

Császár Attila

**Molekularezgések
kvantummechanikája**

Jegyzet(kezdemény)

Budapest, 2011

A félév során feldolgozandó témák:

1. A tömegközéppont mozgásának leválasztása
2. Az időfüggetlen rovibronikus Schrödinger-egyenlet és az általánosított koordináta transzformációk.
3. Molekuláris mozgások szétválasztása.
 - 3.1 Az elektron- és magmozgások szétválasztása: a Born–Oppenheimer és az adiabatikus közelítések.
 - 3.2 A rezgő és forgó mozgás szétválasztása: Eckart feltételek.
4. Az 1-D harmonikus lineáris oszcillátor megoldása hagyományos módon és léptető operátorokkal.
5. A harmonikus oszcillátor függvények $P^r Q^s$ mátrixelemei.
6. Anharmonikus oszcillátor egy dimenzióban (perturbációs számítás).
7. Többdimenziós izotróp harmonikus oszcillátor.
8. Harmonikus rezgési analízis N -atomos molekulákra.
 - 8.1 Normálrezgések.
 - 8.2 A GF módszer.
 - 8.3 Az SQM módszer.
9. Rezgési perturbációs számítás (VPT2)
 - 9.1 Van Vleck transzformáció.
 - 9.2 Energiaformulák.
 - 9.3 Rezonanciák.

10. A rezgési(-forgási) probléma variációs megoldása.
 - 10.1 Koordináta rendszerek.
 - 10.2 A kinetikus energia operátor általános alakja különböző koordináta rendszerekben.
 - 10.3 Potenciális energia hiperfelületek és *ab initio* számításuk.
 - 10.4 Mátrixelemek hatékony számítása. A DVR technika.
 - 10.5 Diagonalizáló eljárások.
11. Normálrezgések és lokális rezgések.
12. Kísérleti potenciális energia görbék: a Rydberg–Klein–Rees (RKR) módszer.
13. Elektron- és magmozgások csatolódása.
 - 13.1 A Renner–Teller effektus.
 - 13.2 A Jahn–Teller effektus.
14. Kémiai reakcióutak, reakcióút potenciálok, MEP, IRC. Rezgési frekvenciák és normálrezgések számítása nem-stacionárius geometriákban.
15. Molekuláris tulajdonságok hőmérsékletfüggő, rezgési-forgási átlagolása.
16. *Ab initio* rezgési(-forgási) spektroszkópia.

Érdekes(ebb) kérdések a rezgések kapcsán

- 1.) Létezik-e szerkezete a molekuláknak a kvantummechanika keretein belül?
- 2.) Rezegnek-e az elektronok?
- 3.) Hogyan juthatunk el a mért átmenetekből az energiaszintekig?
- 4.) Mik azok a kvantummechanikai (spektroszkópiai) hálózatok?
- 5.) Milyen mértékben érvényes a harmonikus oszcillátor közelítés?
- 6.) Milyen Hamilton-operátorok segítségével érdemes tárgyalni molekulák rezgő mozgását a kvantummechanika segítségével?
- 7.) Mindig lehet-e kémiai reakciók sebességét statisztikai módszerek segítségével tárgyalni?
- 8.) Molekulaspektroszkópia és reakciódinamika kapcsolata.
- 9.) Hány rezgési állapottal rendelkeznek a molekulák és hogyan változik az energiával a rezgési állapotok sűrűsége?
- 10.) Mekkora a harmonikus és anharmonikus zérusponthoz közeli rezgési energia (ZPVE) különbsége?
- 11.) Léteznek-e a disszociációs energiánál nagyobb energiával rendelkező rezgési(-forgási) állapotok?
- 12.) Lehet-e a kísérleti pontosságot elérő pontossággal számítani molekuláris rendszerek rezgési állapotait?
- 13.) Miképpen lehet (és érdemes) címkézni a rezgési állapotokat?
- 14.) Szét lehet-e választani (és ha igen, hogyan) molekulák rezgéseit?

Ajánlott irodalom:

E. Bright Wilson, Jr., J. C. Decius, and P. C. Cross: *Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*, Dover: New York, 1980.

S. Califano: *Vibrational States*, Wiley, 1976.

Philip R. Bunker and Per Jensen: *Molecular Symmetry and Spectroscopy*, 2nd edition, NRC Research Press: Ottawa, 1998.

L. A. Gribov, M. A. Jeljasevics, B. I. Sztjepanov és M. V. Volkenstejn: *Molekularezgések*, Akadémiai Kiadó: Budapest, 1979.

Ira N. Levine: *Molecular Spectroscopy*, Wiley-Interscience: New York, 1975.

Császár A. és Szalay V.: *Molekularezgések elméleti vizsgálata*, in A kémia újabb eredményei 83. kötet, Akadémiai Kiadó: Budapest, 1998.

Walter S. Struve: *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*, Wiley-Interscience: New York, 1989.

Richard N. Zare: *Angular Momentum: Understanding Spatial Aspects in Chemistry and Physics*, Wiley-Interscience: New York, 1988.

István Mayer: *Simple Theorems, Proofs, and Derivations in Quantum Chemistry*, Kluwer: New York, 2003.

Jean Demaison, James E. Boggs, Attila G. Császár (Eds.): *Equilibrium Molecular Structures*, CRC Press: Boca Raton, 2011.

Az atomi és molekulaszínképek megjelenését meghatározó tényezők:

- **energia szintek, hullámfüggvények és populációk**

(a kvantumkémiai modell megoldásából adódnak)

- **kiválasztási szabályok**

(nem minden átmenet megengedett a lehetséges energiaszintek között)

Spektroszkópiai módszerek megértése:

$$\hat{H} \cong \hat{H}_{\text{el}} + \hat{H}_{\text{rezg}} + \hat{H}_{\text{forg}} + \hat{H}_{\text{halado}'} + \hat{H}'$$

$$\Psi_{\text{te'rbeli}} \cong \Psi_{\text{el}} \cdot \Psi_{\text{rezg}} \cdot \Psi_{\text{forg}} \cdot \Psi_{\text{halado}'}$$

$$E_{\text{te'rbeli}} \cong E_{\text{el}} + E_{\text{rezg}} + E_{\text{forg}}$$

Ha a spin koordinátákat is figyelembe vesszük:

$$\Psi = \Psi_{\text{te'rbeli}} \cdot \Psi_{\text{el. spin}} \cdot \Psi_{\text{magspin}}$$

$$E \cong E_{\text{te'rbeli}} + E_{\text{el. spin}} + E_{\text{magspin}}$$

Az elektron- és a magspinnek megfelelő koordináták elsősorban külső tér (elektromos illetve mágneses) jelenléte esetén válnak fontossá, egyébként azokat a rezgő és forgó mozgás hagyományos tárgyalása során többnyire elhanyagoljuk.

A spektroszkópia és a kvantummechanika kapcsolódási pontjai

Kvantummechanika (elmélet)

alapvető fizikai állandók

↓ *elektron mozgás Schrödinger egyenlete*

ab initio molekulaállandók

↓ *mag mozgás Schrödinger egyenlete*

ab initio energiaszintek és tulajdonságok

- Matematikailag tiszta és direkt megközelítés
- Számítási szempontból lehetetlenül nagy feladat, közelítések bevezetése nélkülözhetetlen \Rightarrow számolt energiaszintek és tulajdonságok közelítők

Spektroszkópia (kísérlet)

kísérletileg észlelt energiaszintek

$$E' - E'' = h\nu$$

↓ *interpretáció; színeképp asszignáció; modell*

molekulaparaméterek és tulajdonságok

- Empirikus, inverz megközelítés
- Egzakt energiaszint különbségek
- Az interpretáció és az asszignáció nem mindig egyértelmű
- Az alkalmazott kiértékelő modellek többsége kvantummechanikai eredetű, mindazonáltal különböző szintű –néha drasztikus– közelítéseket tartalmaz
- A molekuláris paramétereket/tulajdonságokat az alkalmazott modell, valamint a mérhető energiaszintek nem határozzák meg pontosan

A mikroszkopikus (kvantummechanikai, illetve spektroszkópiai energiaszintek) és a makroszkopikus (termodinamikai) mennyiségek közötti kapcsolatot a statisztikus mechanika biztosítja.

<i>Ab initio</i> (elektronszerkezet + magmozgás) kvantumkémiai módszerekkel meghatározható molekulatulajdonságok

- molekulageometriai paraméterek (forgási színeképek)
- rezgési-forgási energiaszintek (infravörös és Raman színeképek)
- elektronikus energiaszintek (UV és látható színeképek)
- termokémia (kötésenergiák; ΔH , ΔS , ΔG , C_v , C_p , alapvetően a gázfázisban)
- kinetika és reakciódinamika (gátmagasságok, átmeneti állapotok, reakciósebességi állandók és mechanizmusok, potenciális energia (hiper)felületek)
- ionizációs potenciálok (fotoelektron és röntgen színeképek)
- Franck–Condon tényezők (átmeneti valószínűségek)
- IR és Raman intenzitások
- dipólus momentumok
- polarizálhatóság
- elektronsűrűség térképek és populáció analízis
- stb.

Rezgési-forgási színeképekből származó információ három fő hasznosítási területe:

- A molekulát alkotó atomokat összetartó erők vizsgálata (pl. Badger-szabály)
- Molekulaszerkezet meghatározása
- Termodinamikai mennyiségek (hőkapacitás, entrópia, szabadenergia) számítása