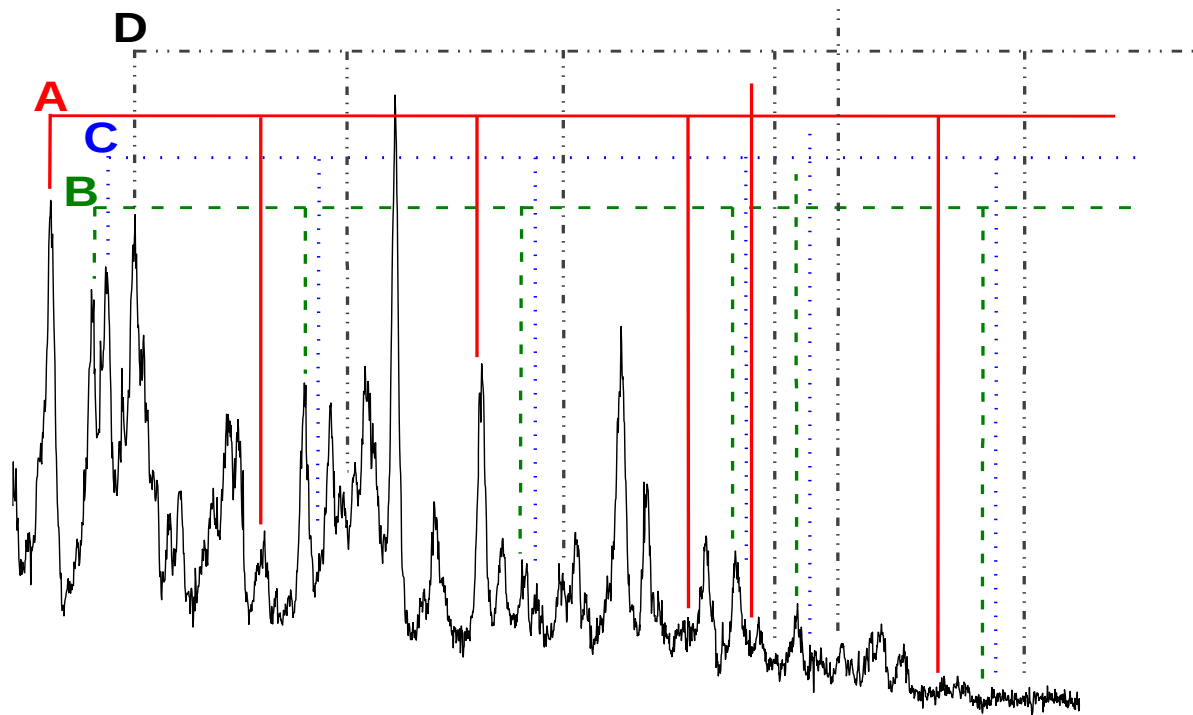


Fizikai kémia 2

Czakó Gábor



Szeged

Tematika

1. Radiokémia

- Az atommagok felépítése és a radioaktív bomlás

2. A kvantummechanika alapjai és az atomok elektronszerkezete

- A kvantummechanika kialakulása és axiómái
- A Schrödinger-egyenlet analitikus megoldása
 - Modellproblémák
 - Szabad részecske
 - Részecske a dobozban
 - Forgó részecske
 - Harmonikus oszcillátor
- A Schrödinger-egyenlet numerikus megoldása: A variációs elv és módszer
- A Born–Oppenheimer közelítés
- Hidrogénszerű atomok leírása
- Többelelektronos atomok leírása

Tematika

3. Molekulák elektronszerkezete

- Szimmetria, pontcsoportok elmélete
- LCAO-MO elmélet
- Hückel-féle közelítés
- Elektronszerkezet számítás a gyakorlatban

4. Spektroszkópia alapjai

- Rezgési-forgási spektrumok
- Elektronspektroszkópia

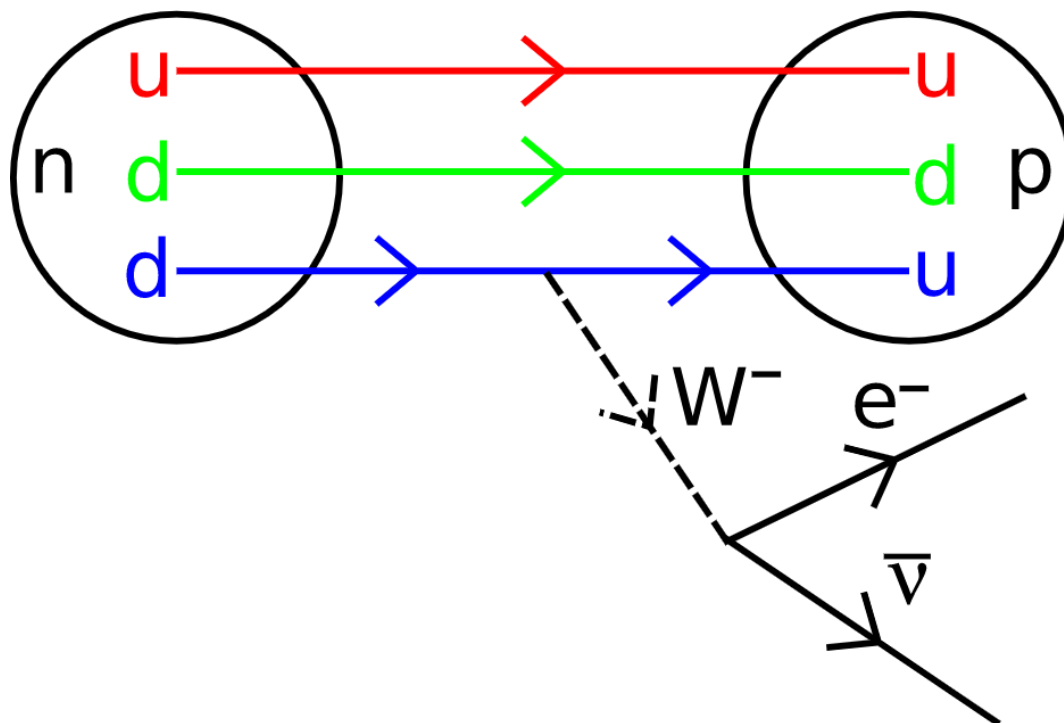
5. Mágneses spektroszkópiák

- NMR
- ESR

Bevezetés, történeti áttekintés

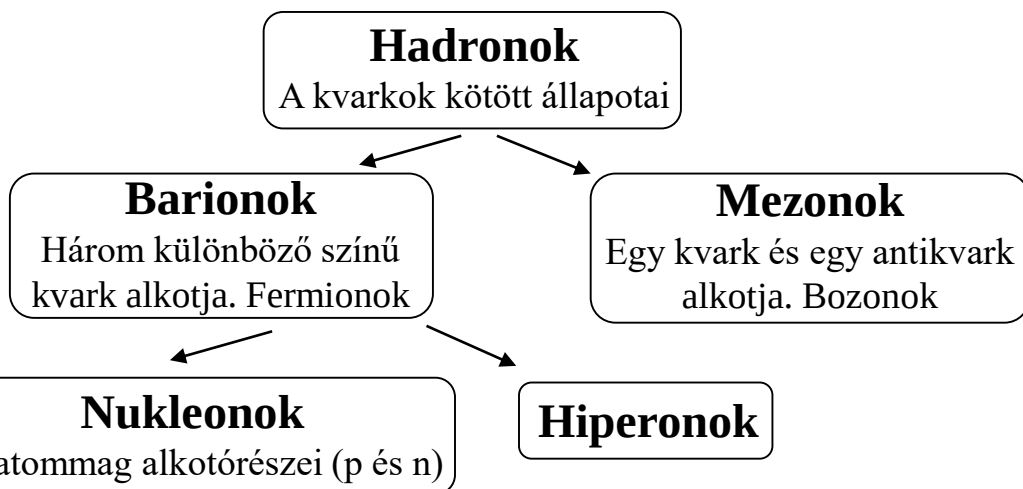
- **John Dalton** (1766-1844): Az atom oszthatatlan
- **Kekulé** (1865): A benzol gyűrűs szerkezete
- **van 't Hoff és Le Bell** (1874): A C atom tetraéderes vegyérték orientációja
- **Sir Joseph John „J.J.” Thomson** (1897): Az elektron felfedezése
- **Mazsolás puding modell** (Thomson, 1904)
- **Ernest Rutherford** (1911 és 1919): Atommag és a proton felfedezése
Alfa részecskék szóródása arany lemezen
- **Bohr-féle atommodell**
- **Werner Heisenberg** (1925): Mátrixmechanika
- **Erwin Schrödinger** (1926): Hullámmechanika
- **James Chadwick** (1932): A neutron felfedezése

1. Radiokémia



1. Radiokémia

Standard modell



Az anyagi részecskék három családja (fermionok)

	I	II	III		
tömeg→	2,3 MeV/c ²	1,27 GeV/c ²	173 GeV/c ²	0	125 GeV/c ²
töltés→	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	0	0
spin→	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1	0
név→	u u-kvark	c c-kvark	t t-kvark	γ foton	H Higgs-bozon
Kvarkok	4,8 MeV/c ² $-\frac{1}{3}$ $\frac{1}{2}$ d d-kvark	95 MeV/c ² $-\frac{1}{3}$ $\frac{1}{2}$ s s-kvark	4,2 GeV/c ² $-\frac{1}{3}$ $\frac{1}{2}$ b b-kvark	0 0 1 g gluon	
	<2,2 eV/c ² 0 $\frac{1}{2}$ ν_e elektron-neutrínó	<0,17 MeV/c ² 0 $\frac{1}{2}$ ν_μ műton-neutrínó	<15,5 MeV/c ² 0 $\frac{1}{2}$ ν_τ tau-neutrínó	91,2 GeV/c ² 0 1 Z⁰ Z-bozon	Bozonok (kölsönhatások)
	0,511 MeV/c ² -1 $\frac{1}{2}$ e elektron	105,7 MeV/c ² -1 $\frac{1}{2}$ μ műton	1,777 GeV/c ² -1 $\frac{1}{2}$ τ tau	80,4 GeV/c ² ±1 1 W[±] W-bozon	
	Leptonok				

Nagy egyesített elmélet, Grand Unification Theory (GUT)
Mindenség elmélete, Theory Of Everything (TOE)

kölcsönhatás	közvetítő	töltés	Mire hat?	hatótávolság (m)
erős	gluonok (8-féle)	színtöltés	hadronokra	10 ⁻¹⁵
elektromágneses	foton	elektromos töltés	elektromosan töltött részecskékre	végtelen
gyenge	Z ⁰ W ⁺ és W ⁻	gyenge töltés	minden 1/2 spinű részecskére	10 ⁻¹⁸
gravitáció	graviton	tömeg	mindenre	végtelen

Az anyagi részecskék három

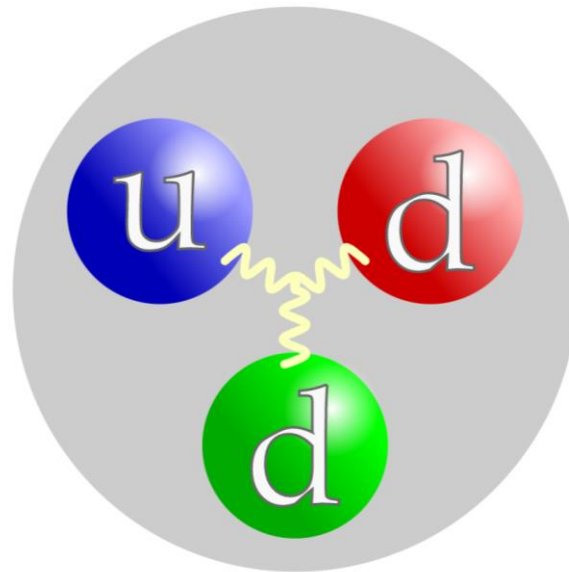
családja (fermionok)

	I	II	III		
tömeg→	2,3 MeV/c ²	1,27 GeV/c ²	173 GeV/c ²	0	125 GeV/c ²
töltés→	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	0	0
spin→	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1	0
név→	u u-kvark	c c-kvark	t t-kvark	γ foton	H Higgs-bozon
Kvarkok	4,8 MeV/c ²	95 MeV/c ²	4,2 GeV/c ²	0	
	$-\frac{1}{3}$	$-\frac{1}{3}$	$-\frac{1}{3}$	0	
	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1	
	d d-kvark	s s-kvark	b b-kvark	g gluon	
Leptonok	<2,2 eV/c ²	<0,17 MeV/c ²	<15,5 MeV/c ²	91,2 GeV/c ²	
	0	0	0	0	
	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1	
	ν_e elektron-neutrínó	ν_μ mülon-neutrínó	ν_τ tau-neutrínó	Z⁰ Z-bozon	
	0,511 MeV/c ²	105,7 MeV/c ²	1,777 GeV/c ²	80,4 GeV/c ²	
	-1	-1	-1	±1	
	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1	
	e elektron	μ mülon	τ tau	W[±] W-bozon	

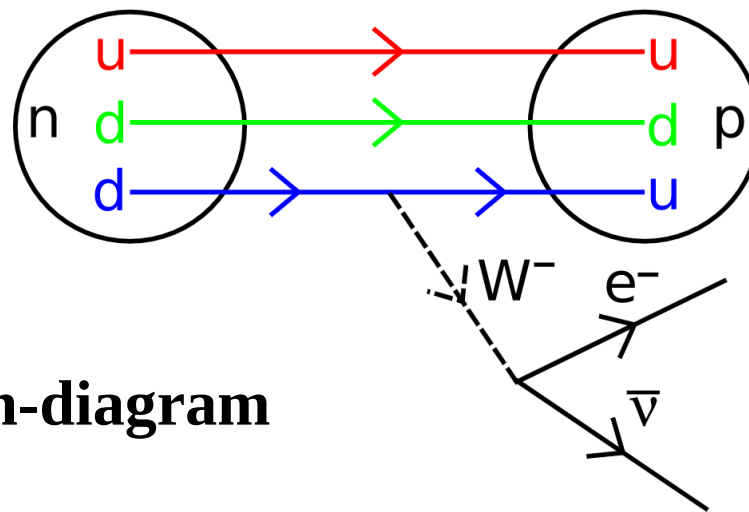
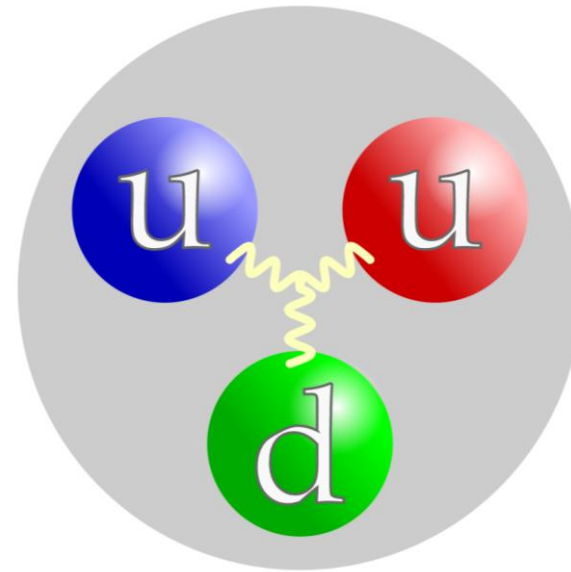
Bozonok (kölsönhatások)

Nukleonok

neutron



proton



Feynman-diagram



Igaz-e az alábbi összefüggés?

$$m_A + m_B = m_C$$

$$E = m \cdot c^2$$



A magok kötési energiája

$$Zm_p + (A - Z)m_n > m_{\text{mag}}$$

$$\Delta E_{\text{kötési}} = [Zm_p + (A - Z)m_n - m_{\text{mag}}] \cdot c^2$$

$$m_p = 1,67262 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$m_n = 1,67493 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$q_e = 1,602177 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

$$m_e = 9,10939 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$$

$$c = 2,997925 \cdot 10^8 \text{ m/s}$$

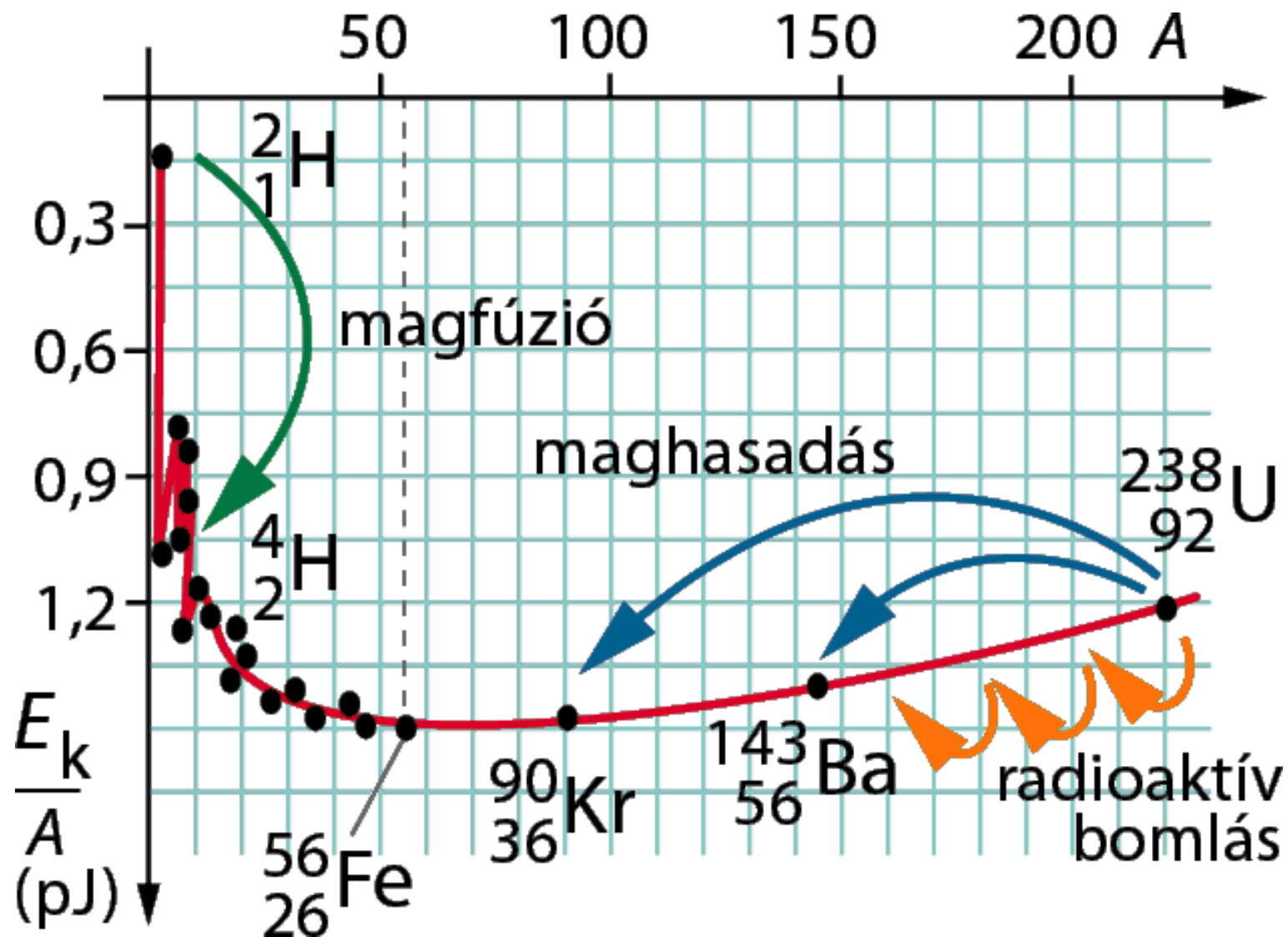
$$1 \text{ eV} = q_e \cdot 1 \text{ V} = 1,602177 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$1 \text{ ate} = m_{(\text{C-12})}/12 = 1,66054 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\frac{1,66054 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \cdot (2,99792458 \cdot 10^8 \text{ m/s})^2}{1,602177 \cdot 10^{-19} \text{ J}} \cdot 10^{-6} \text{ MeV/ate} = 931,49 \text{ MeV/ate}$$

$$\Delta E = \Delta m \cdot 931,49 \text{ MeV/ate}$$

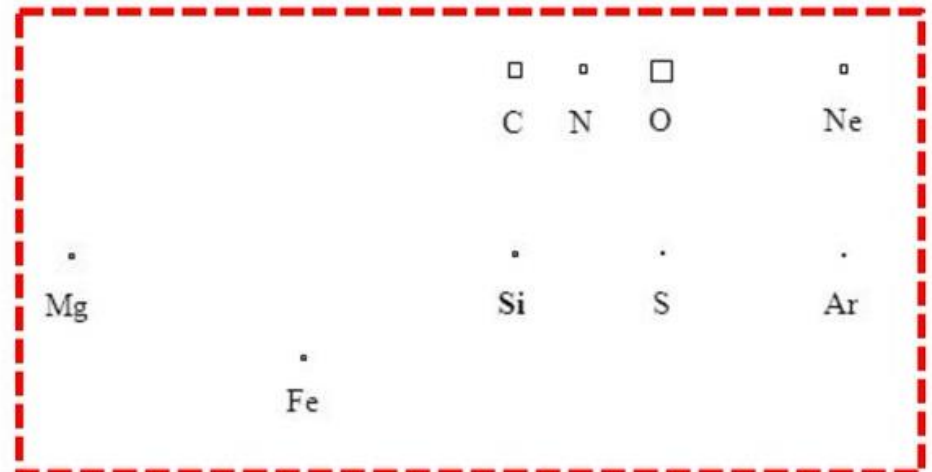
A magok kötési energiája



Az asztrokémikusok periódusos rendszere

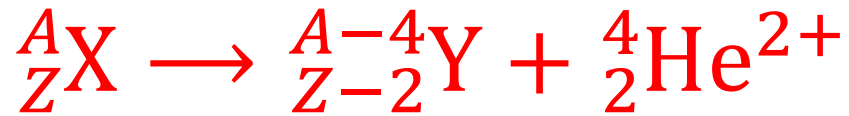
H

He



Radioaktivitás

α -bomlás



$$-Q_\alpha = [(m_Y + m_\alpha) - m_X] \cdot c^2$$

$$Q_\alpha = [m_X - m_Y - m_\alpha] \cdot c^2$$

$$Q_\alpha = [M_X - M_Y - M_\alpha] \cdot 931,49 \text{ MeV/ate}$$

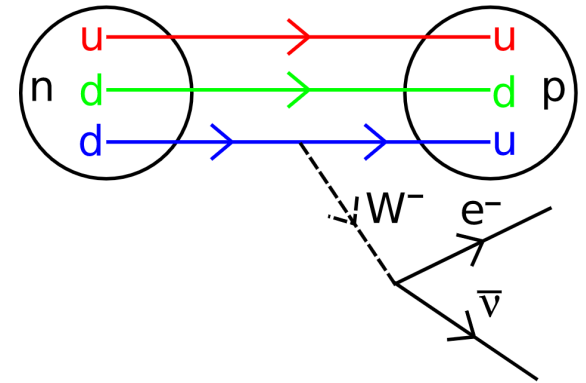
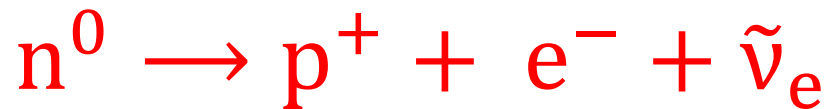
Jelölés

m : magtömeg

M : atomtömeg

Radioaktivitás

β^- -bomlás



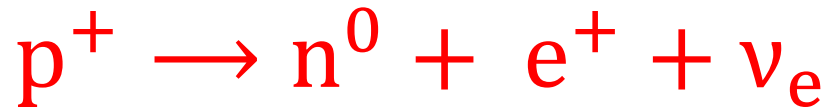
$$-Q_{\beta^-} = [(m_Y + m_e) - m_X] \cdot c^2$$

$$Q_{\beta^-} = [m_X - m_Y - m_e] \cdot c^2$$

$$Q_{\beta^-} = [M_X - M_Y] \cdot 931,49 \text{ MeV/ate}$$

Radioaktivitás

β^+ -bomlás



$$-Q_{\beta^+} = [(m_Y + m_e) - m_X] \cdot c^2$$

$$Q_{\beta^+} = [m_X - m_Y - m_e] \cdot c^2$$

$$Q_{\beta^+} = [M_X - M_Y - 2 \cdot M_e] \cdot 931,49 \text{ MeV/ate}$$

Radioaktivitás

Elektronbefogás (EC)



$$-Q_{\text{EC}} = [m_Y - (m_X + m_e)] \cdot c^2$$

$$Q_{\text{EC}} = [m_X + m_e - m_Y] \cdot c^2$$

$$Q_{\text{EC}} = [M_X - M_Y] \cdot 931,49 \text{ MeV/ate}$$

Radioaktivitás

Izomer átalakulás (IT)



$$-Q_{IT} = [m_X - m_{X^*}] \cdot c^2$$

$$Q_{IT} = [m_{X^*} - m_X] \cdot c^2$$

$$Q_{IT} = [M_{X^*} - M_X] \cdot 931,49 \text{ MeV/ate} = h\nu_\gamma$$

Radioaktivitás

Bomlástörvény

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda N \quad N(t) = N_0 e^{-\lambda t}$$

$$\text{Felezési idő: } t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda}$$

Aktivitás

$$A = -\frac{dN}{dt} = \lambda N \quad A(t) = A_0 e^{-\lambda t}$$

$$[A] = 1 \frac{\text{db(bomlás)}}{\text{s}} = 1 \text{ Bq} \quad \text{Fajlagos aktivitás: Bq/g vagy Bq/m}^3$$

Radioaktivitás

Kimerülés

Hivatalosan akkor merül ki egy radioaktív minta, ha az aktivitása **1%–0,1%** közé csökken.

$$\frac{A(t)}{A_0} = 2^{-\left(\frac{t}{t_{1/2}}\right)}$$

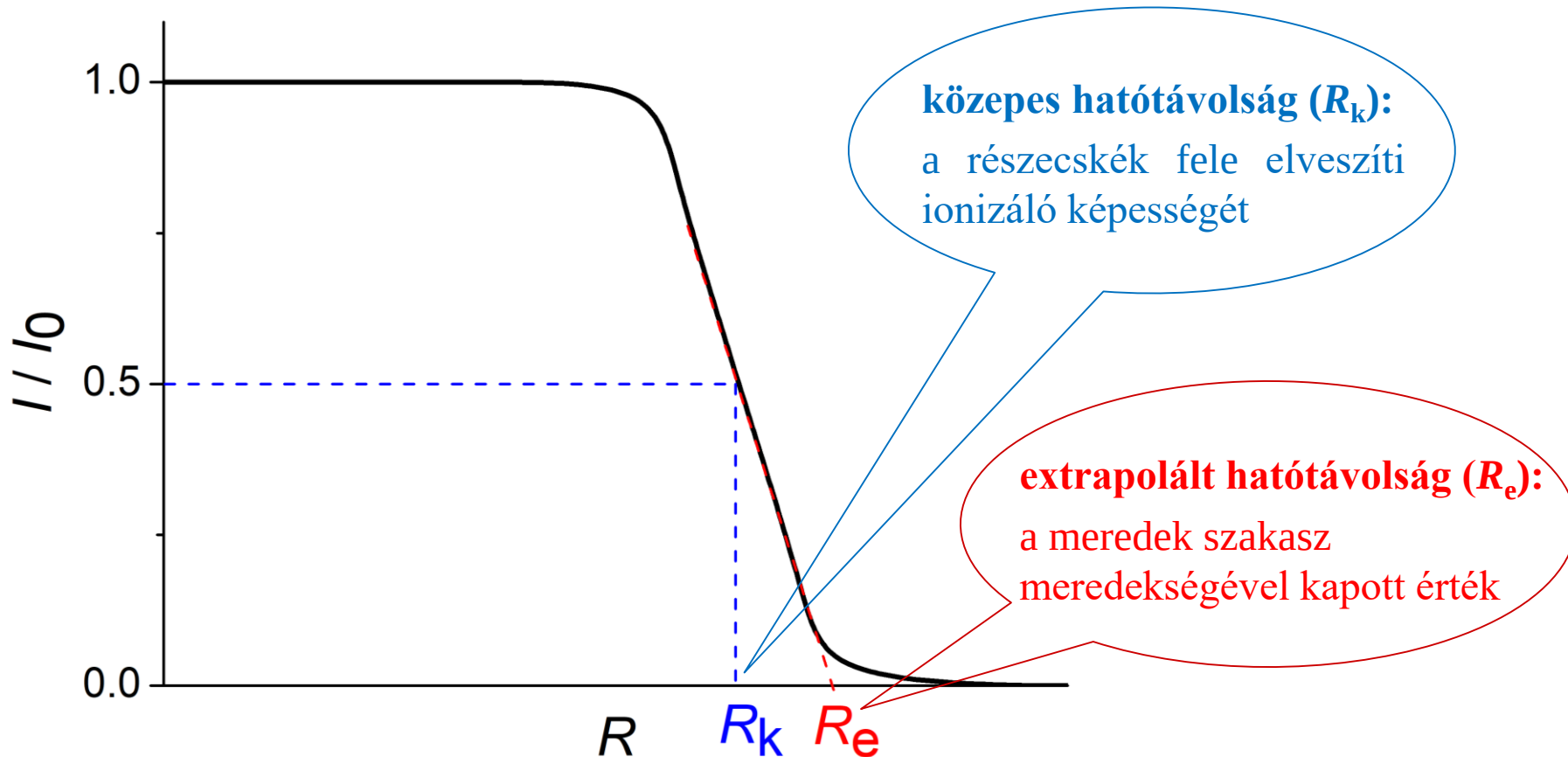
$$10^{-2} = 2^{-\left(\frac{t}{t_{1/2}}\right)} \Rightarrow \left(\frac{t}{t_{1/2}}\right) = 6,64$$

$$10^{-3} = 2^{-\left(\frac{t}{t_{1/2}}\right)} \Rightarrow \left(\frac{t}{t_{1/2}}\right) = 9,97$$

Radioaktivitás

Hatótávolság

α -sugárzás



Radioaktivitás

Hatótávolság

β -sugárzás

$$I(x) = I_0 e^{-\mu' x}$$

μ' : lineáris abszorpciós együttható
 x : rétegvastagság

$$I(d) = I_0 e^{-\mu d}$$

μ : tömegabszorpciós együtthatóval
 d : felületi sűrűség

$$\mu = \frac{\mu'}{\rho}$$
$$d = x \cdot \rho$$

Felezési rétegvastagság

$$x_{1/2} = \frac{\ln 2}{\mu'}$$

$$d_{1/2} = \frac{\ln 2}{\mu}$$

Hatótávolság

$$R' = \frac{\ln 10^4}{\mu'}$$

$$R = \frac{\ln 10^4}{\mu}$$

Definíció: Az a rétegvastagság, vagy felületi sűrűség, amely a sugárzás intenzitását **10 000**-ed részére csökkenti.

2. A kvantummechanika alapjai és az atomok elektronszerkezete

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

2. A kvantummechanika alapjai és az atomok elektronszerkezete

Klasszikus mechanika (Newton, 1687)

$$\mathbf{F} = m\mathbf{a}$$

A klasszikus mechanika korlátai

Nagy v $\rightarrow$ speciális relativitáselmélet (Einstein, 1905)

Newton 2. törvénye: $\mathbf{F} = m\mathbf{a}$, ahol m állandó

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

Kis m $\rightarrow$ **kvantummechanika** (Schrödinger, 1926)

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

A kvantummechanika kialakulása

Feketetest-sugárzás

Wien-féle eltolódási törvény (1893)

$$T\lambda_{\max} = \text{konstans}$$

Stefan-törvény (1879)

$$E = \text{konstans} \times T^4 \quad E: \text{teljes energiasűrűség (J/m}^3\text{)}$$

$$M = \sigma T^4$$

M : felületi teljesítmény (W/m²)
 σ : Stefan–Boltzmann-állandó

Rayleigh–Jeans-törvény (klasszikus szemlélet alapján)

$$dE = \rho d\lambda \quad \rho = \frac{8\pi kT}{\lambda^4} \quad \rho \rightarrow \infty, \text{ ha } \lambda \rightarrow 0 \quad \text{ultraibolya katasztrófa}$$

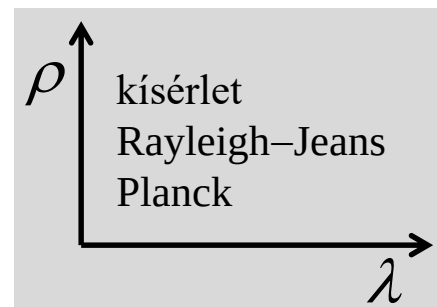
Planck-eloszlás (az energia **kvantálása**, 1900)

$$E = nh\nu \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad h\nu \text{ energiájú részecske: foton}$$

$$\rho = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1}$$

$$\rho \rightarrow 0, \text{ ha } \lambda \rightarrow 0$$

$$\rho \rightarrow \frac{8\pi kT}{\lambda^4}, \text{ ha } \lambda \rightarrow \infty \text{ vagy ha } h \rightarrow 0$$



A kvantummechanika kialakulása

Hőkapacitás

Dulong–Petit-törvény (szilárd anyagok: $3N$ rezgési szabadsági fok)

$$U_{\text{m}} = 3N_{\text{A}}kT = 3RT \quad C_V = \left(\frac{\partial U_{\text{m}}}{\partial T} \right)_V = 3R$$

Mérés: $C_V \rightarrow 0$, ha $T \rightarrow 0$

Einstein-formula (ν azonos minden atomra és $E = n h \nu$, ahol $n = 0, 1, 2, \dots$)

$$U_{\text{m}} = \frac{3N_{\text{A}}h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U_{\text{m}}}{\partial T} \right)_V = 3R \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \left(\frac{e^{h\nu/2kT}}{e^{h\nu/kT} - 1} \right)^2 \quad \begin{array}{l} C_V \rightarrow 3R, \text{ ha } kT \gg h\nu \\ C_V \rightarrow 0, \text{ ha } T \rightarrow 0 \end{array}$$

A kvantummechanika kialakulása

Fotoelektromos effektus (Einstein, 1905)

$$h\nu = W_{\text{ki}} + \frac{1}{2} m_e v^2 \quad \text{független a fény intenzitásától}$$

Compton-effektus (röntgensugár + e^- , 1923)

a fény részecsketermészete

$$\lambda - \lambda_0 = \lambda_C (1 - \cos \theta) = \frac{h}{m_e c} (1 - \cos \theta) \quad \begin{array}{l} \text{foton impulzusa: } p = h / \lambda \\ E \text{ és } \mathbf{p} \text{ megmaradás} \end{array}$$

de Broglie-egyenlet (bármely részecskére, 1924)

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

Elektrondiffrakció

Davisson–Germer kísérlet (e^- + kristály (Ni), 1925) részecskék hullámtermészete

Az atomok és molekulák spektruma

az energia kvantált

$$\nu = \Delta E / h$$

Kvantummekanika



Werner Heisenberg
1901-1976



Erwin Schrödinger
1887-1961



Paul Dirac
1902-1984

A kvantummechanika axiómái

1. Minden fizikai mennyiséghez önadjungált operátort rendelünk.

Teljesülnie kell: $[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar$

A többi operátor a klasszikus képlet alapján származtatható.

Koordináta reprezentáció: $\hat{x} \rightarrow x$.

$$K = \frac{1}{2m} p_x^2 \rightarrow \hat{K} = \frac{1}{2m} \hat{p}_x^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

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

$$\hat{V} = V(x).$$

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

A Heisenberg-féle
határozatlansági elv

$$\Delta \hat{x} \Delta \hat{p}_x \geq \frac{\hbar}{2}$$

2. Egy fizikai mennyiség mérésének eredménye csak a megfelelő operátor sajátértéke (illetve folytonos spektrumpontja) lehet. A rendszer a mérés után a mért sajátértékhez tartozó sajátállapotba kerül.
3. A rendszer állapotát a hullámfüggvény jellemzi. Ennek ismeretében tetszőleges mérés várható eredménye megjósolható.

$$\Psi^*(x_0, y_0, z_0) \Psi(x_0, y_0, z_0) dx dy dz$$

4. Egy $\hat{A}$ operátorhoz tartozó fizikai mennyiség mérésének várható értéke:

$$\bar{A} = \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle, \text{ ha } \Psi \text{ normált.}$$

5. A hullámfüggvény időbeli változását az

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi$$

ún. időfüggő Schrödinger-egyenlet írja le.

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} &= \hat{H}(x) \Psi(x,t) \\ \hat{H}(x) \Phi(x) &= E \Phi(x) \\ \Psi(x,t) &= \Phi(x) e^{-\frac{i}{\hbar} E t} \end{aligned}$$

6. Ha egy többrészesecske-rendszerben kicserélünk két részecskét, akkor a hullámfüggvény előjelet vált (antiszimmetrikus a koordináták felcserélésére) fermionoknál (pl. elektron) és megmarad bozonoknál.

Pauli-elv: két azonos fermion (félegész spinű részecske) nem foglalhatja el ugyanazt a kvantumállapotot egyidőben.

Az időfüggetlen Schrödinger-egyenlet és a stacionárius állapot

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} = \hat{H}(x) \Psi(x,t) , \text{ ha } \hat{H} \text{ időfüggetlen}$$

$$\Psi(x,t) = \Phi(x) f(t)$$

$$i\hbar \Phi(x) \frac{df(t)}{dt} = \hat{H}(x) \Phi(x) f(t)$$

$$\frac{i\hbar}{f(t)} \frac{df(t)}{dt} = \frac{\hat{H}(x) \Phi(x)}{\Phi(x)} = E$$


$$\frac{df(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} E f(t)$$

$$\hat{H}(x) \Phi(x) = E \Phi(x)$$

$$f(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} Et}$$

$$\Psi(x,t) = \Phi(x) e^{-\frac{i}{\hbar} Et}$$

Az időfüggetlen Schrödinger-egyenlet és a stacionárius állapot

$$\Psi(x, t) = \Phi(x) e^{-\frac{i}{\hbar} Et}$$

$$\begin{aligned} \bar{A} &= \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle = \left\langle \Phi(x) e^{-\frac{i}{\hbar} Et} \left| \hat{A} \right| \Phi(x) e^{-\frac{i}{\hbar} Et} \right\rangle = \\ &e^{\frac{i}{\hbar} Et} e^{-\frac{i}{\hbar} Et} \langle \Phi(x) | \hat{A} | \Phi(x) \rangle = \langle \Phi(x) | \hat{A} | \Phi(x) \rangle \end{aligned}$$

Komplex konjugálás

$$z = a + ib \quad \text{és} \quad z^* = a - ib$$

$$z = e^{ix} \quad \text{és} \quad z^* = e^{-ix}$$

A Schrödinger-egyenlet analitikus megoldása

Modellproblémák

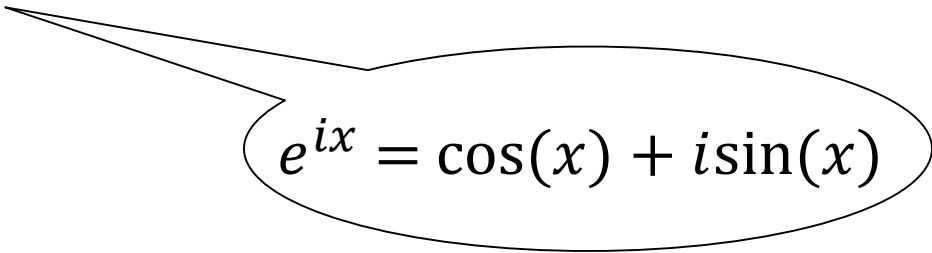
Egyenes vonalú egyenletes mozgás

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$$

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

$$\Psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$$

$$E(k) = \frac{k^2 \hbar^2}{2m} \quad k \in \mathbb{R}$$


$$e^{ix} = \cos(x) + i\sin(x)$$

A Schrödinger-egyenlet analitikus megoldása

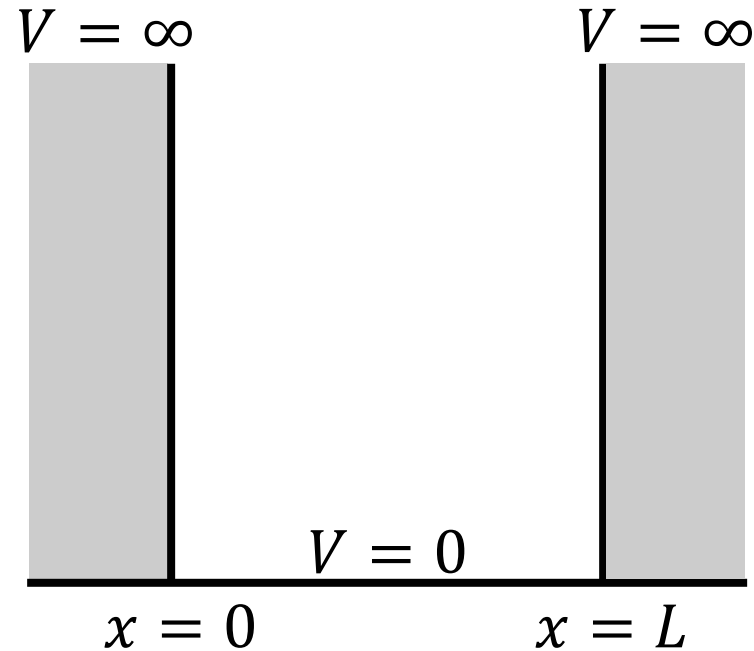
Modellproblémák

Részecske a dobozban

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \hat{V} \quad \hat{H}\Psi = E\Psi$$

$$\Psi(0 \leq x \leq L) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$$

$$\Psi(x \leq 0) = \Psi(x \geq L) = 0$$



$$\Psi(x = 0) = 0$$

$$\Psi(x = L) = 0$$

$$A + B = 0$$

$$\Psi(0 \leq x \leq L) = N \sin(kx)$$

$$\Psi(L) = N \sin(kL) = 0 \quad k = \frac{n\pi}{L}$$
$$n = (0), 1, 2, 3, \dots$$

$$\Psi(0 \leq x \leq L) = N \sin\left(\frac{n\pi}{L} x\right) \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

A Schrödinger-egyenlet analitikus megoldása

Modellproblémák

Részecske a dobozban

$$\Psi(0 \leq x \leq L) = N \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

$$\int_0^L \Psi^*(x) \Psi(x) dx = 1 \implies N = \sqrt{\frac{2}{L}}$$

$$\sin^2(x) = \frac{1 - \cos(2x)}{2}$$

$$\Psi(0 \leq x \leq L) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \quad \hat{H}\Psi = E\Psi$$

$$E(n) = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2} = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

ZPE: $E(1)$

A Schrödinger-egyenlet analitikus megoldása

Modellproblémák

Síkbeli forgómozgás

$$\hat{H}(\varphi) = -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

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

$$\Psi(\varphi) = Ne^{im_\ell\varphi}$$

$$E(m_\ell) = \frac{m_\ell^2 \hbar^2}{2mr^2}$$

$$m_\ell = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Klasszikus mechanika

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$$

$$K = \frac{1}{2} \mathbf{L}^T \mathbf{I}^{-1} \mathbf{L}$$

$$K_{\text{sík}} = \frac{L_z^2}{2I}$$

$$\Psi(\varphi) = \Psi(\varphi + 2\pi)$$

$$Ne^{im_\ell\varphi} = Ne^{im_\ell(\varphi+2\pi)} = Ne^{im_\ell\varphi} e^{im_\ell 2\pi}$$

$$1 = e^{im_\ell 2\pi} = \cos(m_\ell 2\pi) + i\sin(m_\ell 2\pi)$$

$$m_\ell = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

A Schrödinger-egyenlet analitikus megoldása

Modellproblémák

Gömbi forgómozgás

$$\hat{H}(\theta, \varphi) = -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right)$$

$$\Psi_{\ell, m_\ell}(\theta, \varphi) = Y_{\ell, m_\ell}(\theta, \varphi) = P_{\ell, m_\ell}(\theta) e^{i m_\ell \varphi}$$

$$E(\ell) = \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2mr^2} \quad |\mathbf{L}| = \sqrt{\ell(\ell+1)}\hbar$$

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

$$L_z = m_\ell \hbar$$

$$m_\ell = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell$$

$$Y_{0,0} = \left(\frac{1}{4\pi} \right)^{1/2}$$

$$Y_{1,0} = \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/2} \cos \theta$$

$$Y_{1,\pm 1} = \mp \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{1/2} \sin \theta e^{\pm i\varphi}$$

$$Y_{2,0} = \left(\frac{5}{16\pi} \right)^{1/2} (3\cos^2 \theta - 1)$$

$$Y_{2,\pm 1} = \mp \left(\frac{15}{8\pi} \right)^{1/2} \cos \theta \sin \theta e^{\pm i\varphi}$$

$$Y_{2,\pm 2} = \left(\frac{15}{32\pi} \right)^{1/2} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi}$$

A Schrödinger-egyenlet analitikus megoldása

Modellproblémák

Harmonikus rezgőmozgás

$$\hat{H}(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2$$

$$\Psi_n(x) = N_n H_n(y) e^{-y^2/2}$$

$$E(n) = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

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

ZPE: $E(0)$

$$y = \frac{x}{\alpha}$$
$$\alpha = \left(\frac{\hbar^2}{mk} \right)^{1/4}$$

$$\begin{aligned} H_0 &= 1 \\ H_1 &= 2y \\ H_2 &= 4y^2 - 2 \\ H_3 &= 8y^3 - 12y \\ H_4 &= 16y^4 - 48y^2 + 12 \\ H_5 &= 32y^5 - 160y^3 + 120y \end{aligned}$$

Klasszikus mechanika

$$F = -kx \quad F = m\ddot{x}$$

$$m\ddot{x} = -kx$$

$$x(t) = x_0 \sin(\omega t + \phi)$$

$$m\omega^2 = k$$

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

$$K = \frac{p^2}{2m} \quad V = \frac{1}{2} kx^2$$

A Schrödinger-egyenlet numerikus megoldása

A variációs elv és módszer

A variációs elv

$$\tilde{E} = \langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle \quad \langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle = 1$$

$$\tilde{E} \geq E_{\text{egzakt}}$$

Minimalizáljuk a $\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle - \lambda (\langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle - 1)$ funkcionált!

A Schrödinger-egyenlet numerikus megoldása

A variációs elv és módszer

Lineáris variációs módszer (minimum keresés)

$$\tilde{\Psi} = \sum_{n=1}^N c_n \Phi_n \quad G = \langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle - \lambda (\langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle - 1)$$

$$G(c_1, c_2, \dots, c_N, \lambda) = \sum_{k=1}^N \sum_{j=1}^N c_k c_j (\langle \Phi_k | \hat{H} | \Phi_j \rangle - \lambda \langle \Phi_k | \Phi_j \rangle) + \lambda$$

$$\frac{\partial G}{\partial c_n} = 2 \sum_{j=1}^N c_j (\langle \Phi_n | \hat{H} | \Phi_j \rangle - \lambda \langle \Phi_n | \Phi_j \rangle) = 0$$

$$\sum_{j=1}^N c_j \langle \Phi_n | \hat{H} | \Phi_j \rangle = \lambda \sum_{j=1}^N c_j \langle \Phi_n | \Phi_j \rangle \quad n = 1, 2, \dots, N$$

$$\mathbf{Hc} = \lambda \mathbf{Sc}$$

A Schrödinger-egyenlet numerikus megoldása

A variációs elv és módszer

Lineáris variációs módszer (más levezetés)

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

$$\Psi \cong \sum_{n=1}^N c_n \Phi_n$$

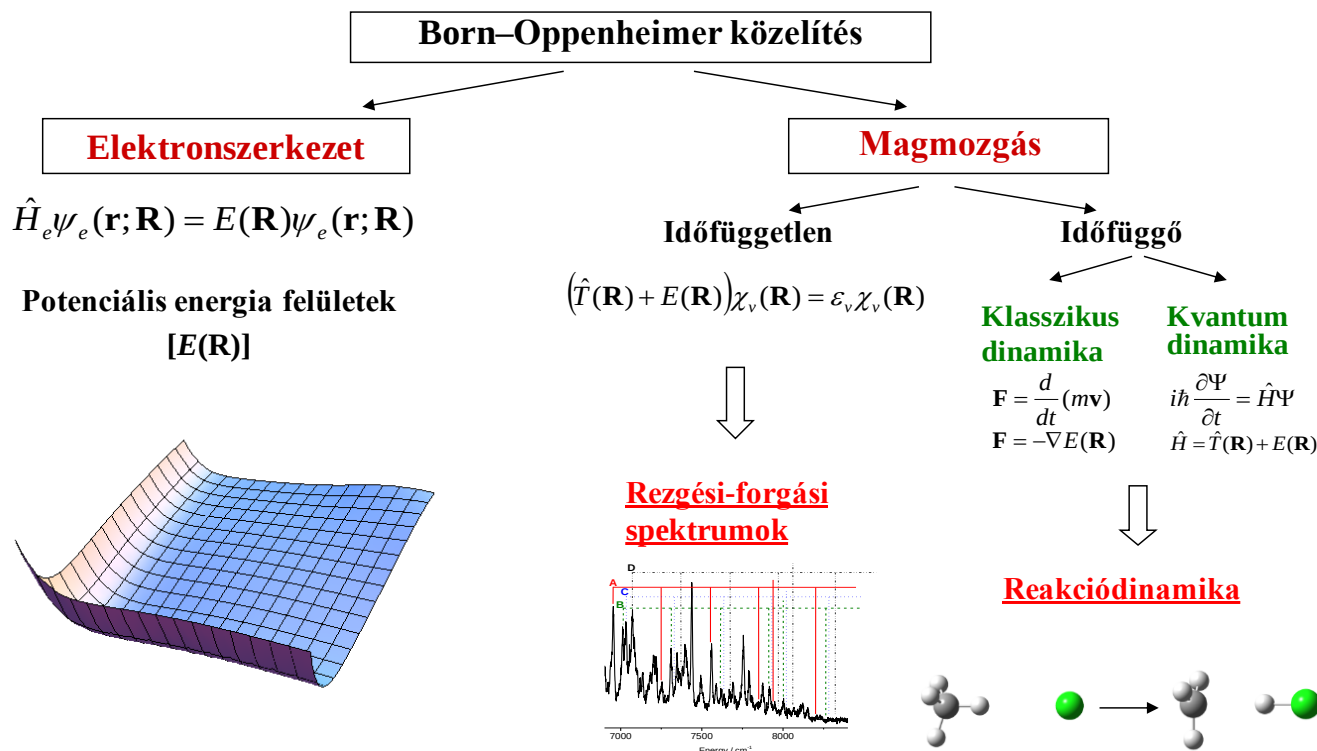
$$\sum_{n=1}^N c_n \hat{H}\Phi_n = E \sum_{n=1}^N c_n \Phi_n$$

$$\sum_{n=1}^N c_n \langle \Phi_m | \hat{H} | \Phi_n \rangle = E \sum_{n=1}^N c_n \langle \Phi_m | \Phi_n \rangle \quad m = 1, 2, \dots, N$$

$$\mathbf{H}\mathbf{c} = E\mathbf{S}\mathbf{c}$$

A kvantumkémia közelítései

- Nem-relativisztikus kvantummechanika
- Born–Oppenheimer (BO) közelítés



Az atomok elektronszerkezete

Hidrogénszerű atomok leírása

Hidrogénatom (BO közelítéssel)

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \hat{\Delta} + \hat{V}$$

$$\boxed{\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e}} + \frac{1}{m_{\text{mag}}}$$

Descartes koordinátarendszer

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$$

Gömbi polár koordinátarendszer

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \text{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \right] - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{\hbar^2 r^2} \hat{L}^2 \right] - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$\hat{L}^2 Y_{\ell, m_\ell}(\theta, \varphi) = \ell(\ell+1) \hbar^2 Y_{\ell, m_\ell}(\theta, \varphi)$$

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

$$m_\ell = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell$$

Hidrogénszerű atomok

BO közelítés nélkül

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \hat{\Delta} + \hat{V}$$

$$\hat{V} = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$Y_{0,0} = \left(\frac{1}{4\pi} \right)^{1/2}$$

$$Y_{1,0} = \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/2} \cos \theta$$

$$Y_{1,\pm 1} = \mp \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{1/2} \sin \theta e^{\pm i\varphi}$$

$$Y_{2,0} = \left(\frac{5}{16\pi} \right)^{1/2} (3\cos^2 \theta - 1)$$

$$Y_{2,\pm 1} = \mp \left(\frac{15}{8\pi} \right)^{1/2} \cos \theta \sin \theta e^{\pm i\varphi}$$

$$Y_{2,\pm 2} = \left(\frac{15}{32\pi} \right)^{1/2} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi}$$

$$\hat{H}_\ell(r) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$R_{n,\ell}(r) = \rho^\ell L_{n,\ell}(\rho) e^{-\rho/2} \quad \rho = \frac{2r}{na_0} \quad a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2}$$

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2} \frac{1}{n^2}$$

$$E_n = -\frac{\mu Z^2 e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2}$$

Atomi egységek : $\hbar = 1$, $m_e = 1$, $e = 1$ és $4\pi\epsilon_0 = 1$

$$E_n = -\frac{1}{2n^2} \quad E_n = -\frac{\mu Z^2}{2n^2}$$

$$\Psi_{n,\ell,m_\ell}(r, \theta, \varphi) = R_{n,\ell}(r) Y_{\ell,m_\ell}(\theta, \varphi)$$

Spin: $s = \frac{1}{2}$ és $m_s = \pm \frac{1}{2}$

$$R_{1,0} = 2e^{-r}$$

$$R_{2,0} = \frac{1}{2\sqrt{2}} (2-r) e^{-r/2}$$

$$R_{2,1} = \frac{1}{2\sqrt{6}} r e^{-r/2}$$

$$R_{3,0} = \frac{2}{9\sqrt{3}} (3-2r+\frac{2}{9}r^2) e^{-r/3}$$

$$R_{3,1} = \frac{4}{27\sqrt{6}} (2r-\frac{1}{3}r^2) e^{-r/3}$$

$$R_{3,2} = \frac{4}{81\sqrt{30}} r^2 e^{-r/3}$$

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$$\ell = 0(s), 1(p), 2(d), \dots, n-1$$

$$m_\ell = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell$$

radiális eloszlásfüggvény

$$P_n(r) = 4\pi r^2 (\Psi_{n,0,0}(r))^2$$

Az atomok elektronszerkezete

Többelektronos atomok leírása

BO Hamilton operátor (atomi egységekben)

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \hat{\Delta}_i - \sum_{i=1}^{N_e} \frac{Z}{r_i} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=i+1}^{N_e} \frac{1}{r_{ij}}$$

Az atomi pálya közelítés

- **Elektron konfiguráció:** betöltött alhéjak^{elektronok száma}
- **Aufbau elv:** 1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s (héj és alhéj)
- **Pauli elv** $\Rightarrow$ H(1s¹), He(1s²), Li(1s²2s¹), Be(1s²2s²), B(1s²2s²2p¹), C(1s²2s²2p²), N(1s²2s²2p³), O(1s²2s²2p⁴), F(1s²2s²2p⁵), Ne(1s²2s²2p⁶)
- **Hund szabály** (maximális multiplicitás elve)
- **Állapotok** és termszimbólumok

$$2S+1 \quad L \quad \begin{aligned} \mathbf{L} &= \sum_i \mathbf{l}_i & L &= \ell_1 + \ell_2, \dots, |\ell_1 - \ell_2| \\ \mathbf{S} &= \sum_i \mathbf{s}_i & S &= s_1 + s_2, \dots, |s_1 - s_2| \end{aligned}$$

C(1s²2s²2p²)

$l_1 = l_2 = 1 \Rightarrow L = 2(\text{D}), 1(\text{P}), 0(\text{S})$

$s_1 = s_2 = 1/2 \Rightarrow S = 1, 0$

³D ³P ³S

¹D ¹P ¹S

$E(^3\text{P}) < E(^1\text{D}) < E(^1\text{S})$

Spin-pálya csatolás

$$\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{l}_i \quad \mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i \quad L = l_1 + l_2, \dots, |l_1 - l_2| \quad S = s_1 + s_2, \dots, |s_1 - s_2|$$

L-S (Russel-Saunders) csatolás

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad J = L + S, \dots, |L - S|$$

j-j csatolás

$$\mathbf{j}_i = \mathbf{l}_i + \mathbf{s}_i \quad j_i = l_i + s_i, \dots, |l_i - s_i|$$

$$\mathbf{J} = \sum_i \mathbf{j}_i \quad J = j_1 + j_2, \dots, |j_1 - j_2|$$

Atomi termszimbólum

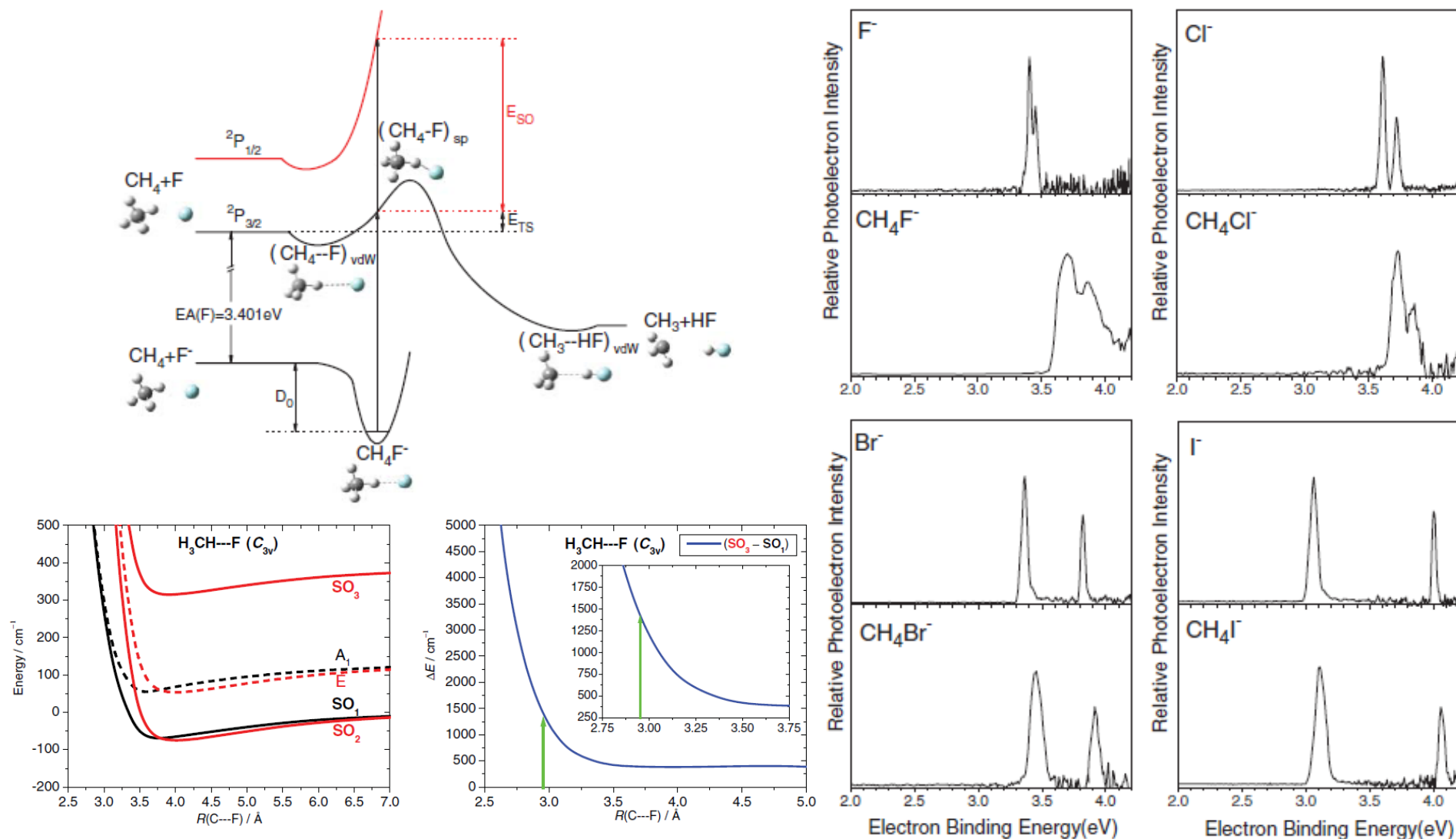
$$2S+1 L_J$$

Halogénatomok ($L = 1, S = 1/2$)

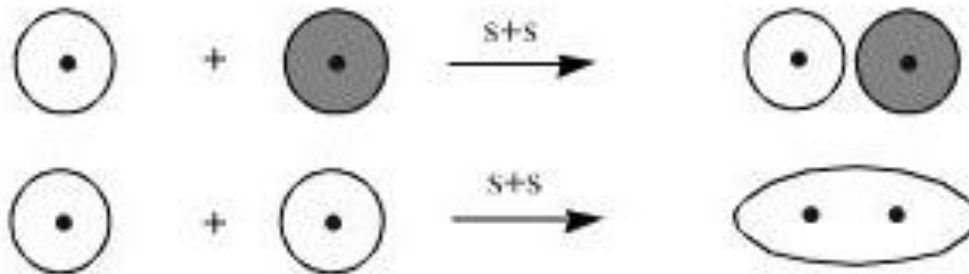
		X^- (eV)	
		VDE	SO splitting
F^-	$^2P_{3/2}$	3.401 ^a	0.050
	$^2P_{1/2}$	3.451	
Cl^-	$^2P_{3/2}$	3.613 ^a	0.109
	$^2P_{1/2}$	3.722	
Br^-	$^2P_{3/2}$	3.364 ^a	0.457
	$^2P_{1/2}$	3.821	
I^-	$^2P_{3/2}$	3.059 ^a	0.943
	$^2P_{1/2}$	4.002	

Communication: Probing the entrance channels of the $X + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HX} + \text{CH}_3$ ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) reactions via photodetachment of $\text{X}^- - \text{CH}_4$

Min Cheng,^{1,a)} Yuan Feng,^{1,a)} Yikui Du,¹ Qihe Zhu,¹ Weijun Zheng,^{1,b)} Gábor Czakó,^{2,b)} and Joel M. Bowman²



3. Molekulák elektronszerkezete



3. Molekulák elektronszerkezete

Hamilton operátor BO nélkül (atomi egységekben)

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \hat{\Delta}_i - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{A=1}^{N_{\text{mag}}} \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=i+1}^{N_e} \frac{1}{r_{ij}} - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^{N_{\text{mag}}} \frac{1}{m_A} \hat{\Delta}_A + \sum_{A=1}^{N_{\text{mag}}} \sum_{B=A+1}^{N_{\text{mag}}} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}$$

BO Hamilton operátor (atomi egységekben)

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \hat{\Delta}_i - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{A=1}^{N_{\text{mag}}} \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=i+1}^{N_e} \frac{1}{r_{ij}} + \left(\sum_{A=1}^{N_{\text{mag}}} \sum_{B=A+1}^{N_{\text{mag}}} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \right)$$

Potenciálisenergia-függvény/felület

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

- Egyensúlyi geometria
- Disszociációs energia

Szimmetria, pontcsoportok elmélete

Szimmetriaelemek

E: egységelem

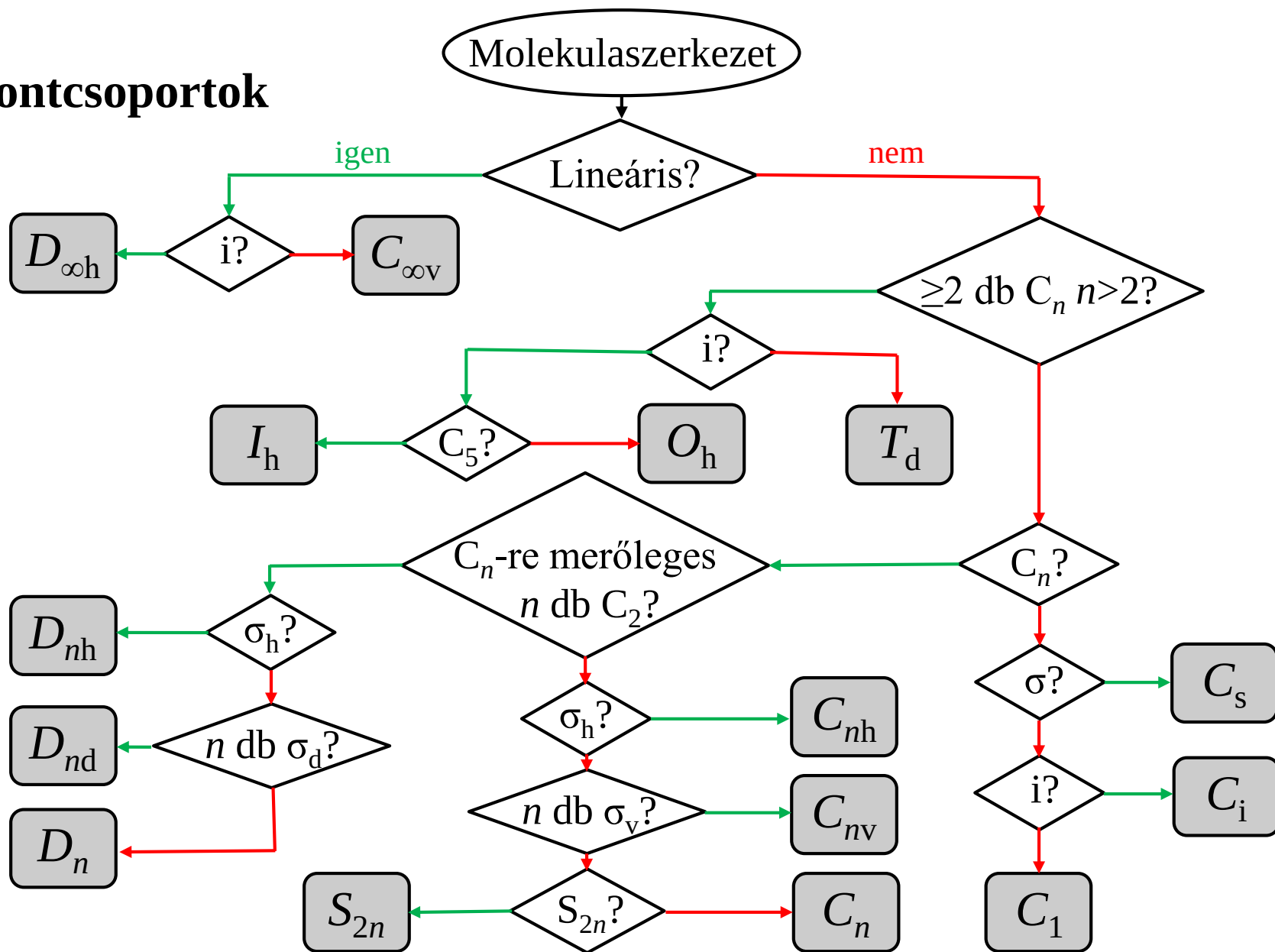
C_n: n -ed rendű forgástengely

σ : tükörsík (σ_v és σ_h)

i: inverziós centrum

S_n: n -ed rendű tükrözéses forgástengely ($C_n + \sigma_h$)

Pontcsoportok



Szimmetria, pontcsoportok elmélete

Fontosabb pontcsoportok

C_1 : E (CHFCIBr)

C_s : E és σ (HOCl)

C_{nv} : E, C_n és n db σ_v

- C_{2v} : E, C_2 és 2 db σ_v (H_2O)

- C_{3v} : E, C_3 és 3 db σ_v (NH_3)

D_{nh} : E, C_n , n db σ_v és σ_h

- D_{3h} : E, C_3 , 3 db σ_v és σ_h (SO_3)

- D_{6h} : E, C_6 , 6 db σ_v és σ_h (C_6H_6)

$C_{\infty v}$: lineáris σ_h nélkül (HCl, HCN)

$D_{\infty h}$: lineáris σ_h van (H_2 , CO_2)

T_d : szabályos tetraéder (CH_4)

Szimmetria, pontcsoportok elmélete

Mátrixreprezentációk és karakterek

$$\Phi = (\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N)$$

$$\Phi \xrightarrow{\hat{S}} \Phi' \quad (\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N) \xrightarrow{\hat{S}} (\phi_1', \phi_2', \dots, \phi_N')$$

$$\Phi \mathbf{D}(\hat{S}) = \Phi' \quad (\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N) \mathbf{D}(\hat{S}) = (\phi_1', \phi_2', \dots, \phi_N')$$

$$(\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N) \begin{bmatrix} D_{11} & D_{12} & \dots & D_{1N} \\ D_{21} & D_{22} & \dots & D_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ D_{N1} & D_{N2} & \dots & D_{NN} \end{bmatrix} = (\phi_1', \phi_2', \dots, \phi_N')$$

$$\chi(\hat{S}) = D_{11} + D_{22} + \dots + D_{NN}$$

Szimmetria, pontcsoportok elmélete

Karaktertáblák

C_{2v} ($2mm$)	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$		
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

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

$$\Gamma = n_1 \Gamma_1^{\text{irrep}} \oplus n_2 \Gamma_2^{\text{irrep}} \oplus \dots \oplus n_o \Gamma_o^{\text{irrep}}$$

$$n_i = \frac{1}{h} \sum_o g_o \chi_{i,o} \chi_{\Gamma,o}$$

h : a csoport rendje

g_o : az osztályelemek száma

$\chi_{i,o}$: az i -edik irreducibilis reprezentáció o -adik karaktere

$\chi_{\Gamma,o}$: a reducibilis Γ reprezentáció o -adik karaktere

o : osztály

LCAO-MO elmélet

H₂ és He₂ molekulák

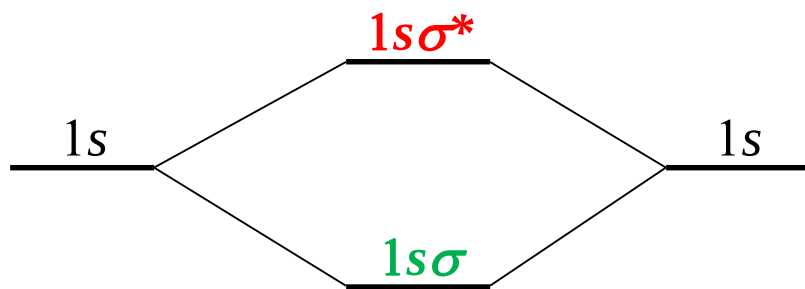
➤ **Kötőpályák** és **lazítópályák**

$$\psi_{\text{kötő}} = N_{\text{kötő}} (\psi_{1s}(A) + \psi_{1s}(B))$$

$$\rho_{\text{kötő}} = |\psi_{\text{kötő}}|^2 = N_{\text{kötő}}^2 (\psi_{1s}(A)^2 + \psi_{1s}(B)^2 + 2\psi_{1s}(A)\psi_{1s}(B))$$

$$\psi_{\text{lazító}} = N_{\text{lazító}} (\psi_{1s}(A) - \psi_{1s}(B))$$

$$\rho_{\text{lazító}} = |\psi_{\text{lazító}}|^2 = N_{\text{lazító}}^2 (\psi_{1s}(A)^2 + \psi_{1s}(B)^2 - 2\psi_{1s}(A)\psi_{1s}(B))$$



➤ Kötésrend: $(n - n^*) / 2$

Bevezetés

- Lewis elmélet
- VB elmélet
- VSEPR elmélet

H₂⁺ molekulaion

$$Hc = ESc \quad (H - ES)c = 0$$

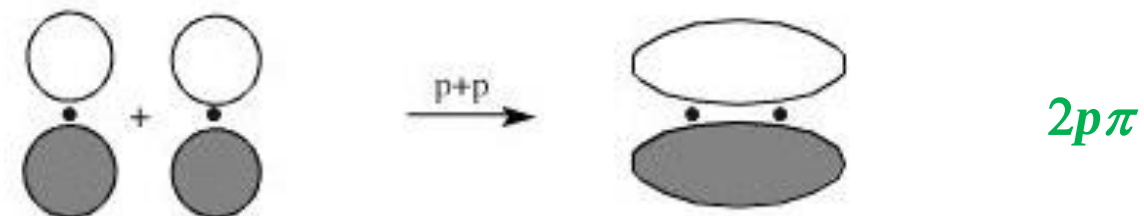
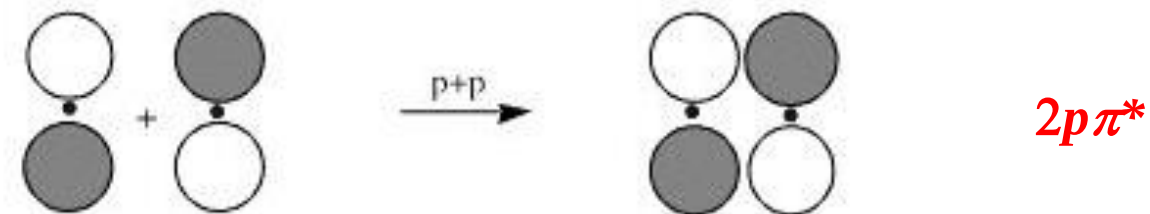
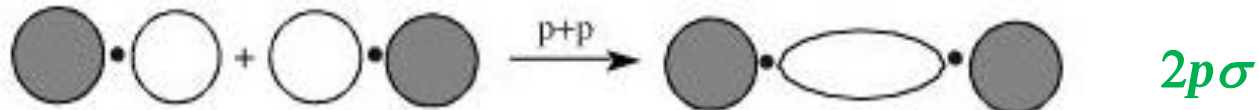
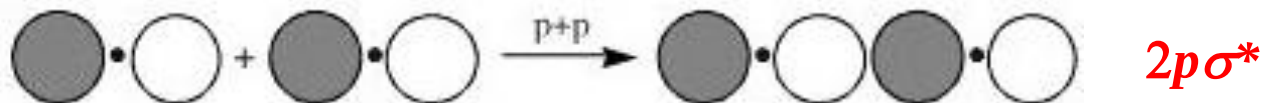
$$E_{\text{kötő}} = \frac{\langle \psi_{\text{kötő}} | \hat{H} | \psi_{\text{kötő}} \rangle}{\langle \psi_{\text{kötő}} | \psi_{\text{kötő}} \rangle}$$

$$E_{\text{kötő}} = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \quad \alpha = \langle \psi_A | \hat{H} | \psi_A \rangle$$

$$E_{\text{lazító}} = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \quad \beta = \langle \psi_A | \hat{H} | \psi_B \rangle$$

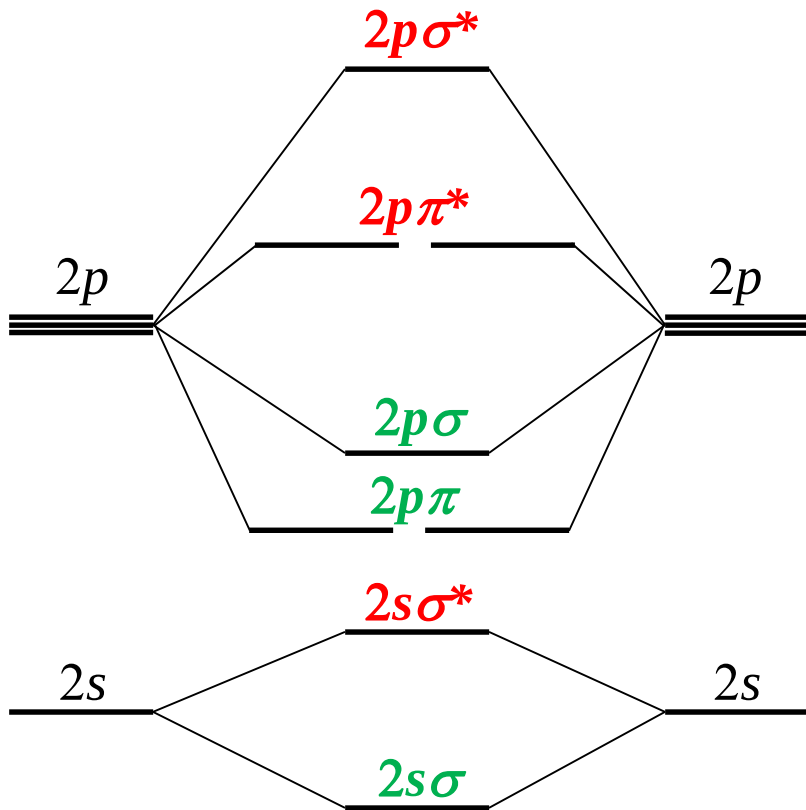
$$S = \langle \psi_A | \psi_B \rangle$$

LCAO-MO elmélet

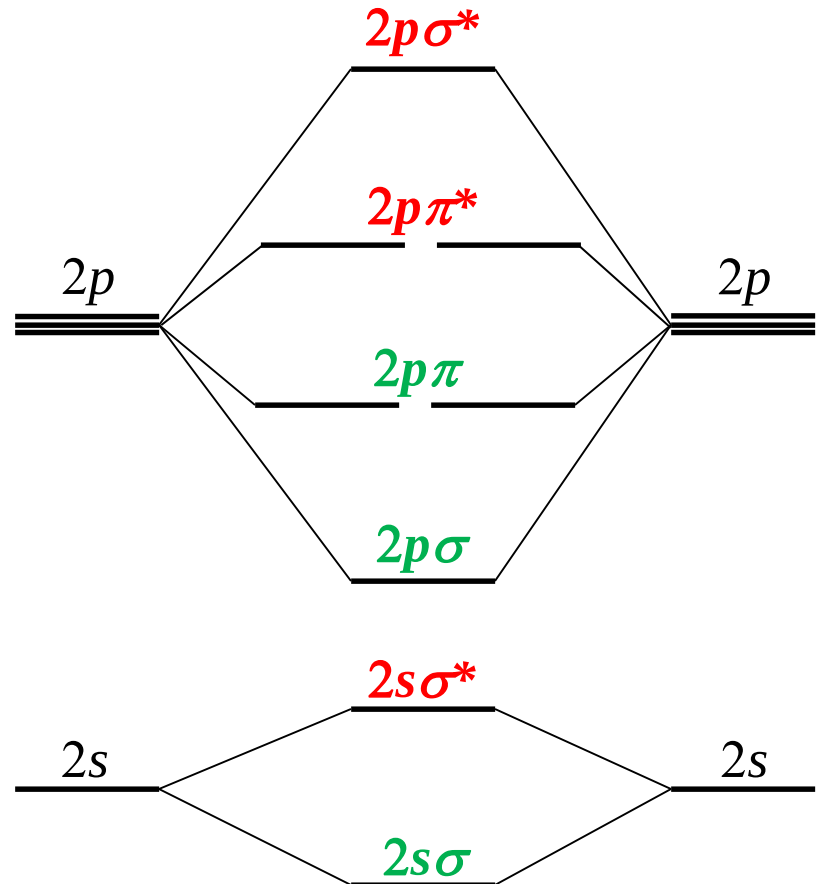


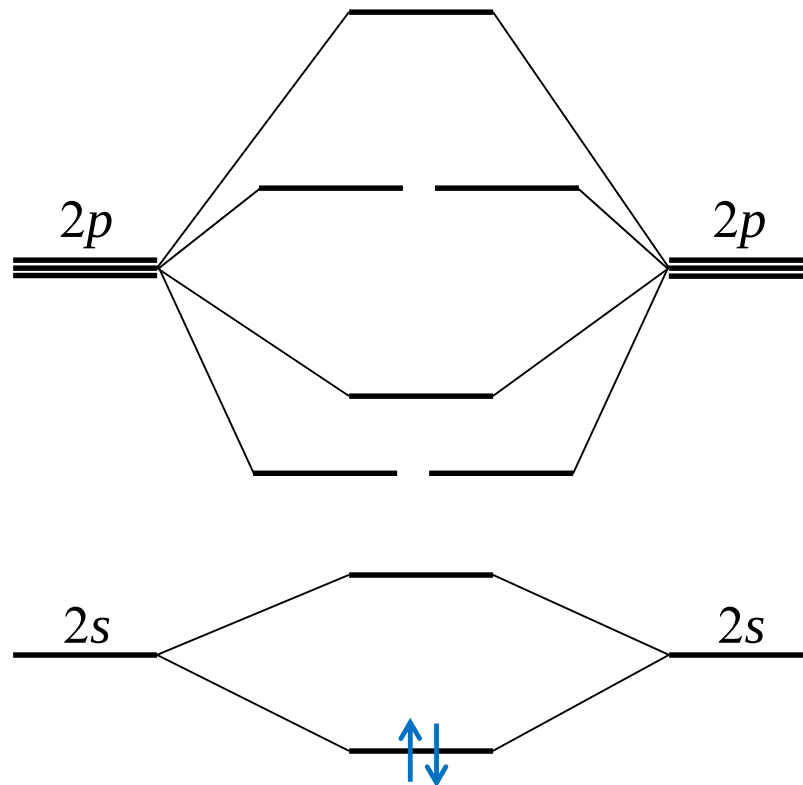
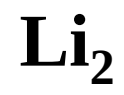
LCAO-MO elmélet

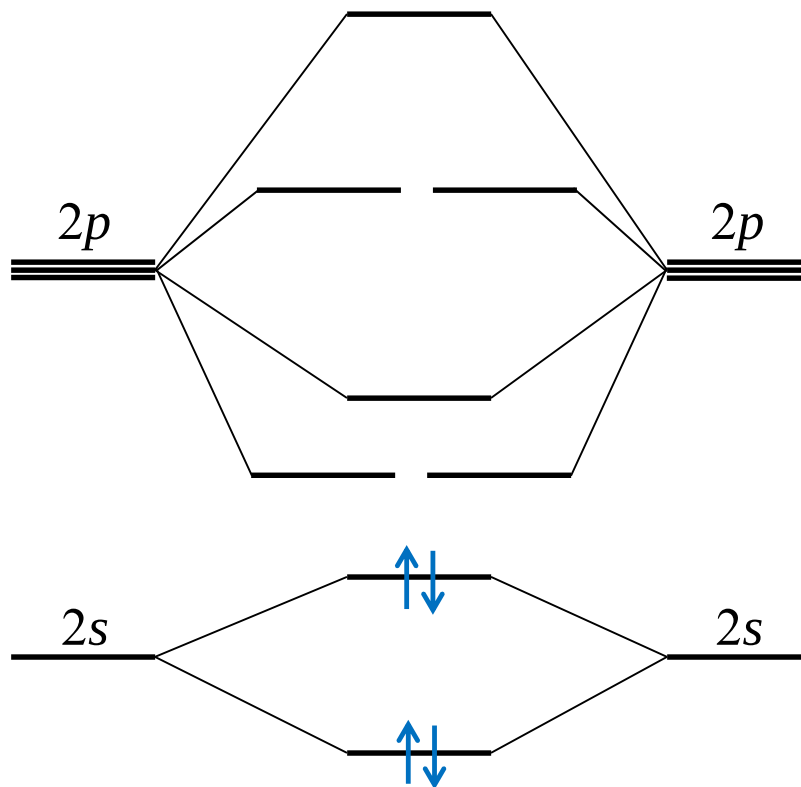
Li_2 , Be_2 , B_2 , C_2 és N_2



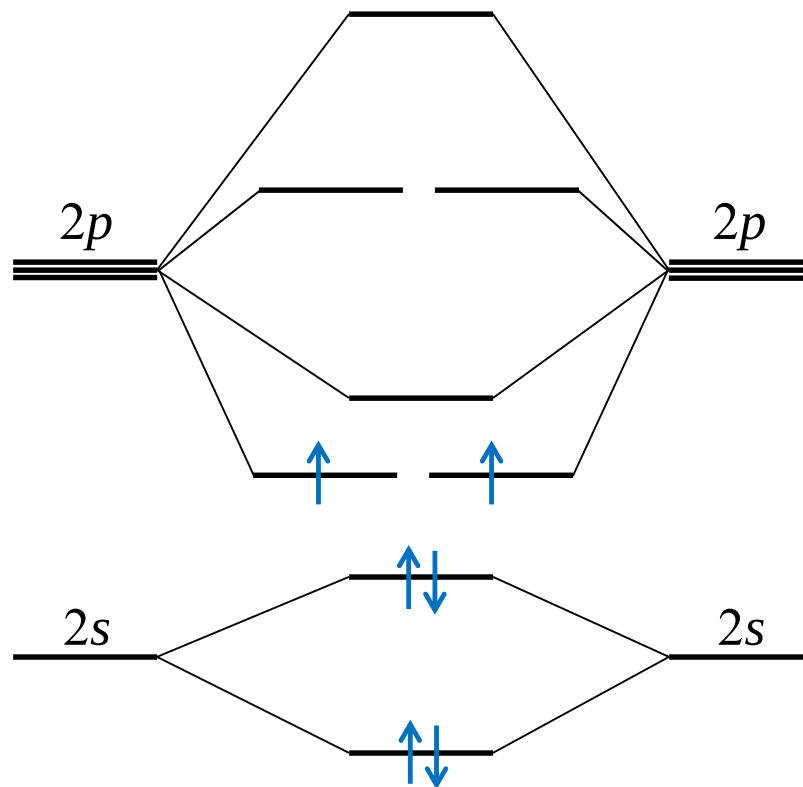
O_2 , F_2 és Ne_2



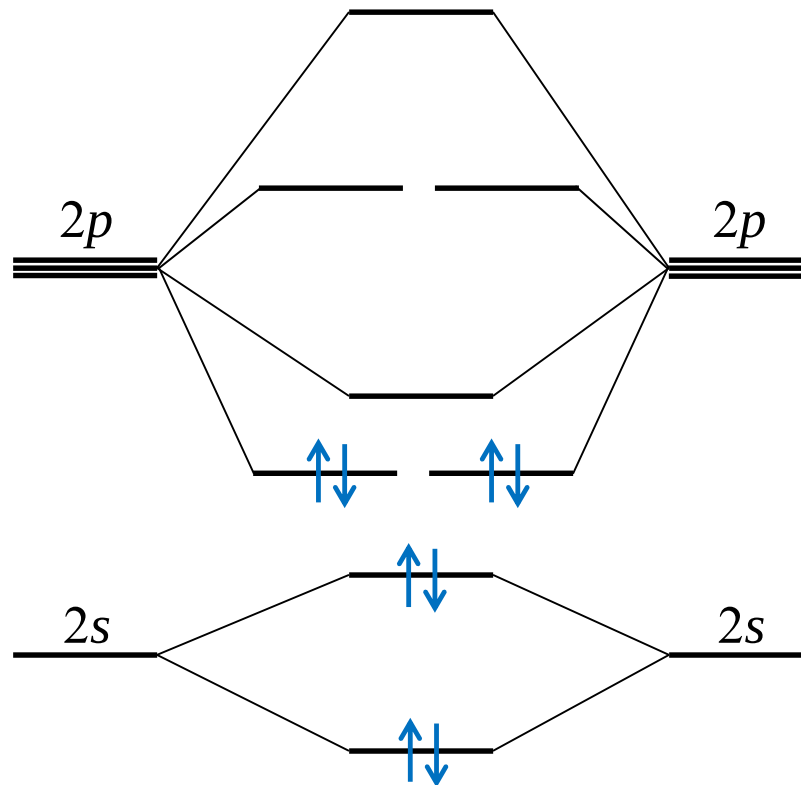


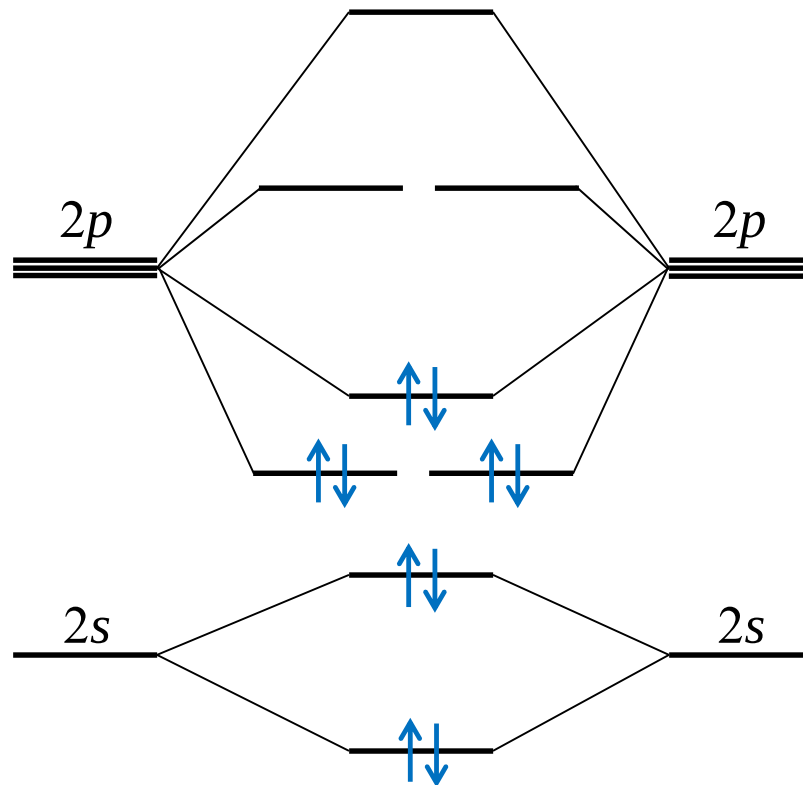


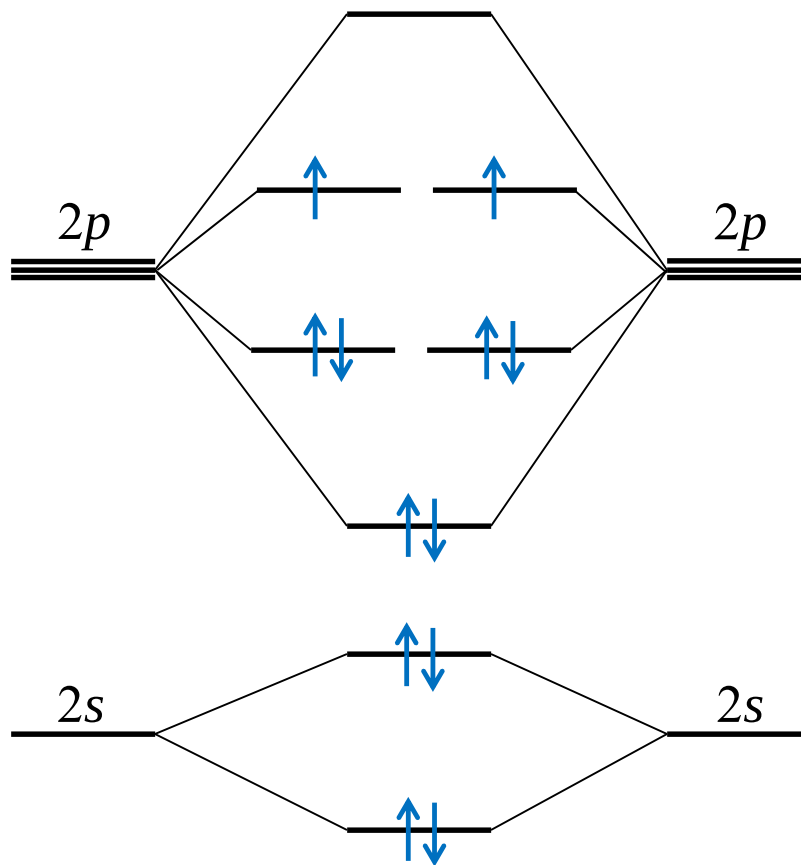
B₂

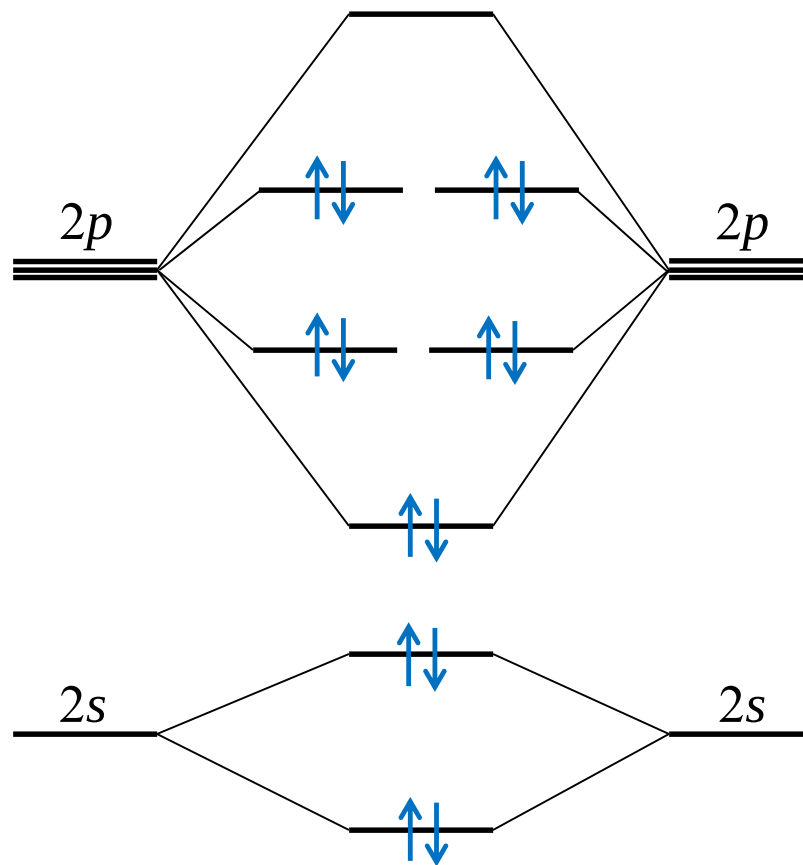


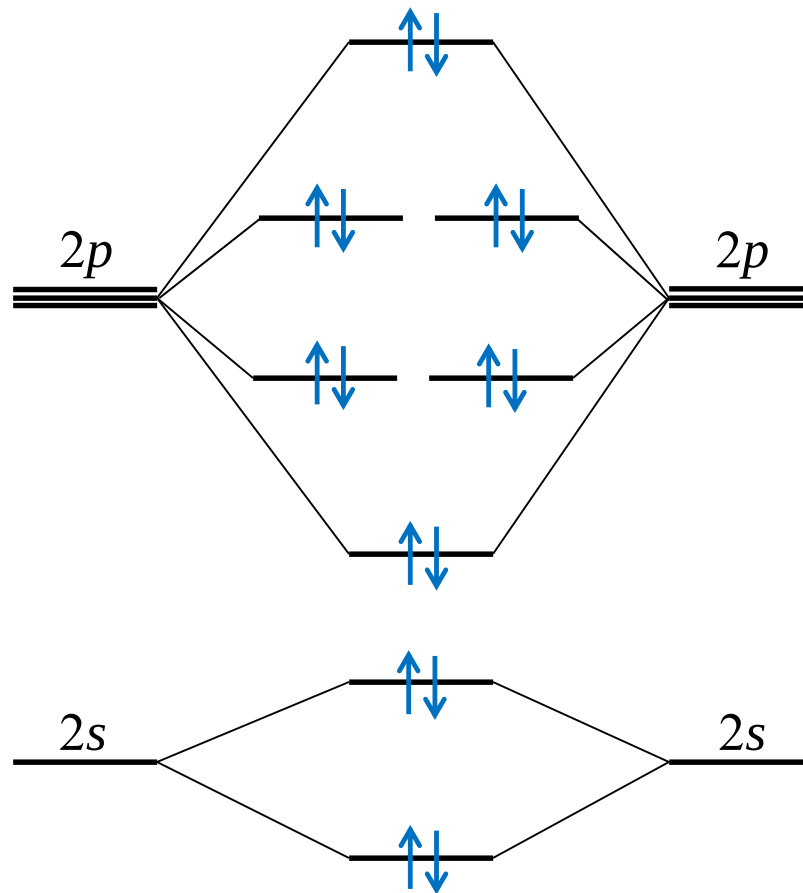
C_2











Hückel-féle közelítés

$$\Psi \cong \sum_{n=1}^N c_n \Phi_n \quad \Phi = (2p_1, 2p_2, \dots, 2p_N)$$

$$H_{n,n} = \langle \Phi_n | \hat{H} | \Phi_n \rangle = \alpha$$

$$H_{m,n} = \langle \Phi_m | \hat{H} | \Phi_n \rangle = \begin{cases} \beta, & \text{ha } m \text{ és } n \text{ szomszédos szénatomok} \\ 0, & \text{ha } n \text{ és } m \text{ nem szomszédosak és } n \neq m \end{cases}$$

$$S_{m,n} = \langle \Phi_m | \Phi_n \rangle = \begin{cases} 1, & \text{ha } m = n \\ 0, & \text{ha } n \neq m \end{cases}$$

$$\mathbf{H}\mathbf{c} = E\mathbf{S}\mathbf{c}$$

$$(\mathbf{H} - E\mathbf{S})\mathbf{c} = \mathbf{0}$$

$$\det(\mathbf{H} - E\mathbf{S}) = 0$$

Hückel-féle közelítés

Etilén (C_2H_4)

$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \alpha \end{bmatrix} \quad \mathbf{S} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{H} - E\mathbf{S} = \begin{bmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{bmatrix}$$

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

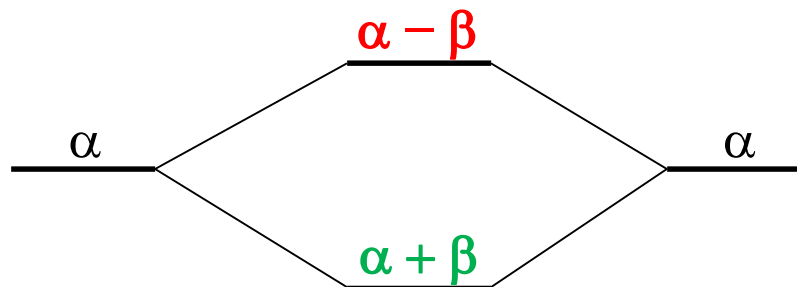
$$E_{1,2} = \alpha \pm \beta$$

$$H_{n,n} = \langle \Phi_n | \hat{H} | \Phi_n \rangle = \alpha$$

$$H_{m,n} = \langle \Phi_m | \hat{H} | \Phi_n \rangle = \begin{cases} \beta, & \text{szomszédos} \\ 0, & \text{nem szomszédos} \end{cases}$$

$$S_{m,n} = \langle \Phi_m | \Phi_n \rangle = \begin{cases} 1, & \text{ha } m = n \\ 0, & \text{ha } n \neq m \end{cases}$$

$$\mathbf{H}\mathbf{c} = E\mathbf{S}\mathbf{c} \quad (\mathbf{H} - E\mathbf{S})\mathbf{c} = \mathbf{0} \quad \det(\mathbf{H} - E\mathbf{S}) = 0$$



Hückel-féle közelítés

Butadién ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$)

$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha \end{bmatrix}$$

$$\underline{\alpha - \frac{\sqrt{5}+1}{2}\beta}$$

$$\underline{\alpha - \frac{\sqrt{5}-1}{2}\beta}$$

$$\underline{\alpha + \frac{\sqrt{5}-1}{2}\beta}$$

$$\underline{\alpha + \frac{\sqrt{5}+1}{2}\beta}$$

$$H_{n,n} = \langle \Phi_n | \hat{H} | \Phi_n \rangle = \alpha$$

$$H_{m,n} = \langle \Phi_m | \hat{H} | \Phi_n \rangle = \begin{cases} \beta, & \text{szomszédos} \\ 0, & \text{nem szomszédos} \end{cases}$$

$$S_{m,n} = \langle \Phi_m | \Phi_n \rangle = \begin{cases} 1, & \text{ha } m = n \\ 0, & \text{ha } n \neq m \end{cases}$$

$$\mathbf{H}\mathbf{c} = E\mathbf{S}\mathbf{c} \quad (\mathbf{H} - E\mathbf{S})\mathbf{c} = \mathbf{0} \quad \det(\mathbf{H} - E\mathbf{S}) = 0$$

$$\frac{\sqrt{5}-1}{2} = 0,618$$

$$\frac{\sqrt{5}+1}{2} = 1,618$$

Hückel-féle közelítés

Benzol (C_6H_6)

$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta \\ \beta & \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta \\ \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha \end{bmatrix}$$

$$H_{n,n} = \langle \Phi_n | \hat{H} | \Phi_n \rangle = \alpha$$

$$H_{m,n} = \langle \Phi_m | \hat{H} | \Phi_n \rangle = \begin{cases} \beta, & \text{szomszédos} \\ 0, & \text{nem szomszédos} \end{cases}$$

$$S_{m,n} = \langle \Phi_m | \Phi_n \rangle = \begin{cases} 1, & \text{ha } m = n \\ 0, & \text{ha } n \neq m \end{cases}$$

$$\mathbf{H}\mathbf{c} = E\mathbf{S}\mathbf{c} \quad (\mathbf{H} - E\mathbf{S})\mathbf{c} = \mathbf{0} \quad \det(\mathbf{H} - E\mathbf{S}) = 0$$

$$\underline{\alpha - 2\beta}$$

$$\underline{\alpha - \beta}$$

$$\underline{\alpha + \beta}$$

$$\underline{\alpha + 2\beta}$$

Elektronszerkezet számítás a gyakorlatban

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Az egyelektronos közelítés

$$\psi(1, 2, \dots, N) \approx \psi_1(1) \cdot \psi_2(2) \cdot \dots \cdot \psi_N(N)$$

Spinfüggvények

$$\psi_i(\mathbf{r}_i, s_i) = \phi_i(\mathbf{r}_i)\eta(s_i) \quad i = 1, 2, \dots, N$$

Slater-determináns

$$\psi(1, 2, \dots, N) \approx \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \dots & \psi_1(N) \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_N(1) & \dots & \psi_N(N) \end{vmatrix}$$

A Hartree–Fock (HF) módszer

$$\Phi \equiv \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \dots & \psi_1(N) \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_N(1) & \dots & \psi_N(N) \end{vmatrix}$$

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

A variációs elv

$$\tilde{E} = \langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle \quad \langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle = 1$$

$$\tilde{E} \geq E_{\text{egzakt}}$$

Kanonikus HF-egyenletek

$$\hat{F}(i)\psi_i = \varepsilon_i\psi_i \quad i = 1, 2, \dots, N$$

Iteratív megoldás (SCF)

$$\hat{F}(i) = \hat{h}_1(i) + \sum_{j=1}^N \left(\hat{J}_j(i) - \hat{K}_j(i) \right)$$

$$\hat{J}_j(i) = \left\langle \psi_j(j) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \psi_j(j) \right\rangle$$

$$\hat{K}_j(i)\psi_i(i) = \left\langle \psi_j(j) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \psi_i(j) \right\rangle \psi_j(i)$$

Hartree–Fock–Roothaan módszer

$$\hat{F}(i)\psi_i = \varepsilon_i\psi_i$$

$$\psi_i = \sum_{m=1}^M c_{im} \chi_m$$

$$\mathbf{F}\mathbf{c}_i = \varepsilon_i \mathbf{S}\mathbf{c}_i \quad i = 1, 2, \dots, N$$

Iteratív megoldás (SCF)

Bázisok

Slater típusú pályák

$$\chi^{\text{STO}} = N r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{\ell}^m(\theta, \varphi)$$

Gauss típusú pályák

$$\chi^{\text{GTO}} = N x^i y^j z^k e^{-\xi r^2} \quad \ell = i + j + k$$

Kato cusp (csúcs) feltétel

$$\left. \frac{d\rho(r)}{dr} \right|_{r=0} = -2Z\rho(0)$$

Korrelációs módszerek

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \dots & \psi_1(N) \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_i(1) & & \psi_i(N) \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_N(1) & \dots & \psi_N(N) \end{vmatrix} \longrightarrow \Phi_i^a = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \dots & \psi_1(N) \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_a(1) & & \psi_a(N) \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_N(1) & \dots & \psi_N(N) \end{vmatrix}$$

- A konfigurációs kölcsönhatás módszere (*configuration interaction, CI*)

$$\Psi = c_0 \Phi_0 + \sum_i \sum_a c_i^a \Phi_i^a + \sum_i \sum_{j>i} \sum_a \sum_{b>a} c_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} + \dots$$

CIS, CISD, CISDT, ..., FCI módszerek

- Másodrendű Møller–Plesset perturbációs (MP2) módszer
- A csatolt klaszter módszer (*coupled cluster, CC*)

CCSD, CCSDT

CCSD(T)

A sűrűségfunkcionál elmélet (*density functional theory*, DFT)

$$\rho(\mathbf{r}_1) = N \int_{-\infty-\infty}^{+\infty+\infty} \dots \int_{-\infty-\infty}^{+\infty} \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) ds_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \quad \mathbf{x}_i = (\mathbf{r}_i, s_i)$$

1. Hohenberg–Kohn tétel

Egy kvantummechanikai rendszerben minden mérhető mennyiséget (pl. energia) egyértelműen meghatároz az alapállapot elektronsűrűsége.

Kato: $\left. \frac{d\rho(r)}{dr} \right|_{r=0} = -2Z\rho(0) \implies$ magok helye és töltése $\int_{-\infty}^{+\infty} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \implies$ e⁻-ok száma

2. Hohenberg–Kohn tétel

$$\tilde{E} = E[\tilde{\rho}] \quad \tilde{E} \geq E_{\text{egzakt}}$$

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{\text{ee}}[\rho] + V_{\text{ne}}[\rho] = F[\rho] + V_{\text{ne}}[\rho]$$

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{\text{ee}}[\rho] = T[\rho] + J[\rho] + E_{\text{x}}[\rho] = T_{\text{S}}[\rho] + J[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho]$$

kicserélődési-korrelációs funkcionál

$$E_{\text{xc}}[\rho] = E_{\text{x}}[\rho] + E_{\text{c}}[\rho]$$

B3LYP, BLYP, B3PW91, BPW91, B3P86

Programcsomagok

- **GAUSSIAN**
- **CFOUR/ACES**
- **MOLPRO**
- **MRCC**
- **PSI**

Alkalmazások

- **Szerkezetek (egyensúlyi geometriák, konformerek, stb.)**
- **Frekvenciák**
- **Termokémia (gátmagasságok, disszociációs energiák, reakcióhők, stb.)**
- **Potenciálisenergia-felületek**

Példák

A H atom, a H₂ molekula és a H + H → H₂ reakció

A H atom Hartree–Fock energiája

Bázis	db	E / E_h
aug-cc-pVDZ	9	−0.499334
aug-cc-pVTZ	23	−0.499821
aug-cc-pVQZ	46	−0.499948
aug-cc-pV5Z	80	−0.499995
aug-cc-pV6Z	127	−0.499999

A H₂ molekula kötéshossza és energiája

Bázis	db	HF		CISD	
		E / E_h	$R / \text{\AA}$	E / E_h	$R / \text{\AA}$
aug-cc-pVDZ	18	−1.128826	0.748	−1.164899	0.762
aug-cc-pVTZ	46	−1.133056	0.734	−1.172636	0.743
aug-cc-pVQZ	92	−1.133509	0.734	−1.173867	0.742

A H + H → H₂ reakció energiaváltozása (kcal/mol)

Bázis	HF	CISD
aug-cc-pVDZ	−81.7	−104.3
aug-cc-pVTZ	−83.7	−108.6
aug-cc-pVQZ	−83.8	−109.2

```
***, H2
memory, 40, m

basis={
default=aug-cc-pVDZ
}

geom={angstrom;
H
H 1 R
}

R=1.0

{int}

{hf}

{optg}

---
```

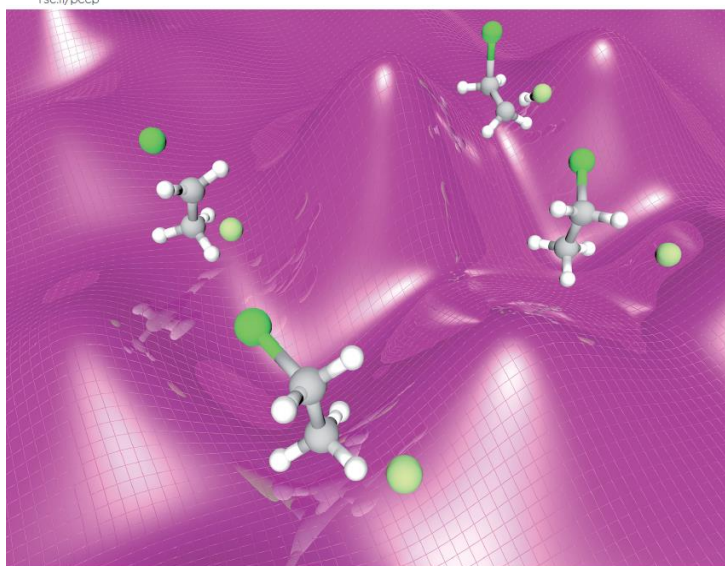
Benchmark *ab initio* and dynamical characterization of the stationary points of reactive atom + alkane and S_N2 potential energy surfaces

Gábor Czakó, * Tibor Györi,  Balázs Olasz, Dóra Papp,  István Szabó, †
Viktor Tajti  and Domonkos A. Tasi 



PCCP

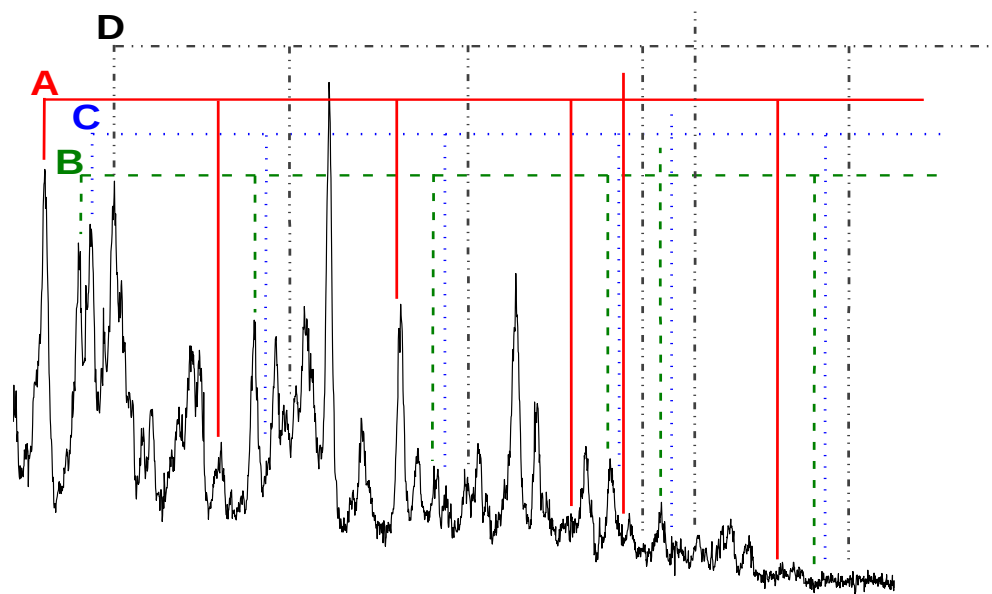
Physical Chemistry Chemical Physics
rsc.li/pccp



ISSN 1463-9076

Reaction	Ref. ^a	Theory ^a	Experiment ^b	Δ^c
F + CH ₄ → HF + CH ₃	23	−32.03	−31.91 ± 0.03	0.12
O + CH ₄ → OH + CH ₃	27	1.26 ^d	1.63 ± 0.02	0.37
Cl + CH ₄ → H + CH ₃ Cl	106	20.86	21.11 ± 0.05	0.25
Cl + CH ₄ → HCl + CH ₃	106	1.03	1.15 ± 0.02	0.12
Br + CH ₄ → HBr + CH ₃	28	16.95	16.86 ± 0.04	0.09
F + C ₂ H ₆ → H + C ₂ H ₅ F	12	−12.57	−11.98 ± 0.09	0.59
F + C ₂ H ₆ → CH ₃ + CH ₃ F	12	−21.10	−20.68 ± 0.07	0.42
F + C ₂ H ₆ → HF + C ₂ H ₅	12	−36.25	−35.98 ± 0.07	0.27
Cl + C ₂ H ₆ → H + C ₂ H ₅ Cl	12	15.74	16.22 ± 0.07	0.48
Cl + C ₂ H ₆ → CH ₃ + CH ₃ Cl	12	5.57	5.72 ± 0.06	0.15
Cl + C ₂ H ₆ → HCl + C ₂ H ₅	12	−3.01	−2.92 ± 0.07	0.09
Br + C ₂ H ₆ → H + C ₂ H ₅ Br	12	29.78	29.89 ± 0.07	0.11
Br + C ₂ H ₆ → CH ₃ + CH ₃ Br	12	19.29	18.96 ± 0.06	0.33
Br + C ₂ H ₆ → HBr + C ₂ H ₅	12	13.21	12.79 ± 0.08	0.42
I + C ₂ H ₆ → H + C ₂ H ₅ I	12	44.14	44.44 ± 0.12	0.30
I + C ₂ H ₆ → CH ₃ + CH ₃ I	12	32.86	32.38 ± 0.06	0.48
I + C ₂ H ₆ → HI + C ₂ H ₅	12	29.50	28.89 ± 0.07	0.61
F [−] + CH ₃ Cl → HF + CH ₂ Cl [−]	46	25.24	26.10 ± 0.48	0.86
F [−] + CH ₃ Cl → Cl [−] + CH ₃ F	46	−30.92	−31.27 ± 0.08	0.35
F [−] + CH ₃ I → I [−] + CH ₃ F	45	−45.16	−45.16 ± 0.07	0.00
Cl [−] + CH ₃ I → I [−] + CH ₃ Cl	76	−14.07	−13.89 ± 0.06	0.18
F [−] + CH ₃ CH ₂ Cl → Cl [−] + HF + C ₂ H ₄	15	−22.13 ^e	−22.22 ± 0.07	0.09
F [−] + CH ₃ CH ₂ Cl → Cl [−] + CH ₃ CH ₂ F	15	−33.18	−33.07 ± 0.11	0.11
OH [−] + CH ₃ F → F [−] + CH ₃ OH	97	−17.78	−17.79 ± 0.07	0.01
OH [−] + CH ₃ Cl → Cl [−] + CH ₃ OH	97	−49.08	−49.06 ± 0.06	0.02
OH [−] + CH ₃ Br → Br [−] + CH ₃ OH	97	−56.55	−56.56 ± 0.06	0.01
OH [−] + CH ₃ I → I [−] + CH ₃ OH	97	−62.67	−62.95 ± 0.06	0.28
NH ₂ [−] + CH ₃ F → F [−] + CH ₃ NH ₂	14	−34.46	−34.72 ± 0.12	0.26
NH ₂ [−] + CH ₃ Cl → Cl [−] + CH ₃ NH ₂	14	−66.18	−65.99 ± 0.11	0.19
NH ₂ [−] + CH ₃ Br → Br [−] + CH ₃ NH ₂	14	−73.92	−73.49 ± 0.11	0.43
NH ₂ [−] + CH ₃ I → I [−] + CH ₃ NH ₂	14	−80.43	−79.88 ± 0.11	0.55

4. Spektroszkópia alapjai



4. Spektroszkópia alapjai

A sugárzás és anyag kölcsönhatása

➤ Indukált abszorpció $W = B\rho N_1$

➤ Indukált emisszió $W' = B\rho N_2$

➤ Spontán emisszió $W'' = AN_2$

Einstein-féle átmeneti valószínűségi együtthatók (A és B)

$$W_{\text{net}} = W - W' - W'' = (N_1 - N_2)B\rho - AN_2$$

$$p_i = \frac{N_i}{N} = \frac{g_i e^{-\beta E_i}}{\sum_j g_j e^{-\beta E_j}} \quad \beta = \frac{1}{kT}$$

Lambert–Beer-törvény

$$I = I_0 10^{-\varepsilon c l}$$

$$A = \varepsilon c l$$

ε függ a hullámhossztól!

Spektrum: I vs. E

➤ Sáv helye (maximumhely)

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

Ritz-féle kombinációs elv $\tilde{\nu} = T_2 - T_1$

➤ Intenzitás (maximumérték) $I \sim (N_1 - N_2)$

➤ Vonalszélesség (FWHM)

Természetes vonalszélesség $\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$

4. Spektroszkópia alapjai

A sugárzás és anyag kölcsönhatása

➤ Rayleigh-szórás (rugalmas, $\tilde{\nu}_0 = \tilde{\nu}$)

Miért kék az ég?

➤ Raman-szórás (rugalmatlan, $\tilde{\nu}_0 \neq \tilde{\nu}$)

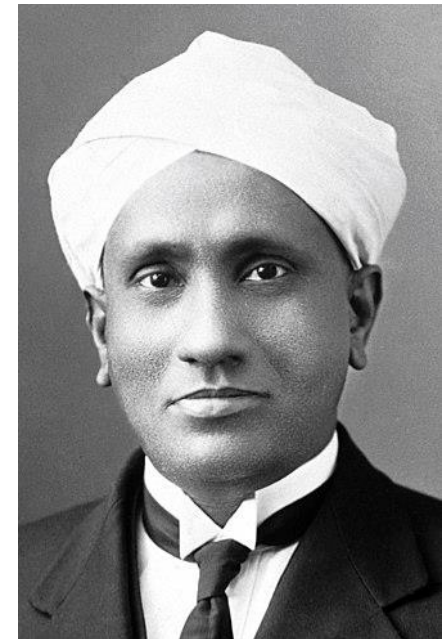
Raman eltolódás: $\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}$

- Stokes ág (nagyobb intenzitás)

$$\Delta\tilde{\nu} > 0$$

- *anti*-Stokes ág (kisebb intenzitás)

$$\Delta\tilde{\nu} < 0$$



**Chandrasekhara
Venkata Raman**
1888-1970
(Nobel-díj, 1930)

Az elektromágneses spektrum

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

A molekulák forgása

Merev forgás

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

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

Testcentrált koordináta-rendszer ($\mathbf{I}'$ időfüggetlen)

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

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

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

tömegközéppont az origó

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Kéttomos molekulák

$$I = \mu R^2$$

Gömbi pörgettyű

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

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

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

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

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

J és M jó kvantumszámok, K nem jó kvantumszám.

Kiválasztási szabályok (elnyelés)

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

$R_{n'n} \neq 0$, 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 elnyelési spektrum)

Aszimmetrikus pörgettyű

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

Raman

$$R_{n'n} = \int \Psi_{n'}^* \hat{\alpha} \Psi_n d\tau \quad \Delta J = 0, \pm 2$$

$R_{n'n} \neq 0$, ha a molekula polarizálhatósági tenzora anizotróp

A molekulák rezgései

Harmonikus rezgés

Klasszikus mechanika

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

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

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

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

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

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

$$\mathbf{F} = -\nabla V(\mathbf{x})$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\mathbf{Q} = \mathbf{U}^T \mathbf{q}$$

$$\mathbf{q} = \mathbf{U}\mathbf{Q}$$

$$\ddot{\mathbf{q}} = \mathbf{U}\ddot{\mathbf{Q}}$$

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

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

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

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

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

Kiválasztási szabály (elnyelés)

$$R_{n'n} = \int \Psi_{n'}^* \hat{\mu} \Psi_n d\tau \quad \Delta n = \pm 1$$

$R_{n'n} \neq 0$, ha a molekula poláris

Kiválasztási szabály (Raman)

$$R_{n'n} = \int \Psi_{n'}^* \hat{\alpha} \Psi_n d\tau \quad \Delta n = \pm 1$$

$R_{n'n} \neq 0$, ha α anizotróp

Rezgési-forgási színekép

O-ág (Raman): $\Delta n = +1$ és $\Delta J = -2$

P-ág (elnyelés): $\Delta n = +1$ és $\Delta J = -1$

Q-ág (Raman): $\Delta n = +1$ és $\Delta J = 0$

R-ág (elnyelés): $\Delta n = +1$ és $\Delta J = +1$

S-ág (Raman): $\Delta n = +1$ és $\Delta J = +2$

Anharmonikus rezgés

Kétatomos molekulák

$$\hat{H} = -\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + V(R) \qquad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}$$

Speciális eset: Morse potenciál

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dR^2} + D_e \left(1 - e^{-\alpha(R-R_e)} \right)^2 \right) \Psi_n(R) = E_n \Psi_n(R) \qquad E_n = \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) - \frac{\omega^2 (n + 1/2)^2}{4D_e}$$

$$\text{VPT2: } E_n = \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) - \chi \left(n + 1/2 \right)^2$$

Tetszőleges $V(R)$: **variációs módszer**

A rezgés-forgás csatolása

$$\left(-\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{J(J+1)}{2\mu R^2} + V(R) \right) \Psi_{n,J}(R) = E_{n,J} \Psi_{n,J}(R)$$

Elektronspektroszkópia

A hidrogénatom elektronspektruma

$$\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Rydberg állandó : $R = 109678 \text{ cm}^{-1}$

Lyman

$n_1 = 1 \rightarrow n_2 = 2, 3, \dots$ UV

Balmer (1885)

$n_1 = 2 \rightarrow n_2 = 3, 4, \dots$ látható

Paschen

$n_1 = 3 \rightarrow n_2 = 4, 5, \dots$ infravörös

Kiválasztási szabályok

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

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

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

- 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 színekénél fordítva)

➤ Foszforeszcencia (spin-tiltott)

Lézerek

Light Amplification by Stimulated
Emission of Radiation (**LASER**)

Pl.: $S_0 \rightarrow S_1$ (inv. pop.) $\rightarrow T_1 \rightarrow S_0$

Az elektrongerjesztett állapotok sorsa

Sugárzással nem járó (nem-radiatív) folyamatok

➤ **Disszociáció**

Egy bizonyos energia felett az abszorpciós színek rezgési szerkezete 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)

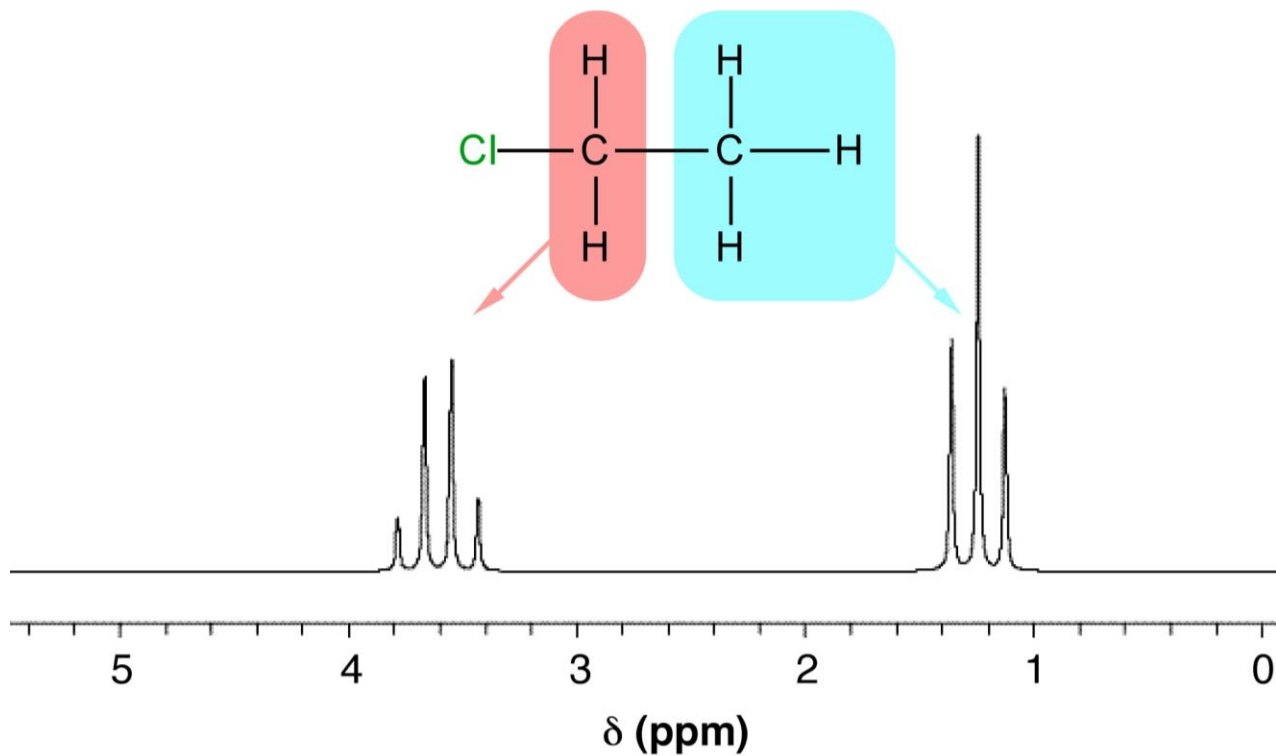
Gázfázisú minták

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)

5. Mágneses spektroszkópiák



5. Mágneses spektroszkópiák

Mágneses magrezonancia (NMR)

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

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

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

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

$$\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p} \quad \mu_N: \text{mag-magneton}$$

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

$$E = -m_I g_N \mu_N B$$

$$\Delta E = g_N \mu_N B = h \nu$$

Árnyékolás

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

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

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 (J)

- **Mágneses dipólus-dipólus kölcsönhatás** (folyadékfázisban kiátlagolódik)
- **Polarizációs mechanizmus:** elektronpárok közvetítik a kölcsönhatást
 - Fermi-féle kontakt kölcsönhatás (mag – e⁻)
 - Hund és Pauli (elektron – elektron)

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

$$N_A = 2n_X I_X + 1 \quad N_X = 2n_A I_A + 1$$

$$i_{\min,A} = \frac{1}{(2I_X + 1)^{n_X}} \quad i_{\min,X} = \frac{1}{(2I_A + 1)^{n_A}}$$

n : ekvivalens magok száma

N : sávok száma a felhasadt színekben

$i_{\min}$: legkisebb intenzitás / teljes intenzitás

A₃X₂ spinrendszer

$$I_A = I_X = \frac{1}{2}$$

$$N_A = 2 \cdot 2 \cdot \frac{1}{2} + 1 = 3 \quad N_X = 2 \cdot 3 \cdot \frac{1}{2} + 1 = 4$$

$$i_{\min,A} = \frac{1}{\left(2 \cdot \frac{1}{2} + 1\right)^2} = \frac{1}{4} \quad i_{\min,X} = \frac{1}{\left(2 \cdot \frac{1}{2} + 1\right)^3} = \frac{1}{8}$$

$$\begin{array}{ccccccc} \frac{1}{4} \cdot 3 \cdot 1 & \frac{1}{4} \cdot 3 \cdot 2 & \frac{1}{4} \cdot 3 \cdot 1 & \frac{1}{8} \cdot 2 \cdot 1 & \frac{1}{8} \cdot 2 \cdot 3 & \frac{1}{8} \cdot 2 \cdot 3 & \frac{1}{8} \cdot 2 \cdot 1 \\ \frac{3}{4} & \frac{3}{2} & \frac{3}{4} & \frac{1}{4} & \frac{3}{4} & \frac{3}{4} & \frac{1}{4} \end{array}$$

Elektronspin-rezonancia (ESR)

$$|\mathbf{s}| = \sqrt{s(s+1)}\hbar \quad s = \frac{1}{2}$$

$$s_z = m_s \hbar \quad m_s = \pm \frac{1}{2}$$

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma_e \mathbf{s} \quad \gamma_e = -\frac{g_e e}{2m_e} \quad \mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \quad \mu_B: \text{Bohr-magneton}$$

$$E = -\mu_z B \quad \mu_z = \gamma_e s_z = -m_s g_e \mu_B$$

$$E = -\gamma_e m_s \hbar B = m_s g_e \mu_B B$$

$$\Delta E = -\gamma_e \hbar B = g_e \mu_B B = h\nu$$

$$g_e \mu_B (1 - \sigma) B_0 = h\nu$$

$$g = (1 - \sigma) g_e \quad \text{a gyök } g\text{-tényezője}$$

$$g \mu_B B_0 = h\nu$$

Hiperfinom felhasadás

$$N = 2nI + 1 \quad i_{\min} = \frac{1}{(2I + 1)^n}$$

n : ekvivalens magok száma

I : magok spinkvantumszáma

N : sávok száma a felhasadt színekben

$i_{\min}$: legkisebb intenzitás / teljes intenzitás

- Mágneses dipólus-dipólus kölcsönhatás (*gyenge*)
- Fermi-féle kontakt kölcsönhatás (*csak s elektron esetén*)
- **Polarizációs mechanizmus:** elektronpárok közvetítik
mag <Fermi> $\mathbf{e}^-$ <Pauli> $\mathbf{e}^-$ <Hund> $\mathbf{e}^-$

Hiperfinom csatolási állandó (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>

