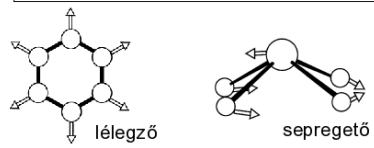
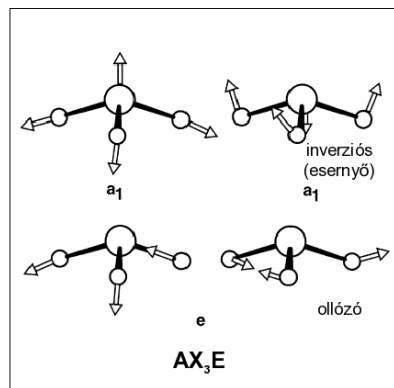
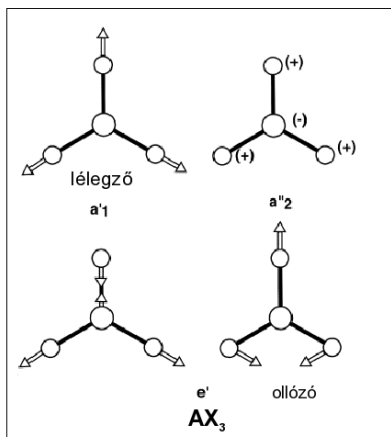
ÁBRA term séma

Példaként álljon itt a toluol molekula IR és Raman spektruma:



Jellemző normálkoordináták:





5.3.4. A rezgési spektroszkópia gyakorlati alkalmazása

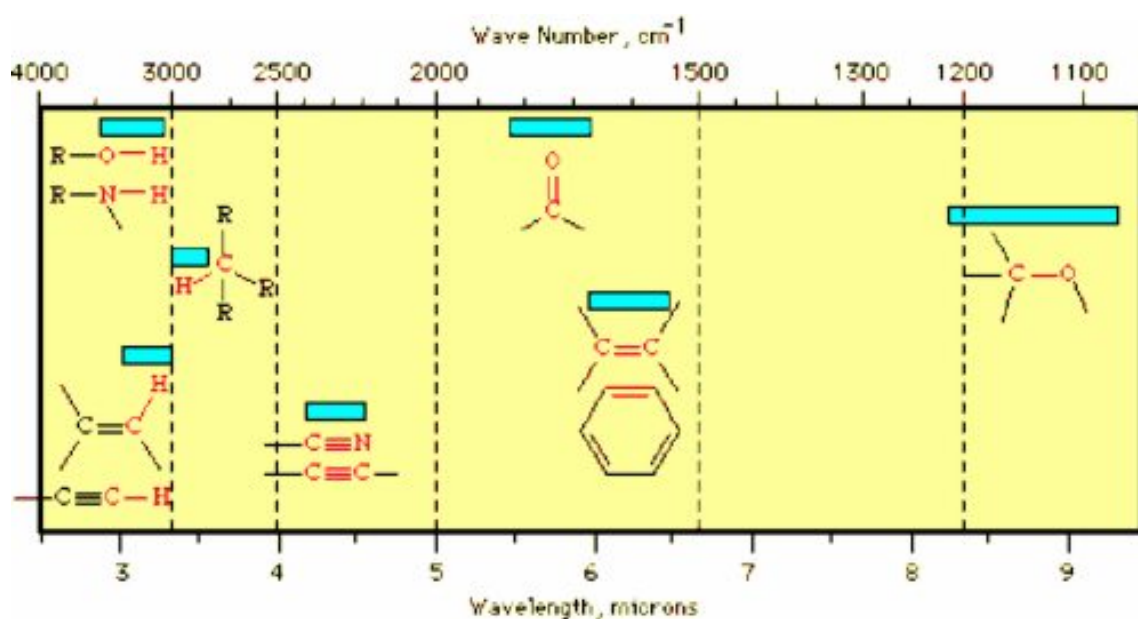
- azonosítás
- jellemző csoportok
- kvantitatív jellemzés

Azonosítás

Elméleti értelmezés nélkül az ún. „ujjlenyomat” tartományt hasonlítják össze adatbázisokban tárolt spektrumokkal. Az ujjlenyomat tartomány az alacsony frekvenciához ($< 500 \text{ cm}^{-1}$) tartozó spektrumrészletet értjük, ahol főleg deformációs rezgések sávjai található, melyek rendkívül érzékenyek a molekulában lévő kölcsönhatásokra.

Jellemző csoportok

Bár a normálrezgések a molekula bármely atomjának mozgását tartalmazzák, ezeket gyakran egy bizonyos belső koordináta dominálja. Ennek megfelelően az azonos belső koordináta által dominált rezgések különböző molekulák esetén a spektrum azonos tartományában jelennek meg. Ezt a következő ábra szemlélteti (célszerű megjegyezni!):



Tehát a rezgési spektroszkópiát lehet molekularészletek azonosítására használni.

Kvantitatív jellemzés

Matematikai eszközökkel a frekvenciákból az erőállandók meghatározhatók, amellyel a kötések erőssége jellemezhető. Egy mérés általában nem szolgáltat elég információt, ezért izotopomerek mérése is szükséges. Nagyon fontos szerepe van az elméleti módszereknek!

5.4. Elektronspektroszkópia

Két módszer:

UV-VIS spektroszkópia: $M + h\nu \rightarrow M^*$

PES, ESCA: $M + h\nu \rightarrow M^+ + e^-$

5.4.1. UV-VIS – ultraibolya-látható spektroszkópia

Alapelvek: 1. fizikai kémia és műszeres analitika

	látható	400-800 nm
Tartományok:	UV	200-400 nm
	VUV	< 200 nm

forrás: volfrám izzó, H-lámpa, stb.

A műszer viszonylag egyszerű: optika: kvarc

detektor: fotocella

Fizikai háttér: átmenet két elektronállapot között \Rightarrow „elektronszínkép”

Elmélet: minden, amit a félév elején az elektronszerkezettel kapcsolatban tanultunk.

Kiválasztási szabályok:

Az i és a j állapotok közötti átmenet valószínűségét itt is az *átmeneti integrál* határozza meg:

$$\langle \Psi_i | \hat{\mu} | \Psi_j \rangle$$

ahol Ψ a teljes hullámfüggvényt jelöli:

$$\Psi = \Psi^{reze} \cdot \Psi^{el} = \Psi^{reze} \cdot \Psi^{tér} \cdot \Psi^{spin}$$

így:

$$\langle \Psi_i | \hat{\mu} | \Psi_j \rangle = \langle \Psi_i^{reze} | \Psi_j^{reze} \rangle \cdot \langle \Psi_i^{spin} | \Psi_j^{spin} \rangle \cdot \langle \Psi_i^{tér} | \hat{\mu} | \Psi_j^{tér} \rangle$$

$\langle \Psi_i^{reze} | \Psi_j^{reze} \rangle$: ún. Frank-Condon-faktor: 1. később

$\langle \Psi_i^{spin} | \Psi_j^{spin} \rangle$: átmenet csak azonos multiplicitású állapotok között lehetséges

$\langle \Psi_i^{tér} | \hat{\mu} | \Psi_j^{tér} \rangle$: szimmetria határozza meg: „ $\Gamma_i \otimes \Gamma_\mu \otimes \Gamma_j$ ”

Példa: benzol HOMO-LUMO gerjesztés (1. Hückel-elmélet)

Π -elektron konfigurációval:

$$(a_{2u})^2 (e_{1g})^4 \rightarrow (a_{2u})^2 (e_{1g})^3 (e_{2u})^1$$

Állapotokkal:

$${}^1A_{1g} \rightarrow B_{2u}, B_{1u}, E_{1u} \text{ (szinglett vagy tripllett)}$$

A dipólusmomentum komponensek szimmetriája (1. D_{6h} karaktertábla):

$$\Gamma_{\mu_x}, \Gamma_{\mu_y} : E_{1u}$$

$$\Gamma_{\mu_z} : A_{2u}$$

Az átmenetek osztályozhatók tehát:

	szimmetria megengedett	szimmetria tiltott
spin megengedett	${}^1E_{1u}$	${}^1B_{2u}, {}^1B_{1u}$
spin tiltott	${}^3E_{1u}$	${}^3B_{2u}, {}^3B_{1u}$

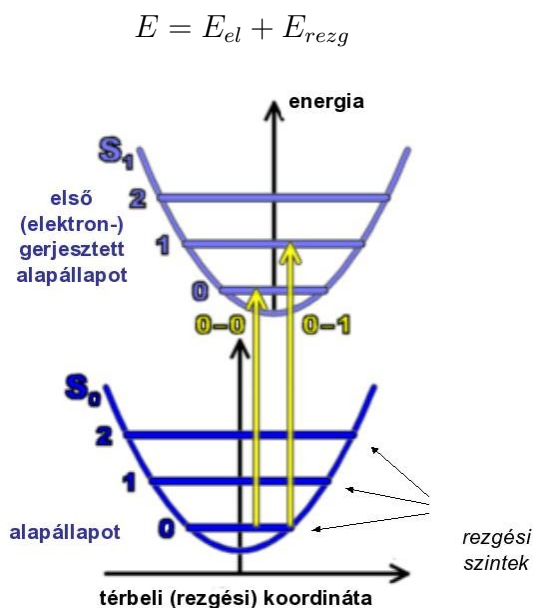
A spektrum:

	gerjesztés	hullámhossz (Å)	extinkciós koefficiens
${}^1A_{1g} \rightarrow$	${}^1E_{1u}$	1830	47000
	${}^1B_{1u}$	2050	7000
	${}^1B_{2u}$	2550	220

A triplett állapotok egyáltalán nem látszanak \rightarrow a spintiltás erősebb, mint a szimmetriatiltás!!!

Rezgési finomszerkezet, a Frank-Condon-elv

A rezgési nívók ráakódnak az elektronnívókra:



Kérdés: az egyes, ún. vibronikus átmeneteknek milyen a relatív intenzitása?

Átmeneti integrál:

$$\langle \Psi_{i,v}^{rezg} | \Psi_{j,v'}^{rezg} \rangle \cdot \langle \Psi_i^{tér} | \hat{\mu} | \Psi_j^{tér} \rangle$$

A második tag a különböző rezgési szintek közötti átmenetekre azonos, tehát csak az első tag befolyásolja: az egyes átmenetek valószínűségét az alapállapot, illetve a gerjesztett állapot rezgési hullámfüggvényeinek átfedése határozza meg.

Kvalitatíven: a magmozgás lassú az elektronállapothoz képest \rightarrow ún. vertikális átmenetek valósulnak meg olyan rezgési szintekre, melyben a kiindulási (alapállapotbeli) magtávolság valószínűsége nagy.

Részletesebben két atomos molekulák esetében²:

a) A rezgési potenciálfüggvény keveset változik a gerjesztés során (pl. nemkötő elektron gerjesztése)

Ábra potenciálok és spektrum

Ilyenkor a rezgési hullámfüggvények a két állapotban közel azonosak, azért a $v = 0 \rightarrow v' = 0$ átmenet lesz a legvalószínűbb (ún. $0 \rightarrow 0$ átmenet)

b) A két potenciálgörbe erősen különbözik, az egyensúlyi magtávolság is különbözik:

Ábra potenciálok és spektrum

Ilyenkor valamelyik gerjesztett rezgési hullámfüggvénnyel lesz a legnagyobb az átfedés, ez lesz a legerősebb sáv, de tőle mind balra, mind pedig jobbra egyre gyengülő *progressziók* jelennek meg. A fenti ábrán pl. a $0 \rightarrow 2$ átmenet a legvalószínűbb. Az ilyen átmenet burkolói a tipikus UV sávok, amellyel pl. műszeres analitikából találkozhattak.

c) Disszociáció

Ábra potenciálok és spektrum

A spektrum a disszociációnak megfelelő energia felett folytonossá válik, hiszen a fragmenesek kinetikus energiája bármely érték lehet.

Gyakorlati UV-spektroszkópia

Jelentőség:

- kvantitatív analízis
- szerkezetkutatás: jellemző kromofórok kimutatása

²A rezgési hullámfüggvények alakja látható az 5.1 fejezetben

Kromofór: olyan molekularészlet (csoport, kötés), mely könnyen gerjeszthető elektronokat tartalmaz.

A kromofórok alapján különböztetünk meg sávtípusokat:

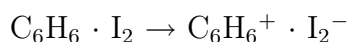
1. $\pi \rightarrow \pi^*$ – kromofór: kettőskötés v. Π -rendszer
a kötő π pályáról nemkötő π^* pályára gerjesztünk

	etilén	butadién	hexatrién	oktatetraén
$\lambda(\text{Å})$	1620	2170	2510	3040

ún. batokróom eltolódást látunk: λ nő

Mivel magyarázható? Dobozba zárt részecske energiaszintjei közötti különbség csökken a doboz méretének növekedésével ($\Delta E_{n-n'} \sim \frac{n^2-n'^2}{L^2}$)

2. $n \rightarrow \pi^*$ – kromofór a magános elektronpár
3. $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, stb
4. töltésátmeneti („charge transfer”) gerjesztés
a gerjesztés a molekula egyik részében lokalizált pályáról egy másik részén lokalizált pályára történik \rightarrow a molekula egyik felén parciális pozitív, a másikon parciális negatív töltés keletkezik, így a dipólusmomentum jelentősen megnő. Példa:



Az ilyen sávok intenzitás nagyon nagy, mert nagy a dipólusmomentum megváltozása!

5. átmenetifémek komplexei
(l. a 4.9 fejezetet)

Gerjesztett állapotok megszűnése

A kvantummechanika szerint a gerjesztett állapot csak „kvázi-stacionárius”, azaz élet-tartama véges. Megszűnhet:

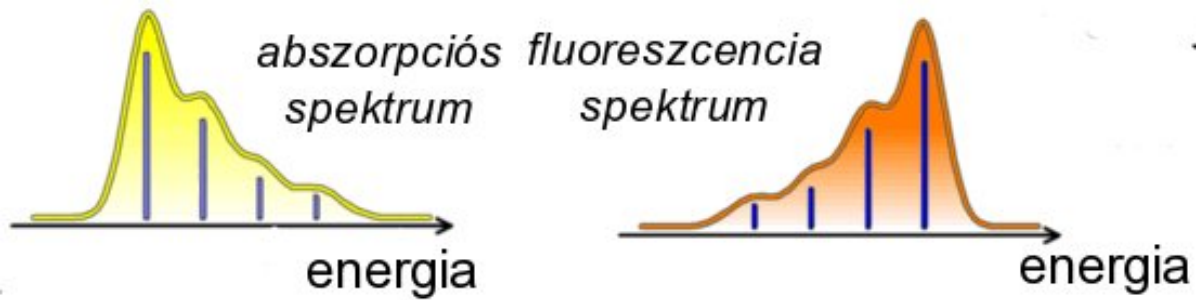
- sugárzás nélkül: bonyolult mechanizmussal egyéb szabadsági fokra kerül át az energia (főleg rezgésre, forgásra \rightarrow minta felmelegszik)
- sugárzással
 - fluoreszcencia – azonnal (nanoszekundumos nagyságrend)
 - foszforeszcencia – időben késleltetve (szekundumos, sőt perces nagyságrend)

Fluoreszcencia

Ábra: alap- és gerjesztett állapot rezgési sávja között átmenetek

Az ábráról látható:

- $\lambda_{ki} \geq \lambda_{be}$
- a abszorpció a gerjesztett állapot rezgési szintjeit mutatja
- az emisszió az alapállapot rezgési szintjeit mutatja



Foszforeszcencia

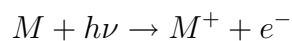
Mi a késés oka?

Ábra: foszforeszcencia

Mivel triplétt \rightarrow szinglett átmenet tiltott, így csak lassan (kis intenzitással) valósulhat meg. A hullámhossz eltérése itt nagyobb, mint a fluoreszcenciánál.

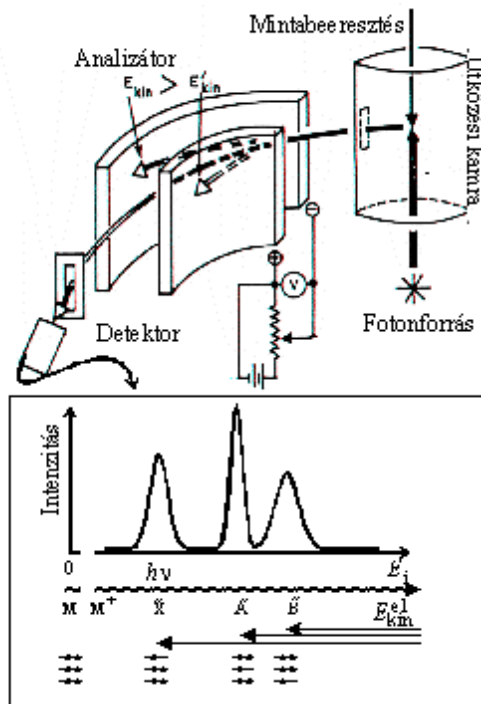
5.4.2. PES – fotoelektron spektroszkópia és ESCA

Elv: elektromágneses sugárzás hatására ionizáció történik:



A kilépő elektronok kinetikus energiáját ($T_{elektron}$) mérjük, melyből a gerjesztő fény frekvenciájának (ν) ismeretében az ionizációs energia (IE) kiszámítható.

$$h\nu = \underbrace{E_{ion} - E_{molekula}}_{IE} + T_{elektron}$$



Gyakorlatban:

- UPS: *UV fény*, az elektronokat a vegyértékhéjről távolítja el → molekulára jellemző
- XPS: *röntgen fényt* atomtörzsből távolítja el az elektront → molekulát alkotó atomokra lesz jellemző.

Fotoelektron spektroszkópia

Forrás: tradicionálisan: He lámpa ún. I és II vonala ($\sim 20\text{-}21\text{ eV}$)

Mitől függ az $E_{ion} - E_{molekula}$ energiakülönbség? A molekula és az ion állapotától.

- a molekula általában alapállapotban (elektronos ill. rezgési) van
- az ion különböző állapotai (alap- és gerjesztett) keletkezhetnek → több sáv a spektrumban
- a különböző ionállapotok különböző rezgési szintjeit is elérhetjük → rezgési finomszerkezet (mint UV esetén is)

Példa: CO_2 molekula fotoelektron-spektruma

Ábra:

Látható:

- három sávnak nincs vibronikus szerkezete – ezek nemkötő elektron ionizációjából származnak
- egy sáv jelentős vibronikus szerkezettel rendelkezik – kötő elektronpár ionizációja

Magyarázat hasonló, mint UV spektroszkópiánál: a molekula és az ion rezgési hullámfüggvényének átfedése határozza meg az egyes rezgési komponensek intenzitását. Nemkötő elektron eltávolításakor a kötésviszonyok nem változnak, főleg a 0-0 átmenet fogjuk látni, míg kötő elektron eltávolításával sokat változik a potenciálfelület és vele együtt a rezgési hullámfüggvény.

A fotoelektron spektrumból nyerhető információ tehát:

- ionizációs energia
- ion rezgési állapotai

Alkalmazás főleg nemkötő elektronpárokat tartalmazó molekulák (egyszerűbb a spektrum):

- átmenetifém-komplexek
- heterociklusos (aromás) szerves vegyületek

ESCA – Electronspectroscopy for chemical analysis

Röntgensugarakkal az atomok belső pályái is ionizálhatók.

Belső héjak:

- jó közelítéssel azonosak az atompályákkal (l. pl. víz pályáit) → az ionizációs energia jellemző lesz az atomra
- kismértékű függés a kémiai környezettől → a különböző környezetben lévő atomok ionizációs energiája kismértékben változik: „kémiai eltolódás”

Példa: etilpropionát:

Ábra: ESCA spektrum

Megjegyzés a spektrumhoz:

- az O és C atomok jele jelentősen eltérő helyen (540 ill. 290 eV-nál) jelentkezik
- az O atom jele két sávra bomlik: két eltérő környezetű O atom
- az C atom jele három sávra bomlik: három eltérő környezetű C atom

5.5. Mágneses rezonancia spektroszkópiai módszerek (NMR, ESR)

Alapelv:

Mágneses momentum kölcsönhat a mágneses térrel:

$$E_M = \mu_z \cdot B_z$$

ahol μ_z a mágneses momentum, B_z a mágneses tér z komponensei.

Mitől függ a mágneses momentum? Mint láttuk, arányos az impulzusmomentummal, például egy elektron esetén (l. H-atom):

$$\mu_z = \mu_B \cdot m$$

ahol μ_B az ún. Bohr magneton (konstans), m pedig az \hat{l}_z operátor kvantumszáma.

Általánosan felírva:

$$\mu_z = g \cdot \mu_B \cdot I_z$$

ahol g a vizsgált rendszer ún. Lande-faktora, I_z a megfelelő impulzusmomentum z komponense, melyre fennáll: $I_z = -I, -I + 1, -I + 2, \dots, I$, ahol I a megfelelő momentum operátor sajátértéke.

	pálya impulzusmomentum	elektron spin	magspin
g	1	2 (2.00232)	(kísérletből határozható meg)
I	0,1,2,...(l)	$\frac{1}{2}$	$0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$

Így az energia:

$$E_M = B_z \cdot g \cdot \mu_B \cdot I_z$$

azaz az energia $2I + 1$ értékre hasad fel!

ÁBRA

Az energiaszintek között átmenet érhető el. A mágnesesség eredet alapján megkülönböztetünk:

- magspin: NMR (Nuclear Magnetic Resonance)
- elektronspin: ESR (Electron Spin Resonance)

spektroszkópia módszereket.

5.5.1. Az NMR spektroszkópia fizikai alapjai

Történet: Bloch és munkatársai (Stanford), valamint Purcell és munkatársai (Harvard) 1946-ban egymástól függetlenül publikálták a jelenséget, majd 1952 közös Nobel-díjat kaptak.

Bizonyos magoknak van nullától különböző spinje:

mag	^1H	^2H	^{13}C	^{14}N	^{19}F	^{29}Si	^{31}P
I=	1/2	1	1/2	1	1	1/2	1/2
szintek száma (2I+1)	2	3	2	3	3	2	2

Legegyszerűbb, egyben a leggyakrabban használt eset: I=1/2

$$\mu_z = \underbrace{g \cdot \mu_B}_{\equiv \gamma'} \cdot I_z = \pm 1/2 \gamma'$$

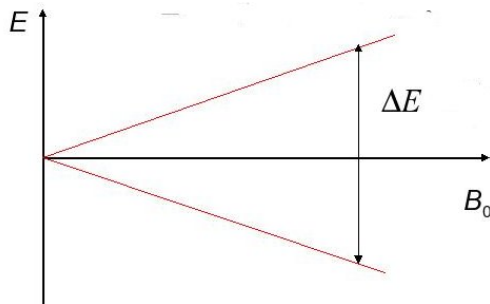
így az energia különbsége a két állapot között:

$$\Delta E_M = B_z \cdot \gamma'$$

A rendszer tehát ΔE_M -nek megfelelő frekvenciájú fotont abszorbeál:

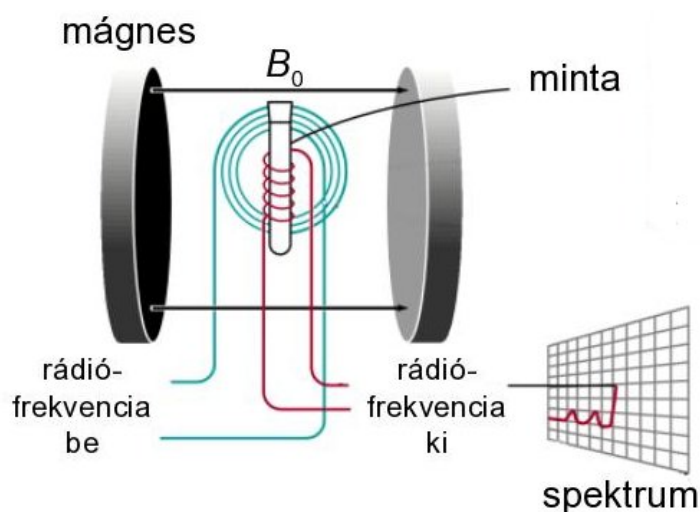
$$\nu = \frac{\Delta E_M}{h} = B_z \cdot \frac{\gamma'}{h} \equiv B_z \gamma$$

ahol $\gamma = \frac{\gamma'}{h}$



Vegyük észre, hogy a frekvencia függ a mágneses indukció (B_z) nagyságától is. Azaz: az átmenet két paraméter változtatásával érhető el, változtathatjuk az elektromágneses tér frekvenciáját és az indukciót tartjuk konstans értéken, illetve konstans mágneses tér mellett a frekvenciát változtatjuk. Megvalósítható mágneses terek esetén a ν frekvencia a *rádióhullámok* tartományába esik.

Gyakorlatban a B -t változtatják. A mérés elrendezését az alábbi ábra mutatja.



Cél: Minél nagyobb legyen a mágneses tér, hogy mérhető legyen az energiakülönbség. Az első kommerciális készülékek 60 Mhz körül dolgoztak, a mai legmodernebb készülékek már az 1 Ghz-et is túllépik.

Ezen az ábrán pedig az épületben lévő 500 MHz-es (a használt rádióhullám frekvenciája) készüléket látjuk:



5.5.2. Az NMR spektrum kvalitatív leírása

a) a kémiai eltolódás

Tekintsük a legegyszerűbb magot, a ^1H -t (proton NMR).

Hány átmenetet tapasztalunk az etilalkohol ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$) molekula esetén?

Az eddig elmondottak alapján egyet, azonban a valóságban három sáv lesz. Mi ennek az oka?

A molekulában ugyanis nem csupasz magok vannak, ezeket elektronok veszik körül. Az elektronok árnyékolják a mágneses teret, tehát egy adott protonnál észlelhető mágneses

tér a külső mágneses téren kívül függni fog a mag környezetétől is.

Képletekkel: Legyen ν a méréshez használt frekvencia. Ehhez tartozik a fentiek szerint $B_0 = \nu/\gamma$ mágneses indukció, aminél rezonanciát észlelünk. Ennek kell lennie a magnál. Az elektronok árnyékolnak, tehát ennél nagyobb teret kell a rendszerre kapcsolnunk:

$$B_0 = B^A(1 - \sigma_A)$$

ahol B^A a külső tér, σ_A az árnyékolási tényező. Mivel ez utóbbi a molekula különböző környezetben lévő atomjaira különböző, rezonanciát különböző külső indukciónál (B^A) fogunk észlelni.

Tekintsünk egy referenciát:

$$\nu \rightarrow B_0 = B^{ref}(1 - \sigma_{ref})$$

B^{ref} természetesen különbözik B^A -tól. Ami jellemző lesz az A protonra, az a mágneses indukciók különbsége:

$$B^A - B^{ref}$$

Probléma:

különböző laboratóriumokban különböző frekvenciát használnak, ettől függeni fog az indukció különbsége is, így a spektrumok nem lennének összehasonlíthatók. Ezért bevezetjük a *kémiai eltolódás* (δ_A) fogalmát:

$$\delta_A = \frac{B^{ref} - B^A}{B^{ref}} = \frac{\sigma_{ref} - \sigma_A}{1 - \sigma_A} \approx \sigma_{ref} - \sigma_A$$

A kémiai eltolódás dimenziótlan mennyiség, ppm-ben (part per million) mérjük.

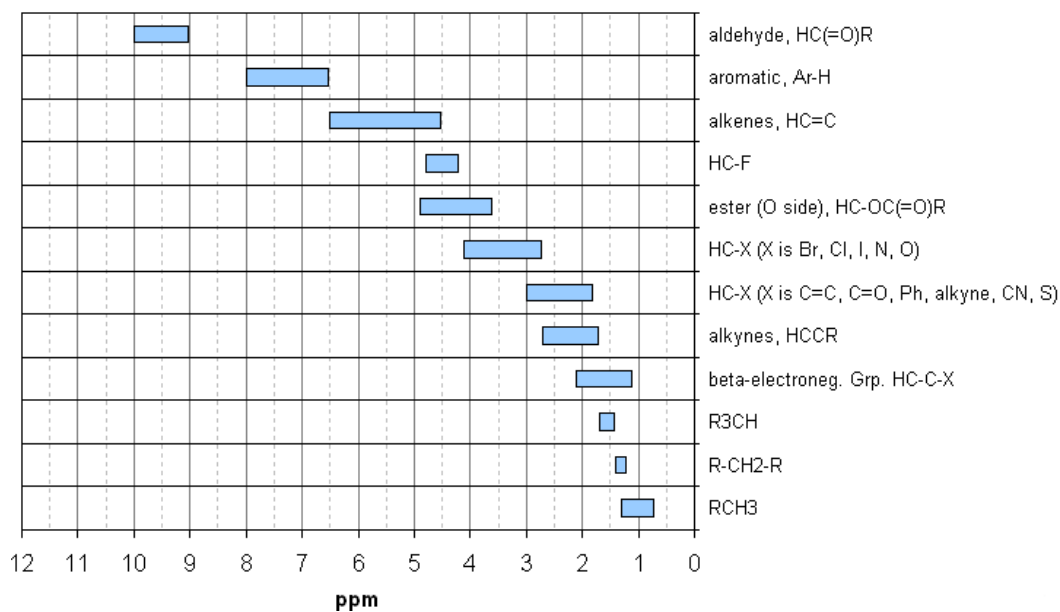
Referenciaként a TMS (tetrametilszilán) használatos. Így a különböző laboratóriumokban mért spektrumok összehasonlíthatók! (Azért TMS, mert sok egyforma proton van benne.)

Az így definiált kémiai eltolódás:

- különböző molekulák protonjai különböző helyen jelennek meg
- adott molekula különböző környezetben lévő protonjai más és más helyen jelennek meg

Az előbbi megjegyzéshez:

Jellemző kémiai eltolódások:



Kvalitatív észrevételek:

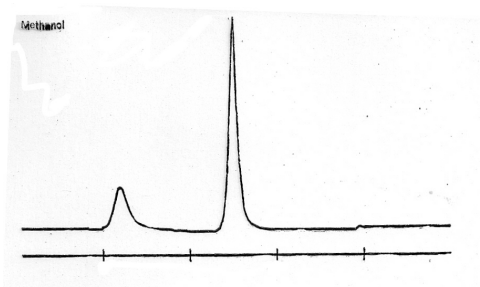
- nagy elektronegativitású szomszédos atom elszívja az elektront → a proton „csupaszabb” lesz (nagyobb eltolódás)
- aromás gyűrű: általában erősebb (pozitívabb) eltolódás. Ennek a π rendszerben fellépő köráramokat szokás okként megadni.

Az utóbbi megjegyzéshez:

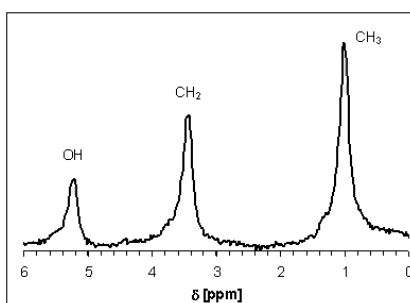
A molekulán belüli eltérés az egyik legfontosabb az alkalmazás szempontjából, mert ez alapján megadható, hogy hány féle proton van a molekulában, sőt az intenzitások alapján ezek relatív száma is kiderül.

Példák:

Metanol:

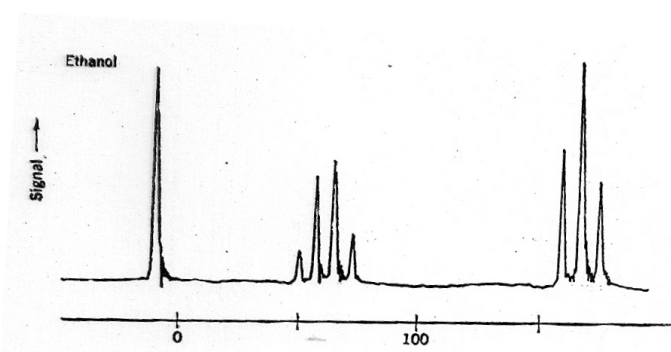


CH₃-CH₂-OH (etilalkohol):



5.5.3. A spin-spin csatolás

Finomszerkezet, pl. etanol nagyobb felbontásban:



(Hogy az OH sáv miért nem bomlik fel, azt majd később)

Magyarázat: a szomszédos, de különböző kémiai eltolódású magok között csatolás lép fel. Nagysága attól függ, hogy a **szomszédos** ekvivalens magoknak mennyi az eredő spinje, azaz $\sum_i I_z(i)$.

Például tekintsük a CH₂ csoportot! Itt két ekvivalens mag van, ezek együtt a következő állapotokat vehetik fel:

	$\sum I_z$	statisztikus súly
$\alpha\alpha$	1	1
$\alpha\beta$	0	2
$\beta\alpha$	0	
$\beta\beta$	-1	1

Azaz, három állapot lehetséges, 1,0,-1 értékkel, 1,2,1 valószínűséggel. Ezért a **szomszédos** csoport sávja három sávra hasad, melyek intenzitása 1:2:1 arányú.

Tekintsük a CH₃ csoportot:

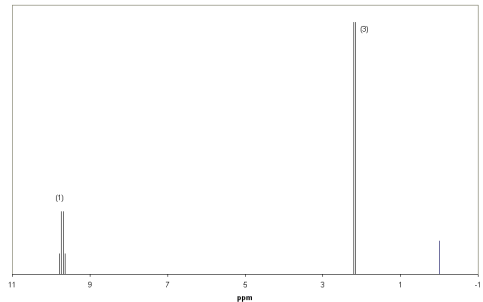
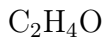
	$\sum I_z$	statisztikus súly
$\alpha\alpha\alpha$	3/2	1
$\alpha\alpha\beta$		
$\alpha\beta\alpha$	1/2	3
$\beta\alpha\alpha$		
$\alpha\beta\beta$		
$\beta\beta\alpha$	-1/2	3
$\beta\alpha\beta$		
$\beta\beta\beta$	-3/2	1

A CH_3 csoport hatására felhasadás tehát négy sávra történik, 1:3:3:1 arányban.

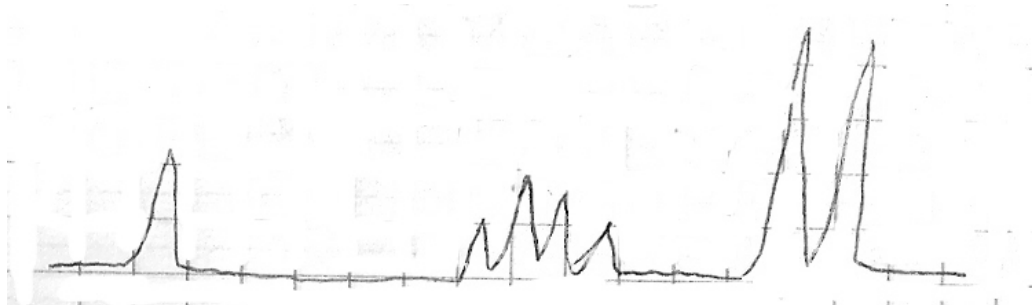
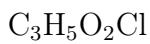
Ez magyarázza az etanol fenti spektrumát: CH_2 csoporthoz tartozó sáv négy sávra bomlik a szomszédos CH_3 csoport hatására; a CH_3 csoport sávja a szomszédos CH_2 csoport hatására három sávra hasad fel.

Mikor látjuk a felhasadást? Ha nagyobb a felbontás, azaz a különböző csoportok sávjai lehetőleg jobban eltávolodnak egymástól; ez akkor valósul meg, ha B elegendően nagy. Tehát: minél nagyobb a B , azaz minél nagyon frekvenciával működik az NMR készülék, annál inkább lehet látni a spin-spin felhasadást.

Példák:

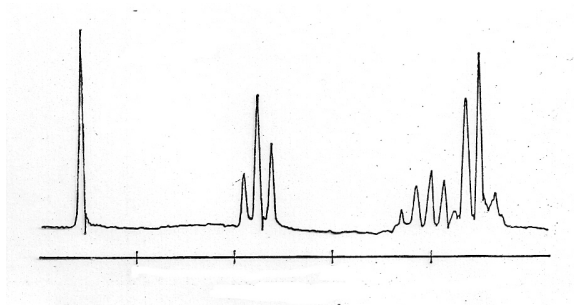


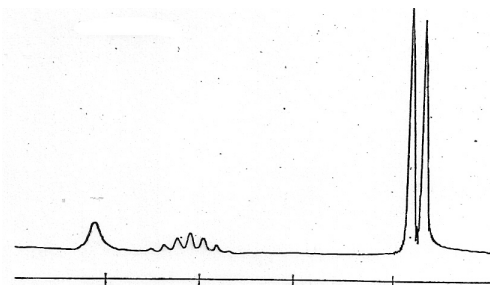
megoldás: acetaldehid



megoldás: $\text{C}_3\text{-CHCl-COOH}$

n-propil-alkohol és izopropil-alkohol. Melyik melyik spektruma?





5.5.4. Gyakorlati NMR spektroszkópia

a) Szerkezeti képlet megállapítása

- hány féle proton (vagy C atom) van benne
- ezek relatív száma
- spin-spin csatolás alapján a csoportok relatív helyzete

b) Időfüggő tényező

Határozatlansági reláció alapján:

$$\Delta E \cdot \Delta t = \frac{\hbar}{2}$$

ahol Δt a két szint kötött átmenet ideje (szint élettartama). Mivel az NMR-ben a legkisebb a gerjesztési energia, ezért itt a legnagyobb az idő. Ha a valamely folyamat (pl. protoncsere) ennél gyorsabban játszódik le, akkor a jel a folyamatra jellemző *átlag* lesz.

Okok:

- természetes
 - intermolekuláris (pl. protoncsere)
 etanolban az OH proton szignálja nem hasad fel, mert H-kötésben gyors protoncsere (ha eléggé kiszárítjuk, felhasad)
 - intramolekuláris (pl. konformációváltozás, belső rotáció)
 dimetil-amid esetén a parciális kettőskötés miatt a rotáció gátolt. A gát magassága megmérhető a spektrum hőmérsékletfüggéséből.
 ciklohexán: az axiális és ekvatoriális protonok jele nem válik szét, mert gyors konformációváltozás, szobahőmérsékleten egyetlen éles sáv.
- mesterséges – telítjük a szintet, attól megszűnik a csatolás
 (erre ^{13}C spektrum esetén van szükség, különben a protonokkal való csatolás borzalmasan bonyolult spektrumot adna. (^{13}C - ^{13}C csatolás nem lép fel, mert kicsi az előfordulása, így egy molekulában nagy valószínűséggel csak egy ilyen mag van.)

5.5.5. Az ESR spektroszkópia

Mágnesesség eredete: kompenzálatlan elektron spin \rightarrow gyökök vizsgálata.

$$\mu_B = \frac{e}{2m_{el}} \hbar$$

Az elektron tömeg három nagyságrenddel kisebb, mint a magé, ezért a felhasadás itt jóval nagyobb lesz \rightarrow átmenet a mikrohullámú tartományban.

Legegyszerűbb: H-atom, ahol két szint van; l. korábban

Alkalmazás:

- átmeneti fémek komplexei: megkülönböztethetők a gyenge és erős kristályterek (l. korábban)
- gyökök vizsgálata: pl. gyökös polimerizáció követése