

Fizikai kémia (4): Elméleti kémia (kv1c1lm1/1)  
Elméleti Kémia I. (kv1c1lm1/1, kv31n1lm1/1)  
Vázlat

Szalay Péter

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Kémiai Intézet

2018. május 22.

**Elméleti Kémia (kv1c1lm1/1)**  
**Ajánlott irodalom**

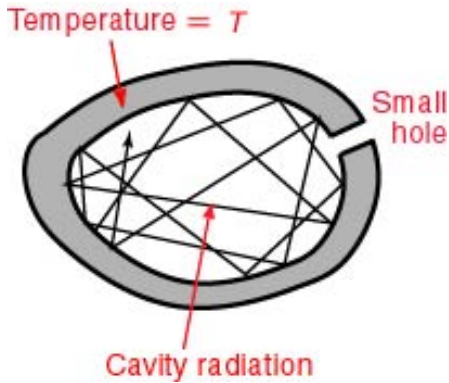
1. Az előadás vázlata: [www.chem.elte.hu/szalay\\_hu](http://www.chem.elte.hu/szalay_hu) → Oktatás → Elméleti Kémia I.  
[http://www.chem.elte.hu/departments/elmkem/szalay/szalay\\_files/elmkemI/](http://www.chem.elte.hu/departments/elmkem/szalay/szalay_files/elmkemI/)
2. Török Ferenc és Pulay Péter: 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

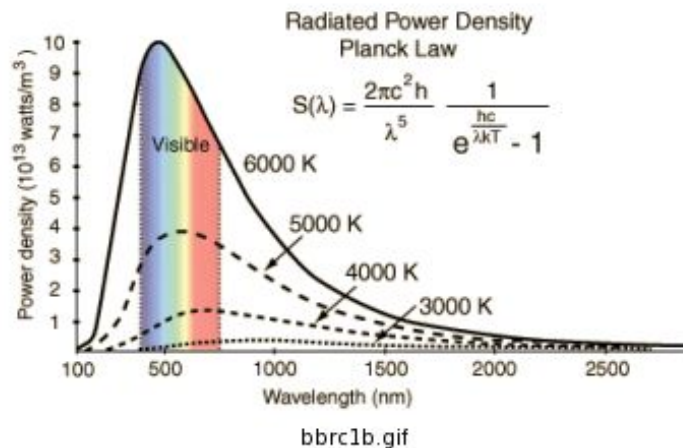
### 1.1.1. Fekete test sugárzás

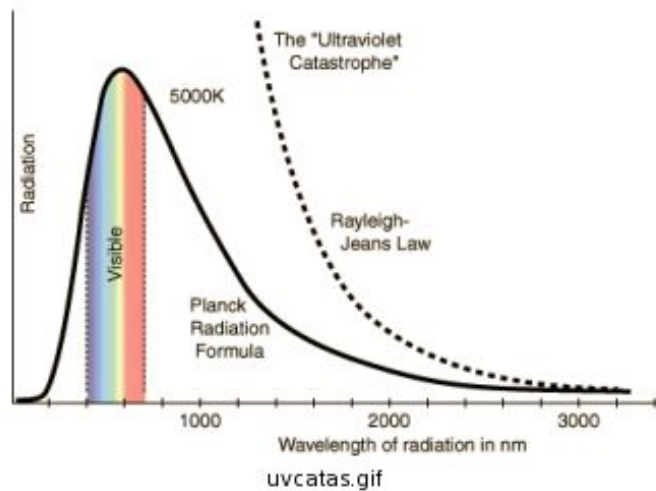
A fekete test egy olyan idealizált objektum, mely minden sugárzást, annak hullámhosszától függetlenül, elnyel, semmit sem szór vagy sugároz vissza. A fekete testet egy zárt, vastagfalú edénnyel modellezzük, amelynek a falát fűtjük. Belül a hőmérséklet hatására a testből elektromágneses sugárzás („fény”) 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,  $T_B = 2.725 \text{ K}$ )

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 jósolt hullámhossz/energiasűrűség összefüggést: a nagy frekvenciájú rezgésekhez tartozó energiasűrűség végtelenbe tart a hőmérséklettől függetlenül: „ultraibolya katasztrófa”. Tehát nincs összhangban a kísérlettel!

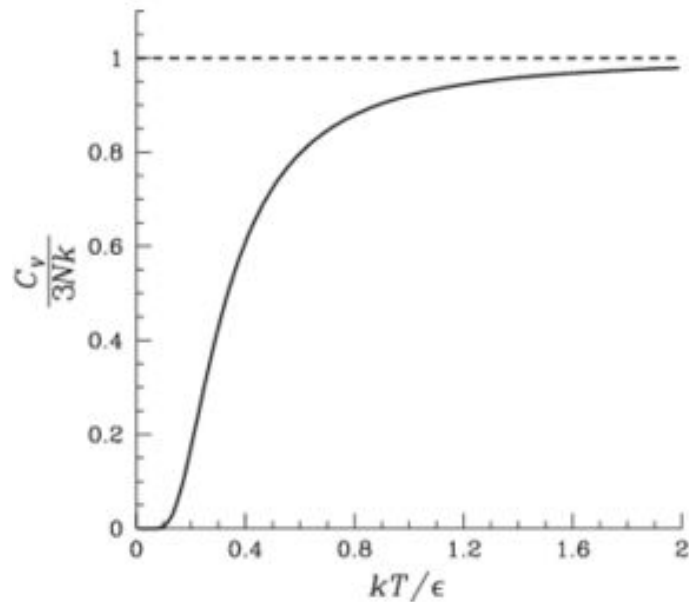
Planck 1900-ban új, merőben szokatlan magyarázattal állt elő: e szerint az egyes oszcillátorokra jutó energia nem lehet tetszőlegesen kicsi, különben végtelenül sokféleképpen lehetne az energiát az oszcillátorok között elosztani (entrópia). Tehát a tapasztalat csak akkor értelmezhető, ha az oszcillátorok 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

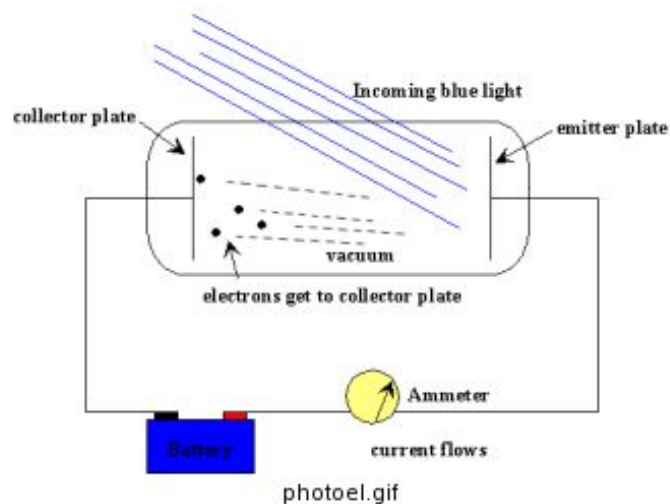
Dulong-Petit:  $c_{v,m} \approx 3R$ , tehát hőmérsékletfüggetlen, alacsony hőmérsékleten azonban:



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)

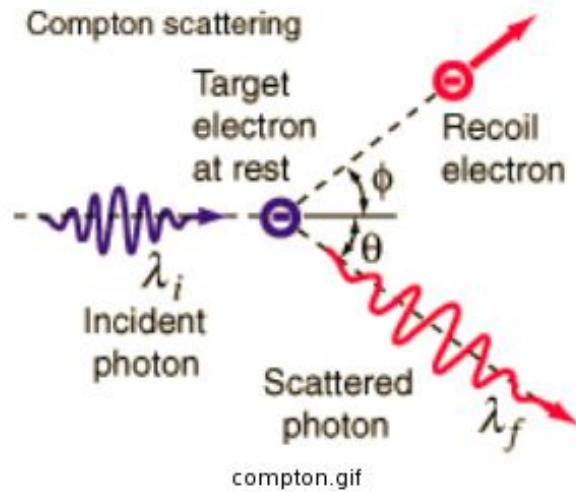
A mérések szerint a következő egyenlet áll fenn a kilépő elektron kinetikus energiája és a fény frekvenciája ( $\nu$ ) között:

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

ahol  $A$  a katód anyagától függő kilépési munka.

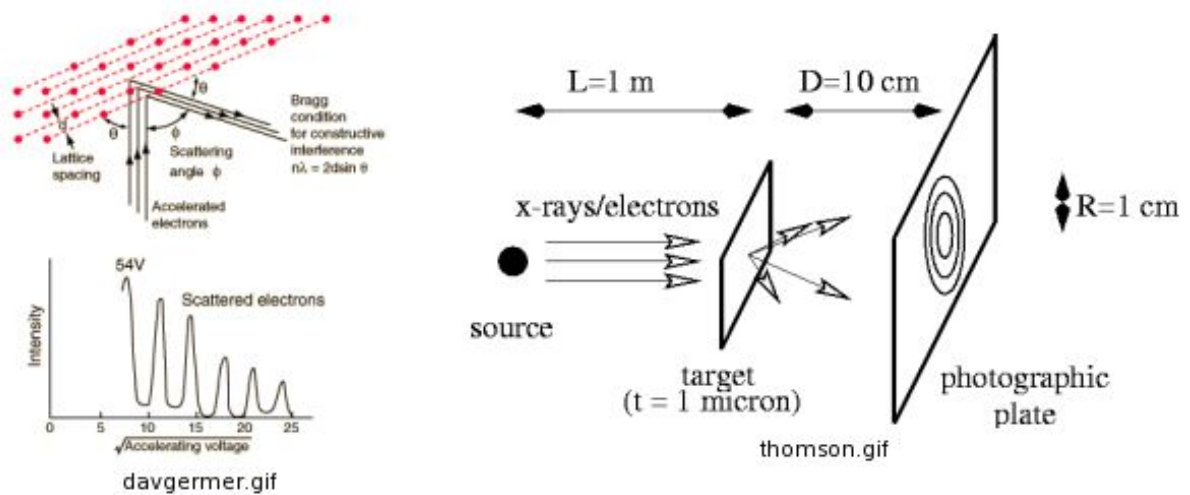
Magyarázatot Einstein adott: Planck-féle kvantumosságot feltételezve (Planck tiltakozása ellenére!!), a fény mint részecske (korpuzzkula) tekinthető és energiája csak  $h\nu$  lehet.

### 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!

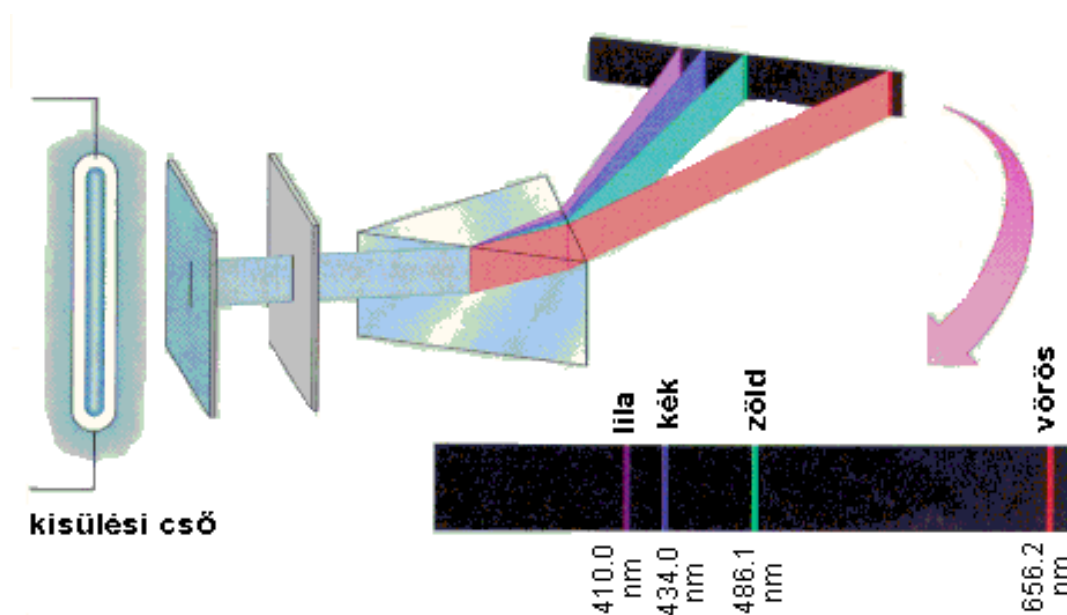
### 1.1.5. Elektronsugár szóródása



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):

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

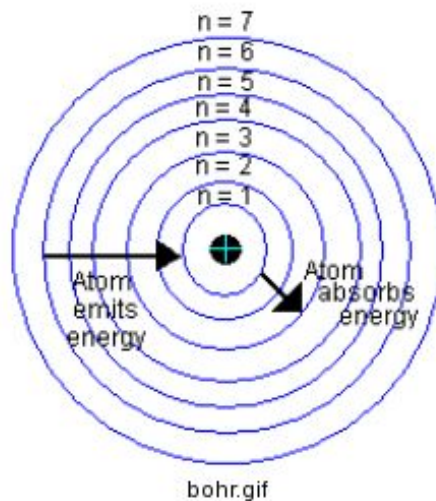
$R$  az ún. Rydberg-állandó,  $\lambda$  a hullámhossz.

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:

- $\nu$  a fény frekvenciája
- $\lambda$  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 ( $\lambda$ ) 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:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \tag{4}$$

ahol:

- $\hat{H}$  a rendszer Hamilton-operátora;
- $\Psi$  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:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \tag{5}$$

#### 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:  $\hat{T} = \frac{1}{2m} \hat{p}^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \equiv -\frac{1}{2m} \Delta$
- ...

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

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

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,  $\phi_i^A$  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  $\Psi$  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*:  $\bar{A} = \int \Psi(x)\hat{A}\Psi(x)dx$ , a mérés eredményei e körül fognak szórni  $\Delta A$  szórással (bizonytalanság).

Tehát a mérés: nem kívülálló szemlélődés, hanem beavatkozás rendszerbe.

### 1.2.7. Fizikai mennyiségek együttes mérése, Heisenberg-féle határozatlansági elv

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:

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

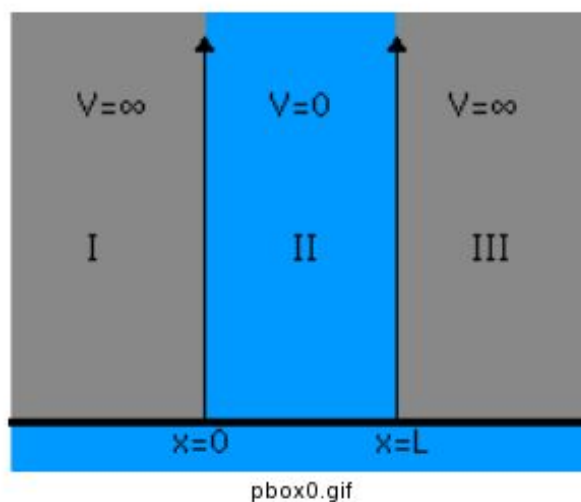
↓

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

### 1.2.8. A potenciáldoboz kvantummechanikai leírása

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

*Hamilton-operátor:*



$$V(x) = 0, \quad 0 < x < L$$

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

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:

$$\Psi(0) = \Psi(L) = 0 \tag{17}$$

Megoldandó tehát:

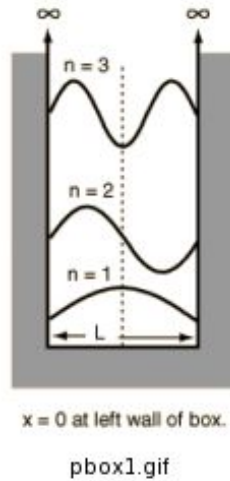
$$\hat{T}\Psi(x) = E\Psi(x) \tag{18}$$

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),  $L^2$ -tel 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.

Ugyanez van  $m \rightarrow \infty$  esetén is!!

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

Tegyük fel, hogy  $E = 0$ , ekkor  $p = 0$ , ezért  $\Delta x = \infty$ , ami ellentmondás, hiszen  $\Delta x \leq L$ .

Másként: 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

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

Degeneráció jelenik meg, a doboz szimmetriája miatt!!!

## Elméleti Kémia I. (kv1c1lm1/1)

### 1.3. A hidrogénatom kvantummechanikai leírása

#### 1.3.1. 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):

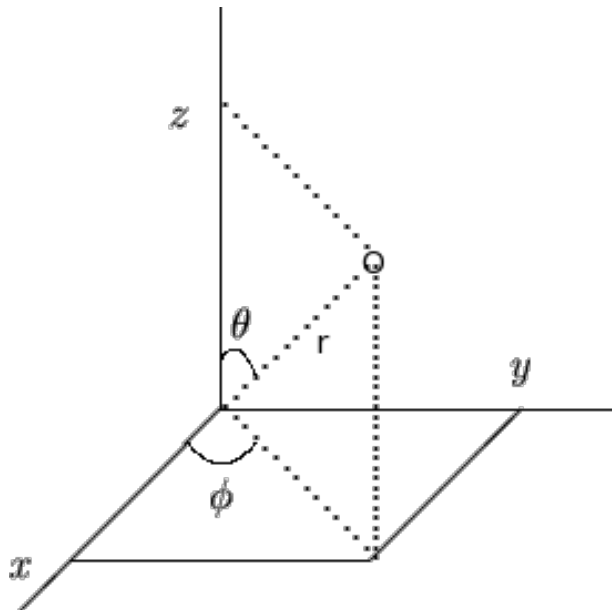
$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

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

A Hamilton-operátor (atom egységben):

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

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



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

### 1.3.2. A H-atom Schrödinger-egyenletének megoldása

Mivel  $\hat{l}_z$  és  $\hat{l}^2$  csak  $\varphi$ -tól és  $\vartheta$ -tól függ, a hullámfüggvény alakja:

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

Sajátfüggvények:

$$\Psi(r, \vartheta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_l^m(\vartheta, \varphi) = R(r) \Theta_l^m(\vartheta) e^{im\varphi} \quad (19)$$

A sajátértékek (hartree egységben):

$$E_n = -\frac{1}{2n^2} (E_h) \quad (20)$$

A kvantumszámok:

$$n = 1, 2, 3, \dots \quad (21)$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1 \quad (22)$$

$$m = -l, -l+1, \dots, 0, l-1, l \quad (23)$$

### 1.3.3. A megoldás diszkussziója

*A megoldás diszkussziója: energia*

- az energiaszintek  $n$  növelésével egyre sűrűsödnek;
- az energia csak  $n$ -tól függ, míg a sajátfüggvények  $l$ -tól és  $m$ -tól 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

*A megoldás diszkussziója: sajátfüggvény*

A teljes sajátfüggvény tehát:

$$\Psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = R(r) \Theta_l^m(\vartheta) e^{im\varphi} \quad (24)$$

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, \dots \\ l &= 0, 1, \dots, n-1 \\ m &= -l, \dots, 0, \dots, l \end{aligned}$$

A függvények:

- $r$ ,  $\vartheta$  és  $\varphi$  polárkoordinátáktól függnnek
- $n$ ,  $l$  és  $m$  kvantumszámok szerint osztályozhatók

Elnevezések  $l$  szerint

$l$	elnevezés	komponensek száma
0	<i>s</i>	1
1	<i>p</i>	3
2	<i>d</i>	5
3	<i>f</i>	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. (kv1c1lm1/1)

A H-atom sajátfüggvényei ( $\Psi_{nlm}$ ):

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

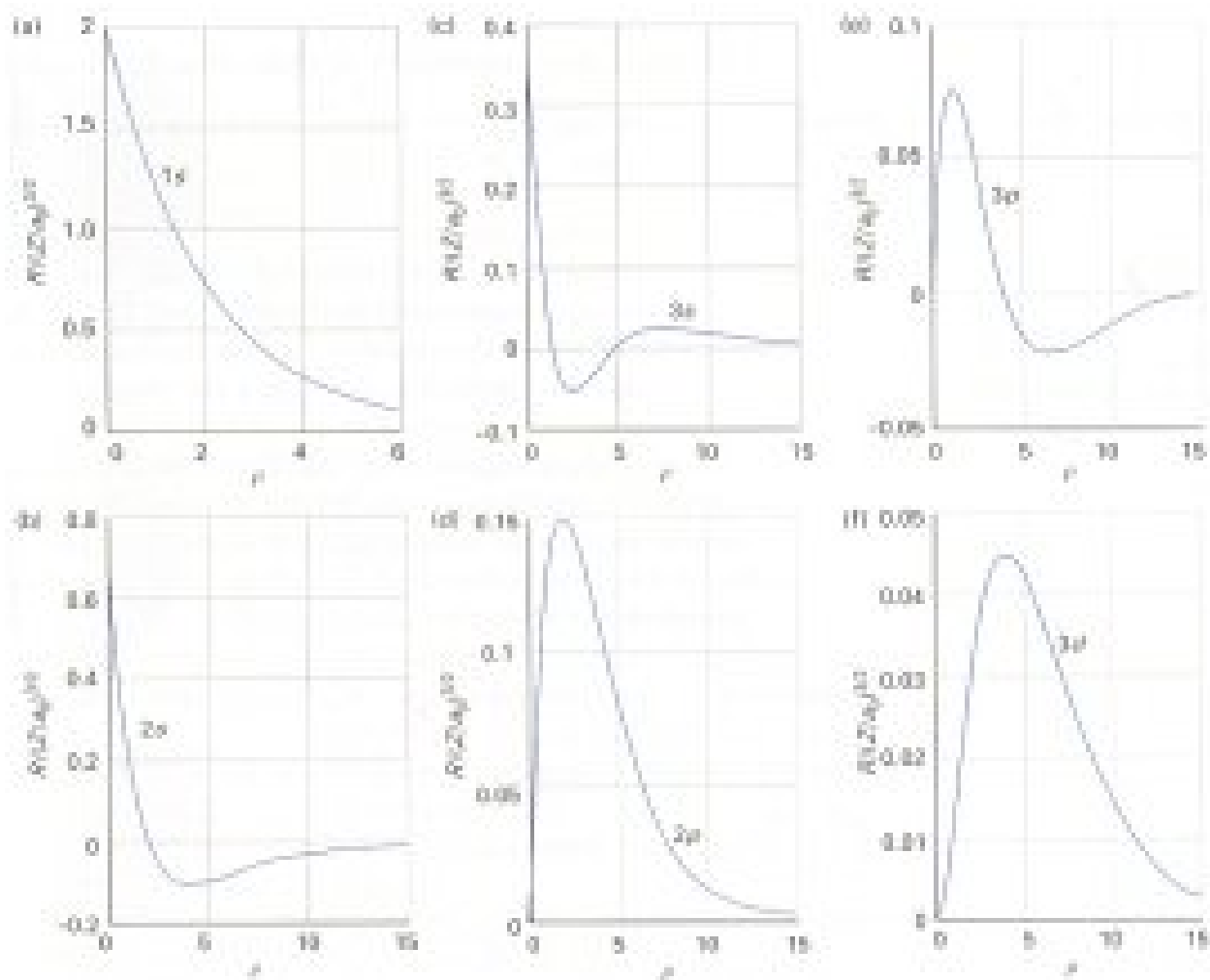
(Ezt természetesen nem kell megjegyezni!!!!)



## Elméleti Kémia I. (kv1c11m1/1)

A megoldás diskussziója: pályák ábrázolása

Radiális rész:



## Elméleti Kémia I. (kv1c1lm1/1)

*A megoldás diszkussziója: pályák ábrázolása*

Szögfüggő rész: iránydiagramm

- $\vartheta$  és  $\varphi$  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

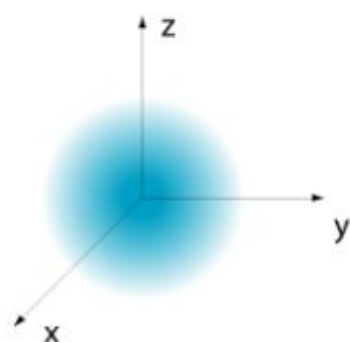
## Elméleti Kémia I. (kv1c1lm1/1)

A megoldás diszkussziója: pályák ábrázolása

Szögfüggő rész: iránydiagramm

### 1s orbital

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

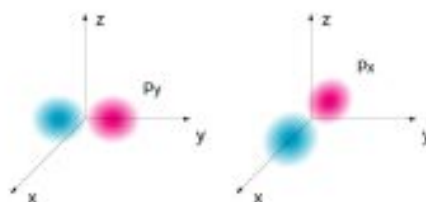
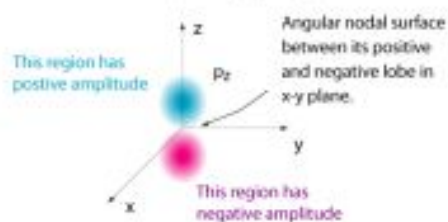


The 1s standing wave function (orbital) is all positive (i.e., no negative lobes) and has no nodal surfaces. It is spherically symmetric.

1sOrbital.gif

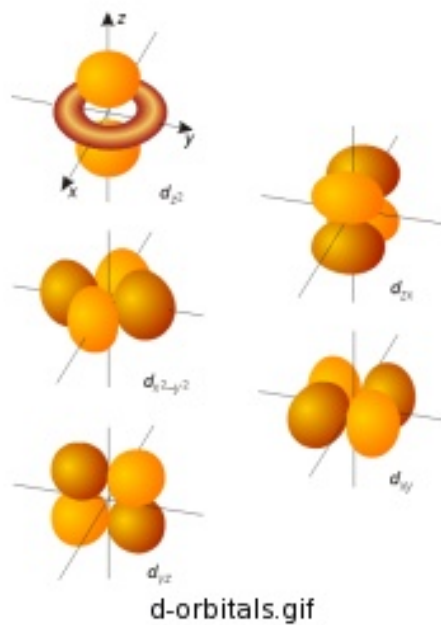
### 2p orbitals

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

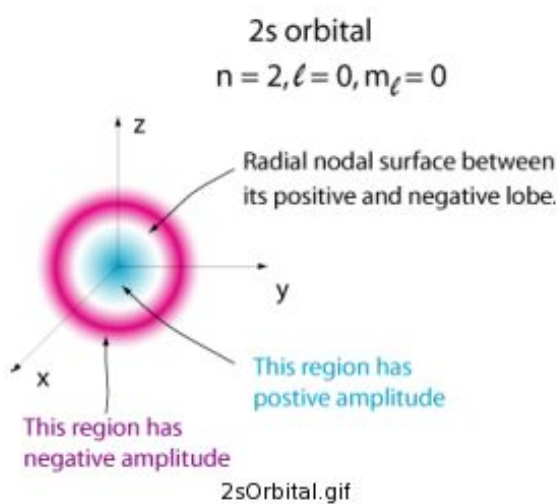


2pOrbitals.gif

## Elméleti Kémia I. (kv1c1lm1/1)

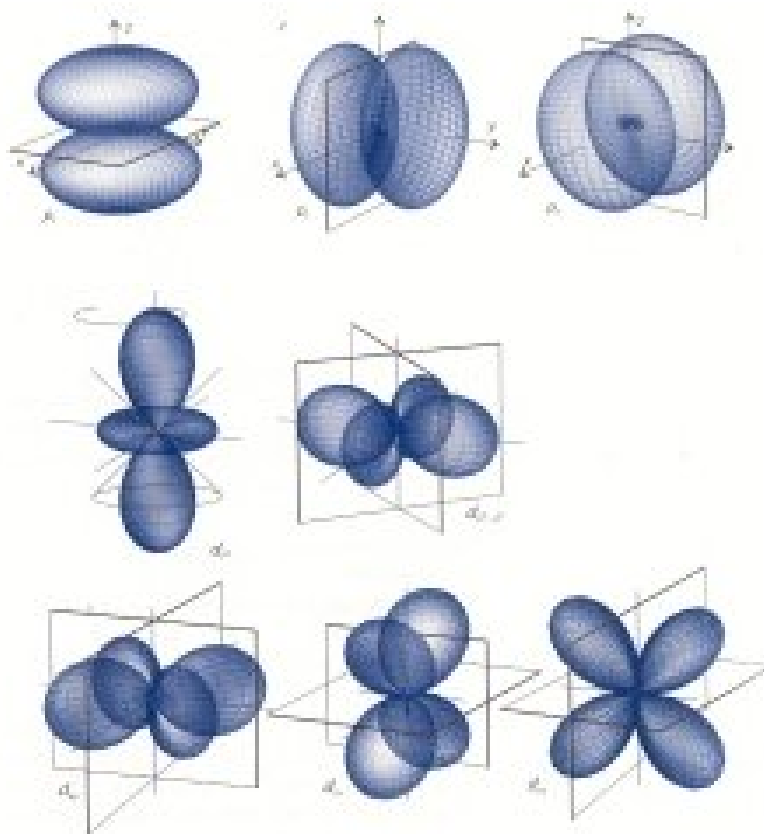


Amit nem látunk az iránydiagramból: radiális részből származó csomófelületek:

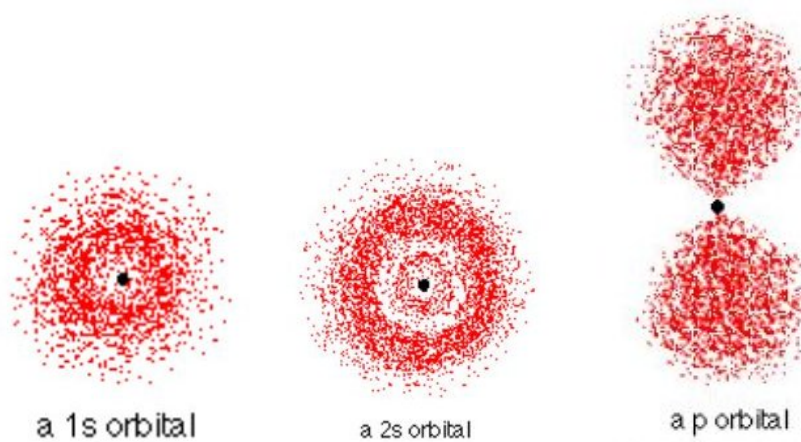


## Elméleti Kémia I. (kv1c1lm1/1)

*A megoldás diszkussziója: pályák ábrázolása*  
p és d pályák:



*A megoldás diszkussziója: pályák ábrázolása*  
A pályák ábrázolása: pontozás



## Elméleti Kémia I. (kv1c1lm1/1)

*A megoldás diszkussziója: áttérés valós függvényekre*

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

$$2p_0 = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} e^{-r/2} \underbrace{r \cos(\vartheta)}_z = 2p_z \quad (25)$$

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

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (2p_1 + 2p_{-1}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{8\sqrt{\pi}} (re^{-r/2} \sin(\vartheta)e^{i\varphi} + re^{-r/2} \sin(\vartheta)e^{-i\varphi}) \quad (26)$$

$$= \frac{1}{8\sqrt{2\pi}} e^{-r/2} r \sin(\vartheta) \underbrace{(e^{i\varphi} + e^{-i\varphi})}_{2 \cos(\varphi)} \quad (27)$$

$$= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} e^{-r/2} \underbrace{r \sin(\vartheta) \cos(\varphi)}_x = 2p_x \quad (28)$$

$$\frac{1}{i\sqrt{2}} (2p_1 - 2p_{-1}) = 2p_y \quad (29)$$

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

Hasonlóan járhatunk el a  $d$  függvényekkel is:

$$3d_0 = \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} e^{-r/3} \underbrace{r^2(3 \cos^2(\vartheta) - 1)}_{3z^2} = \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} e^{-r/3} (3z^2 - r^2) = 3d_{z^2} \quad (30)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (3d_1 + 3d_{-1}) = 3d_{xz} \quad (31)$$

$$\frac{1}{i\sqrt{2}} (3d_1 - 3d_{-1}) = 3d_{yz} \quad (32)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (3d_2 + 3d_{-2}) = 3d_{x^2-y^2} \quad (33)$$

$$\frac{1}{i\sqrt{2}} (3d_2 - 3d_{-2}) = 3d_{xy} \quad (34)$$

## Elméleti Kémia I. (kv1c1lm1/1)

*A megoldás diszkussziója: elektronsűrűség*

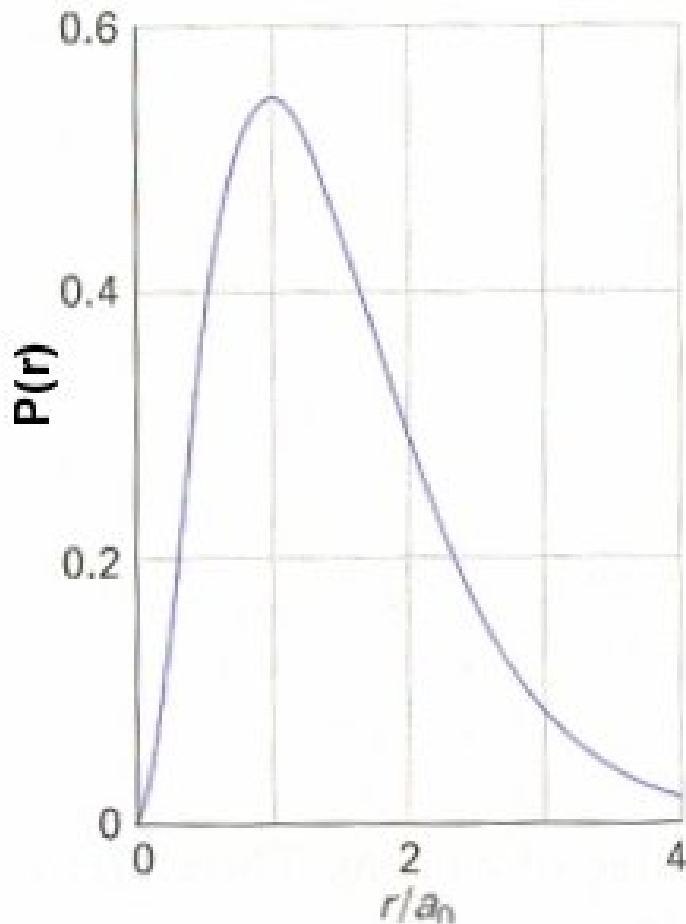
A hullámfüggvénynek nincs fizikai jelentése, a függvény négyzete ( $\Psi(r)^* \cdot \Psi(r)dr = |\Psi|^2 dr$ ) megadja a tartózkodás valószínűségét.

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:

$$P(r) = 4\pi r^2 \Psi(r)^* \cdot \Psi(r) dr \quad (35)$$

Ezt a mennyiséget *radiális sűrűségfüggvénynek* nevezzük.

Az 1s függvény radiális sűrűségfüggvénye:



## Elméleti Kémia I. (kv1c1lm1/1)

*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?*

$$\bar{r} = \langle \Psi | \hat{r} | \Psi \rangle \quad (36)$$

1s függvény esetén:

$$\bar{r} = \langle 1s | \hat{r} | 1s \rangle = \frac{3}{2} \quad (37)$$

$$(38)$$

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

Analitikusan is megadható:

$$\bar{r} = \frac{a_0}{2} [3n^2 - l(l+1)] \quad (39)$$

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

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

$$\int_{r=0}^{r_0} 4\pi r^2 \Psi^* \cdot \Psi dr \quad (40)$$

$r_0$ (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. (kv1c1lm1/1)

*A megoldás diszkussziója: degeneráltság*

A H-atom pályái nagyfokú degeneráltságot mutatnak (l. fentebb is). Az azonos  $l$  kvantumszámhoz tartozó pályák degeneráltságának oka a gömbszimmetria.

pálya	$l$	$m$	degeneráltság
1s	0	0	nem degenerált
2s	0	0	nem degenerált
2p <sub>0</sub>	1	0	háromszorosan degenerált
2p <sub>1</sub>	1	1	
2p <sub>-1</sub>	1	-1	
3s	0	0	nem degenerált
3p <sub>0</sub>	1	0	háromszorosan degenerált
3p <sub>1</sub>	1	1	
3p <sub>-1</sub>	1	-1	
3d <sub>0</sub>	2	0	ötszörösén degenerált
3d <sub>1</sub>	2	1	
3d <sub>-1</sub>	2	-1	
3d <sub>2</sub>	2	2	
3d <sub>-2</sub>	2	-2	

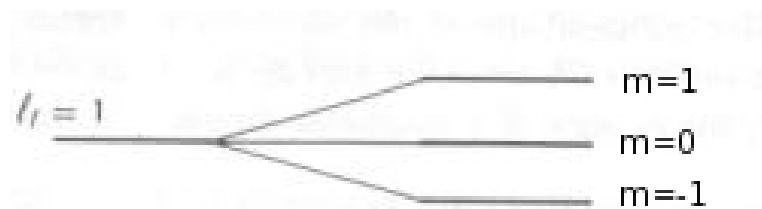
*H-atom mágneses térben*

Keringő töltés mágneses teret kelt, amely kölcsönhat a külső mágneses térrel.

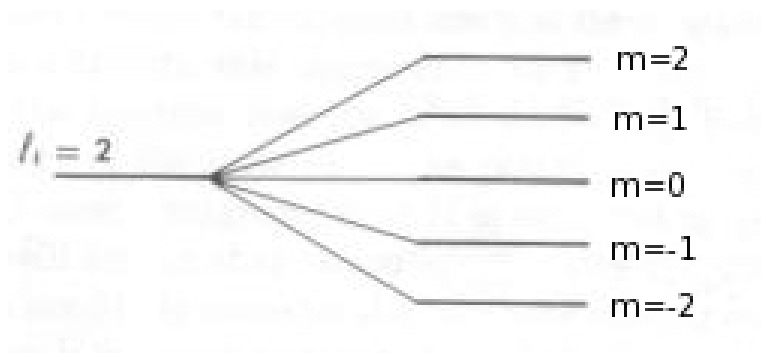
Hogyan tudjuk megérteni ennek hatását komolyabb fizika nélkül? A szimmetria segít!!

Tegyük fel, hogy a tér  $z$  irányú, azaz a  $z$  tengely mentén hat. Ez elrontja a rendszer szimmetriáját, H-atom és mágneses tér együtt már nem gömbszimmetrikus. Ebből következik, hogy a fenti táblázatban összefoglalt degeneráltságnak is meg kell szűnnie! Ez az ún. *Zeeman-effektus*.

Pl. a  $2p_1, 2p_0, 2p_{-1}$  pályák ( $l$  kvantumszám értéke 1) energiája felhasad, három különböző értéket mutat. Sematikusan:



Másik példa: a  $3d_2, 3d_1, 3d_0, 3d_{-1}, 3d_{-2}$  pályák ( $l$  kvantumszám értéke 2) energiája felhasad, öt különböző értéket mutat. Sematikusan:

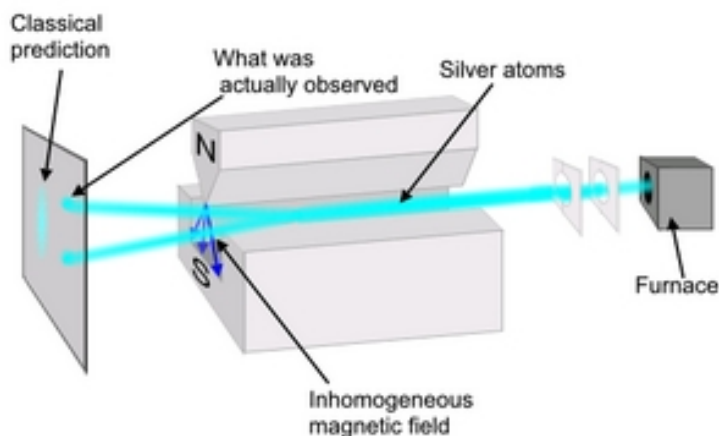


Megállapíthatjuk tehát, hogy a Zeeman-effektus hatására a H-atom energiaszintjei  $2l + 1$  szintre hasadnak fel.

### 1.3.4. 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 jelenség ugyanaz, hiszen a külső héjon akkor is egy elektron van.)

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.

Az új kvantumszám(ok) tartoznak ehhez a mozgásformához:

$$s = ? \quad (41)$$

$$m_s = -s, -s + 1, \dots, s \quad (42)$$

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

$$m_s = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \quad (43)$$

Ebből következik, hogy

$$s = \frac{1}{2} \quad (44)$$

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

El tudjuk ezt képzelni? Klasszikusan: ha az elektron egy nem pontszerű részecske, akkor tengelye körül foroghat jobbra, illetve balra.

Kvantumosan: nyilván a szétkent elektron így nem foroghat, de a „klasszikus” forgáshoz analóg jelenségnek is van mágneses hatása, ami mérhető.

Mivel  $m_s$  két értéket vehet fel, két spinállapot lehetséges. Az ehhez tartozó állapotok („spinfüggvény”) a következő képpen jelölhető ( $\sigma$  a spinváltozó):

$$m_s = \frac{1}{2} \rightarrow \alpha(\sigma)$$

$$m_s = -\frac{1}{2} \rightarrow \beta(\sigma)$$

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

$$\Psi(x, y, z, \sigma) = u(x, y, z) \alpha(\sigma) \quad (45)$$

$$\text{vagy} = u(x, y, z) \beta(\sigma) \quad (46)$$

### 1.3.5. A H-atom állapotai még egyszer

Hullámfüggvény:

$$\Psi_{n,l,m,m_s} \quad (47)$$

A kvantumszámok:

$$n = 1, 2, \dots \quad (48)$$

$$l = 0, 1, \dots, n-1 \quad (49)$$

$$m = -l, -l+1, \dots, l \quad (50)$$

$$m_s = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \quad (51)$$

Az energia továbbra is csak az  $n$  kvantumszámtól függ:

$$E_n = -\frac{1}{2n^2} [E_h] \quad (52)$$

azaz a degeneráció  $2n^2$ -szeres!!!

### 1.3.6. Spin-pálya kölcsönhatás

Kétféle mágneseséget okozó periódikus mozgásunk van tehát:

- az elektron mozgásából származó, pályához rendelhető;
- spinből származó.

Ezek a mágneses terek ugyanúgy kölcsönhatnak egymással, mint a külső mágneses térrel. Ezt hívjuk *spin-pálya kölcsönhatás*-nak.

Következmény:

- az energia függeni fog az  $l$  kvantumszámtól akkor is, ha nincs külső mágneses tér.

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

## 2. A szimmetriák elmélete

### 2.1. Szimmetriaműveletek

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

Példák:

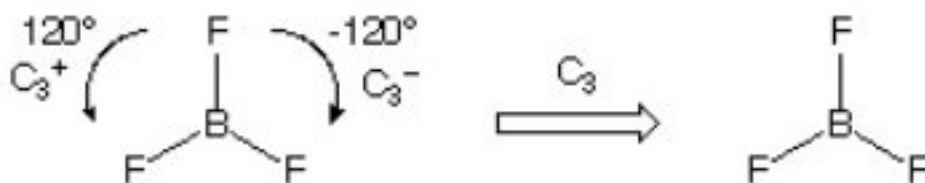
- Egy szimmetrikus épületet a közepén átmenő síkra tükrözve ugyanazt az épületet kapom.
- Körhintát elforgatom annyival, hogy az egyik ülés a másik helyére kerüljön, semmi nem változik.
- Egy tojást a tengelye körül *bármekkora* szöggel elforgatok, még mindig ugyanazt látom.

A molekulák is rendelkeznek hasonló tulajdonságokkal. Például:

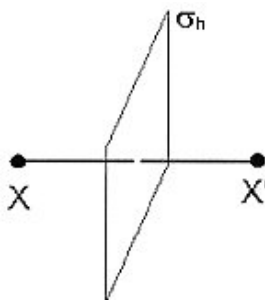
- A víz molekulát tükrözhetem a molekula síkjára, az oxigén atomon és a két hidrogén között húzódó síkra is, de akár elforgatható az oxigén atom körül 180 fokkal.
- Az ammónia molekulát elforgathatom 120 fokkal, vagy tükrözhetem a nitrogénen, az egyik hidrogénen és a másik két hidrogén között elhaladó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

Gyűjtsük össze a lehetséges szimmetriaműveleteket:

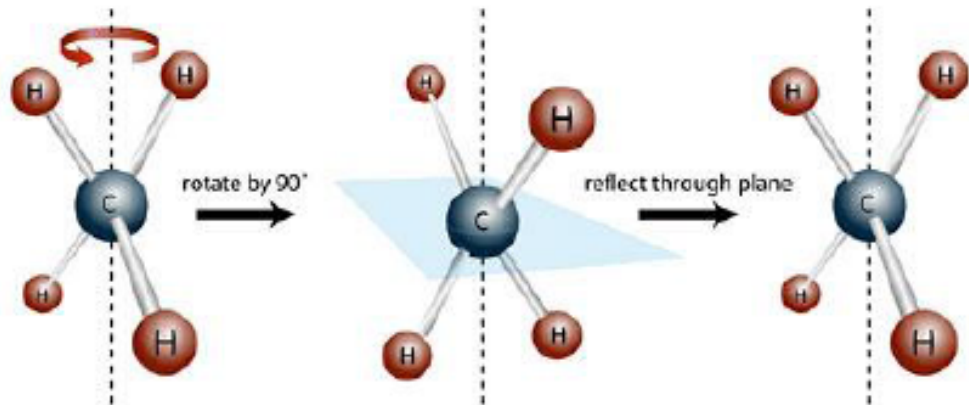
- $C_n$  – tengely körüli forgatás  $2\pi/n$  szöggel (ún. *gír*)



- $\sigma$  – tükrözés adott síkra (speciális esetek:  $\sigma_v$ ,  $\sigma_h$ ,  $\sigma_d$ , l. később)



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



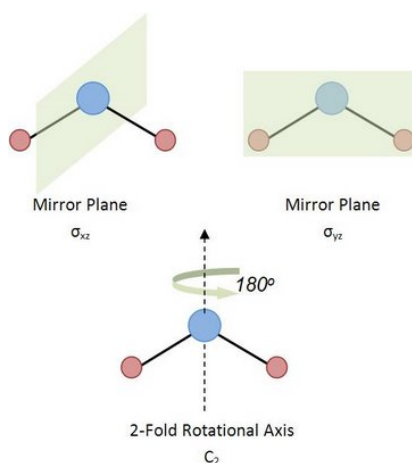
- $i$  – tükrözés egy pontra, inverzió ( $i = S_2$ )
- $E$  – azonosság (egységművelet): csak matematikai okokból kell, nem csinál semmit, vagy önmagára képez le, minden objektumot változatlanul hagy

## 2.2. Pontcsoportok

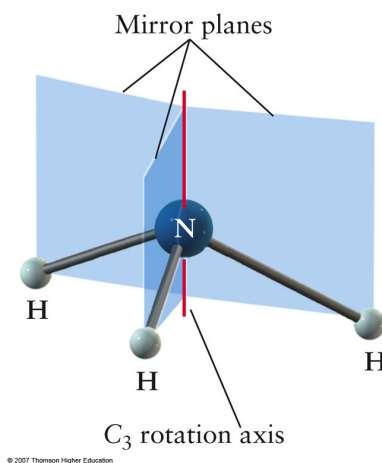
Most visszatérhetünk a kérdésre: mi a szimmetria? Azon műveletek összessége, melyek az objektumot nem változtatják meg.

Kémiai példák:

- víz:  $C_2(z)$ ,  $\sigma_{zx}$ ,  $\sigma_{zy}$ ,  $E$

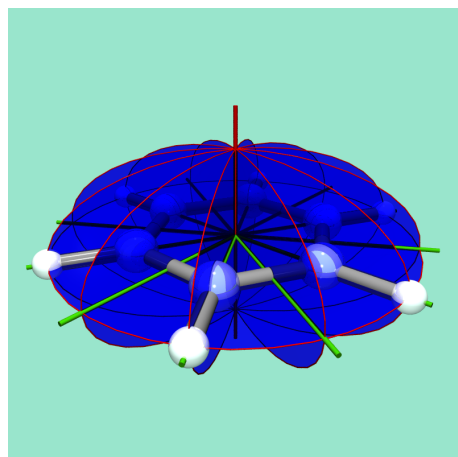


- ammónia:  $C_3(z)$ , 3 db  $\sigma_v$ ,  $E$



- benzol:  $C_6$ , 6 db  $C_2$ ,  $\sigma_h$  (horizontális, tengelyre merőleges), 6 db  $\sigma_v$  (tengelyt magában foglaló),  $i$ , ezek kombinációjaként még továbbiak is.





- formaldehid:  $C_2(z), \sigma_{zx}, \sigma_{zy}, E$

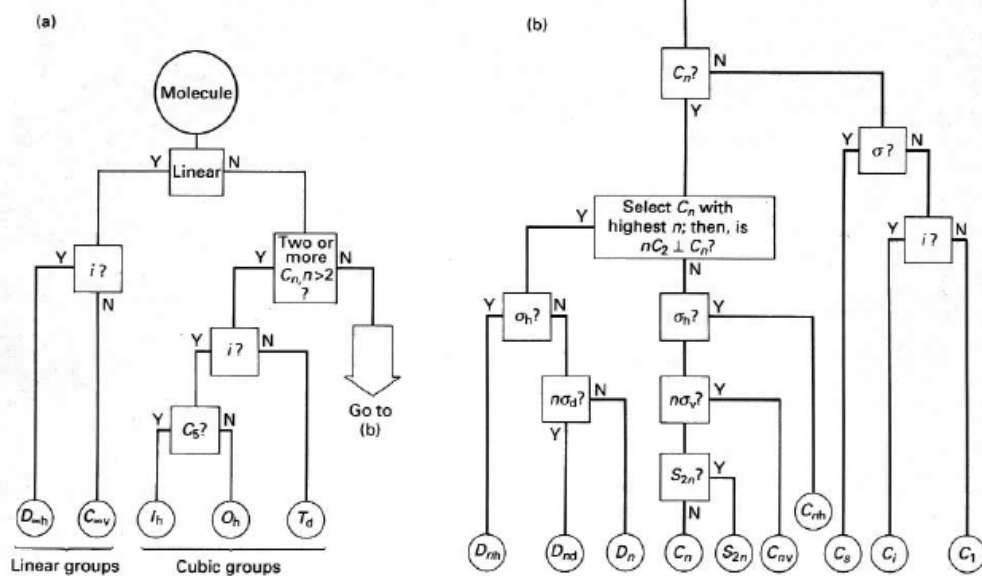
Tehát a molekuláinkat jellemzik azok az operátorok, melyek a molekulát nem változtatják meg. Láthatjuk, hogy ezek nem a molekula, hanem a szimmetria sajátjai, hiszen pl. a víz és a formaldehid esetén ugyanazok. Az operátorok ilyen csoportjait *pontcsoportnak* hívjuk. (Az elnevezés azt takarja, hogy ezek az operátorok matematikai értelemben „csoportot” alkotnak.) A pontcsoportokat az ún. Schönflies-szimbólumokkal<sup>1</sup> jellemezzük:

- $C_n$ :  $C_n$  műveletet tartalmazó csoportok
- $C_{nv}$ :  $C_n$  műveletet, valamint a tengelyt magában foglaló tükörsíkot ( $\sigma_v$ ) tartalmazó csoportok
- $C_{nh}$ :  $C_n$  műveletet, valamint a tengelyre merőleges tükörsíkot ( $\sigma_h$ ) 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

<sup>1</sup>Arthur Moritz Schönflies (1853-1928) német matematikus.

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

## Schönflies-féle jelölés



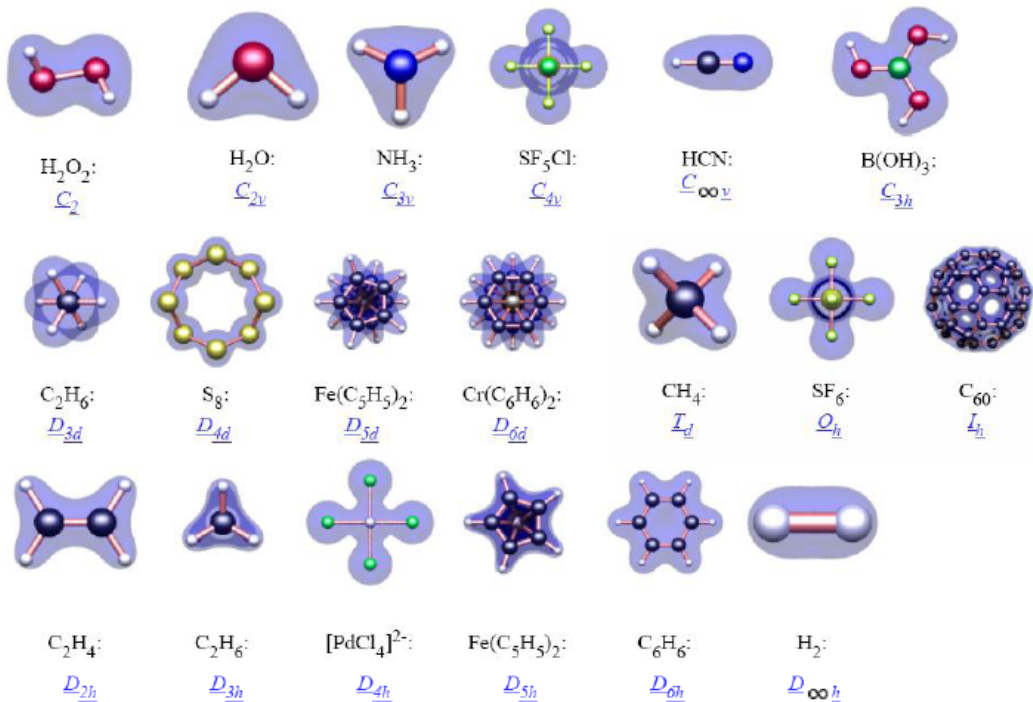
**Figure 3.15**  
 Shriver, Atkins, and Langford: *INORGANIC CHEMISTRY*, second edition  
 ©1990, 1994 D. F. Shriver, P. W. Atkins, and C. H. Langford  
 W. H. Freeman and Company

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		$C_{\infty v}$



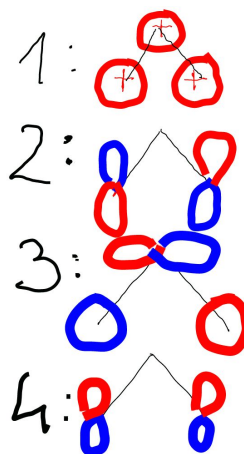
<http://newton.ex.ac.uk/research/qsystems/people/goss/symmetry/Molecules.html>

### 2.3. Reprezentációk, karaktertábla

Tehát 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	$E$	$C_2$	$\sigma_{zx}$	$\sigma_{zy}$
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.

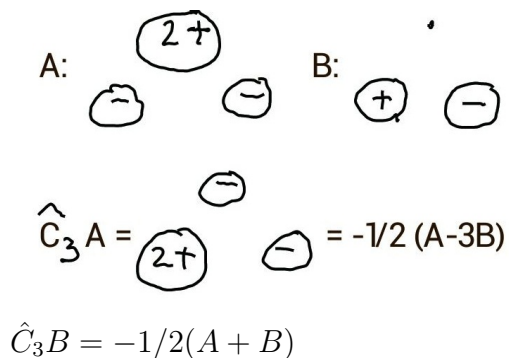
Az irreducibilis reprezentációkat és ezek szimmetriaműveltire vonatkozó jellemzőjét (karakter) a *karaktertáblázat* tartalmazza. Pl. a  $C_{2v}$  pontcsoport karaktertáblája:

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_{zx}$	$\sigma_{zy}$
$A_1$	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, csak most az első oszlopban új elnevezést vezettünk be!

„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



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 reprezentációi 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 irreprejei vannak.

Néhány elnevezés:

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

**Irrepek jele:** a karaktertábla első oszlopa; a jelölésben  $A$ ,  $B$  egydimenziós,  $E$  kétdimenziós,  $F$ ,  $T$  háromdimenziós irrepreket jelöl. Kivétel:  $C_{\infty v}$  és  $D_{\infty h}$  csoportok, ahol az egydimenziós irrepreket  $\Sigma$ , a kétdimenziósakat  $\Pi$ ,  $\Delta$ , 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  $\Sigma_g^+$ ,

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

# Elméleti Kémia I. (kv1c1lm1/1)

<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	$R_z$	
<b>E</b>	2	-1	0	(x, y) ( $R_x, R_y$ )	$(x^2-y^2, xy)$ (xz, yz)

Character table for  $D_{3h}$  point group

	E	$2C_3$	$3C_2'$	$\sigma_h$	$3\sigma_v$	$3C_2$		
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2, z^2$
$A_{2g}$	1	1	-1	1	1	-1	$R_z$	
<b>E<sub>g</sub></b>	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	
<b>E<sub>u</sub></b>	2	-1	0	-2	1	0	(x, y)	

Character table for  $D_{6h}$  point group

	E	$2C_6$	$2C_3$	$\sigma_h$	$2S_6$	$3C_2$		
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2, z^2$
$A_{2g}$	1	1	-1	1	1	-1	$R_z$	
<b>E<sub>g</sub></b>	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	
<b>E<sub>u</sub></b>	2	-1	0	-2	1	0	( $R_x, R_y$ )	(xz, yz)

Character table for  $T_d$  point group

	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6S_6$		
$A_1$	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
$A_2$	1	1	1	-1	-1		
<b>E</b>	2	-1	2	0	0		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
<b>T<sub>2</sub></b>	3	0	-1	1	-1	( $R_x, R_y, R_z$ )	
<b>T<sub>1</sub></b>	3	0	-1	-1	1	(x, y, z)	(xy, xz, yz)

Character table for  $D_{2d}$  point group

	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	1	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
$A_1$	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2, y^2, z^2$
$B_1$	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	$R_z$	xy
$B_2$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	$R_y$	xz
$B_3$	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	$R_x$	yz
$A_2$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
$B_4$	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	
$B_5$	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y	
$B_6$	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x	

Character table for  $D_{4h}$  point group

	E	$2C_4$	$2C_2$	$C_2$	$2C_2'$	$2C_2''$	1	$2\sigma_v$	$2\sigma_v'$	$\sigma_h$	$2S_4$	$2S_6$		
$A_{1g}$	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	$2C_\infty$	$\infty C_\infty$	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  $C_1, C_2, C_3; C_n, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6$   
 $C_{nv}, C_{2v}, C_{3v}, C_{4v}, C_{6v}, C_{\infty v}; C_{nh}, C_{2h}, C_{3h}, C_{4h}, C_{6h}, C_{\infty h}$   
 $D_2, D_2, D_2, D_4, D_2, D_{2h}; D_{2h}, D_{2h}, D_{2h}, D_{2h}, D_{2h}, D_{2h}$   
 $D_{nd}, D_{2d}, D_{2d}, D_{4d}, D_{2d}, D_{2d}; S_2, S_4, S_4, S_4, S_4, S_{2n}$   
 Higher  $T_d, O_h, I_h$ ; Linear  $C_{\infty v}, D_{\infty h}$

## 2.4. Direktszorzat-reprezentáció

Tekintsünk két függvényt, az egyik ( $\Psi_1(x)$ ) tartozzon a pontcsoport  $\Gamma_1$  irreducibilis reprezentációjához, a másik ( $\Psi_2(y)$ ) pedig a  $\Gamma_2$  irreprehez. Kérdés: hogyan transzformálódik a  $\Psi(x, y) = \Psi_1(x) \cdot \Psi_2(y)$  szorzatfüggvény?

Külön-külön hatunk a szimmetriaműveletekkel ( $R$ ):

$$\hat{R}(\Psi_1(x) \cdot \Psi_2(y)) = R\Psi_1(x) \cdot R\Psi_2(y) = k_1^R \cdot \Psi_1(x) \cdot k_2^R \cdot \Psi_2(y) = k_1 k_2 \cdot \Psi_1(x) \cdot \Psi_2(y) = k_1 k_2 \cdot \Psi(x, y),$$

ahol  $k_i^R$  az  $\hat{R}$  szimmetriaművelet  $i$  irreprehez tartozó karaktere. Speciális esetek:

- ha  $\Gamma_1$  a totalszimmetrikus reprezentáció volt, akkor világos, hogy a szorzatfüggvény úgy fog transzformálódni, mint  $\Gamma_2$ ;
- ha  $\Gamma_1$  és  $\Gamma_2$  egydimenziós irreprek, akkor a karakterek összeszorzódnak, a karakterek összeszorzásával lehet megkapni az új irrepreket.

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

$$\Gamma_1 \otimes \Gamma_2$$

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

### 3. Atomok elektronszerkezete

#### 3.1. 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

- $\Delta_i$  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

#### 3.2. A többielektronos 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.

#### 3.3. A Schrödinger-egyenlet

$$\hat{H}\Psi(1, 2, \dots, n) = E\Psi(1, 2, \dots, n) \quad (53)$$

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*



### 3.4. A hullámfüggvény közelítése szorzat alakú hullámfüggvénnyel

Fizikai jelentés:

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

a) ha nem lenne elektron-elektron kölcsönhatás:

$$\hat{H} = \sum_i h_i(i) \Rightarrow \underbrace{\Psi(1, 2, \dots, n)}_{\text{hullámfüggvény}} = \underbrace{\phi_1(1) \cdot \phi_2(2) \dots \cdot \phi_n(n)}_{\text{spinpályák szorzata}} \quad (54)$$

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:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \Rightarrow \hat{h}_1(1)\phi_1(1) = \varepsilon_1\phi_1(1) \quad (55)$$

$$\hat{h}_2(2)\phi_2(2) = \varepsilon_2\phi_2(2) \quad (56)$$

...

$$\hat{h}_n(n)\phi_n(n) = \varepsilon_n\phi_n(n) \quad (57)$$

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

Teljes energia:  $E = \sum_i \varepsilon_i$

Mi a  $\hat{h}_i$ ?

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2}\Delta_i - \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (58)$$

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:

$$\hat{h}_1 \rightarrow \hat{h}_1^{eff} = -\frac{1}{2}\Delta_i - \frac{Z_A}{r_{iA}} + V_1^{eff} \quad (59)$$

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

Az első elektron energiája ( $\varepsilon_1$ ) és pályája ( $\phi_1(1)$ ) megkapható, ha megoldjuk:

$$\hat{h}_1^{eff} \phi_1(1) = \varepsilon_1 \phi_1(1) \quad (60)$$

A második elektronra hasonlóan:

$$\hat{h}_2 \rightarrow \hat{h}_2^{eff} = -\frac{1}{2}\Delta_i - \frac{Z_A}{r_{iA}} + V_2^{eff} \quad (61)$$

Végül az  $n$ -edik elektronra:

$$\hat{h}_n \rightarrow \hat{h}_n^{eff} = -\frac{1}{2}\Delta_n - \frac{Z_A}{r_{iA}} + V_n^{eff} \quad (62)$$

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.

### 3.5. 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:

$$\hat{P}_{12}\Psi(1, 2, \dots, n) = \pm\Psi(1, 2, \dots, n) \quad (63)$$

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:

$$\hat{P}_{12}\Psi(1, 2, \dots, n) = -\Psi(1, 2, \dots, n) \quad (64)$$

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

$$\Psi(1, 2, \dots, n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \cdots & \phi_n(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \cdots & \phi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_1(n) & \phi_2(n) & \cdots & \phi_n(n) \end{vmatrix} \quad (65)$$

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:

$$\hat{f}(i)\phi_i(i) = \varepsilon_i\phi_i(i) \quad i = 1, \dots, n \quad (66)$$

ahol az ún. Fock-operátor

$$\hat{f}(i) = -\frac{1}{2}\Delta_i - \frac{Z_A}{r_{iA}} + U^{HF} \quad (67)$$

$U^{HF}$  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!

### 3.6. Atomok elektronszerkezete a FEM keretében

#### 3.6.1. Energia, pálya, hullámfüggvény

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

$$\hat{h}(i)\phi_i = \varepsilon_i\phi_i \quad (68)$$

$$\hat{h}(i) = -\frac{1}{2}\Delta_i - \frac{1}{r} + V \quad (69)$$

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

Megoldásként megkapjuk:

- $\phi_i$  pályákat
- $\varepsilon_i$  pályaenergiákat

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

$$\phi_i(r, \vartheta, \varphi) = R_i^{n,l}(r)Y_i^{l,m}(\vartheta, \varphi) \quad (70)$$

Segítségül hívhatjuk a szimmetriát. Az atomok pontcsoportja  $O_3^+$ , azonos a H-atommal, azaz lehetséges irrepek  $S, P, D, \dots$

Az  $O_3^+$  pontcsoport karaktertáblája:

$O_3^+$	$\hat{E}$	...
S	1	...
P	3	...
D	5	...
F	7	...
...	...	...

Szögfüggő rész: a szimmetria miatt u.a. mint H-atom, azaz  $Y(\vartheta, \varphi)$ . A szimmetria alapján 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. Egyrészt  $Z_A$  miatt gyorsabban cseng le, másrészt az elektron-elektron kölcsönhatás miatt pl. az  $2s$  és  $2p$  pályák energiája már nem lesz azonos, pályaenergia függ az  $n$  és az  $l$  kvantumszámoktól is ( $\varepsilon = \varepsilon_{nl}$ ). Ez azzal magyarázható, hogy a különböző alakú pályákra nyilván másként hat a többi elektron tere.

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

Néhány fontos fogalom:

- *Héj*: azonos  $n$  kvantumszámú pályák halmaza

- *Alhégj*: 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:  $1s^2 2s^2 2p^2$

### 3.6.2. 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:  $\alpha, \beta$

Összesen hat különböző spinpálya van ( $2p_0\alpha, 2p_0\beta, 2p_1\alpha, 2p_1\beta, 2p_{-1}\alpha, 2p_{-1}\beta$ ), amelyből  $\binom{6}{2}$  féle képpen lehet a két betöltöttet kiválasztani, azaz 15 különböző állapot lesz.

Hogyan jellemezhető a kételektronos állapotot, ahol mindkét elektron  $P$  szimmetriájú pályán van? Ismét csak a szimmetriájával, melyet a megfelelő szimmetriák (jelen esetben  $P$ ) direktszorzatával kaphatunk meg. Az eredmény egy kilenc dimenziós reprezentáció, mely a következő módon bontható fel irrepekre:

$$P \otimes P = S \oplus P \oplus D \quad (71)$$

Ezek szerint a szimmetria oldaláról három különböző állapot lehetséges:  $S$ ,  $P$  és  $D$ .

A jellemzéshez használjuk még a két elektron együttes spinjét, ami lehet szingulet ( $\alpha\beta - \beta\alpha$ ) illetve triplett ( $\alpha\alpha, \beta\beta$  vagy  $\alpha\beta + \beta\alpha$ ).

A háromféle térbeli és kétféle spin eset összesen 6 esetet eredményez.

*Az állapot teljes jelölésben a szimmetria jelét használjuk, a multiplicitást pedig első/felső indexben tesszük.*

A C-atom lehetséges állapotai 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: „Nun, einfach durch Anstieren der Spektren”):

- maximális multiplicitású a legalacsonyabb energiájú (ellentétes spin esetén nincs kicserélődés, ami a Pauli-elvből következő vonzó kölcsönhatás két azonos spinű részecske között);
- azonos multiplicitás esetén a nagyobb degeneráltságú állapot energiája alacsonyabb.

Azaz a C atomra:

$$E_{3P} < E_{1D} < E_{1S} \quad (72)$$

### 3.6.3. A spin-pálya kölcsönhatás

Mint azt a H-atomnál tárgyaltuk, az elektron periódikus mozgásából kétféle mágnesség származik, melyek egyrészt kölcsönhatnak a külső mágneses térrel (l. alább), de egymással is. Ez utóbbi a spin-pálya kölcsönhatás.

Következmény: energiaszintek felhasadnak.

Példa: C atom  ${}^3P$  állapota: tripllett állapotban van spin, P állapotban van periódikus mozgás, ezek kölcsönhatnak és három állapotot kapunk:  ${}^3P \rightarrow {}^3P_2, {}^3P_1, {}^3P_0$  Az energia három szintre hasad fel!

Példa: C atom  ${}^1D$  állapota: szinglett állapotban az eredő spin 0, így nem lehet kölcsönhatás sem, sem pedig felhasadás:  ${}^1D \rightarrow {}^1D_2$

Példa: C atom  ${}^1S$  állapota: szinglett állapotban az eredő spin nulla, S állapot esetén „keringés sincs”, nincs kölcsönhatás, nincs felhasadás:  ${}^1S \rightarrow {}^1S_0$

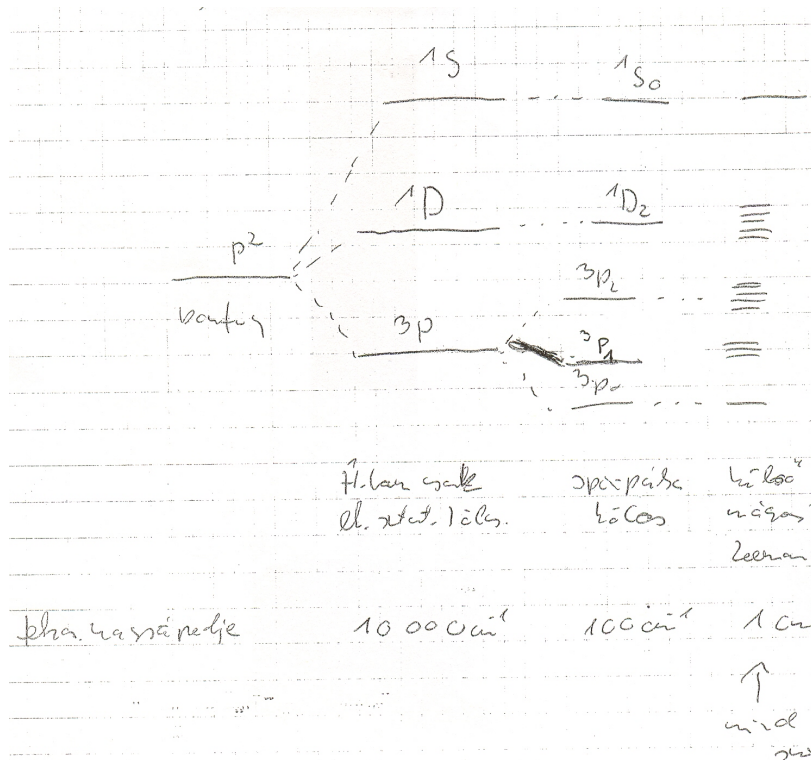
A spin-pálya kölcsönhatással kapott állapotok jelében az alsó index az ún.  $J$  kvantumszám, amellyel kiszámítható az állapotok degeneráltsága a  $2J+1$  képlet alapján. Azaz,  ${}^3P_2$  ötszörösen degenerált,  ${}^3P_1$  háromszorosan degenerált,  ${}^3P_0$  egyszeresen degenerált. Vegyük észre, hogy  $5 + 3 + 1 = 9$  azaz a három állapot kiadja a  ${}^3P$  kilenc komponensét.

### 3.6.4. Atom külső mágneses térben

Külső mágneses térben az atom már nem gömbszimmetrikus, megszűnik a degeneráltság, az állapotok teljesen felhasadnak ( $2J + 1$  szintre)

### 3.6.5. Összefoglalás

C atom  $2p^2$  konfiguráció:



További konfigurációk:

$p^1$	illetve	$p^5$	$^2P$	B, F
$p^2$	illetve	$p^4$	$^3P, ^1D, ^1S$	C, O
$p^3$			$^4S, ^2D, ^2P$	N
$p^6$	(zárt héj)		$^1S$	Ne

Azért szerepel  $p^n$  és  $p^{6-n}$  együtt mert  $n$  elektrontól vagy  $n$  üres helyből ugyanolyan és ugyanannyi állapot építhető.



## 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

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

$$\hat{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \hat{H}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \hat{T}_n(\mathbf{R}) \quad (73)$$

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 ( $\frac{M}{m_{el}} \approx 1836$ )

↓ 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  $E(\mathbf{R})$ , 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 $\text{H}_2^+$ molekulaion

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

De, a BO-t használva egyelektron-probléma:

A Hamilton-operátor:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{1}{r_{1A}} - \frac{1}{r_{1B}} + \frac{1}{R} \quad (74)$$

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

A Schrödinger-egyenlet:

$$\hat{H}\Phi_i(1; R) = E_i(R)\Phi(1; R) \quad (75)$$

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

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

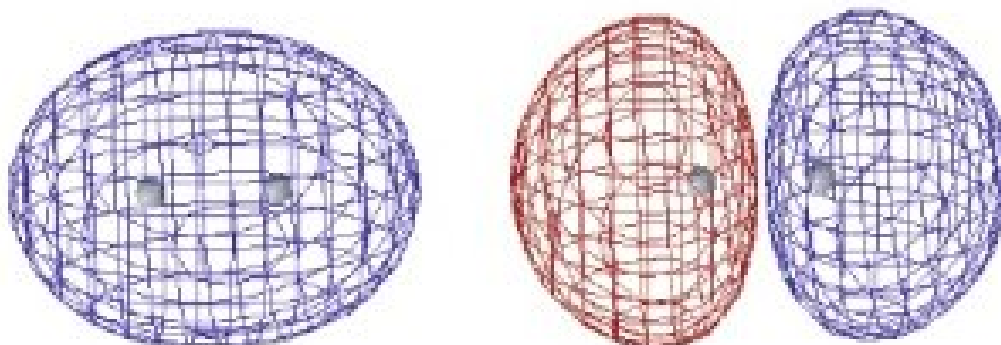
Kötéshossz: 2.00 bohr, disszociációs energia: 2.8 eV

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

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

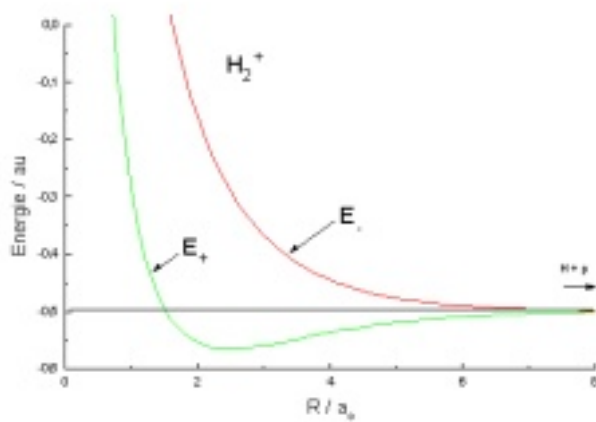
$D_{\infty h}$	E	$2C_{\infty}$	...	$\sigma \sigma_v$	i	$2S_{\infty}$	...	$\infty C_2$	linear functions, rotations	quadratic functions	cubic functions
$A_{1g} = \Sigma_g^+$	+1	+1	...	+1	+1	+1	...	+1	-	$x^2+y^2, z^2$	-
$A_{2g} = \Sigma_g^-$	+1	+1	...	-1	+1	+1	...	-1	$R_z$	-	-
$E_{1g} = \Pi_g$	+2	$+2\cos(\phi)$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



$\Phi_1$  szimmetria:  $\Sigma_g^+$

$\Phi_2$  szimmetria  $\Sigma_u^+$



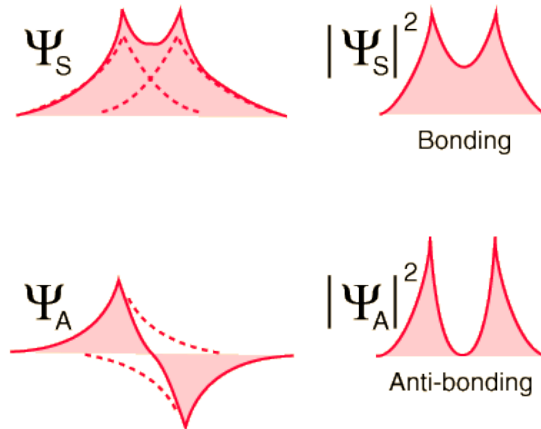
H2\_Ion\_Energien.gif

## 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  $\sigma_g$  és a  $\sigma_u$  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:

$$\sigma_g = 1s_A + 1s_B \quad (76)$$

$$\sigma_u = 1s_A - 1s_B \quad (77)$$

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

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{r_{1A}}}_{\text{H-atom az A helyen}} - \underbrace{\frac{1}{r_{1B}}}_{\text{A helyen 0}} + \underbrace{\frac{1}{R}}_{\text{konstans}} \quad (78)$$

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:

$$\phi_i = \sum_r c_{ir} \chi_r \quad (79)$$

ahol  $\chi_r$  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:

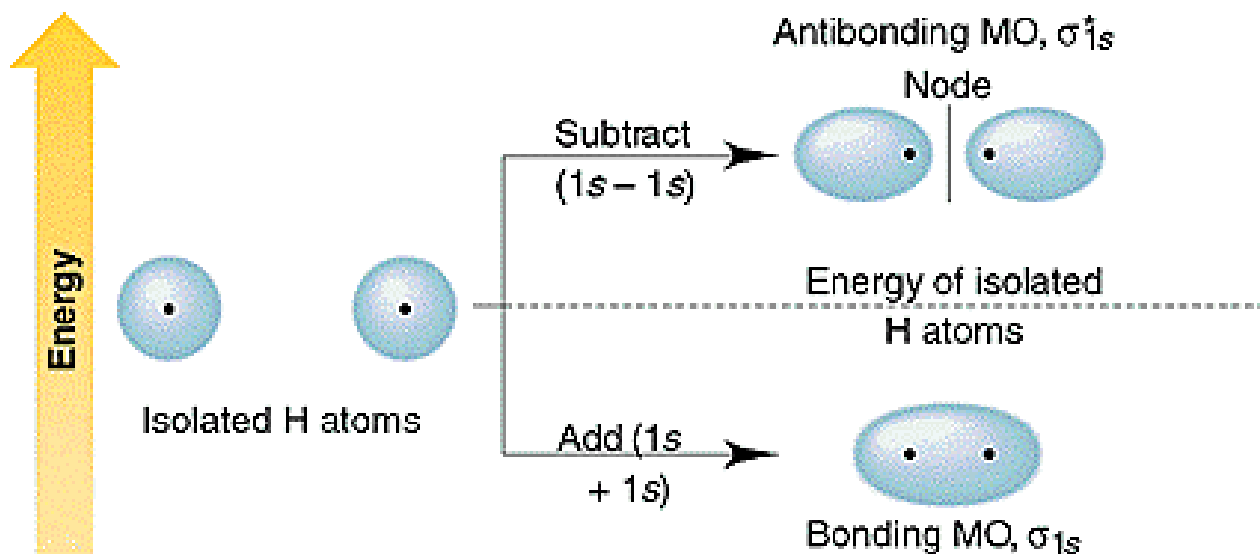
$$\phi_1 = c_{11} 1s_A + c_{12} 1s_B \quad (80)$$

$$\phi_2 = c_{21} 1s_A + c_{22} 1s_B \quad (81)$$

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

Eredmény:

Hullámfüggvény (jelen esetben pálya):

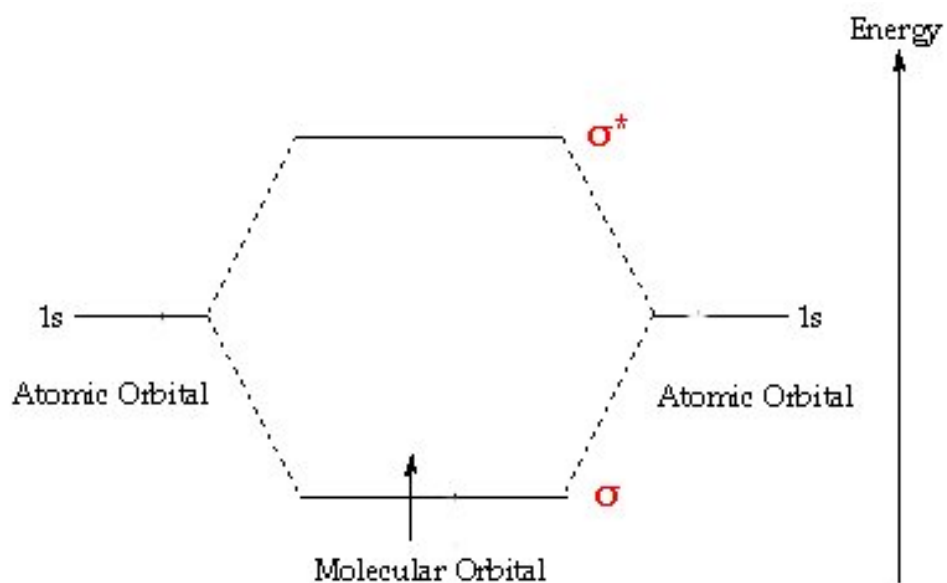


$$\phi_1 = N_1(1s_A + 1s_B) \quad (82)$$

$$\phi_2 = N_2(1s_A - 1s_B) \quad (83)$$

$N_1$  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:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^2 \Delta_i - \sum_i^2 \sum_A^2 \frac{1}{r_{iA}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \quad (84)$$

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:

$$\phi_1 = \sigma_g \alpha \quad \phi_2 = \sigma_g \beta \quad (85)$$

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

Konfiguráció:  $\sigma_g^2$

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:

$$\Psi_{MO} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1(1)\phi_2(2) - \phi_1(2)\phi_2(1)) \quad (86)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_g \alpha(1)\sigma_g \beta(2) - \sigma_g \alpha(2)\sigma_g \beta(1)) \quad (87)$$

$$= \underbrace{\sigma_g(1)\sigma_g(2)}_{\text{térbeli rész}} \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1))}_{\text{szinglett spinfüggvény-determináns}} \quad (88)$$

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

$$\Psi_{MO}^{tér} = \sigma_g(1)\sigma_g(2) \quad (89)$$

$$= N_1^2(1s_A(1) + 1s_B(1))(1s_A(2) + 1s_B(2)) \quad (90)$$

$$= N_1^2 \underbrace{(1s_A(1)1s_A(2))}_{\text{ionos}} + \underbrace{(1s_A(1)1s_B(2) + 1s_B(1)1s_A(2))}_{\text{kovalens}} + \underbrace{(1s_B(1)1s_B(2))}_{\text{ionos}} \quad (91)$$

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 (hiszen az elektronok megkülönböztethetetlenek):

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

(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:

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

A koefficienseket variációsán 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:  $D_{\infty h}$

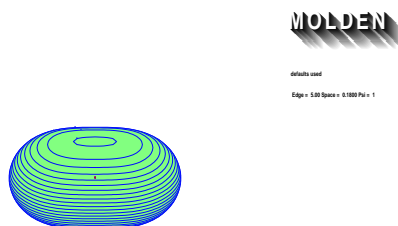
Pályák szimmetriája a  $D_{\infty h}$  pontcsoport irreprei szerint:

irrep jele	dimenzió	megfelelő pálya jele
$\Sigma_g^+$	1	$\sigma_g$
$\Sigma_u^+$	1	$\sigma_u$
$\Pi_g$	2	$\pi_g$
$\Pi_u$	2	$\pi_u$
$\Delta_g$	2	$\delta_g$
$\Delta_u$	2	$\delta_u$
$\Sigma_g^-$	1	—
stb.		

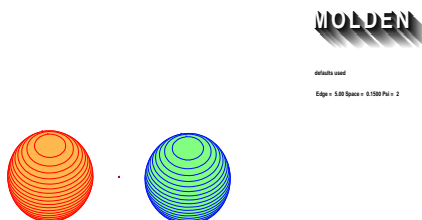
Tehát lesznek nemdegenerált ( $\sigma_g$ ,  $\sigma_u$ ) és kétszeresen degenerált ( $\pi_u$ ,  $\pi_g$ , stb.) pályák.

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

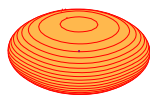
$1\sigma_g$  orbital (-1.10 hartree)



$1\sigma_u$  orbital (-0.23 hartree)

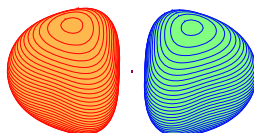


$2\sigma_g$  orbital (-0.04 hartree)



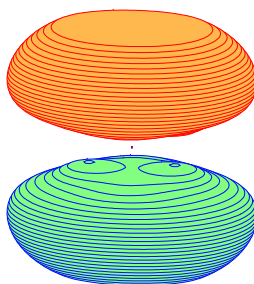
**MOLDEN**  
defaults used  
Edge = 5.00 Space = 0.0000 Pct = 3

$2\sigma_u$  orbital ( 0.10 hartree)



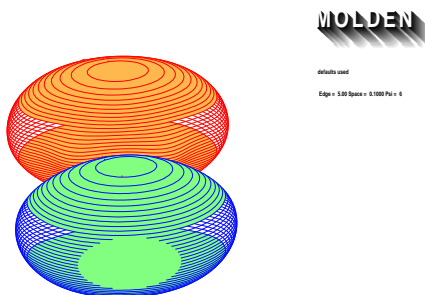
**MOLDEN**  
defaults used  
Edge = 5.00 Space = 0.0000 Pct = 4

$1\pi_u$  orbital ( 0.11 hartree)

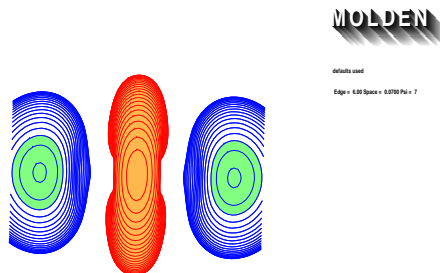


**MOLDEN**  
defaults used  
Edge = 5.00 Space = 0.0000 Pct = 5

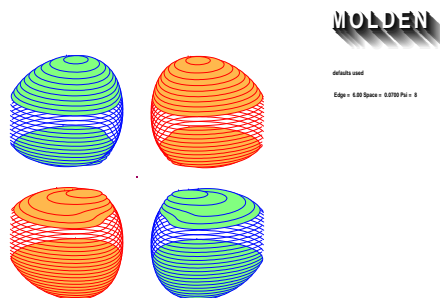
$1\pi_u$  orbital ( 0.11 hartree)



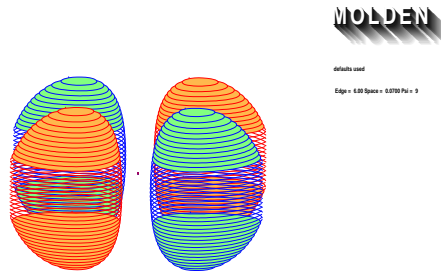
$3\sigma_g$  orbital ( 0.38 hartree)



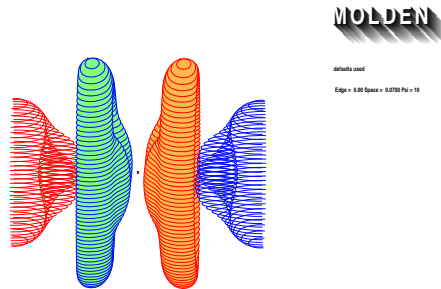
$1\pi_g$  orbital ( 0.42 hartree)



$1\pi_g$  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:

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

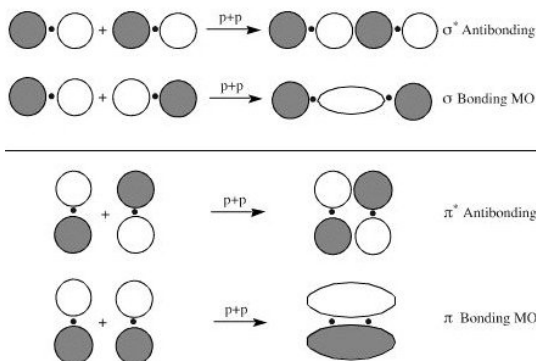
$$1\sigma_u = N_2 (1s_a - 1s_b)$$

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 pályapárt 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.

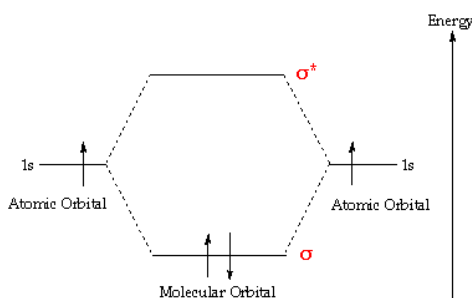
ÁBRA

## 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.  $H_2$ :



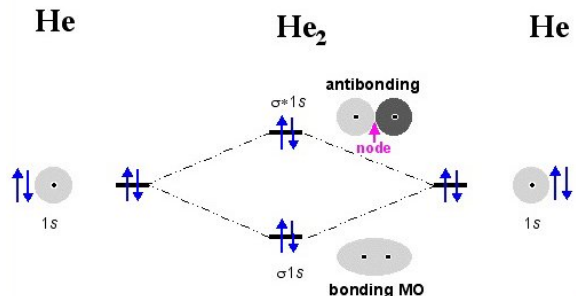
Konfiguráció:  $1\sigma_g^2$

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  $\Sigma_g^+$  lesz (itt!! De más molekuláknál a megfelelő teljesen szimmetrikus irrepnek felel meg!). Elegendő 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:

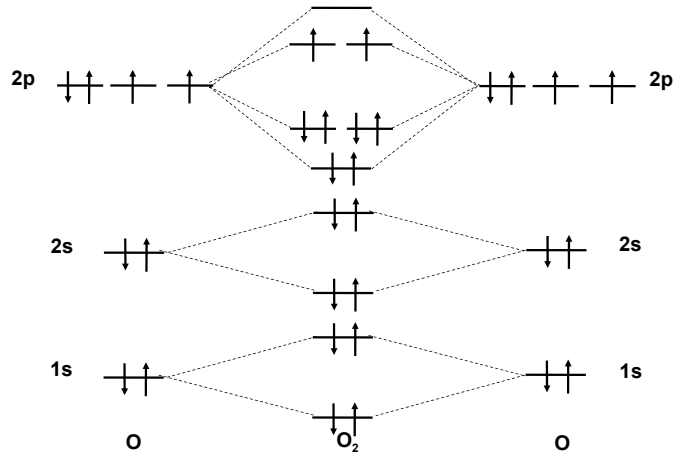
$B_2$ : Konfiguráció:  $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^2$ .

A  $\pi_u$  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:  $\approx 1$ , 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  $\pi_g$  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:  $\approx 2$ , 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

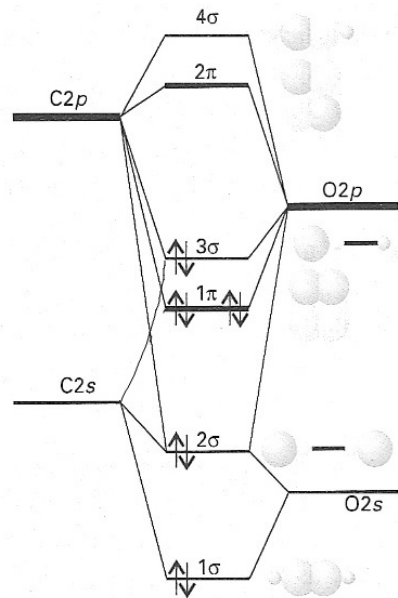
Problémák:

- a két atom pályáinak energiája nem egyenlő
- 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:

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

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

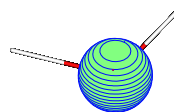
ahol  $\chi_a$  a bázisfüggvény.

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:

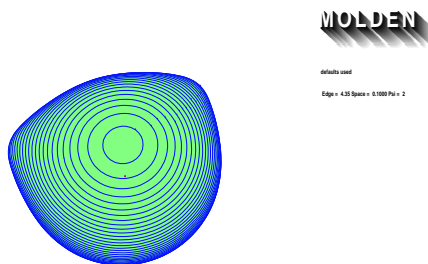
$1a_1$  pálya (-20.52 hartree)



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

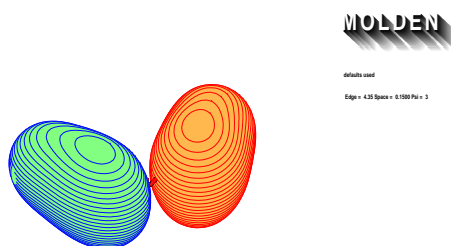
$1a_1$ :  $1s$  (törzs)

$2a_1$  pálya ( -1.33 hartree)



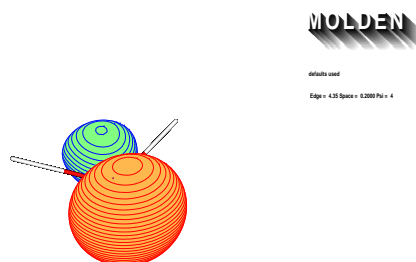
$2a_1$ :  $2s (-2p_z) + 1s_a + 1s_b$  kötő

$1b_1$  pálya ( -0.67 hartree)



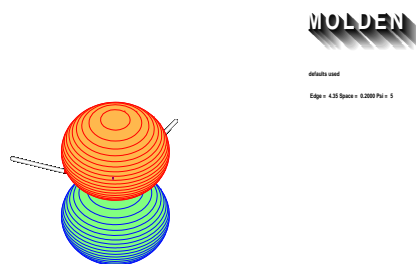
$1b_1$ :  $2p_y + 1s_a - 1s_b$  kötő

$3a_1$  pálya ( -0.56 hartree)



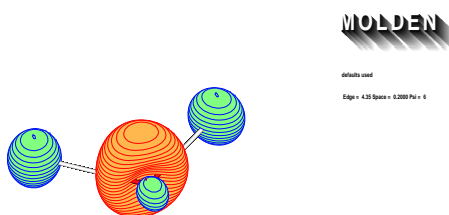
$3a_1$ :  $2p_z (+ 2s)$  nemkötő

$1b_2$  pálya ( -0.52 hartree)



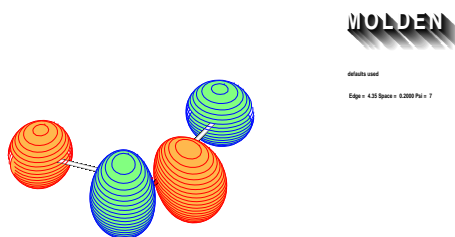
$1b_2$ :  $2p_x$  nemkötő

$4a_1$  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  $^1A_2$

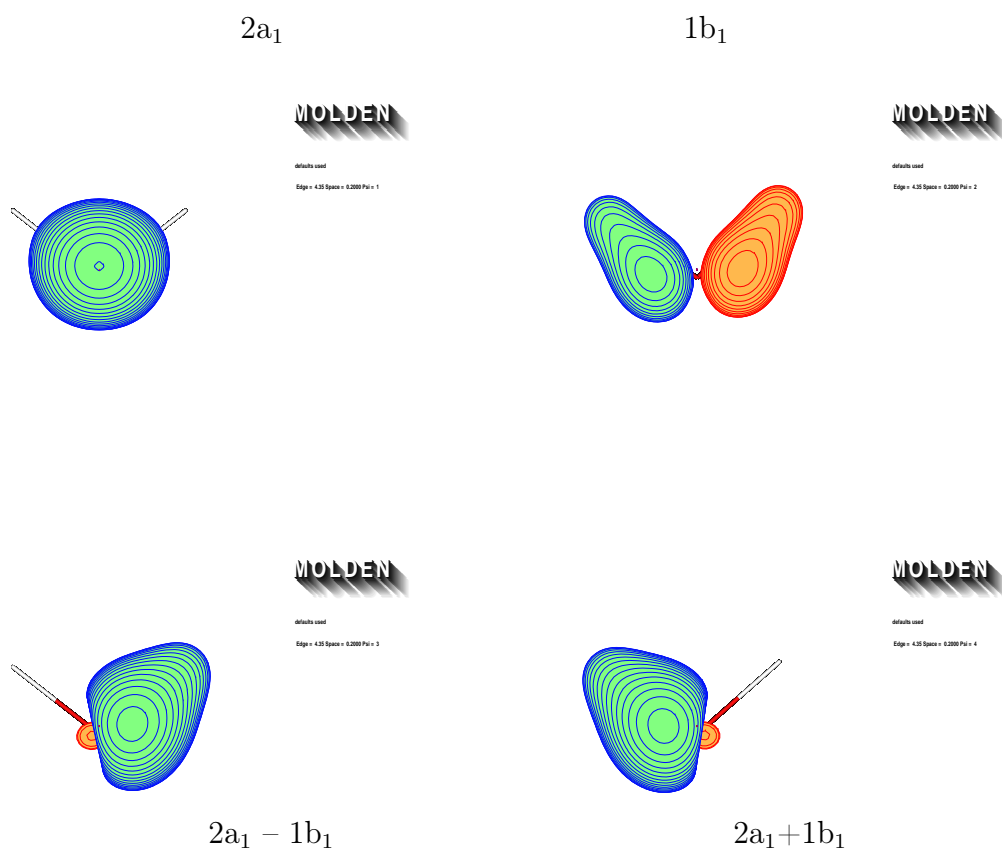
## Elméleti Kémia I. (kv1n1lm1/1)

### b. Lokalizált pályák

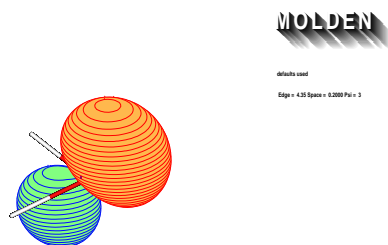
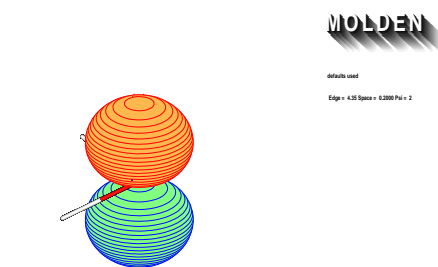
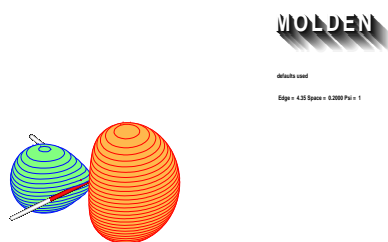
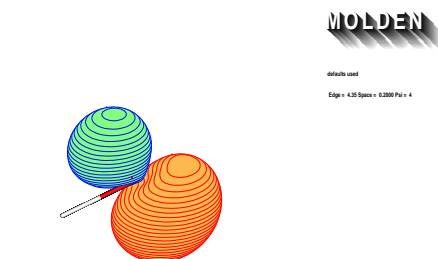
Milyenek voltak a kötések? Két kötőpálya, mindhárom atomra kiterjed  
A kémiai szemlélet nem ilyen kötéseket ad!

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
pályaenergia	van	nincs
szimmetria	van	nincs
két atomhoz rendelhető kötés	nincs	igen
atomhoz rendelhető nemkötő pár	nincs	igen

## Elméleti Kémia I. (kv1n1lm1/1)

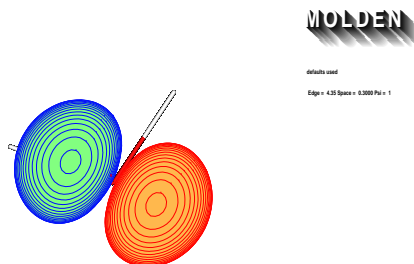
„Hibridpályák” (részleteket l. később)

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

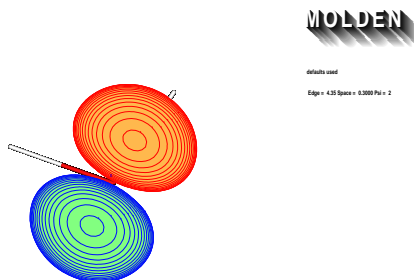
Tudjuk: bázisfüggvények kifeszítenek egy teret, ha az egyes függvények lineárkombinációját alkalmazzuk bázisként, az ugyanazt a teret írja le, tehát semmi nem változik.

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

$h_1 = 2p_z + 2p_y$  pálya:

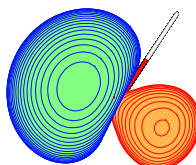


$h_2 = 2p_z - 2p_y$  pálya:



Keverjünk hozzájuk 2s-t is!

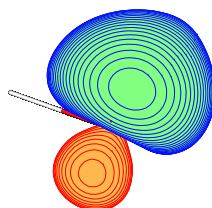
$$h'_1 = h_1 + 2s$$



**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, így:

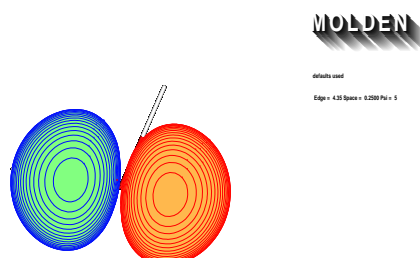
$h'_1 + 1s_a$  első kötés

$h'_2 + 1s_b$  második kötés

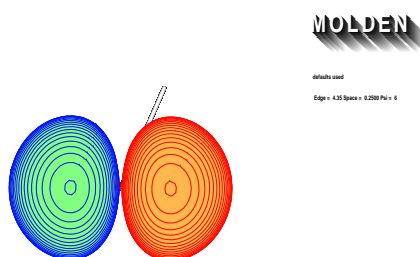


Fontos: hibridpályában benne van az eredmény, hiszen úgy képezzük azokat, hogy a kötést kiadja!!!!

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 haramosan 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):

$$\Psi_{HL} = 1s_a(1) 1s_b(2) + 1s_a(2) 1s_b(1) \quad (92)$$

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!)

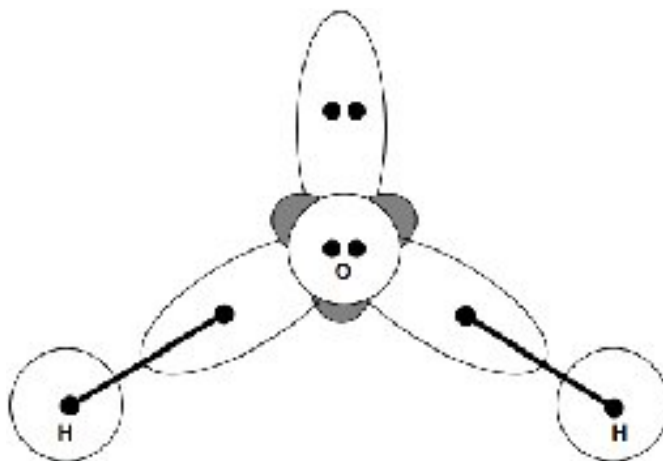
$f_1(1,2) = 1s_a(1)h_1'(2) + 1s_a(2)h_1'(1)$

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

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

$$\Psi_{HL}(1, 2, 3, 4) = f_1(1, 2) \cdot f_2(3, 4) \quad (93)$$

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**”

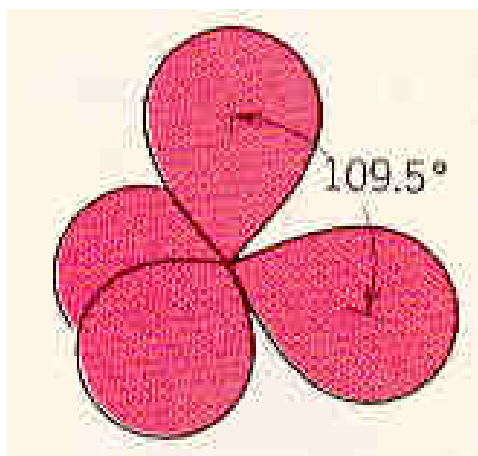
$$h_1 = 2s + 2p_x + 2p_y + 2p_z$$

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

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

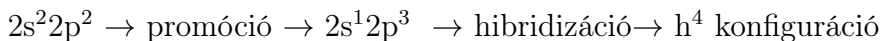
$$h_4 = 2s + 2p_x - 2p_y - 2p_z$$

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:

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

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

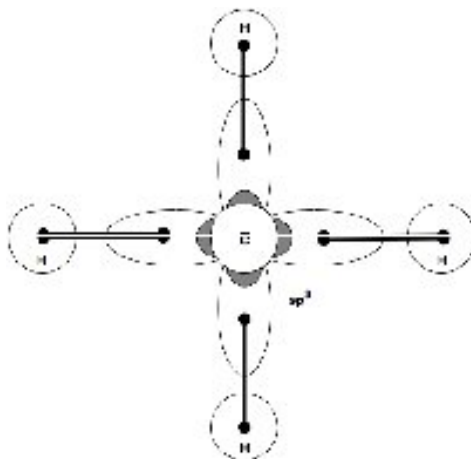
$$f_3(5,6) = h_3(5)1s_c(6) + h_3(6)1s_c(5)$$

$$f_4(7,8) = h_4(7)1s_d(8) + h_4(8)1s_d(7)$$

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

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

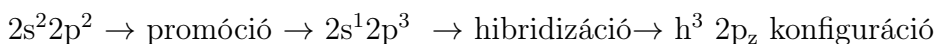
Atomi konfiguráció u.a. Most azonban nem négy egyforma kötéset akarunk, hanem két-két CH kötéset valamint a CC kötéset. Tehát a C atomok három atommal adnak kötéset:

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:

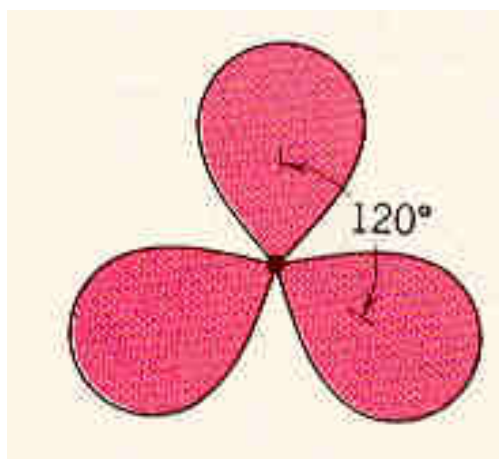


$$h_1 = 2s + 2p_x + 2p_y$$

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

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

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 elektronpárokat:

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

$$f_{CH_2}(3,4) = h_{21}(3)1s_b(4) + h_{21}(4)1s_b(3)$$

$$f_{CH_3}(5,6) = h_{12}(5)1s_c(6) + h_{12}(6)1s_c(5)$$

$$f_{CH_4}(7,8) = h_{22}(7)1s_d(8) + h_{22}(8)1s_d(7)$$

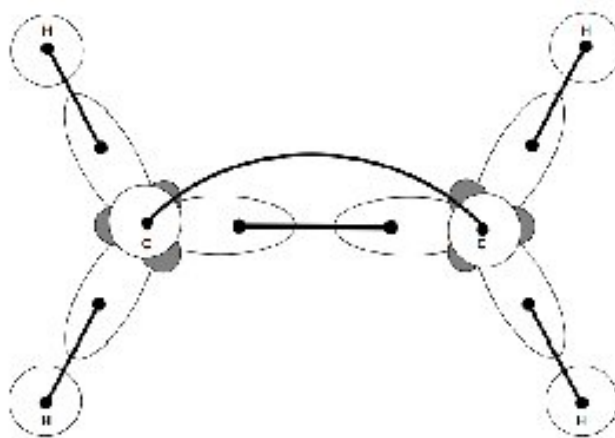
$$f_{CC_1}(9,10) = h_{31}(9)h_{32}(10) + h_{31}(10)h_{32}(9)$$

$$f_{CC_2}(11,12) = 2p_{z1}(11)2p_{z2}(12) + 2p_{z1}(12)2p_{z2}(11) \quad \Pi\text{-kötés}$$

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

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”

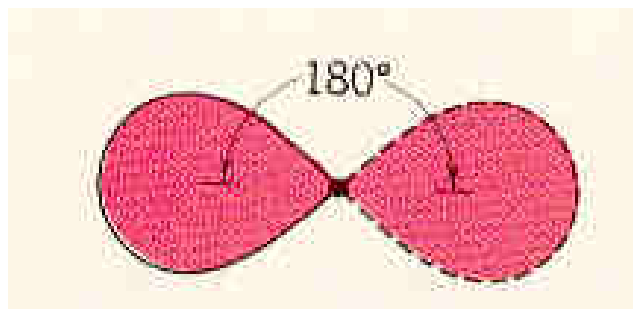
A fiktív folyamat a kötések létesítése előtt:

$2s^2 2p^2 \rightarrow$  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 elektronszorzatokat:

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

$$f_{CH2}(3,4) = h_{12}(3)1s_b(4) + h_{1b}(4)1s_b(3)$$

$$f_{CC1}(5,6) = h_{21}(5)h_{22}(6) + h_{21}(6)h_{22}(5)$$

$$f_{CC2}(7,8) = 2p_{x1}(7)2p_{x2}(8) + 2p_{x1}(8)2p_{x2}(7)$$

$$f_{CC2}(9,10) = 2p_{y1}(9)2p_{y2}(10) + 2p_{y1}(10)2p_{y2}(9)$$

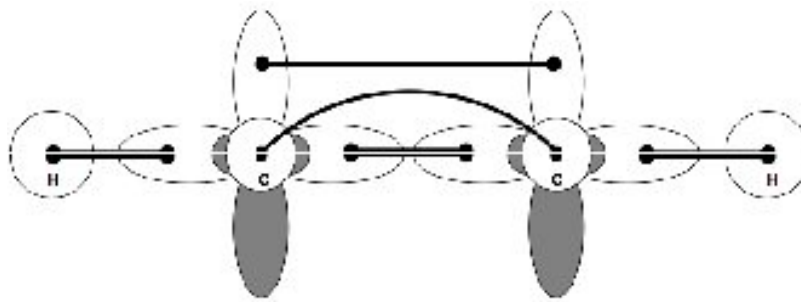
II-kötés

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 hármas kötés.

#### d. Az ammóniamolekula

Atomi konfigurációk:

H: 1s

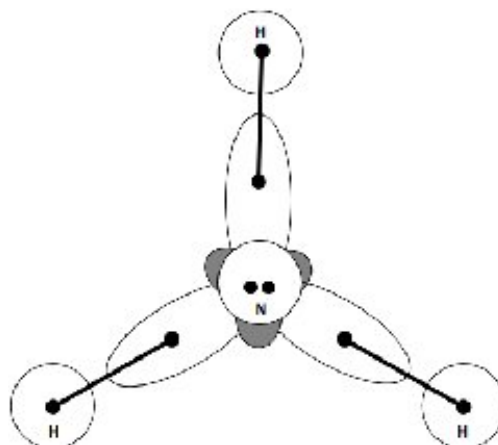
N:  $1s^2 2s^2 2p^3$

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:

$$\begin{aligned}f_{CH_1}(1,2) &= h_{11}(1)1s_a(2) + h_{11}(2)1s_a(1) \\f_{CH_2}(3,4) &= h_{21}(3)1s_b(4) + h_{21}(4)1s_b(3) \\f_{CH_3}(5,6) &= h_{12}(5)1s_c(6) + h_{12}(6)1s_c(5) \\f_{CH_4}(7,8) &= h_{13}(7)1s_d(8) + h_{13}(8)1s_d(7) \\f_{CH_5}(9,10) &= h_{23}(9)1s_e(10) + h_{23}(10)1s_e(9) \\f_{CC_1}(11,12) &= h_{31}(11)h_{22}(12) + h_{31}(12)h_{22}(11) \\f_{CC_2}(13,14) &= h_{32}(13)h_{33}(14) + h_{32}(14)h_{33}(13)\end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned}f_{\Pi_1}(15,16) &= 2p_{z1}(15)2p_{z2}(16) + 2p_{z1}(16)2p_{z2}(15) \quad \text{és} \quad 2p_{z3}(17) \\f_{\Pi_2}(15,16) &= 2p_{z3}(15)2p_{z2}(16) + 2p_{z3}(16)2p_{z2}(15) \quad \text{és} \quad 2p_{z1}(17)\end{aligned}$$

Az utolsó elektron pedig a kötésben részt nem vevő

Két rezonanciaszerkezet tehát:

$$\Phi_A(1,2,\dots,17) = f_{CH_1}(1,2) \cdot f_{CH_2}(3,4) \cdot f_{CH_3}(5,6) \cdot f_{CH_4}(7,8) \cdot f_{CH_5}(9,10) \cdot f_{CC_1}(11,12) \cdot f_{CC_2}(13,14) \cdot f_{\Pi_1}(15,16) \cdot 2p_{z3}(17)$$

$$\Phi_B(1,2,\dots,17) = f_{CH_1}(1,2) \cdot f_{CH_2}(3,4) \cdot f_{CH_3}(5,6) \cdot f_{CH_4}(7,8) \cdot f_{CH_5}(9,10) \cdot f_{CC_1}(11,12) \cdot f_{CC_2}(13,14) \cdot f_{\Pi_2}(15,16) \cdot 2p_{z1}(17)$$

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

Találtunk egyszeres kötéseket a C és H-k között, egyszeres kötés a C-k között és egy parciális  $\Pi$ -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 terminális atomokon a kötésben nem lévő hibrid-, illetve atompályákat feltöltjük két-két elektronnal
4. u.ezt a központi atomon is elvégezzük
5.  $\Pi$ -kötések
6. határszerkezetek

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

Oktett szabály:  $2s + 2p$  pályákból (4 db) indulunk ki. Mindegyik pályát párosan, két elektronnal akarunk betölteni, tehát 8 elektron fér el.

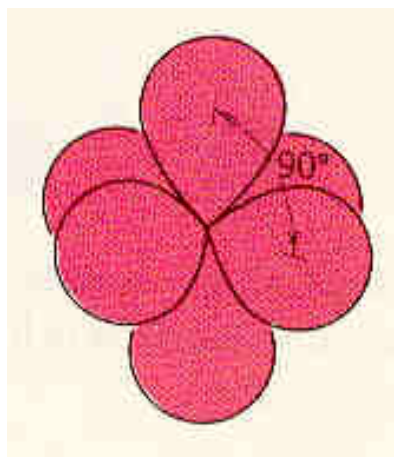
### g. A hibridizáció összefoglalása

Típusok:

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

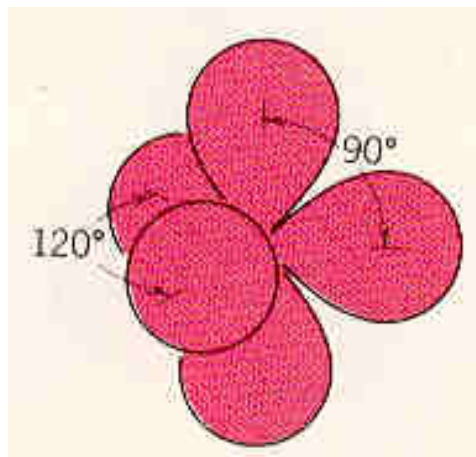
Átmenti fémek estén a d-pálya is részt vehet. Pl.:

$sp^3d^2$  → 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  $\sigma$  (síkbeli) és  $\pi$  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. Pályákat az így kapott (egyszerűsített) mátrix sajátérték-egyenletből határozzuk meg: ( $\underline{h}^{eff}_{\underline{c}} = \varepsilon_{\underline{c}}$ )
6. Integrálok (diagonális elemek  $\alpha$ , szomszédok között  $\beta$ , 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

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

A sajátérték-egyenlet kell megoldani:

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

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:

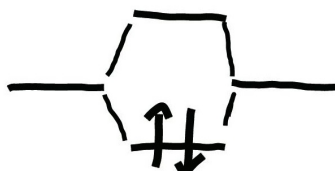


etil\_hueck\_1.gif



etil\_hueck\_2.gif

Energiadiagramm:



Teljes energia:

$$E = 2\alpha + 2\beta \tag{94}$$

## 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:

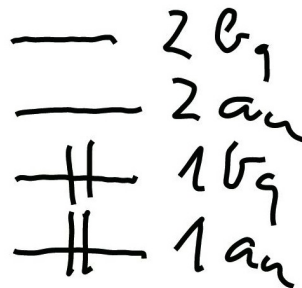
$$1a_u : \varepsilon_1 = \alpha + \frac{1 + \sqrt{5}}{2}\beta = \alpha + 1.62\beta$$

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

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

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

Energiadiagramm:



Konfiguráció:  $(1a_u)^2(1b_g)^2$

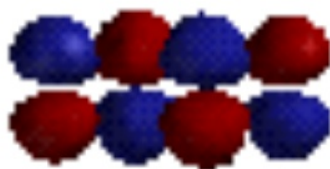
Állapot:  ${}^1A_g$

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)

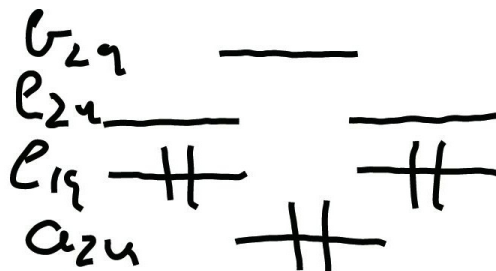
### 4.9.4. Benzol

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

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

$$\begin{aligned} a_{2u} : \quad \varepsilon_1 &= \alpha + 2\beta \\ e_{1g} : \quad \varepsilon_2 &= \alpha + \beta \\ e_{2u} : \quad \varepsilon_3 &= \alpha - \beta \\ b_{2g} : \quad \varepsilon_4 &= \alpha - 2\beta \end{aligned}$$

Az  $e_{1g}$  és az  $e_{2u}$  pályák a szimmetria miatt degeneráltak!  
Energiadiagramm:



Konfiguráció  $(a_{2u})^2(e_{1g})^4$

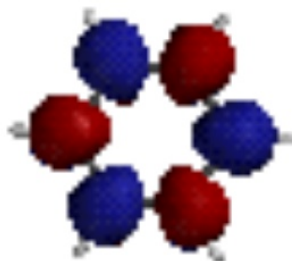
Állapot:  ${}^1A_{1g}$

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

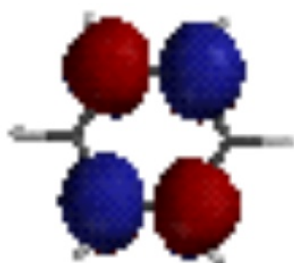
Delokalizációs energia:  $E_{benzol} - 3E_{etilen} = (6\alpha + 8\beta) - 6(\alpha + \beta) = 2\beta$

## Elméleti Kémia I. (kv1n1lm1/1)

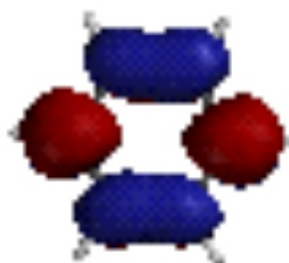
Sajátfüggvények:



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,  $\pi$ -elektronok)

Tárgyalás:

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

Választ keresünk:

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

## Elméleti Kémia (kv1c11m1e/1)

### 4.10.1. Kristálytér-elmélet (Bethe, 1929)

Elv:

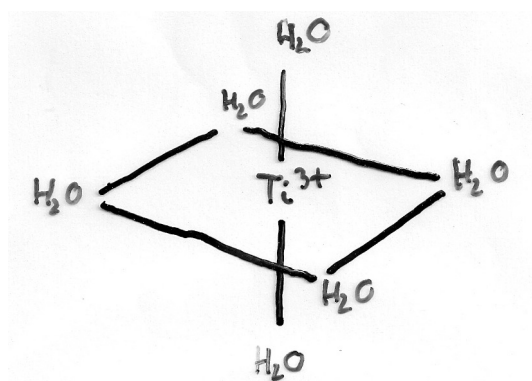
- a központi atom (ion) elektronszerkezetét a hozzá ionosan kapcsolódó ligandumok perturbálják
- ligandumok elektronjait egyáltalán nem vesszük figyelembe

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

	atom	komplex
pontcsoport	$O_3^+$ (gömbszimmetrikus)	alacsonyabb szimmetria
pályák	degenerált $d$	degeneráció (részben) megszűnik

**Tehát az elmélet tisztán szimmetria-megfontolásokra épül!!**

Példa:  $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$



Pontcsoport:  $O_h$

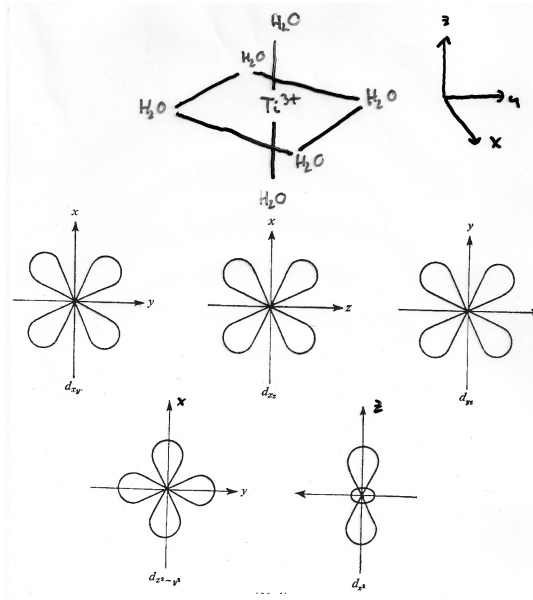
$O_h$  pontcsoport karaktertáblája:

$O_h$	I	8C <sub>3</sub>	6C <sub>2</sub>	6C <sub>4</sub>	3C <sub>2</sub> =(C <sub>4</sub> <sup>2</sup> )	i	6S <sub>4</sub>	8S <sub>6</sub>	3σ <sub>h</sub>	6σ <sub>d</sub>		
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$(R_x, R_y, R_z)$	$x^2 + y^2 + z^2$
$A_{2g}$	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		$(xz, yz, xy)$
$T_{1g}$	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	$(x, y, z)$	
$T_{2g}$	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1		
$A_{1u}$	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		
$T_{2u}$	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1		

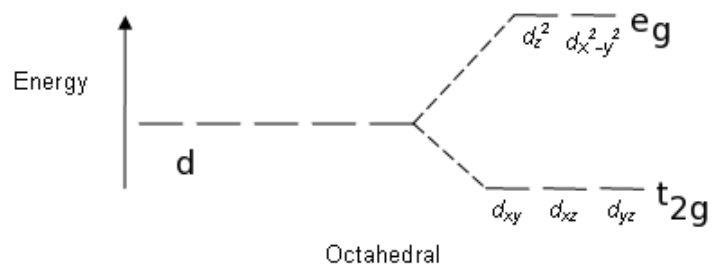
Alacsonyabb szimmetria miatt az 5 db d-pálya reducibilis reprezentációt feszít ki:

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

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



Energiaszintek:



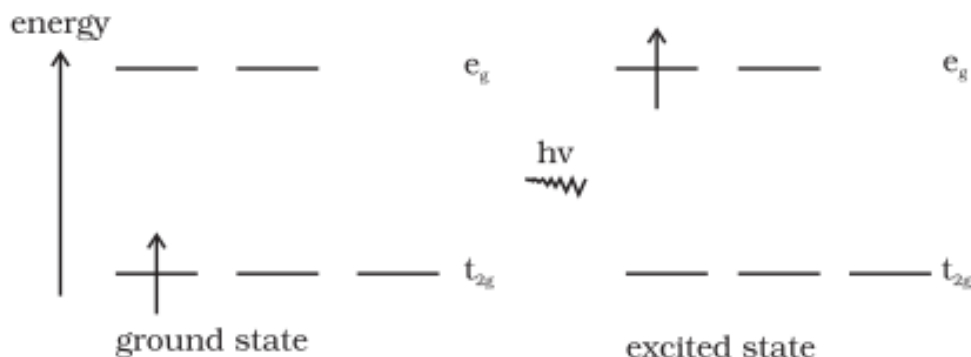
Felhasadás mértéke:

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

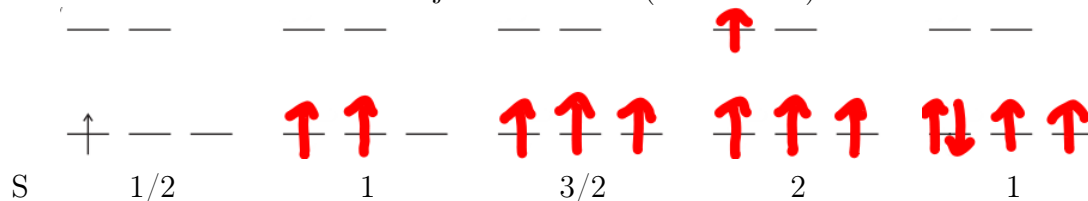
$Ti^{3+}$ :  $\dots 3d^1$



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 ( $20400 \text{ cm}^{-1}$ )

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



A negyedik elektrontól kezdve a betöltés attól függ, hogy  $\Delta$  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 (kv1c11m1e/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 (zárt héj!!): egy-egy s-szerű pálya („szuperminimális bázis”) (néha esetleg  $\pi$  pálya is)

Szimmetriaadaptált bázis:

a komplex pontcsoportjának megfelelően irreducibilis reprezentációkra bontjuk.

Példa: Oktaéderekes komplex ( $O_h$  pontcsoport)

Bázis:

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

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

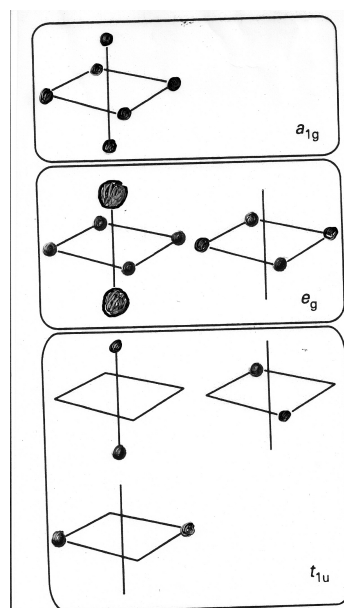
$$\Gamma(4s) = A_{1g}$$

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

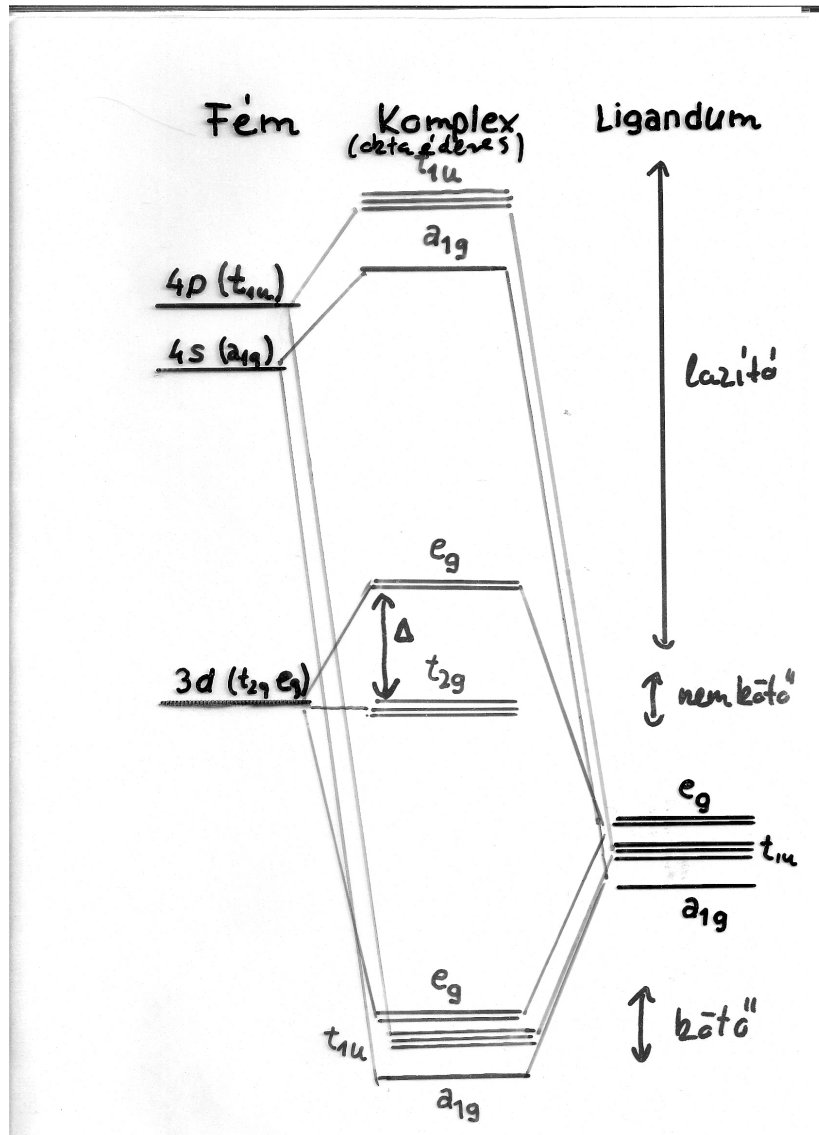
- ligandumok:

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

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: tetraédres 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	$(x, y, z)$	$(xy, xz, yz)$
	$\Gamma$	4	1	0	0	2	

A felbontások:

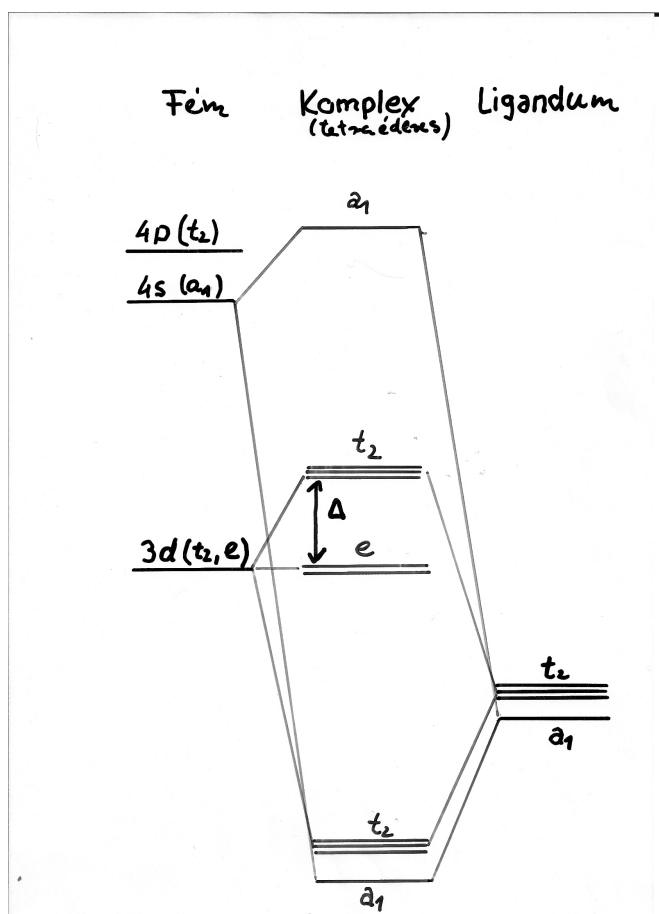
$$\Gamma(3d) = E + T_2$$

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

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

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

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 törek- szünk)
- geometria, konfiguráció, dinamikus szerkezet (összetartó erők, rezgések, stb.)

A módszerek csoportosítása:

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

Rendkívül rohamosan fejlődő terület:

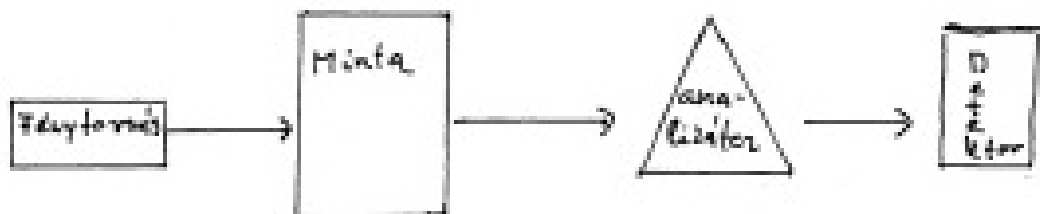
- meglévő módszerek tökéletesednek (pl. Fourier-technika)
- lézerek elterjedése
- új és „ravasz” elrendezések

#### 5.1.2. A spektroszkópiai módszerek közös alapelvei

Folyamat minden esetben: anyag és elektromágneses tér kölcsönhatása

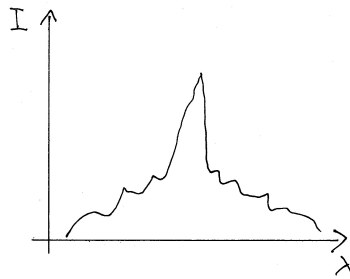
A spektrum fajtái: emisszió illetve abszorpció

A mérés elve:



A spektrum: relatív vagy abszolút intenzitás a hullámhossz ( $\lambda$ ) vagy frekvencia ( $\nu$ ) vagy hullámszám ( $\nu^*$ ) függvényében:





- hullámhossz: jele:  $\lambda$ , mértékegysége: hosszúság, leggyakrabban nm (nanométer,  $10^{-9}m$ ), vagy Å.
- hullámszám: jele:  $\nu^*$ , mértékegysége: inverz hosszúság, leggyakrabban  $\text{cm}^{-1}$
- frekvencia: jele:  $\nu$ , mértékegysége inverz idő (Hz és ennek többszörösei), 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

$\varepsilon$ : moláris abszorpciós koefficiens (extinkciós koefficiens)

$n$ : koncentráció

$l$ : rétegvastagság

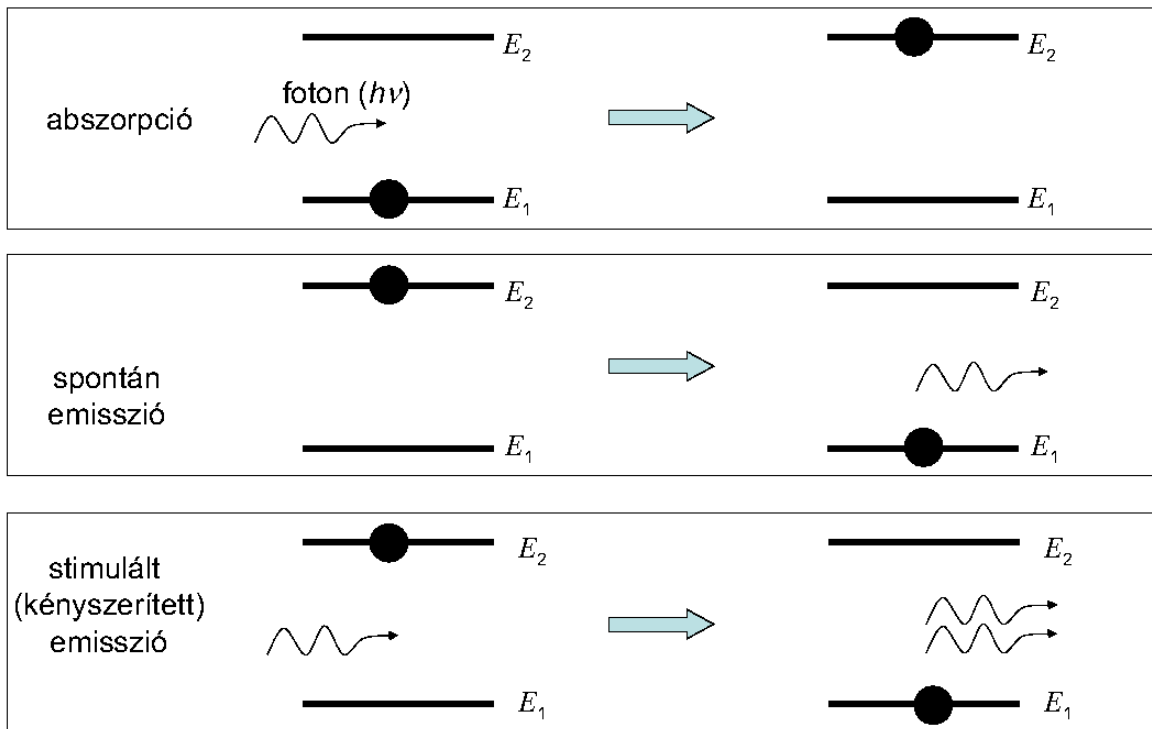
E szerint a mintában az intenzitás exponenciálisan csökken! A törvény kis intenzitásokra (ne okozzon átalakulást az anyagban) és vékony rétegekre érvényes.

Abszorbanca:  $A = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon n l$ , 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*:

- energiaszintek  
erről nincs mint mondani, a fenti ábra alapján triviális
- 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:

$$P_{1 \leftrightarrow 2} = \left| \int \Psi_1^* \hat{K} \Psi_2 dv \right|^2$$

ahol

$\Psi_1, \Psi_2$ : 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 átmenet? Csoportelméleti megfontolások alapján (ún. eltűnő integrálok tétele) az integrál csak akkor lehet nullától különböző, ha

$$\Gamma_{\Psi_1} \otimes \Gamma_{\Psi_2} \otimes \Gamma_{\hat{K}} = A_1 \oplus \dots$$

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 Boltzmann-eloszlás alapján adható meg:

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

ahol

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

$k$ : Boltzmann-állandó

$T$ : hőmérséklet

$N_0 = \sum_i N_i$ , azaz az összes állapot száma

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:

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

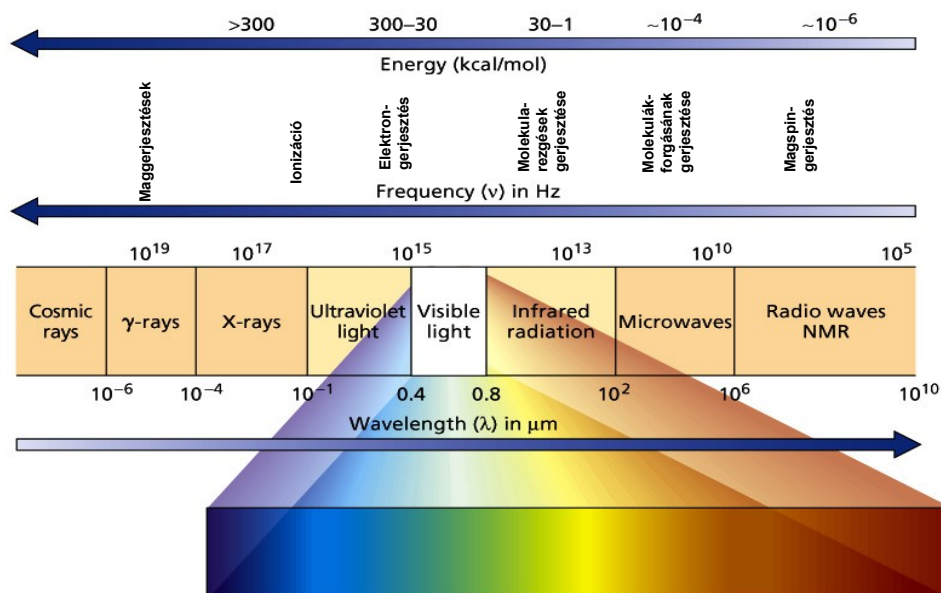
További szabadsági fok a **spin**, mely mind az elektronoknak, mind pedig a magoknak lehet:

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

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 *energiaszintek kvantáltak*.

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

#### Kísérleti körülmények:

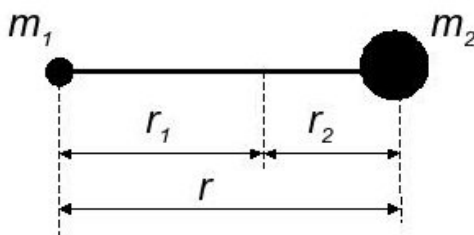
forrás: klystron, rezgő elektronok szolgáltatják a sugárzást

minta: gázhalmazállapotú, több méteres cellában.

információtartam: legpontosabb módszer a szabad molekulák geometriájának meghatározására.

### 5.2.2. Kétatomos 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  $\omega$  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:

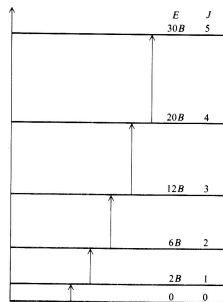
$$M = -J, -J+1, 0, 1, \dots, J$$

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.  $\text{cm}^{-1}$  -ben és arányos a tehetetlenségi nyomaték reciprokával:  $B \sim 1/I$ .

A képletből látszik, hogy az energiaszintek felfelé ritkulnak!

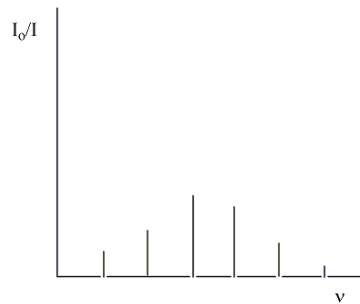


Nincs zéruspont-energia!!!

**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:



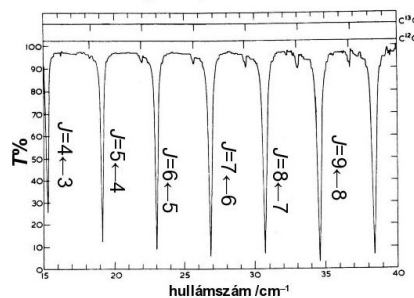
Az intenzitáseloszlás maximum görbe: a szintek populációja a Boltzmann-eloszlás szerint csökkenne, de ezt egy darabig még ellensúlyozza, hogy  $(2J + 1)$ -szeresen degeneráltak.

### A forgási spektrumból kapható információ:

A sávok távolságából: forgási állandó ( $B$ )  $\rightarrow$  tehetetlenségi nyomaték ( $I$ )  $\rightarrow$  kötэшossz ( $r$ ), 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  $3 \times 3$ -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  $a$ ,  $b$ ,  $c$  főtengelyek,  $\mathbf{I}$  diagonális elemei pedig az  $I_a$ ,  $I_b$ ,  $I_c$  főtehetetlenségi nyomatékok.

$\underline{L}$  és  $\omega$  nem feltétlenül esik egybe (kényszermozgás), de szabad forgás csak a főtengelyek körül lehetséges.

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

$$\hat{H} = \frac{1}{2I_a} \hat{L}_a^2 + \frac{1}{2I_b} \hat{L}_b^2 + \frac{1}{2I_c} \hat{L}_c^2$$

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)

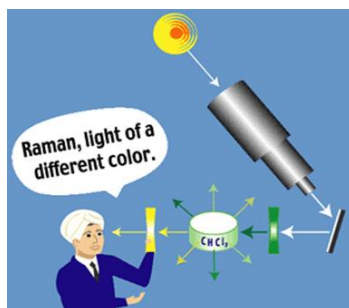
#### Az IR (infravörös – infrared) mérés elve

Klasszikus elrendezés (ábra lásd a bevezetést fentebb):

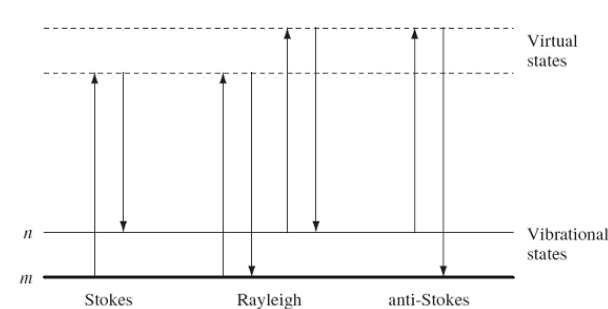
- forrás
- minta: film vagy oldat és még szilárd is
- monokromátor: optikai rács vagy prizma
- detektor: termoelem

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.

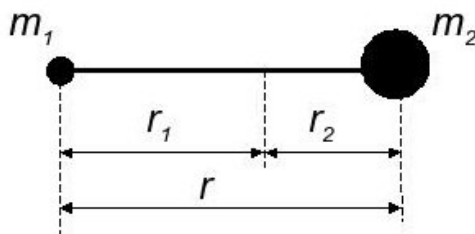


Általában a bal oldali (Stokes) elvet használja a Raman spektroszkópia. Kísérleti eszközök: mint a látható és UV spektroszkópia esetén (l. később).

### 5.3.2. Kéttomos molekulák rezgései

#### Klasszikus leírás

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

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

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

$$m_{red} \ddot{q} = -kq$$

Ennek megoldása (volt fizikából?):

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

ahol  $\phi$  tetszőleges fázis, és

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

a rezgés frekvenciája.

A kétatomos molekula rezgése úgy tekinthető, mint az  $m_{red}$  tömeg rezgése az egyensúly körül; a kötéshossz pillanatnyi megváltozását ( $q$ ) szinuszos függvény írja le, a frekvenciát az  $m_{red}$  tömeg és a  $k$  erőállandó határozza meg.

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

### Kvantumos leírás harmonikus közelítésben:

*Hamilton-operátor:*

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

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

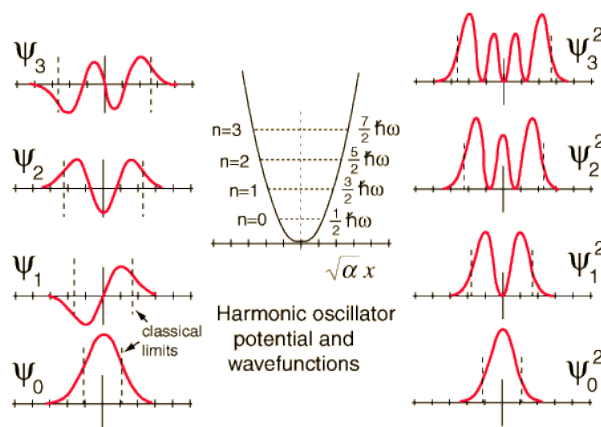
A Schrödinger-egyenlet megoldásából (harmonikus oszcillátor):

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

Tehát az energia:

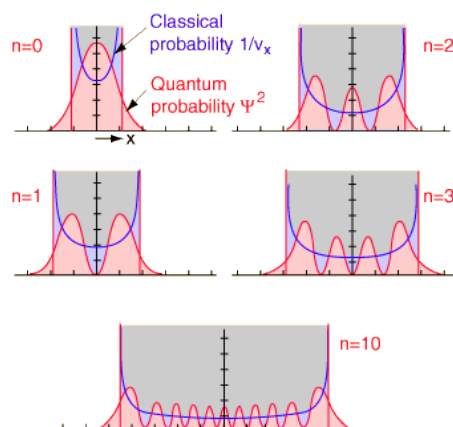
- kvantált
- ekvidisztáns ( $E_{v+1} - E_v = h\nu$ )
- van zéruspont-energia ( $\frac{1}{2}h\nu$ )

*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!*

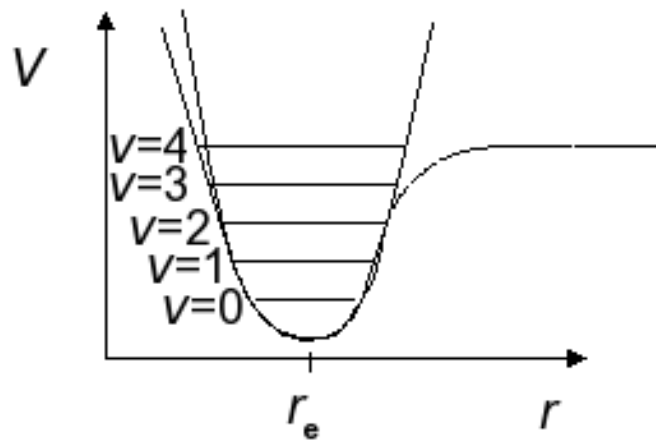
Illusztráció:

HX	HF	HCl	HBr	HI
$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	3958	2886	2559	2230

Szerkezeti információ:  $\nu \rightarrow k$ , azaz a frekvenciából erőállandóra, kötéseerőségre 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),  $\alpha$  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.

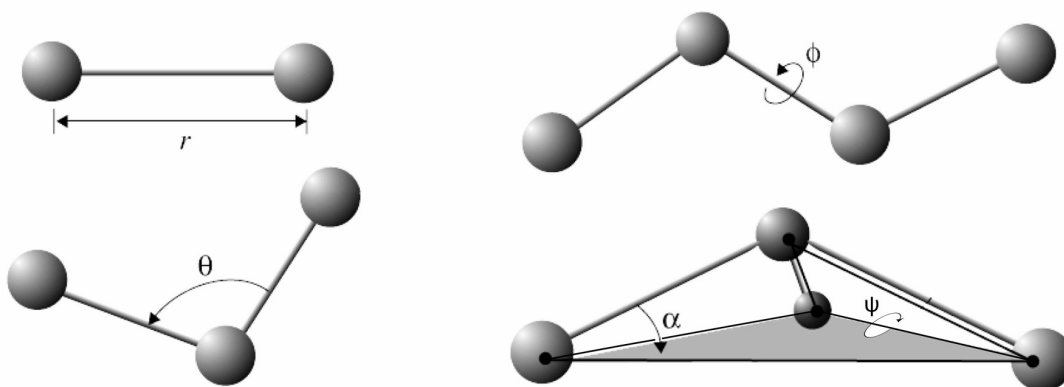
Ezek az effektusok azonban gyengék, a rezgési spektrum jól közelíthető a harmonikus képpen: egy erős sáv mellett néhány gyenge jelenik csak meg.

### 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,  $r_1, r_2, \alpha$

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!),  $\tau_{3126}$  torzió, két *out-of-plane* ( $\text{CH}_2$  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:

$$E(v_1, v_2, \dots, v_n) = \sum_i^n h\nu_i(v_i + \frac{1}{2}) \quad (95)$$

ahol  $\nu_i$  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!

Figyelembe véve az anharmonicitást is: felhangok, kombinációs sávok jelennek meg.

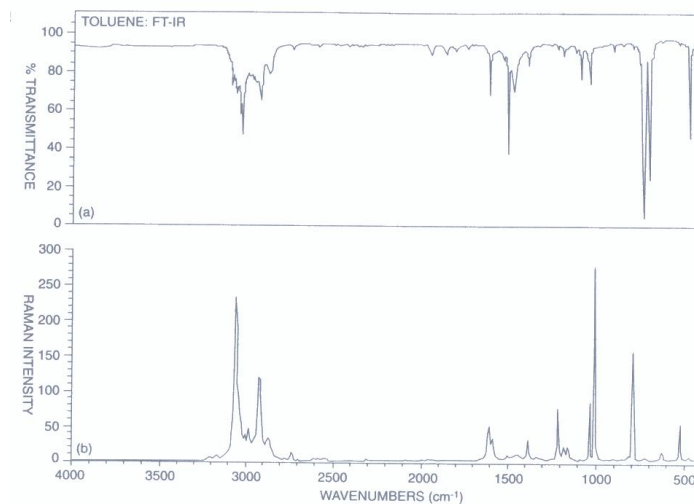
A spektrumban tehát

- 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.

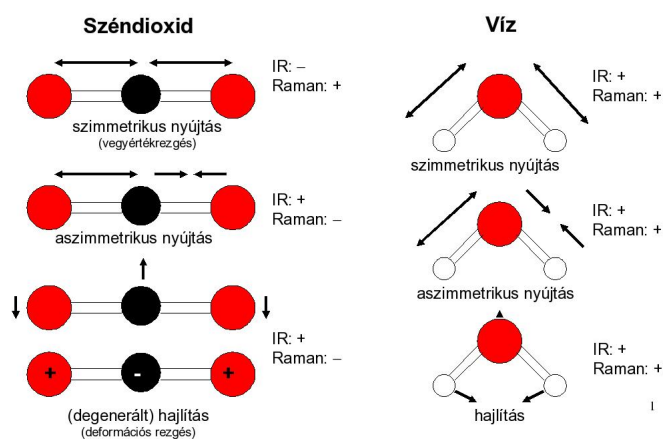


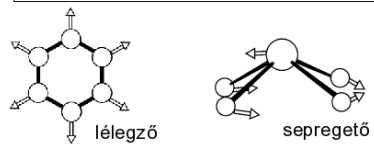
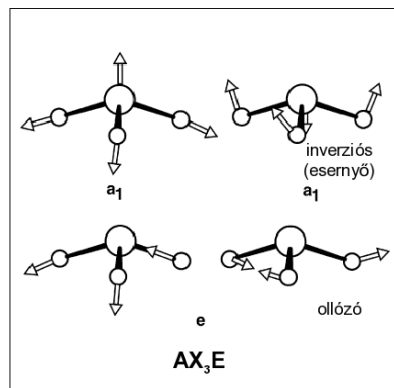
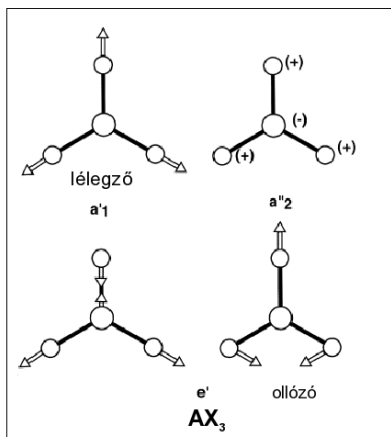
## ÁBRA term séma

Példaként álljon itt a toluol molekula IR és Raman spektruma:



Jellemző normálkoordináták:





### 5.3.4. A rezgési spektroszkópia gyakorlati alkalmazása

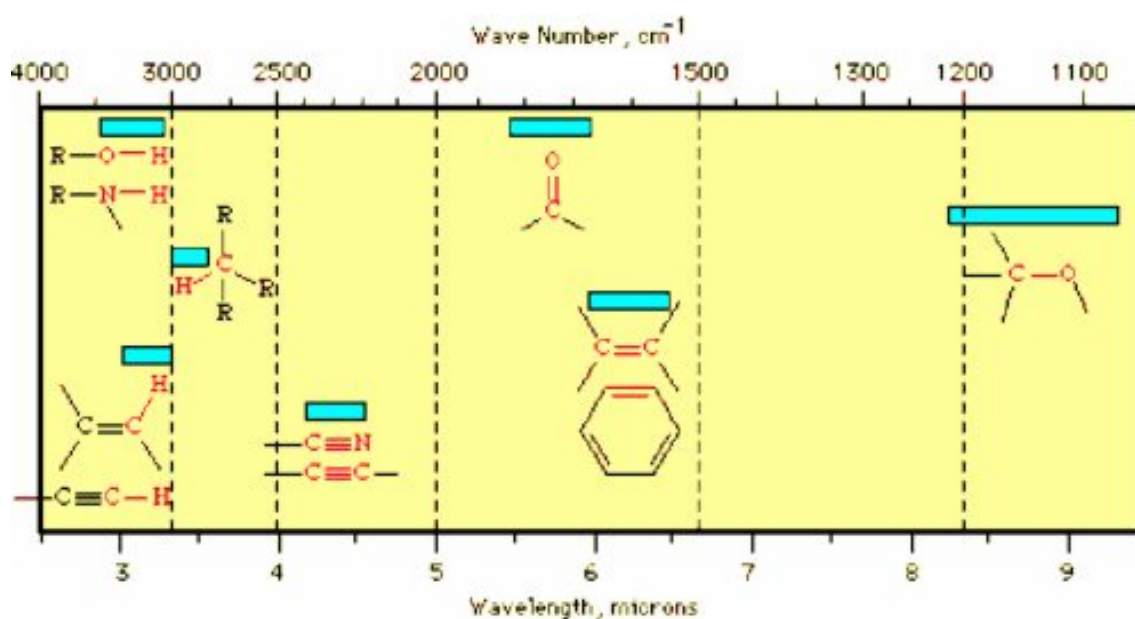
- azonosítás
- jellemző csoportok
- kvantitatív jellemzés

#### 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, XPS (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:

$$\int \Psi_i^* \hat{\mu} \Psi_j d\tau$$

ahol  $\Psi$  a teljes hullámfüggvényt jelöli:

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

így:

$$\int \Psi_i^* \hat{\mu} \Psi_j d\tau = \int \Psi_i^{reze*} \Psi_j^{reze} d\tau_{reze} \cdot \int \Psi_i^{spin*} \Psi_j^{spin} d\tau_{spin} \cdot \int \Psi_i^{tér*} \hat{\mu} \Psi_j^{tér} d\tau_{tér}$$

$\int \Psi_i^{reze*} \Psi_j^{reze} d\tau_{reze}$ : ún. Frank-Condon-faktor: l. később

$\int \Psi_i^{spin*} \Psi_j^{spin} d\tau_{spin}$ : átmenet csak azonos multiplicitású állapotok között lehetséges

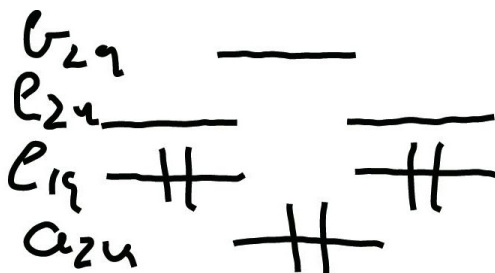
$\int \Psi_i^{tér*} \hat{\mu} \Psi_j^{tér} d\tau_{tér}$ : szimmetria határozza meg: „ $\Gamma_i \otimes \Gamma_\mu \otimes \Gamma_j$ ”

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

**Character table for  $D_{6h}$  point group**

	E	$2C_6$	$2C_3$	$C_2$	$3C'_2$	$3C''_2$	i	$2S_3$	$2S_6$	$\sigma_h$	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$	Linear, rotations	Quadratic
$A_{1g}$	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		

Alapállapot:



Gerjesztés:

$\Pi$ -elektron konfigurációval:  $(a_{2u})^2(e_{1g})^4 \rightarrow (a_{2u})^2(e_{1g})^3(e_{2u})^1$

Állapotokkal:

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

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

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

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

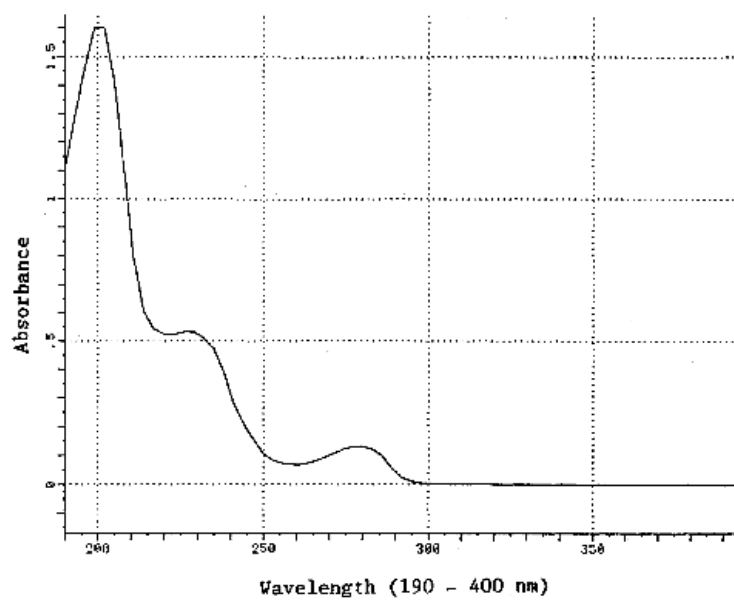
Az átmenetek osztályozhatók tehát:

	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

Benzol UV spectruma:

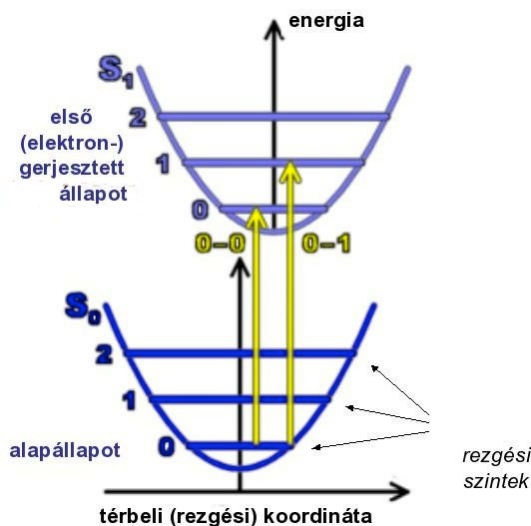


A triplétt állapotok egyáltalán nem látszanak → a spintiltás erősebb, mint a szimmetriatiltás!!!

### Rezgési finomszerkezet, a Frank-Condon-elv

A rezgési nívók ráakódnak az elektronnívókra:

$$E = E_{el} + E_{rezg}$$



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 esetében<sup>2</sup>:

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)

<sup>2</sup>A rezgési hullámfüggvények alakja látható az 5.1 fejezetben

- 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

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

A kromofórok alapján különböztetünk meg sávtípusokat:

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

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

ún. batokróm eltolódást látunk:  $\lambda$  nő

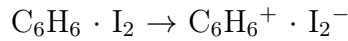
Mivel magyarázható? Dobozba zárt részecske energiaszintjei közötti különbség csökken a doboz méretének növekedésével ( $\Delta E_{n-n'} \sim \frac{n^2-n'^2}{L^2}$ )

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 → 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

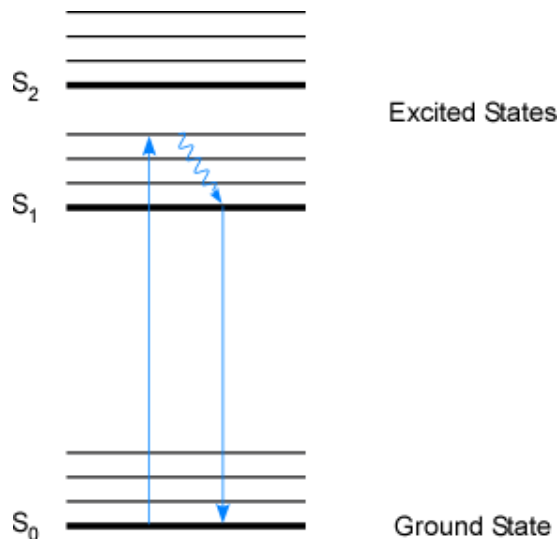
(l. a 4.9 fejezetet)

*Gerjesztett állapotok megszűnése*

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

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

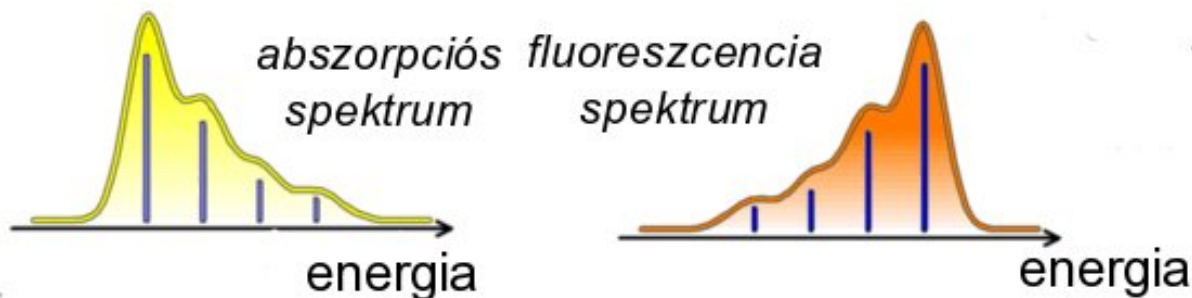
*Fluoreszcencia*



Az ábráról látható:

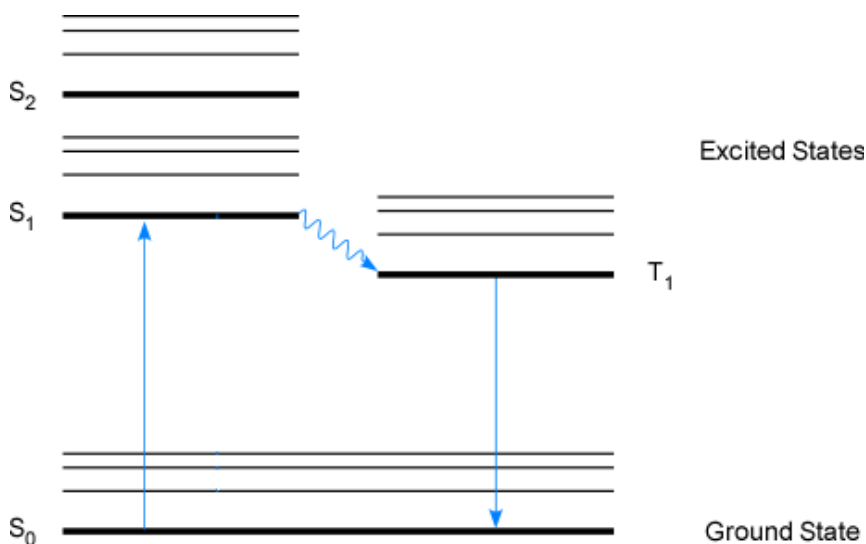
- $\lambda_{ki} \geq \lambda_{be}$
- a abszorpció a gerjesztett állapot rezgési szintjeit mutatja

- az emisszió az alapállapot rezgési szintjeit mutatja



### Foszforeszcencia

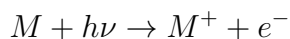
Mi a késés oka?



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

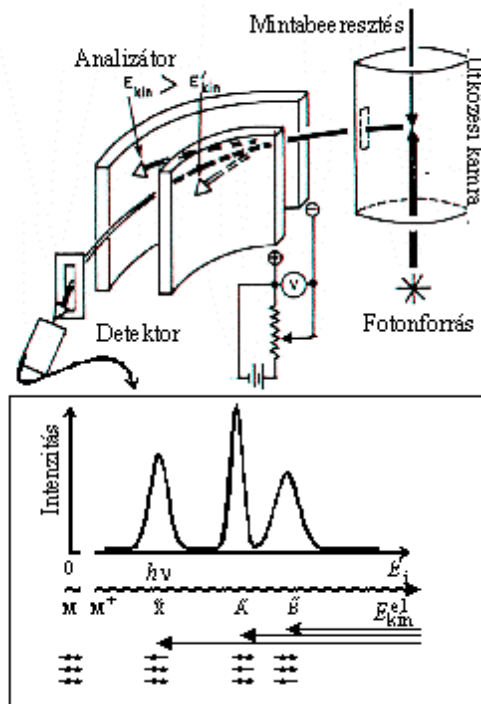
### 5.4.2. PES – fotoelektron spektroszkópia és ESCA

*Elv:* elektromágneses sugárzás hatására ionizáció történik:



A kilépő elektronok kinetikus energiáját ( $T_{elektron}$ ) mérjük, melyből a gerjesztő fény frekvenciájának ( $\nu$ ) 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 fény* atomtörzsből távolítja el az elektront → molekulát alkotó atomokra lesz jellemző.

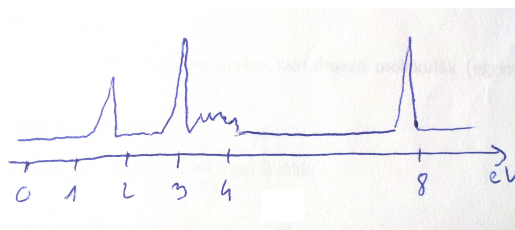
### Fotoelektron spektroszkópia

Forrás: tradicionálisan: He lámpa ún. I és II vonala ( $\sim 20-21$  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<sub>2</sub> molekula fotoelektron-spektruma



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*

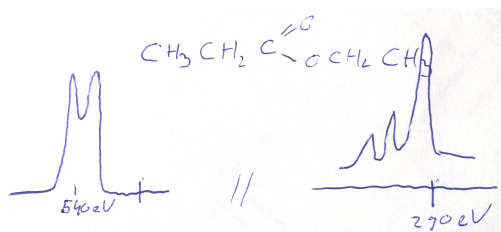
Röntgensugarakkal az atomok belső pályái is ionizálhatók.

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:

$$\Delta E_M = \mu_z \cdot B_z$$

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

Általánosan felírva:

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

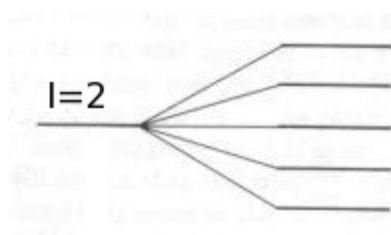
ahol  $g$  a vizsgált rendszer ún. Lande-faktora,  $I_z$  a megfelelő impulzusmomentum  $z$  komponense, melyre fennáll:  $I_z = -I, -I + 1, -I + 2, \dots, I$ , ahol  $I$  a megfelelő momentum operátor sajátértéke.

	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, $\frac{3}{2}$ , ...

Így az energia:

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

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



Az energiaszintek között átmenet érhető el. A mágnesesség eredete 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	$^1\text{H}$	$^2\text{H}$	$^{13}\text{C}$	$^{14}\text{N}$	$^{19}\text{F}$	$^{29}\text{Si}$	$^{31}\text{P}$
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

$$\mu_z = \underbrace{g \cdot \mu_B}_{\equiv \gamma'} \cdot I_z = \pm 1/2 \gamma'$$

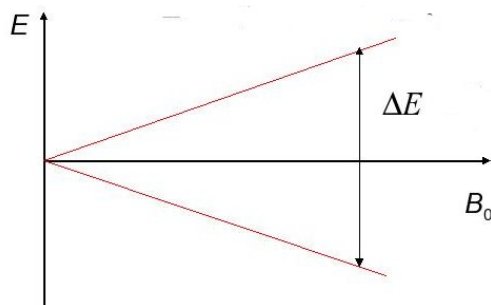
így az energia különbsége a két állapot között:

$$\Delta E_M = B_z \cdot \gamma'$$

A rendszer tehát  $\Delta E_M$ -nek megfelelő frekvenciájú fotont abszorbeál:

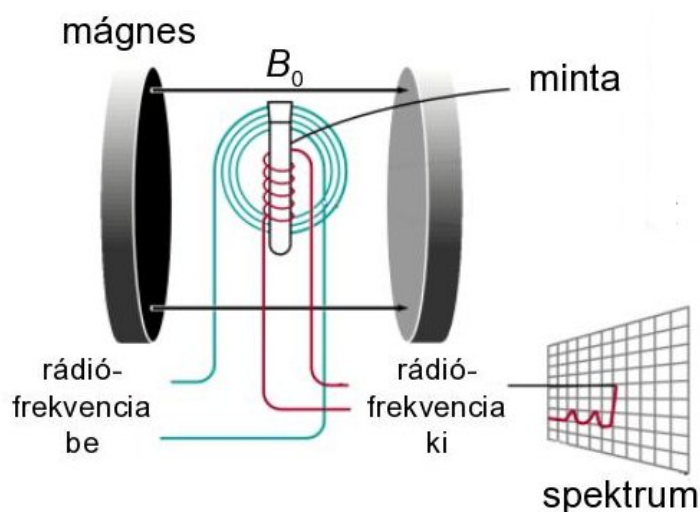
$$\nu = \frac{\Delta E_M}{h} = B_z \cdot \frac{\gamma'}{h} \equiv B_z \gamma$$

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  $\nu$  frekvencia a *rádióhullámok* tartományába esik.

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  $^1\text{H}$ -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  $\nu$  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,  $\sigma_A$  az árnyékolási tényező. Mivel ez utóbbi a molekula különböző környezetben lévő atomjaira különböző, rezonanciát különböző külső indukciónál ( $B^A$ ) fogunk észlelni.

Tekintsünk egy referencia rendszert:

$$\nu \rightarrow B_0 = B^{ref}(1 - \sigma_{ref})$$

$B^{ref}$  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* ( $\delta_A$ ) 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.)

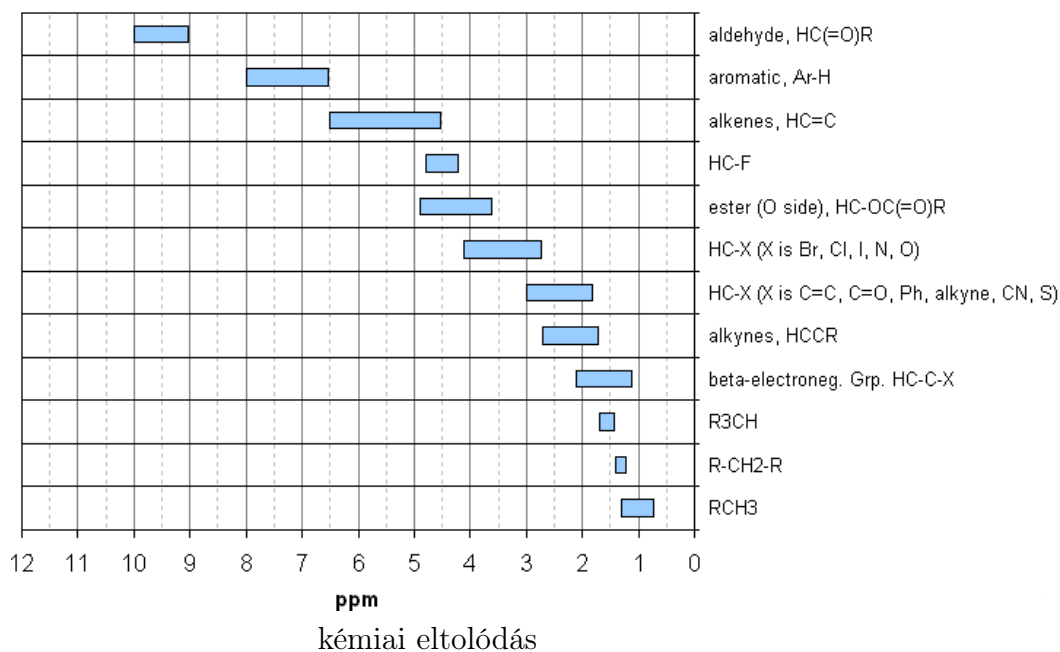
Az így definiált kémiai eltolódás:

- 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:

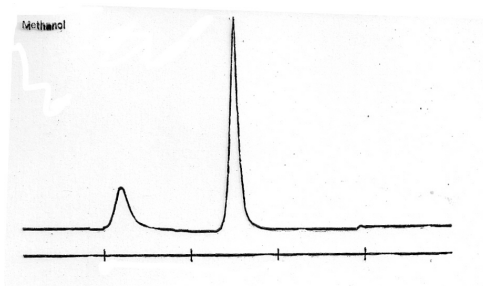
- nagy elektronegativitású szomszédos atom elszívja az elektront → a proton „csupaszabb” lesz (nagyobb eltolódás)
- aromás gyűrű: általában erősebb (pozitívabb) eltolódás. Ennek a  $\pi$  rendszerben fellépő köráramokat szokás okként megadni.

Az utóbbi megjegyzéshez:

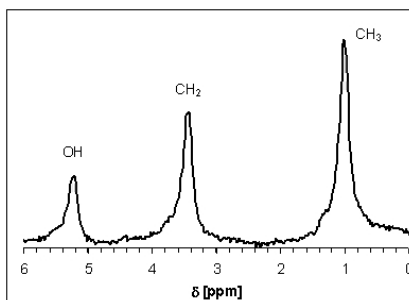
A molekulán belüli eltérés az egyik legfontosabb az alkalmazás szempontjából, mert ez alapján megadható, hogy hány féle proton van a molekulában, sőt az intenzitások alapján ezek relatív száma is kiderül.

Példák:

Metanol:

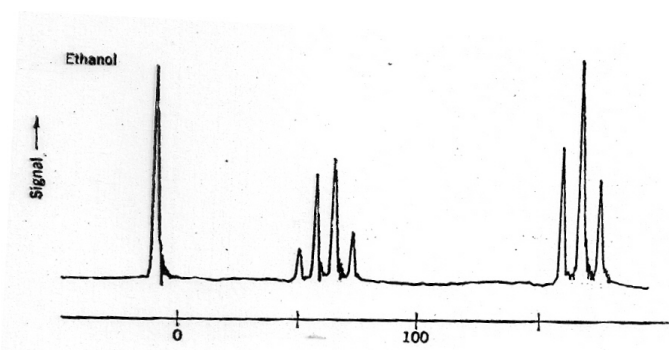


CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-OH (etilalkohol):



### 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 CH<sub>2</sub> 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 CH<sub>3</sub> csoportot:

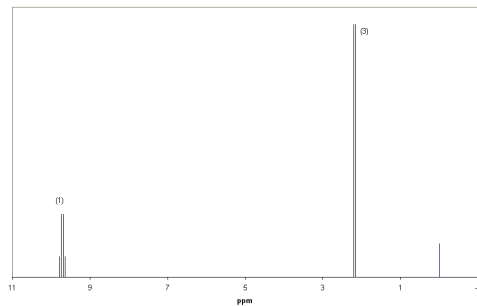
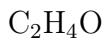
	$\sum I_z$	statisztikus súly
$\alpha\alpha\alpha$	3/2	1
$\alpha\alpha\beta$		
$\alpha\beta\alpha$	1/2	3
$\beta\alpha\alpha$		
$\alpha\beta\beta$		
$\beta\beta\alpha$	-1/2	3
$\beta\alpha\beta$		
$\beta\beta\beta$	-3/2	1

A  $\text{CH}_3$  csoport hatására a szomszédos csoport sávja tehát négy sávra hasad, 1:3:3:1 arányban.

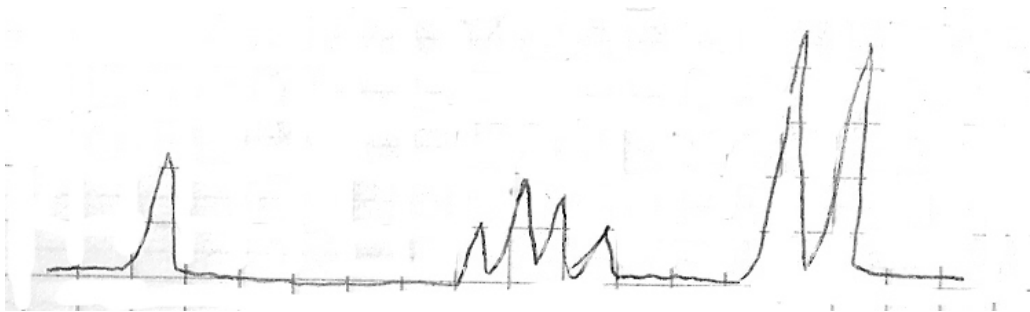
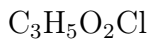
Ez magyarázza az etanol fenti spektrumát:  $\text{CH}_2$  csoporthoz tartozó sáv négy sávra bomlik a szomszédos  $\text{CH}_3$  csoport hatására; a  $\text{CH}_3$  csoport sávja a szomszédos  $\text{CH}_2$  csoport hatására három sávra hasad fel.

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:

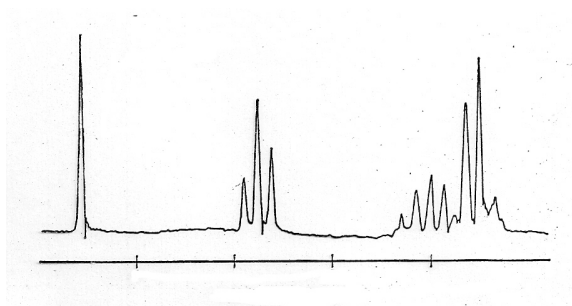


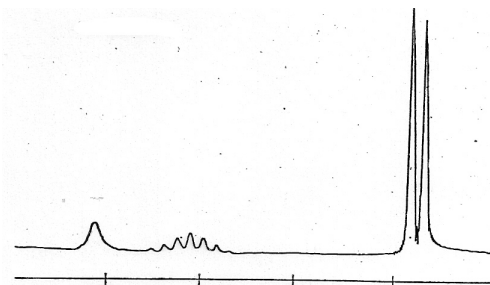
megoldás: acetaldehid



megoldás:  $\text{CH}_3\text{-CHCl-COOH}$

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  $\Delta t$  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  $^{13}\text{C}$  spektrum esetén van szükség, különben a protonokkal való csatolás borzalmasan bonyolult spektrumot adna. ( $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$  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 tartományba esik.

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