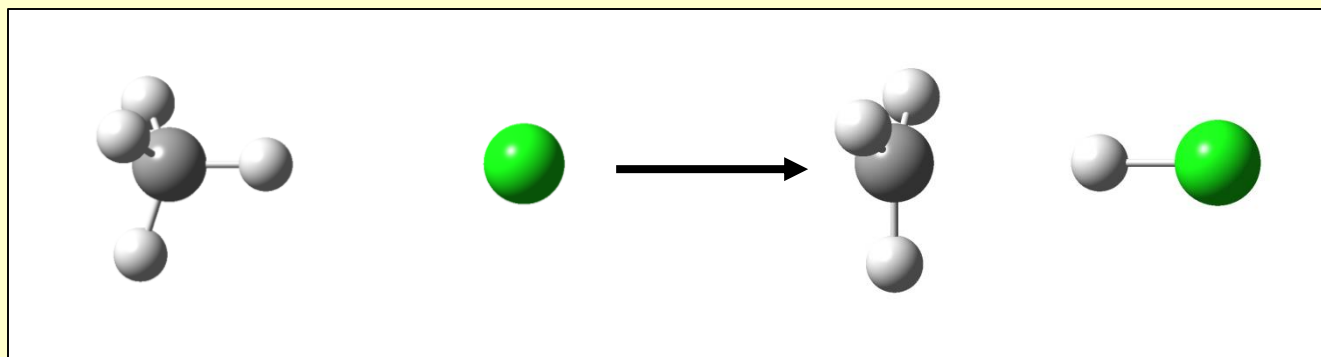


Haladó kémiai ismeretek

Fizikai kémia

Czakó Gábor



Szeged

Tematika

- 1. Matematikai és fizikai alapok, molekulaszervezet és szimmetria**
- 2. Bevezetés a spektroszkópiába**
- 3. A molekulák forgása**
- 4. A molekulák rezgései**
- 5. Elektronspektroszkópia**
- 6. Mágneses magrezonancia (NMR)**
- 7. Reakciódinamika**

1. Matematikai és fizikai alapok, molekulaszervezet és szimmetria

Matematikai és fizikai alapok

- Σ és Π
- Differenciál- és integrálszámítás, differenciálegyenletek
- Függvények, funkcionálok és operátorok
- Mátrixok és determinánsok
- Sajátértékek egyenletek: sajátértékek és sajátvektorok/sajátfüggvények

Differenciál- és integrálszámítás, differenciálegyenletek

Végezzük el a következő deriválásokat!

$$\begin{array}{ccccc} \frac{d(x^3 + x^2 + 1)}{dx} & \frac{d \exp(-2x)}{dx} & \frac{d \exp(-x^2)}{dx} & \frac{d(xe^{-x^2})}{dx} & \frac{d^2 e^{-x^2}}{dx^2} \\ \frac{\partial(x^3 + y^2 + xy + 1)}{\partial x} & \frac{\partial(x^3 + y^2 + xy + 1)}{\partial y} & \frac{\partial(x^3 + y^2 + xy + 1)}{\partial z} & \frac{\partial \exp(x^2 + y^2 + z^2)}{\partial x} & \end{array}$$

Differenciál- és integrálszámítás, differenciálegyenletek

Végezzük el a következő integrálásokat!

$$\int (x^3 + x^2 + 1)dx \quad \int \exp(-x)dx \quad \int_0^1 \exp(x)dx$$

Számítsuk ki integrálás nélkül és integrálással az $y = x$ függvény görbe alatti területét a $[0,1]$ intervallum felett!

Számítsuk ki integrálás nélkül és integrálással az $y = x + 1$ függvény görbe alatti területét a $[0,1]$ intervallum felett!

Számítsuk ki az $y = x^2$ függvény görbe alatti területét a $[0,1]$ intervallum felett!

Számítsuk ki mennyi idő alatt esik le egy test 10 m magasból, ha a gyorsulás 10 m/s^2 és a kezdősebesség nulla! Mekkora a test sebessége földet éréskor?

Az $A \rightarrow B$ reakcióban az A kezdeti koncentrációja $0,5 \text{ mol/dm}^3$. Mekkora lesz az A koncentrációja 10 perc múlva, ha a reakciósebességi állandó $0,01 \text{ s}^{-1}$!

Egy radioaktív anyag felezési ideje 2 év. Mennyi idő alatt bomlik el a magok 80%-a?

Függvények, funkcionálok és operátorok

Az \hat{O} operátor a következőképpen hat egy függvényre: $\hat{O}f(x) = 2f(x) + 1$

Számítsuk ki a következőket!

$$\hat{O}(x^2 + 1) \quad \hat{O}e^{-x^2}$$

Az \hat{O} operátor a következőképpen hat egy függvényre: $\hat{O}f(x) = \frac{df}{dx}$

Számítsuk ki a következőket!

$$\hat{O}(x^2 + 1) \quad \hat{O}e^{-x^2}$$

Az \hat{O} operátor a következőképpen hat egy függvényre: $\hat{O}f(x) = f(x) \frac{df}{dx}$

Számítsuk ki a következőket!

$$\hat{O}(x^2 + 1) \quad \hat{O}e^{-x^2}$$

Mátrixok és determinánsok

Legyen $\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 2 & 1 \end{pmatrix}$ $\mathbf{B} = \begin{pmatrix} 2 & 3 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$ $\mathbf{v} = \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \end{pmatrix}$

Számítsuk ki a következőket!

$\mathbf{A} + \mathbf{B}$

\mathbf{AB}

\mathbf{Av}

$\det(\mathbf{A})$, $\det(\mathbf{B})$ és $\det(\mathbf{AB})$

Legyen $\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 3 & 1 & 3 \end{pmatrix}$ $\mathbf{B} = \begin{pmatrix} 2 & 1 & 2 \\ 1 & 2 & 3 \\ 3 & 1 & 1 \end{pmatrix}$ $\mathbf{v} = \begin{pmatrix} 2 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$

Számítsuk ki a következőket!

\mathbf{AB}

\mathbf{Av}

$\det(\mathbf{A})$

Sajátértékek egyenletek: sajátértékek és sajátvektorok/sajátfüggvények

Legyen $\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 2 & 1 \end{pmatrix}$

Számítsuk ki az \mathbf{A} mátrix sajátértékeit és sajátvektorait!

Az \hat{O} operátor a következőképpen hat egy függvényre: $\hat{O}f(x) = \frac{df}{dx}$

Mutassuk meg, hogy az $\exp(ax)$ függvény sajátfüggvénye az \hat{O} operátornak!

Molekulaszerkezet

➤ Molekulák szerkezete

VSEPR (*Valence Shell Electron Pair Repulsion*) elmélet

Szimmetria

➤ Pontcsoportok (C_1 , C_s , C_{nv} , D_{nh} , $C_{\infty v}$, $D_{\infty h}$, T_d)

Adjuk meg a következő molekulák egyensúlyi szerkezetét (alakját) és pontcsoportját!

(a) H_2O , CO_2 , $HOCl$, CH_4 , CH_3Cl , SO_3 , C_6H_6 , XeF_4

(b) H_2S , SO_2 , NH_3 , NH_2Cl , HCl , H_2 , H_2CO , XeF_2

2. Bevezetés a spektroszkópiába

A sugárzás és anyag kölcsönhatása

- Indukált abszorpció
- Indukált emisszió
- Spontán emisszió

Lambert–Beer-törvény

$$I = I_0 10^{-\varepsilon cl}$$

$$A = \varepsilon cl$$

ε függ a hullámhossztól!

Az elektromágneses spektrum

Tartomány	Hullámhossz	Hullámszám	Frekvencia
rádióhullám	> 25 cm	< 0,04 cm ⁻¹	< 1,2 GHz
mikrohullám	0,04–25 cm	0,04–25 cm ⁻¹	1,2–750 GHz
távoli infravörös	25–400 μm	25–400 cm ⁻¹	0,75–12 THz
infravörös	2,5–25 μm	400–4000 cm ⁻¹	12–120 THz
közeli infravörös	0,8–2,5 μm	4000–12500 cm ⁻¹	120–370 THz
látható	400–800 nm	12500–25000 cm ⁻¹	370–750 THz
közeli ultraibolya	200–400 nm	25000–50000 cm ⁻¹	750–1500 THz
vákuum ultraibolya	10–200 nm	50000–10 ⁶ cm ⁻¹	1500–30000 THz
lágyszög röntgen	10–100 Å	10 ⁶ –10 ⁷ cm ⁻¹	30–300 PHz
röntgen	1–10 Å	10 ⁷ –10 ⁸ cm ⁻¹	300–3000 PHz
gamma	< 1 Å	> 10 ⁸ cm ⁻¹	> 3000 PHz

3. A molekulák forgása

Merev forgás

$$\mathbf{L} = \mathbf{I}\boldsymbol{\omega} = \text{állandó} \quad T = \frac{1}{2} \boldsymbol{\omega}^T \mathbf{I} \boldsymbol{\omega} = \frac{1}{2} \mathbf{L}^T \mathbf{I}^{-1} \mathbf{L} = \text{állandó}$$

$$\mathbf{I}' = \mathbf{U}(t) \mathbf{I}(t) \mathbf{U}^T(t)$$

tömegközéppont az origó

Testcentrált koordinátarendszer (\mathbf{I}' időfüggetlen)

$$I'_{11} = I'_{xx} = \sum_{k=1}^N m_k (y_k^2 + z_k^2)$$

$$I'_{22} = I'_{yy} = \sum_{k=1}^N m_k (x_k^2 + z_k^2)$$

$$I'_{33} = I'_{zz} = \sum_{k=1}^N m_k (x_k^2 + y_k^2)$$

$$I'_{23} = I'_{32} = I'_{yz} = -\sum_{k=1}^N m_k y_k z_k$$

$$I'_{21} = I'_{12} = I'_{xy} = -\sum_{k=1}^N m_k x_k y_k$$

$$I'_{31} = I'_{13} = I'_{xz} = -\sum_{k=1}^N m_k x_k z_k$$

$$\mathbf{I}' = \begin{pmatrix} I'_{xx} & I'_{xy} & I'_{xz} \\ I'_{yx} & I'_{yy} & I'_{yz} \\ I'_{zx} & I'_{zy} & I'_{zz} \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} I_a & 0 & 0 \\ 0 & I_b & 0 \\ 0 & 0 & I_c \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{I}' \mathbf{v}_\alpha = I_\alpha \mathbf{v}_\alpha \quad \alpha = a, b, c$$

$$T = \frac{1}{2} I_a \omega_a'^2 + \frac{1}{2} I_b \omega_b'^2 + \frac{1}{2} I_c \omega_c'^2$$

3. A molekulák forgása

Merev forgás

$$\mathbf{L} = \mathbf{I}\boldsymbol{\omega} = \text{állandó} \quad T = \frac{1}{2} \boldsymbol{\omega}^T \mathbf{I} \boldsymbol{\omega} = \frac{1}{2} \mathbf{L}^T \mathbf{I}^{-1} \mathbf{L} = \text{állandó}$$

$$\mathbf{I}' = \mathbf{U}(t) \mathbf{I}(t) \mathbf{U}^T(t)$$

tömegközéppont az origó

Testcentrált koordinátarendszer (\mathbf{I}' időfüggetlen)

$$I'_{11} = I'_{xx} = \sum_{k=1}^N m_k (y_k^2 + z_k^2)$$

$$I'_{22} = I'_{yy} = \sum_{k=1}^N m_k (x_k^2 + z_k^2)$$

$$I'_{33} = I'_{zz} = \sum_{k=1}^N m_k (x_k^2 + y_k^2)$$

$$I'_{23} = I'_{32} = I'_{yz} = -\sum_{k=1}^N m_k y_k z_k$$

$$I'_{21} = I'_{12} = I'_{xy} = -\sum_{k=1}^N m_k x_k y_k$$

$$I'_{31} = I'_{13} = I'_{xz} = -\sum_{k=1}^N m_k x_k z_k$$

$$\mathbf{I}' = \begin{pmatrix} I'_{xx} & I'_{xy} & I'_{xz} \\ I'_{yx} & I'_{yy} & I'_{yz} \\ I'_{zx} & I'_{zy} & I'_{zz} \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} I_a & 0 & 0 \\ 0 & I_b & 0 \\ 0 & 0 & I_c \end{pmatrix}$$

Legyenek a CO₂ molekula atomjai az x tengelyen és a C atom az origóban. Írjuk fel a tehetetlenségi nyomaték tenzort!

Mutassuk meg, hogy egy kétatomos molekula esetén $I = \mu R^2$!

Fő tehetetlenségi nyomatékok

$$I_c \geq I_b \geq I_a$$

Forgási állandók

$$A = \frac{1}{hc} \frac{\hbar^2}{2I_a} \quad B = \frac{1}{hc} \frac{\hbar^2}{2I_b} \quad C = \frac{1}{hc} \frac{\hbar^2}{2I_c} \quad A \geq B \geq C$$

Lineáris molekulák

$$I_c = I_b > I_a = 0 \Leftrightarrow B = C$$

Gömbi pörgettyű

$$I_c = I_b = I_a \Leftrightarrow A = B = C$$

Szimmetrikus pörgettyű

$$\text{Nyújtott} : I_c = I_b > I_a \neq 0 \Leftrightarrow A > B = C$$

$$\text{Lapított} : I_c > I_b = I_a \neq 0 \Leftrightarrow A = B > C$$

Aszimmetrikus pörgettyű

$$I_c > I_b > I_a \neq 0 \Leftrightarrow A > B > C$$

Adjuk meg a következő molekulák pörgettyűtípusait!

- (a) H_2O , HDO , D_2O , CO_2 , CH_4 , CH_3Cl , CH_2Cl_2 , SO_3 , C_6H_6 , benzil-klorid, 1,3,5-triklór-benzol, alanin
- (b) H_2S , SO_2 , NH_3 , NHD_2 , ND_3 , NH_2Cl , HCl , H_2 , H_2CO , 1,2-diklór-benzol, 1,3-diklór-benzol, metanol

A merev forgás kvantummechanikája

$$\hat{H}_{\text{rot}} = \frac{\hat{J}_a^2}{2I_a} + \frac{\hat{J}_b^2}{2I_b} + \frac{\hat{J}_c^2}{2I_c}$$

$$[\hat{H}_{\text{rot}}, \hat{J}^2] = 0 \quad [\hat{H}_{\text{rot}}, \hat{J}_Z] = 0$$

$$\hat{H}_{\text{rot}} \Psi_{\text{rot}} = E_{\text{rot}} \Psi_{\text{rot}}$$

$$\hat{J}^2 \Psi_{\text{rot}} = J(J+1) \Psi_{\text{rot}} \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

$$\hat{J}_Z \Psi_{\text{rot}} = M \Psi_{\text{rot}} \quad M = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J$$

$$\hat{J}_Z = -i \frac{\partial}{\partial \phi}$$

$$\Psi_{\text{rot}} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} F(\theta, \chi) \exp(iM\phi)$$

Lineáris molekulák

$$\hat{H}_{\text{rot}} = \frac{\hat{J}^2}{2I_b} \quad \hat{J}^2 Y_{JM}(\theta, \phi) = J(J+1) Y_{JM}(\theta, \phi)$$

$$\Psi_{\text{rot}} = Y_{JM}(\theta, \phi)$$

$$E_{\text{rot}} = \frac{J(J+1)}{2I_b} = BJ(J+1)$$

Egy kétatomos molekula forgási állandója 5 cm^{-1} . Számítsd ki a $J = 1 \rightarrow J = 2$ forgási átmenet energiáját!

Gömbi pörgettyű

$$\hat{H}_{\text{rot}} = \frac{\hat{J}^2}{2I} \quad \left[\hat{H}_{\text{rot}}, \hat{J}_a \right] = 0 \quad \hat{J}_a \Psi_{\text{rot}} = K \Psi_{\text{rot}} \quad K = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J$$

$$\Psi_{\text{rot}} = \frac{1}{2\pi} H_{JKM}(\theta) \exp(iM\phi) \exp(iK\chi)$$

$$E_{\text{rot}} = \frac{J(J+1)}{2I} = BJ(J+1)$$

Szimmetrikus pörgettyű

Nyújtott

$$\hat{H}_{\text{rot}} = \frac{\hat{J}_a^2}{2I_a} + \frac{\hat{J}_b^2 + \hat{J}_c^2}{2I_b} = \frac{\hat{J}_a^2}{2I_a} + \frac{\hat{J}^2 - \hat{J}_a^2}{2I_b} = \frac{\hat{J}^2}{2I_b} + \frac{\hat{J}_a^2}{2} \left(\frac{1}{I_a} - \frac{1}{I_b} \right)$$
$$\hat{J}^2 \Psi_{\text{rot}} = J(J+1) \Psi_{\text{rot}}$$
$$\hat{J}_a \Psi_{\text{rot}} = K \Psi_{\text{rot}}$$

$$E_{\text{rot}} = \frac{J(J+1)}{2I_b} + K^2 \left(\frac{1}{2I_a} - \frac{1}{2I_b} \right) = BJ(J+1) + (A-B)K^2$$

Lapított

$$E_{\text{rot}} = BJ(J+1) + (C-B)K^2$$

$$\Psi_{\text{rot}} = \frac{1}{2\pi} G_{JKM}(\theta) \exp(iM\phi) \exp(iK\chi)$$

$E_{\text{rot}}(J,K)$ degenerációja:

$K = 0$ $(2J+1)$ -szeres M -ben

$K \neq 0$ $2(2J+1)$

Aszimmetrikus pörgettyű

$$\left[\hat{H}_{\text{rot}}, \hat{J}^2 \right] = 0 \quad \left[\hat{H}_{\text{rot}}, \hat{J}_Z \right] = 0 \quad \left[\hat{H}_{\text{rot}}, \hat{J}_a \right] \neq 0$$

J és M jó kvantumszámok, K nem jó kvantumszám.

Kiválasztási szabályok

$$R_{n'n} = \int \Psi_{n'}^* \hat{\mu} \Psi_n d\tau$$

$R_{n'n} \neq 0$, ha a molekula permanens dipólus momentummal (μ_0) rendelkezik

Lineáris molekulák

$\Delta J = \pm 1$, $\Delta M = 0, \pm 1$ és $\mu_0 \neq 0$ (homonukleáris kétatomos molekulák: $\mu_0 = 0$)

Szimmetrikus pörgettyű

$\Delta J = \pm 1$, $\Delta K = 0$, $\Delta M = 0, \pm 1$ és $\mu_0 \neq 0$

Gömbi pörgettyű

$\Delta J = \pm 1$, $\Delta K = 0$, $\Delta M = 0, \pm 1$ és $\mu_0 \neq 0$ (nincs tiszta forgási spektrum)

Aszimmetrikus pörgettyű

$\Delta J = 0, \pm 1$, $\Delta M = 0, \pm 1$ és $\mu_0 \neq 0$

Az alábbi molekulák közül melyeknek van tiszta forgási szinképe?

- (a) H_2O , HCl , CO_2 , CH_4 , CH_3Cl , CH_2Cl_2 , SO_3 , C_6H_6 , benzil-klorid, 1,3,5-triklór-benzol
- (b) H_2S , HF , H_2 , NH_3 , C_2H_2 , NH_2Cl , H_2CO , metanol, 1,2-diklór-benzol, 1,4-diklór-benzol

Egy kétatomos molekula forgási szinképében a vonalak távolsága 10 cm^{-1} . Számítsuk ki a molekula forgási állandóját!

4. A molekulák rezgései

Harmonikus rezgés

Klasszikus mechanika

$$K = \frac{1}{2} \sum_{A=1}^N m_A \left[\left(\frac{dx_A}{dt} \right)^2 + \left(\frac{dy_A}{dt} \right)^2 + \left(\frac{dz_A}{dt} \right)^2 \right]$$

$$V(\mathbf{x}) = V_0 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} H_{ij} x_i x_j = V_0 + \frac{1}{2} \mathbf{x}^T \mathbf{H} \mathbf{x}$$

$$H_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0$$

$$K = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{dq_i}{dt} \right)^2 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \dot{q}_i^2 = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{q}}^T \dot{\mathbf{q}}$$

$$V(\mathbf{q}) = V_0 + \frac{1}{2} \mathbf{q}^T \mathbf{W} \mathbf{q} \quad W_{ij} = \frac{H_{ij}}{\sqrt{m_i m_j}}$$

$$\begin{pmatrix} q_1 = \sqrt{m_1} x_1 \\ q_2 = \sqrt{m_1} y_1 \\ q_3 = \sqrt{m_1} z_1 \\ q_4 = \sqrt{m_2} x_2 \\ \vdots \\ q_{3N} = \sqrt{m_N} z_N \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{F} = -\nabla V(\mathbf{x}) \quad V(\mathbf{x}) = V_0 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} H_{ij} x_i x_j$$

$$F_i = -\frac{\partial V}{\partial x_i} = -\sum_{j=1}^{3N} H_{ij} x_j$$

$$F_i = m_i \ddot{x}_i$$

$$m_i \ddot{x}_i + \sum_{j=1}^{3N} H_{ij} x_j = 0 \quad i = 1, 2, \dots, 3N$$

$$\ddot{q}_i + \sum_{j=1}^{3N} W_{ij} q_j = 0 \quad i = 1, 2, \dots, 3N$$

$$\ddot{\mathbf{q}} + \mathbf{W}\mathbf{q} = \mathbf{0}$$

$$\mathbf{U}\ddot{\mathbf{Q}} + \mathbf{W}\mathbf{U}\mathbf{Q} = \mathbf{0}$$

$$\ddot{\mathbf{Q}} + (\mathbf{U}^T \mathbf{W} \mathbf{U}) \mathbf{Q} = \mathbf{0}$$

$$\ddot{\mathbf{Q}} + \mathbf{\Lambda} \mathbf{Q} = \mathbf{0}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{Q} &= \mathbf{U}^T \mathbf{q} \\ \mathbf{q} &= \mathbf{U} \mathbf{Q} \\ \ddot{\mathbf{q}} &= \mathbf{U} \ddot{\mathbf{Q}} \end{aligned}$$

$$\mathbf{U}^T \mathbf{W} \mathbf{U} = \mathbf{\Lambda} = \begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \lambda_2 & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & \dots & 0 & \lambda_{3N} \end{bmatrix}$$

$$\ddot{Q}_k + \lambda_k Q_k = 0 \quad k = 1, 2, \dots, 3N$$

$$Q_k = c_k \sin(\omega_k t + \phi_k)$$

$$v_k = \frac{\omega_k}{2\pi} = \frac{\sqrt{\lambda_k}}{2\pi}$$

Harmonikus rezgés

Kvantummechanika

$$\hat{K} = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N} \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2}$$

$$\hat{V}(\mathbf{Q}) = V_0 + \frac{1}{2} \mathbf{q}^T \mathbf{W} \mathbf{q} = V_0 + \frac{1}{2} \mathbf{Q}^T \mathbf{U}^T \mathbf{W} \mathbf{U} \mathbf{Q} = V_0 + \frac{1}{2} \mathbf{Q}^T \mathbf{\Lambda} \mathbf{Q} = V_0 + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N} \lambda_k Q_k^2$$

$$\left(-\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \left(\frac{\partial^2}{\partial Q_k^2} \right) + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \lambda_k Q_k^2 \right) \Psi_n(\mathbf{Q}) = E_n \Psi_n(\mathbf{Q})$$

$$\hat{H} = \sum_{k=1}^{3N-6} \hat{H}_k \quad \hat{H}_k = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2} + \frac{1}{2} \lambda_k Q_k^2$$

$$E_n = \sum_{k=1}^{3N-6} E_{n_k} \quad \Psi_n(\mathbf{Q}) = \prod_{k=1}^{3N-6} \psi_{k,n_k}(Q_k)$$

$$E_{n_k} = \omega_k \left(n_k + \frac{1}{2} \right) \quad n_k = 0, 1, 2, \dots$$

$$\psi_{k,n_k}(Q_k) = \frac{1}{\sqrt{2^{n_k} (n_k!)}} \left(\frac{\omega_k}{\pi} \right)^{1/4} H_{n_k}(\omega_k^{1/2} Q_k) e^{-\frac{\omega_k Q_k^2}{2}}$$

Csoportfrekvenciák

Csoport	Hullámszám (cm ⁻¹)
O–H	3600
N–H	3350
≡C–H	3300
=C–H	3020
O=C–H	2800
–C–H	2960
C≡C	2050
C=C	1650
C–C	900
Si–Si	430
C=O	1700
C≡N	2100
C–F	1100
C–Cl	650
C–Br	560
C–I	500

(1) Egy egy-dimenziós harmonikus oszcillátor energiaszintjeinek távolsága 3000 cm⁻¹. Számítsd ki az oszcillátor zérus ponti energiáját!

(2) A H₂O molekula harmonikus hajlítási, szimmetrikus és aszimmetrikus nyújtási frekvenciái rendre 1652, 3829 és 3938 cm⁻¹. Számítsd ki a H₂O molekula zérus ponti energiáját!

5. Elektronspektroszkópia

A hidrogén atom elektronspektruma

$$\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \text{Rydberg állandó : } R = 109678 \text{ cm}^{-1}$$

<u>Lyman</u>	$n_1 = 1 \rightarrow n_2 = 2, 3, \dots$	UV
<u>Balmer (1885)</u>	$n_1 = 2 \rightarrow n_2 = 3, 4, \dots$	látható
<u>Paschen</u>	$n_1 = 3 \rightarrow n_2 = 4, 5, \dots$	infravörös

- (1) Számítsuk ki pontosan milyen frekvenciatartományba esik a Lyman sorozat!
- (2) Számítsd ki a hidrogénatom Balmer (a látható tartományba eső) sorozatában az $n_2 = 3$ -hoz tartozó vonal hullámhosszát!
- (3) A hidrogénatom melyik elektronátmenetének hullámhossza 1282 nm?

Kiválasztási szabályok

$$R_{n'n} = \int \Psi_{n'}^* \hat{\mu} \Psi_n d\tau$$

$$\hat{\mu} = \hat{\mu}_e + \hat{\mu}_{\text{mag}} \quad \Psi_n = \Psi_{\text{es}} \Psi_{\text{v}} = \Psi_e \Psi_s \Psi_{\text{v}}$$

$$R_{n'n} = \int \Psi_{\text{v}'}^* \Psi_{\text{v}} d\tau_{\text{mag}} \int \Psi_e^* \hat{\mu}_e \Psi_e d\tau_e \int \Psi_s^* \Psi_s d\tau_s$$

- Frank–Condon faktor: $S_{\text{v}'\text{v}}^2 = \left(\int \Psi_{\text{v}'}^* \Psi_{\text{v}} d\tau_{\text{mag}} \right)^2$ Franck–Condon elv
- Pálya kiválasztási szabályok
- Spin kiválasztási szabályok (legszigorúbb)

Spin-megengedett átmenet, ha a két állapot multiplicitása azonos

Teljesen megengedett átmenet, ha spin- és pálya-megengedett

Az elektrongerjesztett állapotok sorsa

Sugárzással járó (radiatív) folyamatok

- **Fluoreszcencia (spin-megengedett)**
Alacsonyabb frekvenciánál jelenik meg, mint a bemenő sugárzás
Rezgési finomszerkezet (felső állapot $v' = 0 \rightarrow$ alsó állapot v) \Rightarrow elektron alapállapot kötésviszonyai (abszorpciós színeképnél fordítva)
- **Foszforeszcencia (spin-tiltott)**

Sugárzással nem járó (nem-radiatív) folyamatok

- **Disszociáció**
Egy bizonyos energia felett az abszorpciós színeképzés megszűnik.
- **Predisszociáció**
Disszociatív elektronállapottal való kölcsönhatás (IC a disszociációs limit alatt)
- **Belső konverzió (internal conversion, IC, spin-megengedett)**
Potenciális energia görbék metszéspontjánál, ahol a két elektronállapot rezgési hullámfüggvényei hasonlóak
- **Spinváltó átmenet (intersystem crossing, ISC, spin-tiltott)**
Potenciális energia görbék metszéspontjánál, ha pl. nagy a spin-pálya csatolás.
- **Rezgési relaxáció**
- **Kémiai reakció**

Fotoelektron-spektroszkópia

$$h\nu = W_{\text{ki}} + \frac{1}{2} m_e v^2$$

Küszöbenergia: első ionizációs energia

UV-fotoelektron-spektroszkópia (UPS)

Gázfázisú minták

Röntgen-fotoelektron-spektroszkópia (XPS)

Szilárd minták, elemanalitika

Rezgési finomszerkezet (a kation általában rezgésileg erősen gerjesztett)

Frank–Condon-elv, adiabatikus ($0 \rightarrow 0$) vs. vertikális ionizációs potenciál

Koopmans-elv (1933)

$$h = 6,6 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \quad m_e = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$$

Egy 18000 THz-es lézerrel besugárzott molekulából kilépő elektronok sebessége $5 \cdot 10^6$ m/s. Számítsuk ki a molekula ionizációs energiáját!

6. Mágneses magrezonancia (NMR)

I: teljes magspin impulzus momentum, nagysága $\sqrt{I(I+1)}\hbar$,

ahol I a magspin-kvantumszám és $I_z = m_I \hbar$ $m_I = -I, -I+1, \dots, I$

$I = 0$ $^{12}\text{C}, ^{16}\text{O}$

$I = 1/2$ $^1\text{H}, ^{13}\text{C}, ^{15}\text{N}, ^{19}\text{F}$, proton és neutron

$I = 1$ $^2\text{H}, ^{14}\text{N}$

$I = 3/2$ $^{11}\text{B}, ^{35}\text{Cl}, ^{37}\text{Cl}$

$I = 5/2$ ^{17}O

Mag mágneses momentum: $\boldsymbol{\mu} = \gamma \mathbf{I} = \frac{g_N e}{2m_p} \mathbf{I}$ γ : giromágneses állandó
 g_N : mag g -faktor

Külső mágneses tér hatására a $(2I + 1)$ -szeres degeneráció megszűnik:

$$E = -\mu_z B \quad \mu_z = \gamma I_z \quad I_z = m_I \hbar \quad B: \text{mágneses térerősség}$$

$$E = -\gamma m_I \hbar B \quad \Delta m_I = \pm 1$$

$$\Delta E = \gamma \hbar B = h \nu$$

Larmor-frekvencia: $\nu = \frac{\gamma B}{2\pi}$

Árnyékolás

$$B = B_0 - \sigma B_0 = B_0(1 - \sigma) \quad \sigma: \text{árnyékolási állandó (}^1\text{H esetén kb. } 10^{-5}\text{)}$$

$$\nu_{\text{minta}} = \frac{\gamma}{2\pi} B_0(1 - \sigma_{\text{minta}}) \quad \nu_{\text{ref.}} = \frac{\gamma}{2\pi} B_0(1 - \sigma_{\text{ref.}}) \quad \text{TMS: Si(CH}_3\text{)}_4$$

Kémiai eltolódás

$$\delta = \frac{\nu_{\text{minta}} - \nu_{\text{ref.}}}{\nu_{\text{ref.}}} \times 10^6 = \frac{\sigma_{\text{ref.}} - \sigma_{\text{minta}}}{1 - \sigma_{\text{ref.}}} \times 10^6 \cong (\sigma_{\text{ref.}} - \sigma_{\text{minta}}) \times 10^6$$

-C-H	0,5–2,0 ppm
O=C-C-H	2,0–3,0 ppm
Ar-C-H	2,5–3,0 ppm
O-H	1,0–5,0 ppm
Ar-H	6,5–8,0 ppm
O=C-H	9,5–10 ppm
O=C-O-H	11–12 ppm

Spin-spin csatolás

CH₃ jel felhasadása CH₂ hatására

	ΣI_z	súly
$\alpha\alpha$	1	1
$\alpha\beta$	0	2
$\beta\alpha$	0	2
$\beta\beta$	-1	1

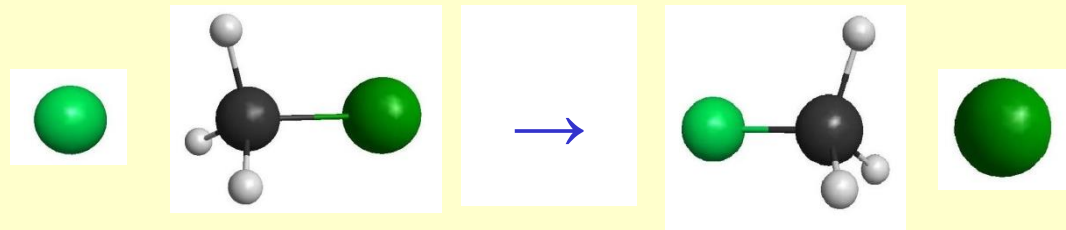
CH₂ jel felhasadása CH₃ hatására

	ΣI_z	súly
$\alpha\alpha\alpha$	3/2	1
$\beta\alpha\alpha$	1/2	3
$\alpha\beta\alpha$	1/2	3
$\alpha\alpha\beta$	1/2	3
$\alpha\beta\beta$	-1/2	3
$\beta\alpha\beta$	-1/2	3
$\beta\beta\alpha$	-1/2	3
$\beta\beta\beta$	-3/2	1

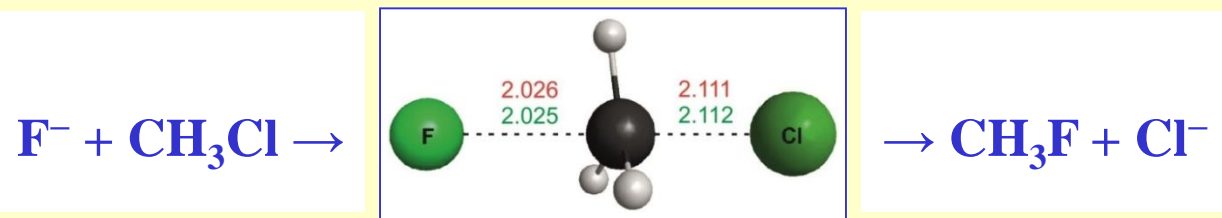
7. Reakciódinamika



Középiskola:



Egyetem:



Kutatás:

[Mozi1](#)

[Mozi 2](#)

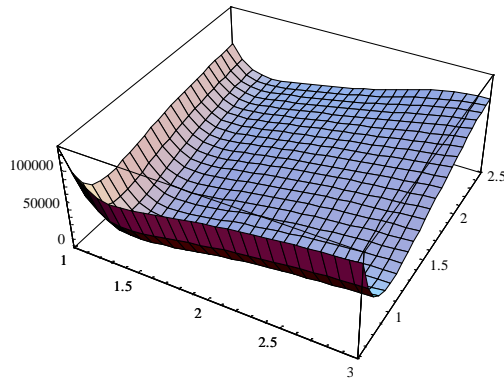
[Mozi 3](#)

Born–Oppenheimer közelítés

Elektronszerkezet

$$\hat{H}_e \psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E(\mathbf{R}) \psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})$$

Potenciális energia felületek
[$E(\mathbf{R})$]



Magmozgás

Időfüggetlen

$$(\hat{T}(\mathbf{R}) + E(\mathbf{R})) \chi_v(\mathbf{R}) = \varepsilon_v \chi_v(\mathbf{R})$$

Időfüggő

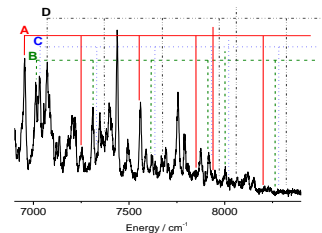
**Klasszikus
dinamika**

$$\mathbf{F} = \frac{d}{dt}(m\mathbf{v})$$
$$\mathbf{F} = -\nabla E(\mathbf{R})$$

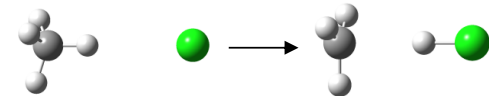
**Kvantum
dinamika**

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi$$
$$\hat{H} = \hat{T}(\mathbf{R}) + E(\mathbf{R})$$

Rezgési-forgási spektrumok



Reakciódinamika



A kvázi-klasszikus trajektória (QCT) módszer

- 1) Kezdeti feltételek
- 2) Időfejlés
- 3) Végso feltételek

Kezdeti feltételek

Normál-mód mintavételezés

$$Q_k = \frac{\sqrt{2E_k}}{\omega_k} \cos(2\pi R_k)$$

$$k = 1, 2, \dots, 3N-6$$

$$P_k = \sqrt{2E_k} \sin(2\pi R_k)$$

$$E_k = (n_k + 1/2)\omega_k$$

$$E_k = \frac{P_k^2}{2} + \frac{\omega_k^2 Q_k^2}{2}$$

$$\mathbf{q} = \mathbf{q}_e + \mathbf{M}^{-1/2} \mathbf{I} \mathbf{Q}$$

$$\mathbf{p} = \mathbf{M}^{1/2} \mathbf{I} \mathbf{P}$$

Random orientáció

$$\mathbf{q} = \mathbf{R}(\theta, \phi, \psi)\mathbf{q} \quad \mathbf{v} = \mathbf{R}(\theta, \phi, \psi)\mathbf{v}$$

$$\cos \theta = 2R_1 - 1 \quad \phi = 2\pi R_2 \quad \psi = 2\pi R_3$$

Ütközési paraméter (b)

$$x = \sqrt{s^2 - b^2} \quad y = b \quad z = 0$$

Relatív sebesség

$$v_{\text{rel}} = [2E_{\text{coll}}(m_A + m_B) / (m_A m_B)]^{1/2}$$

A sebesség vektora: $(m_B / (m_A + m_B)v_{\text{rel}}, 0, 0)$

B sebesség vektora: $(-m_A / (m_A + m_B)v_{\text{rel}}, 0, 0)$

Végső feltételek

Reakcióvalószínűség

$$P(b, E_{\text{coll}}, \mathbf{n}, J, K) = \frac{N_r(b, E_{\text{coll}}, \mathbf{n}, J, K)}{N_{\text{össz}}(b, E_{\text{coll}}, \mathbf{n}, J, K)}$$

Hatáskeresztmetszet

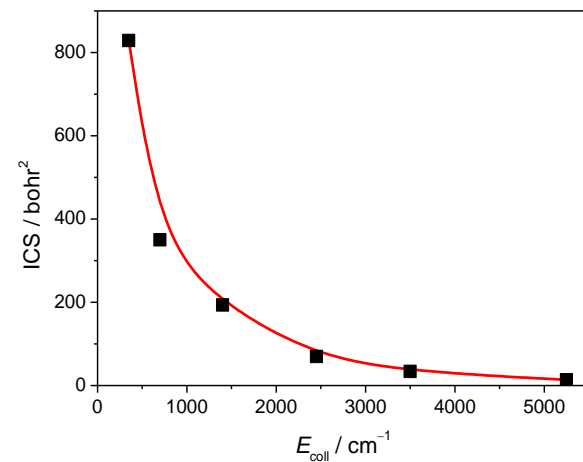
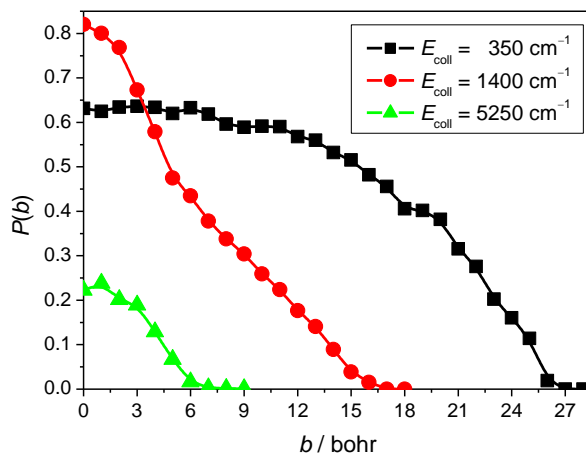
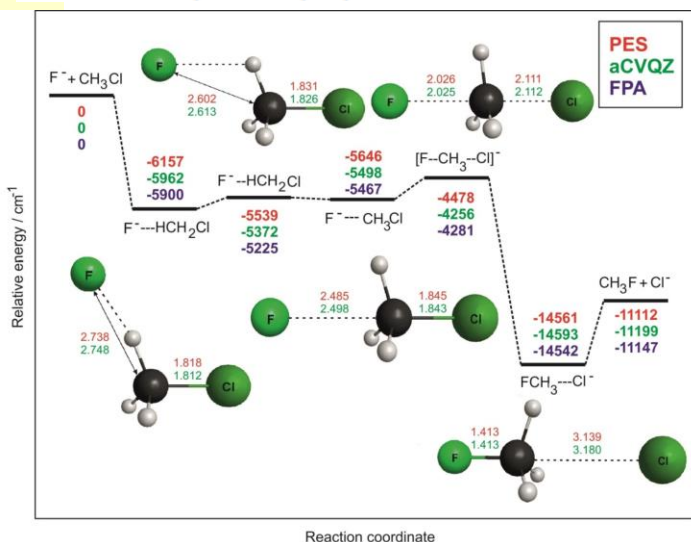
$$\sigma(E_{\text{coll}}, \mathbf{n}, J, K) = \int_0^{b_{\text{max}}} 2\pi b P(b, E_{\text{coll}}, \mathbf{n}, J, K) db$$

Chemical Science

Chem. Sci., 2013, 4, 4362

Dynamics of the $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{F}$ $\text{S}_{\text{N}}2$ reaction on a chemically accurate potential energy surface

István Szabó,^a Attila G. Császár^{ab} and Gábor Czako^{*a}



Köszönöm a figyelmet!

Elérhetőségek

BE-417

gczako@chem.u-szeged.hu

<http://www2.sci.u-szeged.hu/czako/>

<http://www2.sci.u-szeged.hu/czako/csoport.html>