Az Elméleti Kémia I. előadás második részének ('Szerkezetmeghatározó módszerek') felépítése

1. *Szerkezetmeghatározó módszerek – Bevezetés*

   A spektroszkópiai módszerek kvantumkémiai alapjai

   A spektroszkópia és a kvantummechanika kapcsolódási pontjai

   Ab initio módszerekkel számítható tulajdonságok

   Az elektromágneses spektrum

2. *A spektroszkópiai intuíció fejlesztése – Számolási gyakorlat*

   A H atom – az elektron mozgási sebessége

   A magmozgás és az elektronmozgás klasszikus sebességeinek vizsgálata

   Gázfázisú vizsgálatok a HF kétatomos molekulára

3. *Sugárzás és anyag kölcsönhatása*

   Kölcsönhatási folyamatok

   Sugárzás és anyag kölcsönhatásának elméleti tárgyalási lehetőségei

   Elektromágneses hullámok

   Molekulák klasszikus elektrosztatikája elektromos térben

4. *Kísérleti módszerek általános jellemzői*

   Az abszorpciós spektroszkópia kísérleti elrendezése

   Lézerek

5. *Forgási spektroszkópia*

   Merev forgás klasszikus mechanikája – Pörgettyű típusok

   Merev forgás kvantummechanikája

   Kiválasztási szabályok forgó mozgásra

   Forgási színképek – Alkalmazások

6. *Rezgési (infravörös és Raman) spektroszkópia*

   Molekularezgések klasszikus mechanikája – Normálrezgések

   Molekularezgések kvantummechanikája

   Szimmetria és normálkoordináták

   Infravörös színképek kiválasztási szabályai

   Raman spektroszkópia

   Belső koordináták – A Wilson-féle GF formalizmus

   Molekulamechanika

   Rezgési színképek – Alkalmazások

7. *Elektronspektroszkópia*

   Intenzitás, oszcillátor erősség

   Rezgési szerkezet, Franck–Condon elv, kiválasztási szabályok

   Belső konverzió, spinváltó átmenet, disszociáció, predisszociáció

   Fluoreszcencia, foszforeszcencia

   Fotoelektron-spektroszkópia – Koopmans-elv

   Lézerek

8. *Magmágneses rezonancia spektroszkópia (NMR)*

   Magok mágneses tulajdonságai

   Kémiai eltolódás, spin-spin csatolás, spin relaxáció

9. *Szerkezetmeghatározás gáz elektron diffrakcióval (GED)*

Szerkezetmeghatározási módszerek – Bevezetés

A szerkezetmeghatározás különböző szintjei:

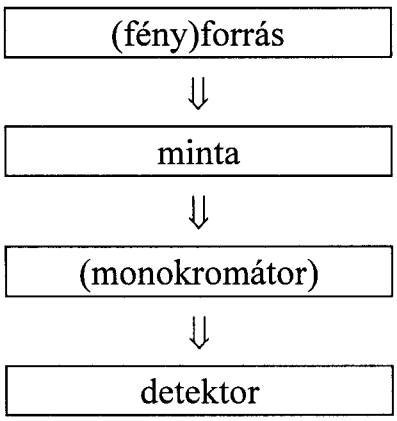
- szerkezeti képlet meghatározása (a gyakorlatban rendkívül fontos, mi azonban nem fogunk ezzel foglalkozni)
- geometria, konformációk, dinamikus szerkezet (kötőerők, molekula-rezgések, stb.) ⇒ EZZEL SZERETNÉNK FOGLALKOZNI

A szerkezetmeghatározó módszerek csoportosítása:

- spektroszkópia (sugárzás és anyag kölcsönhatása; emisszió/abszorpció)
- diffrakciós módszerek
- ionizációs állapotok vizsgálata (tömegspektroszkópia és vonatkozó területek)

A szerkezetmeghatározási módszerek folyamatosan fejlődnek (pl. Fourier technikák és lézerek széleskörű alkalmazása), továbbá időről időre új módszerek jelennek meg (pl. ZEKE fotoelektron spektroszkópia).

A mérés lényege:



A spektroszkópiai mérések eredményeként felvett színkép (spektrum) sokszor az intenzitást (I) az alkalmazott sugárzás hullámhosszának (λ) függvényében ábrázolja ($\lambda\nu = c = 2.99792458\times10^{10}$ cm/sec, rögzített érték). Még gyakrabb azonban a spektroszkópiában a hullámhossz reciprokának használata:

$$\frac{1}{\lambda}(\mathrm{cm}^{-1}) = \frac{1}{c}\nu = \nu^*,$$

Az irodalomban az egyszerűség kedvéért többnyire ν szerepel ν^* ($\tilde{\nu}$) helyett.

Beer törvénye

Egy homogén mintában mérhető I fényintenzitás és az I_0 kezdeti fényintenzitás a következő kapcsolatban áll egymással:

$$I = I_0 \exp(-\varepsilon\, c\, \ell)\ ,$$

ahol ℓ az úthossz, c a moláris koncentráció és ε a moláris abszorpciós koefficiens. A fényintenzitás exponenciálisan csökken, minthogy annak valószínűsége, hogy abszorbancia lép fel a fényút mentén, arányos a megmaradó sugárzás intenzitásával.

Megjegyzések:

- Beer törvénye csak akkor alkalmazható, ha a beeső fény I_0 intenzitása elegendően alacsony ahhoz, hogy nem befolyásolja a molekuláris állapotok betöltöttségét; ha a fény hatására a molekulák gerjesztett állapotba kerülnek, úgy az megváltoztatja ε értékét a sugárzásban jelen lévő különböző fotonokra;
- Beer törvénye csak nagyon vékony optikai mintákra érvényes;
- abszorbancia: $A = \varepsilon\, c\, \ell = \log(I_0 / I)$, transzmittancia: $T = I / I_0$.

A spektroszkópiai módszerek/mérések kvantumkémiai alapjai

Adolphe Quetelet (1796-1874), *Instructions Populaires sue le Calcul des Probabilities, tarlier, Brussels, 1828, p.230.*

The more progress physical sciences make, the more they tend to enter the domain of mathematics, which is a kind of centre to which they all converge. We may even judge the degree of perfection to which a science has arrived by the facility with which it may be submitted to calculation.

A. Compte (1798-1857), *Philosophie Positive, 1830.*

Every attempt to employ mathematical methods in the study of chemical questions must be considered profoundly irrational and contrary to the spirit of chemistry. If mathematical analysis should ever hold a prominent place in chemistry –an aberration which is happily impossible– it would occasion a rapid and widespread degeneration of that science.

Paul A.M. Dirac (1902-1984), *Proc. Roy. Soc. (London)* **1929**, *123*, 714:

The underlying physical laws necessary for the mathematical theory of a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known, and the difficulty is only that the exact application of these laws leads to equations much too complicated to be soluble.

Még ma is sok (főképp kísérleti) kémikus tekint ellenszenvvel az elméleti módszerek alkalmazására és alkalmazóira, valamint a digitális számítógépeknek mint "mérőeszközöknek", "műszereknek" a felhasználá-sára. Sokan közülük szkeptikusak az elméleti eredményeket illetően. Sokan alulinformáltak, vagy előítélettel rendelkezők. Sokan nem hiszik, hogy az elmélet pontos eredményeket adhat kémiai jelenségekre. Néhányan úgy érzik, hogy az elméleti módszerek túl bonyolultak, nehezen megtanulhatók, illetve alkalmazhatók.

Frederick Soddy (XX. század második fele):

Chemistry has been termed by the physicists as the messy part of physics, but that is no reason why the physicists should be permitted to make a mess of chemistry when they invade it.

Az atomi és molekulaszínképek megjelenését meghatározó tényezõk:

- **energia szintek 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 tárgyalásunkból 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 ⇒ számolt energiaszintek és tulajdonságok közelítőek

Spektroszkópia (kísérlet)

kísérletileg észlelt energiaszintek
$E' - E'' = h\nu$

⇓*interpretáció; színkép asszignáció; modell*

molekulaparaméterek és tulajdonságok

- Empírikus, 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 mikroszkópikus (kvantummechanikai, illetve spektroszkópiai energiaszintek) és a makroszkópikus (termodinamikai) mennyiségek közötti kapcsolatot a statisztikus mechanika biztosítja.

Ab initio módszerekkel számítható tulajdonságok

- molekulageometriai paraméterek (forgási színképek)
- rezgési-forgási energiaszintek (infravörös és Raman színképek)
- elektronikus energiaszintek (UV és látható színképek)
- 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 színképek)
- Franck-Condon tényezők (átmeneti valószínűségek)
- IR és Raman intenzitások
- dipólus momentumok
- polarizálhatóság
- elektronsűrűség térképek és populáció analízis
- stb.

Alapvető gyakorlati korlát: mintegy 10 'nehéz' atom

Mindazonáltal olyan nagy molekulák, mint a C_{60}, a C_{70}, avagy peptidek és DNS töredékek is tanulmányozhatók –egyszerűbb– *ab initio* módszerekkel.

Az elektromágneses spektrum

Tartomány	Hullámhossz	Hullámszám	Frekvencia	Molekuláris folyamat
Rádióhullámok	> 25 cm	< 0.04 cm^{-1}	< 1.2 GHz	magspin orientáció mágneses térben (NMR)
mikrohullámok	0.04–25 cm	0.04–25 cm^{-1}	1.2–750 GHz	molekula forgási átmenetek
Távoli infravörös	25–400 μm	25–400 cm^{-1}	7.5×10^{11}–1.2×10^{13} Hz	lágy (floppy) rezgési átmenetek
Infravörös	2.5–25 μm	400–4000 cm^{-1}	1.2×10^{13}–1.2×10^{14} Hz	alap (fundamentális) rezgések
Közeli infravörös	0.8–2.5 μm	4000–12500 cm^{-1}	1.2×10^{14}–3.7×10^{14} Hz	rezgési felhang átmenetek
Látható	400–800 nm	12500–25000 cm^{-1}	3.7×10^{14}–7.5×10^{14} Hz	vegyérték elektron átmenetek
Közeli ultraibolya	200–400 nm	25000–50000 cm^{-1}	7.5×10^{14}–1.5×10^{15} Hz	vegyérték elektron átmenetek
Vákum ultraibolya	10–200 nm	50000–1×10^{6} cm^{-1}	1.5×10^{15}–3×10^{16} Hz	Rydberg elektron átmenetek; atomok és molekulák ionizációja
Lágy röntgensugarak	10–100 Å	1×10^{6}–10×10^{6} cm^{-1}	3×10^{16}–3×10^{17} Hz	elektron ionizáció belsõ héjakról
Röntgensugarak	1–10 Å	10×10^{6}–100×10^{6} cm^{-1}	3×10^{17}–3×10^{18} Hz	elektron ionizáció belsõ héjakról
Gamma sugarak	< 1 Å	> 100×10^{6} cm^{-1}	> 3×10^{18} Hz	magbomlás

m/micro: 10^{-6} q/atto: 10^{-18} M/mega: 10^{6} E/exa: 10^{18}

n/nano: 10^{-9} z/zepto: 10^{-21} G/giga: 10^{9} Z/zetta: 10^{21}

p/pico: 10^{-12} y/yocto: 10^{-24} T/tera: 10^{12} Y/yotta: 10^{24}

f/femto: 10^{-15} P/peta: 10^{15}

800 nm = 800×10^{-9} m = 8000×10^{-10} m = 8000 Å

100 nm = 100×10^{-9} m = 1000×10^{-10} m = 1000 Å

NOBEL-DÍJASOK A FIZIKÁBAN ÉS A KÉMIÁBAN

	Fizika		Kémia	
1901	Wilhelm Conrad **Röntgen**	A róla elnevezett sugárzás felfedezéséért.	Jacobus Henricus **van't Hoff**	A kémiai dinamika valamint folyadékok ozmózis nyomása törvényeinek felfedezéséért
1902	Hendrik Antoon **Lorentz** és Pieter **Zeeman**	Mágneses terek sugárzási jelenségekre gyakorolt hatása vizsgálatáért.	Hermann Emil **Fischer**	Cukrok és purinok szintézisében elért különleges eredményeiért.
1903			Svante August **Arrhenius**	A disszociáció elektrolitikus elméletének kidolgozásáért.
1904	Lord John William Strutt **Rayleigh**	A legfontosabb gázok sűrűségének vizsgálatáért és az argon felfedezéséért.	Sir William **Ramsay**	A levegőben lévő inert gázok felfedezéséért, valamint a periódusos rendszerben történő elhelyezésükért.
1908			Ernest Lord **Rutherford**	Az elemek bomlásában, illetve a radioaktív anyagok kémiájában elért eredményekért.
1910	Johannes Diderik **van der Waals**	Gázok és folyadékok állapotegyenletének tanulmányozásáért.		
1911	Wilhelm **Wien**	A hősugárzást leíró törvények felfedezéséért.	Marie **Curie**	A rádium és a polónium felfedezéséért, a rádium előállításáért és tanulmányozásáért.
1918	Max Karl Ernst Ludwig **Planck**	Az energiakvantum felfedezéséért.		

1919	Johannes **Stark**	A Doppler effektusnak, valamint a színképvonalak elektromos térben történő felhasadásának felfedezéséért.
1921	Albert **Einstein**	Elméleti fizikai munkásságáért, elsősorban a fotoelektromos hatás felfedezéséért
1922	Niels **Bohr**	Az atomok szerkezetének és a atomi sugárzások vizsgálatáért.
1925	Richard Adolf **Zsigmondy**	A modern kolloidkémia megteremtéséért, kolloid oldatok heterogén természetének megmutatásáért.
1927	Arthur Holly **Compton** és Charles Thomson Rees **Wilson**	A róla elnevezett effektus felfedezéséért. A ködkamra felfedezéséért.
1929	Prince Louis-Victor **de Broglie**	Az elektronok hullámtermészetének felfedezéséért.
1930	Sir Chandrasekhara Venkata **Raman**	A fényszórás vizsgálatáért és a róla elnevezett effektus felfedezéséért.
1932	Werner **Heisenberg**	A kvantummechanika létrehozásáért, melynek alkalmazása a hidrogén allotróp formáinak felfedezéséhez vezetett
	Irving **Langmuir**	A felületi kémiában elért eredményeiért.

1933	Erwin **Schrödinger** és Paul Adrien Maurice **Dirac**	Az atomelmélet új, hatékony formáinak felfedezéséért.
1944	Isidor Isaac **Rabi**	Az atommagok mágneses tulajdonságainak észleléséhez szükséges rezonanciamódszer kidolgozásáért
1945	Wolfgang **Pauli**	A kizárási elv felfedezéséért, melyet gyakran Pauli-elvnek is neveznek.
1952	Felix **Bloch** és Edward Mills **Purcell**	Nagypontosságú magmágneses mérések új módszereinek kidolgozásáért, valamint ezzel kapcsolatos felfedezéseikért.
1964	Charles H. **Townes** (1/2) és Nicolay Gennadiyevich **Basov** és Aleksandr Mikhailovich **Prokhorov**	A kvantumelektronika területén végzett alapvető munkásságukért, mely a mézer-lézer elv alapján működő oszcillátorok és erősítők megépítéséhez vezetett.
1978	Arno A. **Penzias** és Robert W. **Wilson** (1/2)	A mikrohullámú kozmikus háttérsugárzás felfedezéséért.
1944	Otto **Hahn**	A nehéz atommagok fúziójának felfedezéséért.
1964	Dorothy Crowfoot **Hodgkin**	Biokémiai fontosságú molekulák röntgen-diffrakciós szerkezetmeghatározásáért.

1981	Nicolaas Bloembergen, Arthur L. Schawlow és Kai M. Siegbahn	A lézerspektroszkópia fejlődéséhez tett hozzájárulásukért. A nagy-felbontású elektronspektroszkópia fejlődéséhez tett hozzájárulásukért.	Kenichi **Fukui** és Roald **Hoffmann**	Az egymástól függetlenül kidolgozott elméleteikért, melyek a kémiai reakciók lefutását magyarázzák.
1994			George A. **Oláh**	A karbokationok kémiájához való hozzájárulásaiért.
1998			Walter **Kohn**, John A. **Pople**	A kvantumkémia számítógépes módszereinek kifejlesztéséért.
1999			Ahmed **Zewail**	Kémiai reakciók átmeneti állapotainak vizsgálatát lehetővé tevő femtoszekundumos spektroszkópia kidolgozásáért.

Atomi egységek (atomic units)

Az un. atomi egységek fundamentális állandók (illetve ezen állandók kombinációi), amelyek atomok, illetve molekulák elektronszerkezetének számítása során lépnek fel, és melyek legfőbb előnye, hogy a kvantumkémiai számítások (sőt már a képletek felírása) során kényelmes azokat úgy tekinteni, mintha maguk is egységnyiek volnának.

Az atomi egységeket úgy tekinthetjük, mint egy koherens mértékegység rendszer elemeit, melyet a megszokott négy független mennyiség (hossz, tömeg, idő és elektromos töltés) segítségével határozhatunk meg. (A többi SI egység –pl. a termodinamikai hőmérséklet, az anyagmennyiség, a fényintenzitás– az elektronszerkezet számításoknál nem lép fel.) Az atomi egységek definiálásánál legcélszerűbb az alábbi négy mennyiségből kiindulni: tömeg, töltés, impulzus momentum (hatás) és hossz.

A tömeg alapegységének az elektron nyugalmi tömegét, m_e, a töltés alapegységének az e elemi töltést, az impulzus momentum alapegységének a $\hbar = h / 2\pi$ mennyiséget (ahol $h = 6.626\ 075\ 5(40) \times 10^{-34}$ Js az un. Planck állandó) választjuk, míg a hossz a_0 alapegységét (melyet bohrnak nevezünk) a következőképpen definiáljuk:

$$a_0 = 4\pi\varepsilon_0\hbar^2 / m_e e^2,$$

ahol $\varepsilon_0 = (10^7/4\pi c_0^2)\ \mathrm{kg^{-1}\ m^{-1}\ C^2} \approx 8.854\ 188 \times 10^{-12}\ \mathrm{J^{-1}\ m^{-1}\ C^2}$ a vákum permittivitása, és $c_0 = 299\ 792\ 458\ \mathrm{ms^{-1}}$ a fény (rögzített értékű) sebessége vákumban. Megjegyzendő, hogy a 4π numerikus állandót ε_0 definíciójában el is lehet hagyni, ekkor az eddigi 'racionális' helyett az elektromágneses egyenletek és kifejezések un. 'irracionális' alakjához jutunk (például $\varepsilon^{(\mathrm{ir})} = 4\pi\varepsilon_0$).

A fenti négy alapmennyiség definíciójából következik, hogy az energia egysége, melyet hartree-nak nevezünk és E_h-val jelölünk, a következőképpen adható meg:

$$E_\mathrm{h} = \hbar^2 / m_e a_0^2 ,$$

és így nyilvánvalóan $4\pi\varepsilon_0 = e^2/E_\mathrm{h}a_0$.

Az energia hartree (E_h) alapegysége (körülbelül) kétszerese a H atom $1s$ elektron alapállapota ionizációs energiájának. A hossz a_0 atomi egysége (bohr) körülbelül a H atom $1s$ pályájára vonatkozó radiális sűrűségfüggvény magtól való távolsága maximumának felel meg.

Nyilvánvaló, hogy az öt megismert atomi egységből –melyek tehát a következők: m_e, e, $\hbar$, E_h, és a_0– csak négy független. A köztük levő kapcsolatot az alábbi alakban írhatjuk legcélszerűbben fel:

$$E_h = \hbar^2 / m_e a_0^2 = e^2 / 4\pi\varepsilon_0 a_0 = m_e e^4 / (4\pi\varepsilon_0)^2 \hbar^2 \ .$$

Érdemes megjegyezni az atomi egységek írásmódját is:

$E = -0.345\ E_h$ és nem –0.345 atomi egység

$r = 1.567\ a_0$ és nem 1.567 a.u. vagy 1.567 au.

További olvasnivaló egységekről és szimbólumokról:

I. Mills, T. Cvitas, K. Homann, N. Kallay, K. Kuchitsu, *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry*, Blackwell Science: Oxford, 1993 (az IUPAC un. zöld könyve).

Fizikai mennyiség	Név	Szimbólum	Egység értéke SI-ben
tömeg	elektron nyugalmi tömeg	m_e	$9.109\,3897(54) \times 10^{-31}$ kg
töltés	elemi töltés	e	$1.602\,177\,33(49) \times 10^{-19}$ C
hatás	Planck állandó/2π	$\hbar$	$1.054\,572\,66(63) \times 10^{-34}$ Js
hossz	bohr	a_0	$5.291\,772\,49(24) \times 10^{-11}$ m
energia	hartree	E_h	$4.359\,7482(26) \times 10^{-18}$ J
idő		$\hbar / E_h$	$2.418\,884\,3341(29) \times 10^{-17}$ s
mágneses dipólus momentum		$e\hbar/m_e$	$1.854\,803\,08(62) \times 10^{-23}$ JT^{-1}

A fény sebességének numerikus értéke, ha atomi egységben kerül kifejezésre, azonos a finomszerkezeti állandó reciprokával: c/(sebesség au-ben) = $c\hbar/a_0E_h$ = 137.035 9895(61).

A mágneses dipólus momentum atomi egysége a μ_B Bohr magneton kétszerese.

VIRIÁLTÉTELEK

Mindenekelőtt elevenítsük fel matematikai emlékeinket Euler (egyik) ismert tételével kapcsolatban:

Az n-változós $f = f(x_1, x_2, ..., x_n)$ valós függvényt k-adfokú homogén függvénynek nevezzük, ha az $(x_1, x_2, ..., x_n)$ ponttal együtt tetszőleges α valós szám esetében az $(\alpha x_1, \alpha x_2, ..., \alpha x_n)$ pont is értelmezési tartományához tartozik, és fennáll az $f(\alpha x_1, \alpha x_2, ..., \alpha x_n) = \alpha^k f(x_1, x_2, ..., x_n)$ azonosság (koordináta skálázás). A k-adfokú homogén függvényekre érvényes Euler következő tétele:

$$\sum_i x_i \frac{\partial f(x_1, x_2, ..., x_n)}{\partial x_i} = kf(x_1, x_2, ..., x_n).$$

Klasszikus mechanika

Jól ismert, hogy a T kinetikus energia, $T = \frac{1}{2}\sum_i m_i \mathbf{v}_i^2$, a $\mathbf{v}_i$ sebességek másodfokú homogén függvénye. Vezessük be a következő jelölést:

$$\frac{\partial T}{\partial \mathbf{v}} = \mathbf{i}\frac{\partial T}{\partial v_x} + \mathbf{j}\frac{\partial T}{\partial v_y} + \mathbf{k}\frac{\partial T}{\partial v_z} = \mathbf{i}\frac{\partial T}{\partial v_1} + \mathbf{j}\frac{\partial T}{\partial v_2} + \mathbf{k}\frac{\partial T}{\partial v_3}.$$

Euler tételének segítségével azonnal adódik, hogy

$$\sum_{i=1}^{3} v_i \frac{\partial T}{\partial v_i} = 2T.$$

Minthogy $\frac{\partial T}{\partial v_i} = m_i v_i = p_i$, így $2T = \sum_i v_i p_i$. (Ez az összefüggés persze felírható lett volna a kinetikus energia és az impulzus definíciója alapján.)

Az is könnyen belátható, hogy

$$\frac{d}{dt}\left(\sum_i p_i r_i\right) = \sum_i \dot{p}_i r_i + \sum_i p_i v_i = \sum_i \dot{p}_i r_i + 2T,$$

amiből következik, hogy

$$2T = \frac{d}{dt}\left(\sum_i p_i r_i\right) - \sum_i r_i \dot{p}_i.$$

Valamely időfüggő mennyiség, $f(t)$, időátlagát a következőképpen definiáljuk:

$$\overline{f} = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T}\int_0^T f(t)dt \ .$$

Ha mechanikai rendszerünk véges mozgást végez (mind x-re, mind p-re), úgy az első tag időátlaga nyilván 0, és így

$$2\overline{T} = -\sum_i \overline{r_i \dot{p}_i} = \sum_i \overline{r_i \frac{\partial V}{\partial r_i}} \ ,$$

ahol az utóbbi egyenlőség Newton mozgásegyenletének $\left(F_i = m_i \ddot{r}_i\right)$ és konzervatív V potenciálra az $F_i = \dot{p}_i = -\partial V / \partial r_i$ összefüggésnek a következménye.

A klasszikus mechanikában a viriáltétel megjegyzendő alakja tehát

$$\boxed{\overline{T}\left(=\frac{1}{2}\sum_i m_i \overline{\dot{x}_i^2}\right) = -\frac{1}{2}\sum_i \overline{x_i F_{xi}} = \frac{1}{2}\sum_i \overline{x_i \frac{\partial V}{\partial x_i}} \ .}$$

Ez egyben azt is jelenti, hogy ha a V potenciál az **r** helyvektorok k-adfokú homogén függvénye, úgy $2\overline{T} = k\overline{V}$.

A klasszikus mechanikai viriáltétel következményei meghatározott alakú potenciálfüggvényekre:

a) Harmonikus lineáris oszcillátor $\left(V(x) = \frac{1}{2} f_2 x^2\right)$:

Ekkor $k = 2$, így $\overline{T} = \overline{V}$ és a teljes energiára fennáll, hogy $E = 2\overline{V}$.

b) Coulomb kölcsönhatás $\left(V(x) = \frac{1}{x}\right)$:

Ekkor $k = -1$, így $\overline{T} = -\overline{V}/2$, és a teljes energiára fennáll, hogy $E = \overline{V}/2 < 0$.

Kvantummechanika

Egyetlen részecskére, egy dimenzióban, valamint tiszta állapotra a kvantummechanikai viriáltétel kimondja, hogy

$$\frac{1}{2m}\langle n|\hat{p}_x^2|n\rangle = \frac{1}{2}\langle n|x\frac{d}{dx}V(x)|n\rangle .$$

Bizonyítsuk be ezt a fontos állítást.

A bizonyításhoz szükségünk lesz a következő kommutátorokra: $[\hat{p}_x,\hat{H}] = -i\hbar\frac{dV}{dx}$ és $[x,\hat{H}] = \frac{\hbar^2}{m}\frac{d}{dx}$. Ennek megfelelően először egy kis kommutátor algebra:

$$[\hat{H},x] = \frac{1}{2m}[\hat{p}^2,x] + [V,x] = \frac{1}{2m}\{[\hat{p},x]\hat{p} + \hat{p}[\hat{p},x]\},$$

hiszen a $V(x)$ potenciál sorba fejthető x szerint és így vele a kommutátora zérus. Tudjuk továbbá, hogy $[\hat{p},x] = -i\hbar$, azaz

$$[\hat{H},x] = \frac{1}{2m}\left(-i\hbar\hat{p} - i\hbar\hat{p}\right) = -i\hbar\frac{m\dot{x}}{m} = -i\hbar\dot{x} ,$$

amiből az is következik, hogy $\dot{x} = \frac{i}{\hbar}[\hat{H},x]$. Ekkor tehát

$$[x,\hat{H}] = i\hbar(-i\hbar)\frac{1}{m}\frac{d}{dx} = \frac{\hbar^2}{m}\frac{d}{dx} .$$

Továbbá,

$$[\hat{H},\hat{p}] = \left[\frac{\hat{p}^2}{2m} + V(x),\hat{p}\right] = \frac{1}{2m}[\hat{p}^2,\hat{p}] + [V,\hat{p}] = [V,\hat{p}],$$

$$[V,\hat{p}]u = V\left(-i\hbar\frac{du}{dx}\right) - \left(-i\hbar\frac{d(Vu)}{dx}\right) = -i\hbar\left(V\frac{du}{dx} - u\frac{dV}{dx} - V\frac{du}{dx}\right),$$

azaz

$$[\hat{H},\hat{p}] = [V,\hat{p}] = i\hbar\frac{dV}{dx} \Rightarrow [\hat{p}_x,\hat{H}] = -i\hbar\frac{dV}{dx} .$$

Most már írhatjuk, hogy

$$\frac{1}{2}\langle n|x\frac{dV}{dx}|n\rangle = \frac{i}{2\hbar}\rangle n|x[\hat{p}_x,\hat{H}]|n\langle = \frac{i}{2\hbar}\rangle n|x\hat{p}_x\hat{H} - \hat{H}x\hat{p}_x - [x,\hat{H}]\hat{p}_x|n\langle =$$

$$= \frac{i}{2\hbar}\rangle n|x\hat{p}_x\hat{H} - \hat{H}x\hat{p}_x - \frac{\hbar^2}{m}\frac{d}{dx}\hat{p}_x|n\langle$$

Minthogy $\hat{p}_x = -i\hbar\, d/dx$ és $\hbar\, d/dx = i\hat{p}_x$, így

$$\frac{1}{2}\langle n|x\frac{dV}{dx}|n\rangle = \frac{i}{2\hbar}\langle n|x\hat{p}_x\hat{H} - \hat{H}x\hat{p}_x - \frac{i\hbar}{m}\hat{p}_x^2|n\rangle =$$

$$\frac{i}{2\hbar}\left[(E_n - E_n)\langle n|x\hat{p}_x|n\rangle - \frac{i\hbar}{m}\langle n|\hat{p}_x^2|n\rangle\right] = \frac{1}{2m}\langle n|p_x^2|n\rangle$$

ahol felhasználtuk azt a tényt, hogy

$$\langle n|\hat{H}x\hat{p}_x|n\rangle = \sum_{n'}\langle n|\hat{H}|n'\rangle\langle n'|x\hat{p}_x|n\rangle = E_n\langle n|x\hat{p}_x|n\rangle. \quad \text{Q.E.D.}$$

Összefoglalás és kiegészítések:

1.) A viriáltétel a klasszikus mechanikában véges mozgásokra, a kvantummechanikában stacionárius állapotokra vonatkozik.

2.) Coulomb kölcsönhatásokra $\langle V \rangle = -2\langle T \rangle$, azaz $E = \langle V \rangle/2 < 0$ (kötött rendszer), ugyanaz mint klasszikus esetben, csak az időátlagokat a kvantummechanikai várható értékre (átlagértékre) kell felcserélni.

3.) Atomok és molekulák esetén csak a belső mozgásra érvényes a viriáltétel, a tömegközéppont mozgását le kell választani, mivel azt síkhullám írja le, amire nem alkalmazható a levezetés, de ez többnyire nem is érdekel bennünket.

4.) Rögzítettnek tekintett magok (BO szeparáció) esetén a viriáltétel csak a magok egyensúlyi helyzetében teljesül az elektronokra (mag-mag taszítás $\langle V \rangle$-ben figyelembe veendő).

5.) A kémiai kötés kialakulása a potenciális energia csökkenésének (pl. az átfedési töltéssűrűség elektrosztatikus effektusa) tulajdonítható, a kinetikus energia a kötés kialakulása során nő (de csak fele annyit, mint amennyit a potenciális energia csökken).

6.) Az egyensúlyi magkonfigurációban a viriáltétel érvényes az egzakt és bizonyos közelítő (pl. Hartree-Fock, de általában nem a Hartree-Fock-Roothaan) elektron hullámfüggvényekre. A $-\langle V \rangle / \langle T \rangle$ hányadosnak 2-höz való közelsége a hullámfüggvény jóságának hasznos mérőszáma.

Csoportelmélet és szimmetria

A matematikai csoport fogalma

Egy G csoport *elemei* (tagjai) kielégítik az alábbi feltételeket:

1. Ha $\hat{R}$ és $\hat{S}$ csoportelemek, akkor az $\hat{R}\,\hat{S}$ szorzat szintén tagja a csoportnak (*zártság*).
2. A csoport elemeinek ($\hat{R}$, $\hat{S}$, $\hat{T}$ $\in$ G) szorzása minden esetben asszociatív: $(\hat{R}\hat{S})\hat{T} = \hat{R}(\hat{S}\hat{T})$.
3. Az egységelem (azonosság művelete, $\hat{E}$) mindig tagja a csoportnak.
4. Minden tag rendelkezik egy egyedi inverzzel ($\hat{R}\hat{R}^{-1} = \hat{R}^{-1}\hat{R} = \hat{E}$), az inverz elemek szintén tagjai a csoportnak.

Csoport rendje: a csoportot alkotó szimmetria műveletek száma.

Ábel csoport: a csoportelemek szorzása kommutatív (is).

Ciklikus csoport: a *h*-ad rendű ciklikus csoport tartalmazza az $\hat{X}$ elemet, valamint annak összes hatványát $\hat{X}^h = \hat{E}$-ig bezárólag.

Izomorf csoportok: a csoportszorzási táblák szerkezete azonos.

Bármely molekulára a szimmetria műveletek teljes rendszere matematikai csoportot alkot. Ezeket a csoportokat *pontcsoportoknak* nevezzük (az elnevezés eredete: legalább egy olyan pont van, amelyet egyetlen szimmetria elem alkalmazása sem változtat meg). *Tércsoportok* jellemzik részecskecsoportok rendezett térbeli alakzatait, mint például a kristályokat (a kristályok, többek között, transzlációs szimmetriával is rendelkeznek).

Bázis: Függvények, koordináták, vagy tetszőlegesen választott objektumok olyan készlete, melyet a szimmetria objektumokra helyezünk el vagy azokkal asszociálunk. A báziskészlet a szimmetria műveleteknek megfelelő matematikai csoport reprezentálására szolgál.

Reprezentáció: egy pontcsoport reprezentációja azon négyzetes mátrixok sorozata, melyek a csoport szimmetria műveleteinek megfelelően hatnak.

Karakter: egy $\hat{R}$ szimmetriaművelet karaktere az őt reprezentáló $D_{mn}(\hat{R})$ mátrixnak a nyoma: $\chi(\hat{R}) := \sum_m D_{mm}(\hat{R})$.

(Pl., ha az ammónia molekulában (C_{3v} szimmetria) a H atomokra *s* pályákat helyezünk el, úgy a reducíbilis reprezentáció karakterei a következők:

$\chi(\hat{E}) = 3$ $\quad \chi(\hat{C}_3^+) = 0$ $\quad \chi(\hat{C}_3^-) = 0$

$\chi(\hat{\sigma}_v) = 1$ $\quad \chi(\hat{\sigma}_v') = 1$ $\quad \chi(\hat{\sigma}_v'') = 1$).

Lehetőségünk van arra, hogy a bázisfüggvények megfelelő lineárkombinációjával (hasonlósági transzformáció) *egyszerre* hozzuk blokkdiagonális alakra az összes szimmetria művelet mátrix reprezentációját (*reducíbilis reprezentáció* → *irreducíbilis reprezentáció*). A hasonlósági transzformáció hatására a mátrix reprezentációk alakja tehát megváltozik, de nyomuk nem. Ezt könnyen be tudjuk bizonyítani:

$$\mathbf{D}' = \mathbf{U}\mathbf{D}\mathbf{U}^{\mathbf{T}}$$

$$D'_{ij} = \sum_{kl} U_{ik} D_{kl} U^{\mathrm{T}}_{lj} = \sum_{kl} U_{ik} D_{kl} U_{jl}$$

$$\chi(\mathbf{D}') = \mathbf{tr}(\mathbf{D}')$$

$$\chi(\mathbf{D}') = \sum_{kl} D_{kl} \sum_i U_{ik} U_{il} = \sum_{kl} D_{kl} \delta_{kl} = \sum_k D_{kk} = \chi(\mathbf{D}) \qquad \text{Q.E.D.}$$

Minden irreducíbilis reprezentáció jellemezhető a csoportműveletekre jellemző karaktereivel. Ezek a karakterek alkotják a *karaktertáblát*:

$\mathbf{C_{3v}}$,**3m**	$\hat{E}$	$2\hat{C}_3$	$3\hat{\sigma}_v$		
A_1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	−1	R_z	
E	2	−1	0	$(x,y),(R_x,R_y)$	$(x^2-y^2,xy),(xz,yz)$

A csoportműveletek osztályokba sorolhatók. Ennek lényege:

- Ha létezik a csoportban egy olyan $\hat{S}$ elem, melyre $\hat{R}' = \hat{S}^{-1}\hat{R}\hat{S}$, úgy $\hat{R}$-t és $\hat{R}'$-t egymáshoz konjugált elemeknek mondjuk.
- A kölcsönösen egymáshoz konjugált elemek összessége osztályt alkot. Azonos osztályban az összes műveletnek azonosak a karakterei.
- A szimmetria specieszek száma megegyezik az osztályok számával (ennek bizonyítása egyáltalán nem triviális).

Az irreducíbilis reprezentációk Mulliken-féle jelölése

Jelölés	Értelmezés
Nagy betű	
A	Egy-dimenziós reprezentáció, szimmetrikus a C_n főtengely körüli $2\pi/n$ szögű forgatásra, amint azt $\chi(\Gamma_i,\hat{C}_n)=1$ is jelöli
B	Egy-dimenziós reprezentáció, antiszimmetrikus a C_n főtengely körüli $2\pi/n$ szögű forgatásra, amint azt $\chi(\Gamma_i,\hat{C}_n)=-1$ is jelöli
E	Kétdimenziós reprezentáció
T vagy F	Háromdimenziós reprezentáció
G	Négydimenziós reprezentáció
H	Ötdimenziós reprezentáció
Numerikus alsó index	
1	Szimmetrikus egy másodrendű C_2 tengely körüli forgatásra, amint azt $\chi(\Gamma_i,\hat{C}_2)=1$ is jelöli
2	Antiszimmetrikus egy másodrendű C_2 tengely körüli forgatásra, amint azt $\chi(\Gamma_i,\hat{C}_2)=-1$ is jelöli (ha másodrendű C_2 tengely nincs, úgy σ_v használatos, ha az jelen van)
Szöveges alsó index	
g	Szimmetrikus az inverzióra, amint azt $\chi(\Gamma_i,\hat{i})=1$ is jelöli
u	Antiszimmetrikus az inverzióra, amint azt $\chi(\Gamma_i,\hat{i})=-1$ is jelöli
Felső index	
'	Szimmetrikus σ_h-ra, amint azt $\chi(\Gamma_i,\hat{\sigma}_h)=1$ is jelöli
''	Antiszimmetrikus σ_h-ra, amint azt $\chi(\Gamma_i,\hat{\sigma}_h)=-1$ is jelöli

Nagy Ortogonalitási Tétel (GOT)

(F.A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, 2nd ed., pp. 78-86.)

$D^{(\ell)}_{mn}(\hat{R})$ = $\hat{R}$ csoportművelet mátrix reprezentációja az ℓ–edik irreducíbilis reprezentáció bázisán

d_ℓ = az ℓ–edik irrep dimenziója

h = a csoport rendje

$$\sum_{\hat{R}} D^{(\ell)}_{mn}(\hat{R}) D^{(\ell')}_{m'n'}(\hat{R})^* = \frac{h}{\sqrt{d_\ell d_{\ell'}}} \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'} \delta_{nn'}$$

A GOT következményei:

(1) Kis ortogonalitási tétel (LOT):

$$\sum_{\hat{R}} \chi^{(\ell)}(\hat{R}) \chi^{(\ell')}(\hat{R}) = h \delta_{\ell\ell'}$$

Bizonyítás:

Legyen $m = n$ és $m' = n'$ a GOT-ben. Ekkor

$$\sum_{\hat{R}} D^{(\ell)}_{mm}(\hat{R}) D^{(\ell')}_{m'm'}(\hat{R})^* = \frac{h}{\sqrt{d_\ell d_{\ell'}}} \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'}$$

Összegezzünk az összes m-re és m'-re, és vegyük figyelembe, hogy $\chi^{(\ell)}(\hat{R}) \equiv \sum_m D^{(\ell)}_{mm}(\hat{R})$. Ekkor tehát

$$\sum_{\hat{R}} \chi^{(\ell)} \chi^{(\ell')}(\hat{R})^* = \frac{h\delta_{\ell\ell'}}{d_\ell} \sum_{mm'} \delta_{mm'} = \frac{h\delta_{\ell\ell'}}{d_\ell}(d_\ell) = h\delta_{\ell\ell'} \qquad \text{Q.E.D.}$$

(2) A csoport irreducíbilis reprezentációinak száma megegyezik az osztályok számával.

(3) A csoport irreducíbilis reprezentációi dimenzióinak négyzetösszege megegyezik a csoport rendjével: $\sum_\ell d_\ell^2 = h$.

Reducíbilis reprezentáció redukálása

A megjegyzendő képlet:

$$\boxed{a_\ell = \frac{1}{h}\sum_{\hat{R}} \chi^{(\ell)}(\hat{R})\chi(\hat{R})}.$$

Példa: ammónia, (s_1, s_2, s_3) C_{3v}-ben

Korábban már láttuk, hogy

$\chi(\hat{E}) = 3$ $\quad \chi(\hat{C}_3^+) = 0$ $\quad \chi(\hat{C}_3^-) = 0$

$\chi(\hat{\sigma}_v) = 1$ $\quad \chi(\hat{\sigma}_v') = 1$ $\quad \chi(\hat{\sigma}_v'') = 1$).

$\ell = A_1$

$$a_\ell = \frac{1}{h}\sum_{\hat{R}} \chi^{(\ell)}(\hat{R})\chi(\hat{R}) = \frac{1}{6}[(1)(3) + 2(1)(0) + 3(1)(1)] = \frac{1}{6}(6) = 1.$$

$\ell = A_2$

$$a_\ell = \frac{1}{h}\sum_{\hat{R}} \chi^{(\ell)}(\hat{R})\chi(\hat{R}) = \frac{1}{6}[(1)(3) + 2(1)(0) + 3(-1)(1)] = \frac{1}{6}(0) = 0.$$

$\ell = E$

$$a_\ell = \frac{1}{h}\sum_{\hat{R}} \chi^{(\ell)}(\hat{R})\chi(\hat{R}) = \frac{1}{6}[(2)(3) + 2(-1)(0) + 3(0)(1)] = 1.$$

Tehát $\Gamma[(s_1, s_2, s_3)] = (1)A_1 \oplus (0)A_2 \oplus (1)E = A_1 \oplus E$

Szimmetria adaptált lineárkombinációk (SALC)

Szimmetria függvények generálása során alkalmazhatjuk az alábbi nem normált *projekciós operátort*:

$$\boxed{\hat{P}_\ell = \sum_{\hat{R}} \chi_\ell^*(\hat{R})\hat{R}}$$

mely egy tetszőleges ϕ bázisfüggvényre hatva a bázisfüggvények olyan lineáris kombinációját állítja elő, mely a ℓ-edik irreducíbilis reprezentáció szerint transzformálódik. Azaz,

$$u_\ell = \hat{P}_\ell \phi = \sum_{\hat{R}} \chi_\ell^* \hat{R}\phi .$$

A teljes $\{\mathbf{u}\}$ SA bázist úgy állíthatjuk elő, hogy a rendelkezésünkre álló különböző függvényekre alkalmazzuk a projekciós operátort. Amennyiben az ℓ-edik irreducíbilis reprezentáció dimenziója r, $r \neq 1$, a projekciós operátort r megfelelő függvényre alkalmazzuk, majd az eredmények alkalmas lineáris kombinációját választjuk. Megjegyzendő, hogy az így kapott függvények nem szükségszerűen ortogonálisak.

Direktszorzat reprezentációk

Szabály: Egy reprezentáció karakterét egy direktszorzat bázisban megkapjuk, ha az eredeti bázisban a reprezentációk karaktereit összeszorozzuk.

Példa

C_{3v},3m	$\hat{E}$	$2\hat{C}_3$	$3\hat{\sigma}_v$		
A_1	1	1	1	z	x^2+y^2,z^2
A_2	1	1	−1	R_z	
E	2	−1	0	$(x,y),(R_x,R_y)$	$(x^2-y^2,xy),(xz,yz)$

$A_2 \otimes E$ karekterek: $[(1)(2),(1)(-1),(-1)(0)] = (2,-1,0)$, azaz $A_2 \otimes E = E$.

$E \otimes E$ karakterek: $[(2)(2),(-1)(-1),(0)(0)]=(4,1,0)$. Inspekció alapján $E \otimes E \neq 2E$, valamint $E \otimes E \neq 4A_1$. A reducíbilis reprezentáció redukálására megismert összefüggés segítségével számíthatjuk ki az irreducíbilis reprezentációkat, a végeredmény: $E \otimes E = A_1 \oplus A_2 \oplus E$.

Általános szabályok direktszorzatokra (vigyázat, néhány kivétel létezik):

$A \otimes A = A$ $\quad$ $B \otimes B = A$ $\quad$ $A \otimes B = B$

$A \otimes E = E$ $\quad$ $B \otimes E = E$ $\quad$ $A \otimes T = T$

$B \otimes T = T$ $\quad$ $g \otimes g = g$ $\quad$ $g \otimes u = u$

$u \otimes u = g$ $\quad$ $' \otimes ' = '$ $\quad$ $'' \otimes '' = '$

$1 \otimes 2 = 2$ $\quad$ $1 \otimes 1 = 1$ $\quad$ $2 \otimes 2 = 2$

$' \otimes '' = ''$

Eltűnő integrálok és a szimmetria

Tekintsük az alábbi I integrált:

$$I = \int_{\Re} f(\mathbf{x}) d^n \mathbf{x},$$

ahol az $\Re$ integrálási térfogat a csoportműveletekre nézve szimmetrikus (azaz $\hat{R}[\Re] \rightarrow \Re$, önmagára képződik le), és $\mathbf{x}$ egy n-dimenziós vektor. (A legtöbb alkalmazásban $\Re$ az egész teret jelenti.) Az ismert konklúzió: szimmetrikus $\Re$ integrálási térfogatra az I integrál szükségszerűen zérus, hacsak nem az integrandus tartalmaz legalább egy komponenst, mely az adott pontcsoport teljesen szimmetrikus irreducíbilis reprezentációja bázisát képezi (aszerint transzformálódik).

Az eltűnő integrálok szabályát első látásra különböző esetekben is sikerrel alkalmazhatjuk.

Átfedési integrál

$$S_{mn} = \int \psi_m^*(\mathbf{x}) \psi_n(\mathbf{x}) d^n \mathbf{x}$$

A csoportelmélet megmondja nekünk, hogy két kvantummechanikai hullámfüggvény átfedése zérus-e.

Ezt a megfigyelést triviális kiterjeszteni atomi– illetve molekulapályákra. Az általános állítás ekkor az, hogy csak azonos irreducíbilis reprezentáció szerint transzformálódó (azonos szimmetria specieszhez tartozó) pályáknak lehet zérustól eltérő átfedése, amiből az következik, hogy csak azonos szimmetria specieszhez tartozó pályák képezhetnek kötő illetve nemkötő kombinációkat.

Példa:

Az ammónia minimálbázissal történő leírásának példáját véve, azt kapjuk, hogy az (s_N,s_1) átfedés megengedett, ahol s_1 a H-en elhelyezett 3 db 1s pálya totálszimmetrikus lineárkombinációja. Ahogy tudjuk, az s_2 és s_3 lineárkombinációk az E szimmetriaspecieszhez tartoznak. Ezek tehát nem tudnak kölcsönhatni az s_N pályával. Viszont a C_{3v} karaktertáblából könnyen ellenőrizhető, hogy N2p_x és N2p_y E szerint transzformálódik, és így kölcsönhathat s_2-vel, illetve s_3-mal. A d pályák kötésben való részvételének lehetőségét is megvizsgálhatjuk hasonló alapon (Atkins, *PChem*, 530. o.).

Dipólus momentum

A dipólus momentum operátor definíciója

$$\hat{\mu} = \sum_i q_i \mathbf{r}_i \ ,$$

az összegzés a rendszer összes részecskéjén –beleértve a magokat és az elektronokat is– végigmegy, q_i az egyes részecskék töltése, $\mathbf{r}_i$ azok pozíciója. Ennek alapján a dipólus momentum vektor a kvantummechanika szabályai szerint a következő integrállal számítható ki:

$$\boldsymbol{\mu} = \int \psi_m^*(\mathbf{x}) \hat{\mu} \psi_m(\mathbf{x}) \ .$$

Csoportelméleti alapon, az eltűnő integrálok tételének segítségével, megmondhatjuk, hogy egy molekula dipólus momentuma zérus-e. Ehhez nem kell más, mint a megfelelő direktszorzat reprezentáció kiszámítása. A dipólusmomentum esetén ki kell számítani a $\psi^* \otimes \hat{\mu} \otimes \psi$ direkt szorzatot. Minthogy $\psi^* \otimes \psi$ teljesen szimmetrikus kell legyen (vagy legalábbis kell lennie egy teljesen szimmetrikus komponensének), így $\Gamma[\psi^* \otimes \hat{\mu} \otimes \psi] = \Gamma(\hat{\mu})$. Tehát csupán $\Gamma(x, y, z)$-t kell részletesen megvizsgálnunk. A D_{2h} pontcsoportra például $\Gamma(x, y, z) = B_{1u} \oplus B_{2u} \oplus B_{3u}$, $\hat{\mu}$-nek nincs teljesen szimmetrikus komponense, azaz μ = (0,0,0). Általánosan is igaz az un. inverziós centrum szabály: amennyiben egy molekula rendelkezik inverziós centrummal, úgy állandó dipólus momentummal a molekula nem rendelkezhet. A C_{2v} pontcsoportra $\Gamma(x, y, z) = A_1 \oplus B_1 \oplus B_2$, azaz $\hat{\mu}$-nek van teljesen szimmetrikus komponense, tehát $\mu = (0,0,\mu_z)$. Ennek alapján azt mondhatjuk, hogy bármely C_{2v} szimmetriájú molekula dipólusmomentum vektora csupán a z irányban különbözhet zérustól.

Kiválasztási szabályok

Egy spektrális vonal intenzitása, ha a megfelelő átmenet egy kezdeti ψ_m és egy végső ψ_n állapot között történik, a $\hat{\mu}$ (elektromos) átmeneti dipólus momentumtól függ, melynek komponenseit a következőképpen definiáljuk:

$$\hat{\mu}_\alpha = -e\int \psi_m \alpha \psi_n d\tau, \qquad \alpha = x, y, z\,.$$

Az átmeneti dipólus mátrixot a következőképpen számíthatjuk:

$$\mathbf{R}^{mn} = \int \psi_m^*(\mathbf{x})\hat{\mu}\psi_n(\mathbf{x})d^n\mathbf{x}\ .$$

A csoportelmélet segítségével tehát megmondhatjuk, hogy az átmeneti dipólus mátrix elem (és így az elektromos dipólus átmenet, ld. az elektromos dipólus közelítés későbbi tárgyalását) lehet-e nem zérus értékű. Ezek az integrálok adják a kiválasztási szabályokat, hiszen ha az integrál zérust ad, úgy az átmenet "nem valósul meg" (tiltott).

Példa: Vizsgáljuk meg, hogy a H_2O molekulában (C_{2v} szimmetria) egy a_1 szimmetriájú molekulapályáról megengedett-e az átmenet egy b_1 szimmetriájú pályára.

Az átmeneti dipólus mindhárom komponensét vizsgálnunk kell, így három számítást kell elvégeznünk:

	X				Y				Z				
	E	C_2	σ_v	σ_v'	E	C_2	σ_v	σ_v'	E	C_2	σ_v	σ_v'	
f_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	A_1
f_2	1	−1	1	−1	1	−1	−1	1	1	1	1	1	
f_3	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	B_1
$f_1f_2f_3$	1	1	1	1	1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	
			A_1				A_2				B_1		

Tehát az $a_1 \leftrightarrow b_1$ átmenet megengedett, továbbá csak az átmeneti dipólus x komponense nem zérus (x-polarizált lesz az átmenet).

Spektroszkópiai intuíció fejlesztése – Számolási gyakorlat

A. A H atom – az elektron mozgási sebessége

A (klasszikus mechanikai) viriáltétel: ha a potenciál felírható $V(r) = c\, r^n$ alakban, úgy $\langle T\rangle = \frac{n}{2}\langle V\rangle$. Az elektronmozgásra $V \propto r^{-1}$, tehát $\langle V_{\rm el}\rangle = -2\langle T_{\rm el}\rangle$ és $E_{\rm teljes} = -\langle T_{\rm el}\rangle$. Az első Bohr pályára írhatjuk, hogy

$$-\frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)a_0} = \langle V_{\rm el}\rangle = -2\langle T_{\rm el}\rangle = -2\left(\frac{m_e}{2}\langle v_e^2\rangle\right),$$

azaz

$$\langle v_e^2\rangle = \frac{e^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2\hbar^2}\ , \text{hiszen } a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{m_{\rm e}e^2},$$

tehát

$$v_{\rm e,rms} = \frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)\hbar} = 2.188\times10^6\ \mathrm{m/s}\ .$$

Természetesen ugyanezt az eredményt kaptuk volna, ha a H-szerű atomok ismert energiaképletéből,

$$E_n = -\frac{me^4Z^2}{2(4\pi\varepsilon_0)^2\hbar^2n^2}$$

indultunk volna ki. Az is nyilvánvaló, hogy $v_{\rm e,rms}/c = \frac{2.188\times10^6\ \mathrm{m/s}}{2.999792\times10^8\ \mathrm{m/s}} = \frac{1}{137}$, azaz a H-atom alapállapotában az elektron mintegy két nagyságrenddel mozog lassabban, mint a fény sebessége vákumban.

Most határozzuk meg a H atom első Bohr pályáján az elektronmozgás $\tau_{\rm e}$ periódusidejét az $s = v\,t$ összefüggés alapján:

$$2\pi a_0 = v_{\rm e}\tau_{\rm e} \Rightarrow \tau_{\rm e} = 2\pi\frac{(4\pi\varepsilon_0)^2\hbar^3}{m_{\rm e}e^4} = 1.52\times10^{-16}s = 0.152\ \mathrm{fs}.$$

B. A magmozgás és az elektronmozgás klasszikus sebességeinek vizsgálata

Gázfázisú adatok a H_2 molekulára

Abszorpciós sáv	4403.2 cm^{-1}
Egyensúlyi magtávolság	1.400 bohr

A (harmonikus) magmozgásra $E_{rezg} = 2\langle T_{rezg} \rangle$. Teljes rezgési energia:

$$\frac{E_{rezg}}{hc} = \omega_e (v + \tfrac{1}{2}) \Rightarrow E_{rezg}(v=0) = hc\left(\frac{\omega_e}{2}\right) = hc \cdot 2201.6\ \text{cm}^{-1},$$

azaz $\langle T_{rezg} \rangle = 1100.8\,\text{cm}^{-1}$.

Teljes elektron energia:

$$E_{HF} = -1.134\ E_h \text{ és } E_{korr} = -0.0409\ E_h, \text{ azaz } E_{teljes} = -1.1749\ E_h$$

Azaz a H_2 molekula rezgési mozgására tehát azt írhatjuk, hogy

$$\langle T_{rezg} \rangle = 2\left(\frac{1}{2} m_H \langle v_H^2 \rangle\right) \Rightarrow$$

$$\langle v_H^2 \rangle = 1100.8\,\text{cm}^{-1} \frac{1000\ \text{J/mol}}{83.59\ \text{cm}^{-1}} \frac{1\ \text{mol}}{1.0078 \times 10^{-3}\ \text{kg/mol}} = 1.289 \times 10^7\ \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2}$$

azaz $\boxed{\mathbf{v_{H,rms} = 3.6 \times 10^3\ m/s}}$.

A H_2 molekulában az elektronmozgásra a következőt írhatjuk:

$$\langle T_{el} \rangle = 2\left(\frac{1}{2} m_e \langle v_{el}^2 \rangle\right) \Rightarrow$$

$$\langle v_e^2 \rangle = 1.1749 E_h \frac{2625\ \text{kJ/mol}}{1\ E_h} \frac{1}{5.4858 \times 10^{-7}\ \text{kg/mol}} = 5.623 \times 10^{12}\ \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2}$$

tehát $\boxed{\mathbf{v_{e,rms} = 2.37 \times 10^6\ m/s}}$, (vö. 2.19×10^6 m/s a H atomra).

C. Gázfázisú vizsgálatok a HF kétatomos molekulára

(adatokat ld. Huber és Herzberg: *Constants of Diatomic Molecules*):

Abszorpciós sáv	3962 cm^{-1}	
Forgási állandó	$B_e = 20.9557\ cm^{-1}$	
Disszociációs energia	$D_0 = 5.869$ eV	$(HF \rightarrow H + F)$
Ionizációs potenciál	I.P. = 16.039 eV	$(HF \rightarrow HF^+ + e^-)$

1. A 3962 cm^{-1}-nél észlelt abszorpciós sáv esetében mekkora a megfelelõ sugárzás hullámhossza, illetve frekvenciája? Az elektromágneses spektrum melyik tartományában észlelhetõ ez a sáv?

$$\tilde{\nu} = 1/\lambda = 3962 \mathrm{cm}^{-1} \Rightarrow \lambda = 2.52\ \mu\mathrm{m}, \quad \nu = c\tilde{\nu} = 1.19 \times 10^{14}\ \mathrm{s}^{-1}$$

A sáv az elektromágneses spektrum infravörös tartományába esik.

2. Melyik molekuláris folyamat felelõs a 3962 cm^{-1}-nél észlelt abszorpciós sáv megjelenéséért? Milyen gyors a fizikai folyamat?

A H–F kötés alaprezgése, amelynek frekvenciája a fentiek alapján 1.19×10^{14} rezgés/s, és így a τ periódusidõ ($\tau = 1/\nu_{\text{rezgés}}$) 8.40 fs ($8.4 \times 10^{-15}$ s/rezgés). Egyben azt is látjuk, hogy a rezgési folyamatok időskálája nagyjából 10^{-14} s (10 fs).

3. Hasonlítsuk össze a HF rezgési mozgását az elektronmozgás átlagos, klasszikus idejével. Milyen következtetéseket fogalmazhatunk meg a Born-Oppenheimer közelítés érvényességére?

A H atom elsõ Bohr pályáján mozgó elektron egy fordulatot kb. 1.52×10^{-16} s alatt tesz meg. Tehát a HF egy vegyérték elektronjára igaz, hogy körülbelül (8.4×10^{-15} s/rezgés/1.5×10^{-16} s/fordulat) = 55 fordulat jut egy rezgésre. Ez az eredmény összhangban van a Born–Oppenheimer közelítéssel, amely feltételezi, hogy hogy a magok kellõen lassan mozognak ahhoz, hogy az elektronok pillanatszerûen követni tudják a magok mozgását (pl. rezgéskor). Ez a közelítés, amennyiben a Schrödinger-egyenletre alkalmazzuk, lehetõvé teszi egy olyan potenciális energia (hiper)felület (PES) megalkotását, mely a magok mozgását meghatározza. A PES-t az elektronmozgásnak a magok minden egyes elrendezõdésében történõ kiszámításával határozhatjuk meg.

4. Mennyi kcal energia szükséges ahhoz, hogy a HF molekula 1 mólját az rezgési alapállapotból az elsõ gerjesztett rezgési állapotba vigyük?

Használjuk a rezgési szintekre a harmonikus oszcillátor közelítést:

$$E = h\nu(n + \tfrac{1}{2}) \qquad n = 0,1,2,\ldots \ .$$

Ennek alapján

$$E(n=1) - E(n=0) = h\nu = 3962\,\mathrm{cm}^{1} \times \left(\frac{1\,\mathrm{kcalmol}^{-1}}{349.76\,\mathrm{cm}^{-1}}\right) = 11.3\ \mathrm{kcal}\ .$$

5. A TZ2P+fd+R CCSD szinten végzett ab initio számítás a HF molekulára -100.343351 E_h-t adott. (Ez az az energia, melyet az összes elektronnak és magnak végtelen távolságba történõ szeparációja igényel.) Milyen részét képviseli a HF rezgési energiája a teljes energiának?

$$100.343351\ \mathrm{hartree}\left(\frac{219474.63\,\mathrm{cm}^{-1}}{1\ \mathrm{hartree}}\right) = 2.20 \times 10^{7}\,\mathrm{cm}^{-1}$$

ZPVE = zéruspont rezgési energia = $\tfrac{1}{2}h\nu = \tfrac{1}{2} \times 3962\ \mathrm{cm}^{-1}$.

Azaz a rezgési energia mindössze 9.0×10^{-5}-d részét képviseli a HF molekula teljes energiájának.

6. Szobahõmérsékleten a HF molekula egy tipikusan betöltött forgási állapota a J = 3 állapot. Hogyan lehet összehasonlítani ezen állapot forgási energiáját a ZPVE-vel?

A legegyszerûbb merev rotátor közelítésben $E_{\mathrm{forg}} = B \times J(J+1)$. Ennek megfelelõen E_{forg} = 20.9557 (3) (4) = 251.47 cm^{-1}, míg a zéruspont rezgési energia 1981 cm^{-1}. Tehát E_{forg}/ZPVE = 0.127, azaz a rezgési és a forgási mozgás energiája kevéssé különül el.

7. Mennyi $\tilde{\nu}$ = 3962 cm^{-1} energiájú IR foton szükséges ahhoz, hogy elérjük a HF kötés disszociációs energiáját?

$$D_0 = 5.869\ \mathrm{eV} \times \left(\frac{8065.5\,\mathrm{cm}^{-1}}{1\,\mathrm{eV}}\right) = 47336\,\mathrm{cm}^{-1} = 135\,\mathrm{kcalmol}^{-1}$$

Azaz 47336 cm^{-1}/3962 $\mathrm{cm}^{-1} \approx 12$ a szükséges IR fotonok száma.

SUGÁRZÁS ÉS ANYAG KÖLCSÖNHATÁSA

A legáltalánosabb értelemben a spektroszkópia az elektromágneses sugárzás (fény) és az anyag kölcsönhatásával foglalkozik.

Az elektromos térrel való kölcsönhatást meghatározó molekula tulajdonságok:

- elektromos multipólus momentumok (q, $\boldsymbol{\mu}$, $\mathbf{Q}$, stb.)
- elektromos polarizálhatóság tenzora ($\boldsymbol{\alpha}$, $\boldsymbol{\mu}_{ind} = \boldsymbol{\alpha}\mathbf{E}$)

Hasznos definíciók (N elektromos töltés e_n (magok és elektronok), melyek egy tetszőleges térbeli origóhoz képest $\mathbf{r}_n$-ben találhatók; a V integrálási térfogat magában foglalja a teljes töltéseloszlást):

	ponttöltések	elektromos töltéseloszlás
Molekuláris töltés	$q = \sum_{n=1}^{N} e_n$	$q = \int_V \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$
Elektromos dipólusmomentum	$\boldsymbol{\mu} = \sum_{n=1}^{N} e_n \mathbf{r}_n$	$\boldsymbol{\mu} = \int_V \mathbf{r}\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$

Példa: Egy O origóhoz képest $\mathbf{r}_1$-ben és $\mathbf{r}_2$-ben $+Q = e_1$ és $-Q = e_2$ töltéseket helyezünk el. Konvenció szerint a két töltést összekötő vektor, $\mathbf{R}$, ($\mathbf{R} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$), a pozitív töltés felé mutat, és így a dipólus momentum vektor:

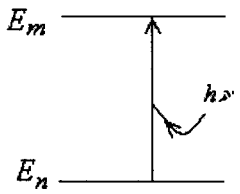
$$\boldsymbol{\mu} = +Q \cdot \mathbf{r}_1 + (-Q) \cdot \mathbf{r}_2 = Q(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = Q\mathbf{R} \ .$$

Amiről nem fogunk beszélni a továbbiakban:

- időtől függő perturbációszámítás (de azt látni fogjuk, miért lenne rá szükség: a félklasszikus modell keretén belül megadja az indukált abszorpciót, indukált emissziót, valamint az átmeneti dipólus momentumot meghatározó egyenleteket)
- Einstein-koefficiensek számítása (két energiaszint közötti átmenet sebességét határozzák meg)

Kölcsönhatási folyamatok

A) *Indukált (stimulált) abszorpció*



$$M + h\nu \rightarrow M^*$$

A stimulált abszorpció sebessége:

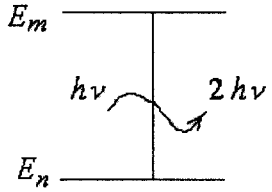
$$W(\text{absz.}) = B\rho$$

ahol B a stimulált emisszió Einstein koefficiense, ρ pedig az átmeneti frekvenciánál az energia sűrűség.

B) *Stimulált emisszió*

$$M^* + h\nu \rightarrow M + 2\,h\nu$$

A stimulált emisszió sebessége:



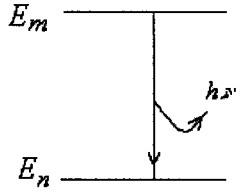
$$W(\text{stim. em.}) = B'\rho$$

ahol $B'(B_{m\rightarrow n})$ a stimulált emisszió Einstein koefficiense.

C) *Spontán emisszió*

$$M^* \rightarrow M + h\nu$$

A spontán emisszió sebessége:



$$W(\text{spont.em.}) = A, \quad A = \frac{8\pi h\nu^3}{c^2} B$$

ahol A a spontán emisszió Einstein koefficiense. Spontán emisszió külső elektromágneses (EM) tér jelenléte nélkül is lezajlódik bizonyos valószínűséggel.

Sugárzás és anyag kölcsönhatásának elméleti tárgyalási lehetőségei

A) *Kvantum tér elmélet (kvantum elektrodinamika, QED)*

Az elektromágneses sugárzást is pontosan, kvantummechanikai tárgyalás keretében írjuk le.

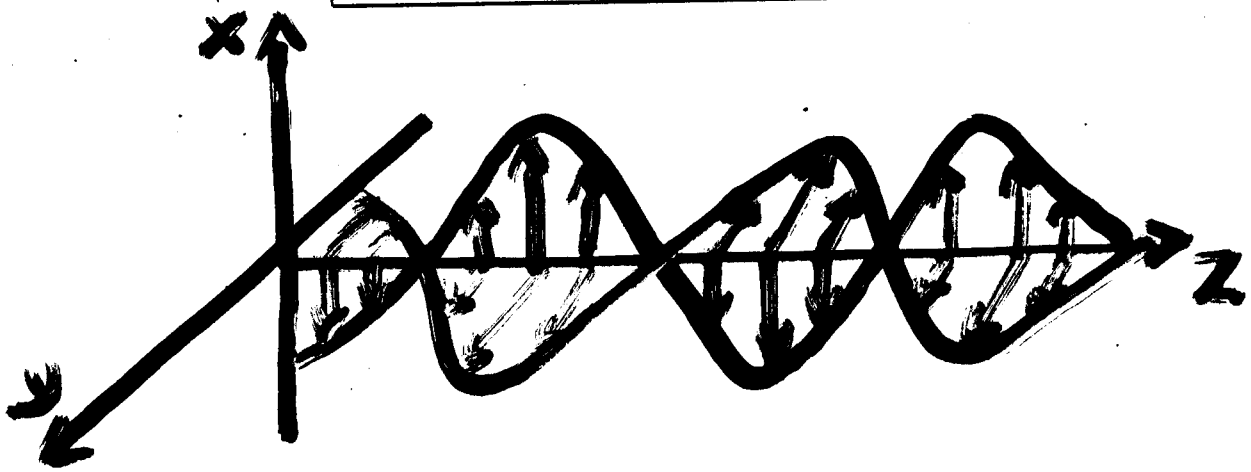
- A molekula kvantált.
- A sugárzás kvantált (valódi és virtuális fotonok).
- Az időtől független kölcsönhatás a molekula + sugárzás közel degenerált állapotainak keveredését okozza, melyek a fotonok számának és eloszlásának módjában különböznek.
- Megmagyarázza a spontán emissziót.

B) Félklasszikus elmélet

Az egyszerűbb elmélet, mi a továbbiakban megmaradunk ezen elmélet keretei között.

- A molekula kvantált.
- A sugárzást klasszikus módon írjuk le.
- Az időfüggő kölcsönhatás, $H'(t) = -\mu \cdot \varepsilon \cdot \cos(2\pi \nu t)$, felelős a tér és a molekula közötti energiaátadásért, a molekula energiaszintjei közötti átmenetet okoz (erre még visszatérünk).
- Nem fotonok (hiszen ezekről az elméletben nincs is szó), hanem sugárzási energia kerül átadásra abszorpciókor, illetve emissziókor.
- A spontán emisszió egyszerűen nem magyarázható ezen modell keretén belül.

Elektromágneses hullámok



Ha a fény z irányban halad és az xz síkban *polarizált*, az **E** elektromos térerő és a **B** mágneses térerő vektorok időfüggése a következőképpen írható fel:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r},t) = \mathbf{i}\varepsilon_x = \mathbf{i}\varepsilon_x^0 \cos(2\pi\nu t - 2\pi z/\lambda)$$

$$\mathbf{B}(\mathbf{r},t) = \mathbf{j}B_y = \mathbf{j}B_y^0 \cos(2\pi\nu t - 2\pi z/\lambda),$$

ahol ε_x^0 és B_y^0 az **E** és **B** vektorok maximumainak megfelelő számértékek, λ a hullámhossz (**E** egymás utáni hullámainak távolsága) és ν a frekvencia (a tér egy adott pontján áthaladó **E** hullámok száma; gyakran élünk a $2\pi\nu = \omega$ jelöléssel). Jól tudjuk, hogy $\lambda\nu = c = 2.9979\times10^{10}\,\mathrm{cms}^{-1}$, és Maxwell törvényei alapján $\varepsilon_x^0 = B_y^0$.

Az atomok illetve molekulák elektronjaival mind az elektromágneses (EM) sugárzás elektromos, mind a mágneses komponense kölcsönhat. Ezen két kölcsönhatás relatív nagyságát a következőképpen becsülhetjük meg. Egy q töltésű és **v** sebességű részecskére ható erő, az un. Lorentz-erő, ha a részecske az **E** és **B** vektorokkal jellemezhető EM téren halad keresztül (CGS egységben)

$$\mathbf{F} = q\left(\mathbf{E} + \frac{\mathbf{v}}{c}\times\mathbf{B}\right)$$

H-atom: $\frac{1}{137}c$

Minthogy az EM sugárzás elektromos és mágneses tereinek nagysága azonos ($\varepsilon_x^0 = B_y^0$), a mágneses és az elektromos erő viszonya v/c. A H atomra láttuk, hogy $v_{H,rms}/c = 1/137$, és fogadjuk el, hogy hasonló az arány vegyérték elektronokra más rendszereknél is (a törzs elektronok ennél gyorsabban mozognak). Ennek következménye, hogy jó közelítéssel elhanyagolhatjuk a mágneses térrel történő kölcsönhatást, és figyelmünket csak **E**-re koncentrálhatjuk.

NB: Első látásra a Lorentz erő kifejezése alapján azt gondolhatnánk, hogy **E** és **B** mintegy azt az erőt helyettesíti, mely töltések és áramok esetén lép fel. Azonban

(1) **E** és **B** bevezetése szétcsatolja a forrásokat azon "teszt" részecskéktől, melyek az EM sugárzást észlelik.

(2) Az EM terek létezhetnek olyan térrészekben is, melyek forrást nem tartalmaznak.

(3) **E** és **B** hagyományos terekként történő bevezetése klasszikus képet takar. Úgy képzelhető el, mint a valós, illetve virtuális fotonokkal történő kvantummechanikai leírás klasszikus határesete (nagy kvantumszámok). Makroszkópikus jelenségek leírásakor, de gyakran még a mikroszkópikus világban is, az EM tér diszkrét foton jellege elhanyagolható. A klasszikus leírás Maxwell törvényeit alkalmazza, melyek vákumbeli forrásokra a következő alakot öltik:

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 4\pi\rho$$

$$\nabla \times \mathbf{B} - \frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = \frac{4\pi}{c}\mathbf{J}$$

$$\nabla \times \mathbf{E} + \frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0\ ,$$

ahol $\rho(\mathbf{x},t)$ az elektromos töltés sűrűség és $\mathbf{J}(\mathbf{x},t)$ az elektromos áramsűrűség.

Molekulák klasszikus elektrosztatikája elektromos térben

Elektrosztatikus erőtörvény: *Coulomb-törvény* (erőhatás a távolságtól inverz négyzetes módon függ).

Legyen adott egy e töltés a tér $\mathbf{r}$ koordinátájú helyén. Legyen a külső elektrosztatikus (skalár) potenciál $\phi(\mathbf{r})$. A skalár potenciál és a vele kapcsolatba lépő töltés kölcsönhatási energiája

$$W = e\phi(\mathbf{r}) \ .$$

A $\phi(\mathbf{r})$ potenciált $\mathbf{r} = \mathbf{0}$ origó körül (ez a pozíció persze tetszőleges) Taylor sorba fejthetjük:

$$\phi(\mathbf{r}) = \phi(\mathbf{0}) + x\frac{\partial\phi}{\partial x}(\mathbf{0}) + y\frac{\partial\phi}{\partial y}(\mathbf{0}) + z\frac{\partial\phi}{\partial z}(\mathbf{0}) +$$

$$\frac{1}{2}\left[\begin{array}{l} x^2\dfrac{\partial^2\phi}{\partial x^2}(\mathbf{0}) + y^2\dfrac{\partial^2\phi}{\partial y^2}(\mathbf{0}) + z^2\dfrac{\partial^2\phi}{\partial z^2}(\mathbf{0}) + \\ 2xy\dfrac{\partial^2\phi}{\partial x\partial y}(\mathbf{0}) + 2xz\dfrac{\partial^2\phi}{\partial x\partial z}(\mathbf{0}) + 2yz\dfrac{\partial^2\phi}{\partial y\partial z}(\mathbf{0}) \end{array}\right] + \ldots$$

vagy egy lényegesen egyszerűbb felírási lehetőség szerint

$$\phi(\mathbf{r}) = \phi(\mathbf{0}) + \mathbf{r}\cdot\nabla\phi(\mathbf{0}) + \frac{1}{2}\sum_{ij} x_i x_j \frac{\partial^2\phi(\mathbf{0})}{\partial x_i \partial x_j} + \ldots \ ,$$

ahol az $\mathbf{r}$ komponenseit egyszer (x, y, z), egyszer (x_1,x_2,x_3) jelöli.

Minthogy az origó-beli elektromos tér, $\mathbf{E}(\mathbf{0})$ és a potenciál $\phi(\mathbf{0})$ között fennáll az $\mathbf{E}(0) = -\nabla\phi(\mathbf{0})$ összefüggés, ez azt jelenti, hogy

$$\phi(\mathbf{r}) = \phi(\mathbf{0}) - \mathbf{r}\cdot\mathbf{E}(\mathbf{0}) + \frac{1}{2}\sum_{ij} x_i x_j \frac{\partial}{\partial x_i}\frac{\partial\phi}{\partial x_j}(\mathbf{0}) + \ldots =$$

$$= \phi(\mathbf{0}) - \mathbf{r}\cdot\mathbf{E}(\mathbf{0}) - \frac{1}{2}\sum_{ij} x_i x_j \frac{\partial E_j}{\partial x_i}(\mathbf{0})$$

Az előbbi kifejezés N darab, $\mathbf{r}_n$-ben elhelyezkedő e_n töltés esetére történő általánosításával a W kölcsönhatási energia a következő alakot ölti:

$$W=\left(\sum_n^N e_n\right)\phi(\mathbf{0})-\left(\sum_n^N e_n\mathbf{r}_n\right)\cdot\mathbf{E}(\mathbf{0})-\frac{1}{2}\sum_n^N e_n\sum_{ij}(\mathbf{r}_n)_i(\mathbf{r}_n)_j\frac{\partial E_i(\mathbf{0})}{\partial(\mathbf{r}_n)_j}+\ldots .$$

Ennek alapján a végleges, megjegyzendő kifejezésünk:

$$W=q\phi(\mathbf{0})-\mu\cdot\mathbf{E}(0)-\frac{1}{6}\sum_n\sum_{ij}Q_{ij}^{(n)}\frac{\partial E_i(\mathbf{0})}{\partial(\mathbf{r}_n)_j}+\ldots$$

Ez a kifejtés kiválóan mutatja, ahogy a különböző elektromos multipólusok lépnek kölcsönhatásba a külső térrel:

1. tag: a molekula töltésének kölcsönhatása a ϕ skalár potenciállal

2. tag: a molekula dipólus momentumának kölcsönhatása az **E** elektromos térrel

3. tag: a különböző elektromos tér gradiensek, $\partial E_i/\partial(\mathbf{r}_n)_j$, valamint az elektromos kvadrupólus momentum tenzor, $Q_{ij}^{(n)}$, komponenseinek kölcsönhatása

Példák a különböző elektromos multipólusokra:

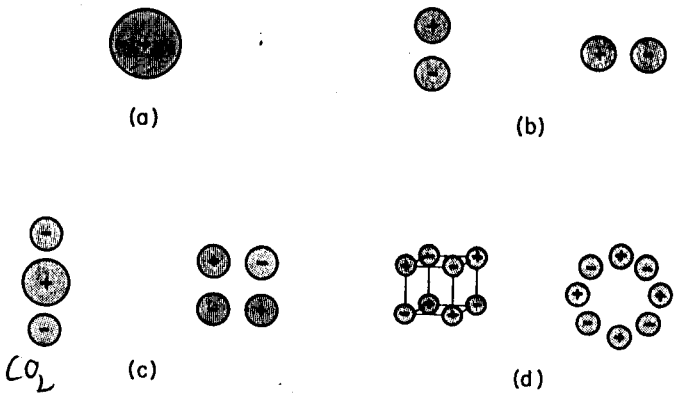


Figure 1.2 Examples of charge distributions with (a) nonzero charge, (b) nonzero dipole moment, (c) nonzero quadrupole moment, and (d) nonzero octupole moment.

Molekulák kvantumelmélete sztatikus elektromos térben

Ahogy minden más esetben, jelen problémára (azaz a sugárzás–(izolált) anyag kölcsönhatásra) is első feladatunk a Hamilton operátor felírása. Az előzőekben elmondottak alapján ez már viszonylag egyszerűen megtehető.

Kiindulásunk a következő általános alak:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{rad}} + \hat{W} \ ,$$

ahol $\hat{H}_0$ az izolált molekula Hamilton operátora, $\hat{H}_{\text{rad}}$ a sugárzási mező Hamilton operátora, míg $\hat{W}$ írja le a molekulaállapotoknak a sugárzási mezőhöz való csatolódását. (A $\hat{W} = 0$ választás esetén nem történhet átmenet a molekuláris állapotok között, ekkor a teljes hullámfüggvény a $|\Psi_n(\mathbf{r},t)\rangle|\chi_{\text{rad}}\rangle$ szorzat alakban írható fel, ahol χ_{rad} a foton betöltési számoktól, energiáktól és polarizációktól függ.)

A teljes Hamilton operátor egyszerűsítését két meggondolás teszi lehetővé. Egyrészt a sugárzást nem kívánjuk kvantummmechanikai alapon kezelni, ennek megfelelően $\hat{H}_{\text{rad}}$-ot elhanyagoljuk. Másrészt, az elektromos tér erőssége sokkal kisebb, mint a Coulomb potenciálból adódó téré. (Például látható fényre az elektromos tér mintegy 5 V/cm, míg a H atomban a magtól a_0 távolságra lévő elektronra $e^2/4\pi\varepsilon_0 a_0^2$, azaz nagyjából 5×10^9 V/cm). Tehát $\hat{W}$ kis perturbációként kezelhető.

Stacionárius perturbációszámítást alkalmazhatunk az energia sajátértékek számítására sztatikus (időtől független) elektromágneses terek esetén. Ekkor a következőt kapjuk:

$$E_n^{(0)} = \left\langle \psi_n^{(0)} \middle| \hat{H}_0 \middle| \psi_n^{(0)} \right\rangle$$

$$E_n^{(1)} = \left\langle \psi_n^{(0)} \middle| \hat{W} \middle| \psi_n^{(0)} \right\rangle = -\mathbf{E} \cdot \left\langle \psi_n^{(0)} \middle| \boldsymbol{\mu} \middle| \psi_n^{(0)} \right\rangle$$

(Az így kapott összefüggés teljes összhangban van egy töltés nélküli, $\boldsymbol{\mu}_0$ állandó dipólus momentummal rendelkező, egyenletes, sztatikus $\mathbf{E}$ térbe helyezett molekula energiájával, mely $E = E_0 - \boldsymbol{\mu}_0 \mathbf{E}$. Magasabb rendű tagok azonban a klasszikus kifejezésben nem szerepelhetnek.)

A további tárgyalás érdekében írjuk fel aLorentz-erőt másképpen, a ϕ skalár és az **A** vektor potenciálok segítségével, pl. egy e töltésre (most SI egységben dolgozunk):

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A},$$

$$\mathbf{E} = -\nabla\phi - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t},$$

$$\mathbf{F} = e\left[-\nabla\phi - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} + \mathbf{v} \times (\nabla \times \mathbf{A})\right].$$

Tehát, némi átalakítás után,

$$F = e\left[-\nabla(\phi - \mathbf{v}\cdot\mathbf{A}) - \frac{d\mathbf{A}}{dt}\right] = \frac{d}{dt}(m\mathbf{v})$$

A kapott összefüggés alapján megszerkeszthető egy töltött részecske EM térben történő mozgásának megfelelő klasszikus mechanikai Hamilton függvény:

$$H = \frac{1}{2m}(\mathbf{p} - e\mathbf{A})^2 + e\phi$$

Ha a részecske egy konzervatív $V(\mathbf{r})$ potenciált is érez (Coulomb-kölcsönhatás a rendszer egyéb töltött részecskéivel), úgy

$$H = \frac{1}{2m}(\mathbf{p} - e\mathbf{A})^2 + e\phi + V\ .$$

Ezen Hamilton függvénynek megfelelő kvantummechanikai Hamilton operátor:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}\left(\frac{\hbar}{i}\nabla - e\mathbf{A}\right)^2 + e\phi + V$$

A kifejezés kifejtése, majd a $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ feltétel (Coulomb mérték, *Coulomb gauge*) alkalmazása –szabad térben terjedő elektromágneses hullámokra ($\phi = 0$) ez az általánosság megszorítása nélkül igaz– alapján felírható, hogy

$$\hat{H} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r)\right] + \left[\frac{e^2\mathbf{A}^2}{2m} - \frac{\hbar e}{im}(A\cdot\nabla)\right] \equiv \hat{H}_0 + W$$

Minthogy a molekulákra ható, a $V(\mathbf{r})$ Coulomb kölcsönhatásnak megfelelő belső elektromos tér jóval erősebb, mint a külső elektromos tér, így az **A**-ban négyzetes tagot elhanyagolhatjuk. Tehát az időfüggő perturbációs tag, $\hat{W}$, jól közelíthető, mint $(ie\hbar/m)\mathbf{A}\cdot\nabla$. Ez azt jelenti, hogy az

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\Psi_m\rangle = \hat{H}_0|\Psi_m\rangle$$

időfüggő Schrödinger-egyenlet megoldásain alapuló perturbáció számítás szükséges az anyag-sugárzás kölcsönhatás leírására. Ennek részleteit nem tárgyaljuk, csak a kiindulást és a végeredményt.

Figyelembe véve, hogy a nulladrendű Hamilton operátor, $\hat{H}_0$, nem függ az időtől, így

$$\psi_m^{(0)}(t) = \exp(-iE_m^{(0)}t/\hbar)\phi_m^{(0)}$$

ahol az $E_m^{(0)}$ energia sajátértékeket és a hozzájuk tartozó nem-perturbált $\phi_m^{(0)}$ hullámfüggvényeket a

$$\hat{H}_0\phi_m^{(0)} = E_m^{(0)}\phi_m^{(0)}$$

időtől független Schrödinger egyenlet megoldása adja, ahol az m index természetesen kvantumszámokat jelöl.

Fejtsük ezután a hullámfüggvényt sorba a nulladrendű –kölcsönhatás mentes– megoldás bázisán:

$$|\Psi(\mathbf{r},t)\rangle = \sum_{m=1}^{\infty} c_m(t)|\Psi_m(\mathbf{r},t)\rangle \equiv \sum_m c_m(t)\exp(-iE_m^{(0)}t/\hbar)|m\rangle\ ,$$

majd alkalmazzuk a perturbációszámítás szokásos technikáját. Az időfüggő koefficiensekre a következő állítást (az un. Dyson-féle kifejtést) kapjuk:

$$c_m(t) = c_m^{(0)}(t) + c_m^{(1)}(t) + \ldots =$$

$$\delta_{km} + \frac{1}{i\hbar}\int_{-\infty}^{t}\exp(-i\omega_{km}t_1)\langle m|W(t_1)|k\rangle dt_1 + \ldots$$

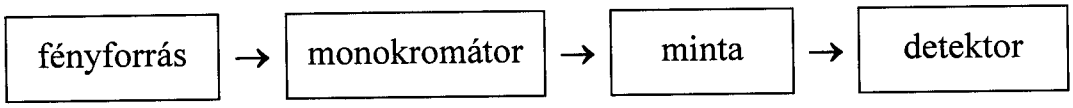
Perturbáció távollétében $c_m(t)$ δ_{km}-nek felel meg, és így átmenet nem következhet be a két (a kezdeti illetve végső állapotot jellemző) energiaszint között. A következő tag, $c_m^{(1)}$, az un. egy-fotonos átmeneteknek felel meg (egy foton abszorpciója illetve emissziója, bennünket a Raman spektroszkópia kivételével csak ez érdekel). A két- és többfotonos folyamatokat a további, magasabb rendű Dyson-tagok írják le.

A $c_m^{(1)}$-re kapott összefüggés alapján világos, hogy az egy-fotonos $k \rightarrow m$ átmenet csak akkor megengedett, ha $\langle m|W(t)|k\rangle \neq 0$. Az összes többi átmenetet tiltottnak nevezzük. Ahhoz, hogy bármely egy-fotonos folyamatra levezethessük az általános kiválasztási szabályokat, semmi másra nincs tehát szükség, mint a $\hat{W}(t)$ perturbáció explicit megadására és a fenti képletbe történő behelyettesítésére. Azt is láttuk már (ld. klasszikus elektrosztatika), hogy a perturbációt jól közelíthetjük a $\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}$ kifejezéssel. Ennek alapján szokás beszélni elektromos dipólus (E1) átmenetekről: $\langle m|\boldsymbol{\mu}|k\rangle \neq 0$. Elektromos kvadrupólus (E2), mágneses dipólus (M1), stb. átmenetekkel nem foglalkozunk, egy-fotonos spektroszkópiák tárgyalásánál ezek elhanyagolhatók.

A KÍSÉRLETI MÓDSZEREK ÁLTALÁNOS JELLEMZŐI

Az emissziós spektroszkópia szinte kizárólag a látható (V) és az ultraibolya (UV) tartományokra korlátozódik. Az abszorpciós spektroszkópiát sokkal általánosabban, az elektromágneses spektrum majd minden tartományában alkalmazzák. Ennek megfelelően mi az abszorpciós spektroszkópia alapjait tárgyaljuk részletesebben.

Abszorpciós spektroszkópia



I. Sugárforrások

Általában széles hullámhossz (frekvencia) tartományban dolgoznak, kivéve a lézereket.

A) Feketetest sugárzók

1. SiC rúd (*globar*), 6-8 mm átmérőjű és 50 mm hosszú. Áram keresztülvezetésével hevítik fel mintegy 1300–1500 K hőmérsékletre. Kiváló infravörös fényforrás, $\lambda \in$ (1 μm, 40 μm).

   Feketetest sugárzás sűrűsége (Planck):

$$\rho(\nu,T)d\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}\frac{d\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right)-1}$$

B) Nagy nyomású kisülési lámpák

C) Szinkrotron sugárzás

A VUV és röntgen sugárzások fontos forrása, de a berendezés nagy mérete miatt használata máig nem rutinszerű.

D) Lézerek (ld. külön)

II. Monokromátorok

A lézer kísérletek kivételével szükséges a különböző frekvenciájú sugárzások szétválasztása annak érdekében, hogy az abszorpciónak a frekvencia szerinti változása megfigyelhető legyen.

A) Prizmák (üveg vagy kvarc)

A hullámhosszat a prizma forgatásával hangolják. Üvegprizma 400 nm-ig, kvarc prizma 180 nm-ig alkalmazható.

B) Diffrakciós lemez

Üveg vagy kerámia lemez, melyre finoman (1000 nm távolságra) "árkokat" vésték, és reflexiós alumínium réteggel fedik.

III. Abszorpciós minták és cellák

A mintatartó ablakok át kell hogy engedjék a megfelelő sugárzást. A cella hosszának kellően nagynak kell lennie ahhoz, hogy az abszorbancia a méréshez elegendő legyen.

Nagyfelbontású spektroszkópiai vizsgálatokhoz alacsony nyomású gázokat/gőzöket alkalmaznak (alapvetően a nyomás okozta vonalkiszélesedést elkerülendő). A MW spektroszkópia mindenképpen gáz mintát igényel, hogy a forgási szerkezet mérhető lehessen.

A szilárd fázisban a forgások gátoltak, míg a rezgési és elektronátmenetek kiszélesednek. A minták lehetnek egykristályok, vegyes kristályok, vagy szilárd oldatok (például alacsony hõmérsékletű nemesgáz mátrixok). A mátrix izolációs technikák rendkívül fontosak instabil rendszerek vizsgálatakor.

IV. Detektorok

A) Fotoemissziós és fotonsokszorozó csövek

Fotonsokszorozók a látható és az UV tartományban használatosak. Minden bejövő foton egy fotoérzékenyített felületről elektronokat szabadít ki, azokat gyorsítjuk, újabb elektronokat szabadítanak ki (kaszkád hatás), végül árammá alakítjuk.

B) Fotodiódák

C) Termoelemek

D) Golay pneumatikus detektorok

E) CCD (charge-coupled device)

Lézerek

A LASER a következő angol kifejezés rövidítése: Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation.

Az abszorpció és emisszió Einstein koefficienseiről azt tudjuk, hogy $B_{n\to m} = B_{m\to n}$. Ennek megfelelően a "verseny" az (indukált, stimulált) abszorpció és a stimulált emisszió között az n és m energiaszintek ($E_n < E_m$) N_n és N_m populációinak különbségétől függ:

$$h\nu_{mn} = E_m - E_n$$

$$\frac{dN_m}{dt} = N_n \rho(\nu_{mn}, T) B_{n\to m} \qquad \text{(abszorpció)}$$

$$\frac{dN_m}{dt} = -N_m \rho(\nu_{mn}, T) B_{m\to n} \qquad \text{(stimulált emisszió)}$$

Tiszta változási sebesség: $(N_n - N_m)\rho(\nu_{mn}, T)B_{n\to m}$

I. eset: $N_n > N_m$

Azon rendszerekben lép fel, melyek termikus egyensúlyban, vagy annak közelében vannak (Boltzmann eloszlás). Ennek megfelelően az abszorpció meghaladja a stimulált emissziót, ami energiavesztést okoz a beeső, ν_{mn} frekvenciájú sugárzásra, azaz a "fényerősítés" jelensége nem léphet fel.

II. eset: $N_n < N_m$

Ez az eset *populáció inverziót* jelent. Csak egyensúlytól távoli rendszer esetén valósítható meg, például valamilyen un. energiapumpálás segítségével. Azt a kémiai illetve fizikai rendszert, melyben a populáció inverzió fellépett, aktív közegnek nevezzük. Az aktív közegben a stimulált emisszió meghaladja az abszorpciót. Ez egyben azt jelenti, hogy a beeső, ν_{mn} frekvenciájú sugárzásra fellép a "fényerősítés" jelensége.

A lézerek legfőbb jellemzői

- Megfelelő energiaszintekkel rendelkező aktív közeg
- Populáció inverzió elérése pumpálással
- Rezonáns optikai üreg

A) Megfelelő energiaszintekkel rendelkező aktív közeg

NB: A kvantumelmélet egyik nagy diadalának tekinthetjük, hogy néhány atom illetve molekula esetén, melyekre általánosan jellemző, hogy rendkívül összetett energiaszint struktúrával rendelkeznek, létezik néhány energiaszint (páros), melyekre a populáció inverziót, és így a lézer hatást meg tudjuk valósítani.

2-állapotú rendszerek:

Egyedi esetektől eltekintve (pl. a dióda lézerek), lehetetlen a populáció inverzió elérése két-állapotú rendszerekre. A telítettség $N_1 = N_2$, azaz azonos populációk esetén valósul meg.

3,4-állapotú rendszerek:

A három-, illetve négy-állapotú rendszerek a legáltalánosabbak a lézereknél. A populáció inverzió a köztes 2., illetve 2.+4. állapotok segítségével érhető el.

A három-állapotú rendszerben gyors, sugárzásmentes relaxáció történik a pumpálást (abszorpciót) követő 2 → 3 átmenet során. A 3 → 1 emisszió lassú, például amiatt, hogy ez az átmenet tiltott. A 3. és 1. szintek közötti populáció inverzió a lézer hatás alapja.

A négy-állapotú rendszerben a gyors, sugárzásmentes 4 → 1 relaxáció elősegíti a 3. és 4. szint közötti populáció inverziót, ami még hatásosabb lézer hatást eredményez.

A gyakorlatban a 2-es (legfelső) szint általában több állapotot jelent, melyek mindegyike átalakulhat a 3-as állapotba.

B) Populáció inverzió elérése pumpálással

Optikai pumpálás: nemesgázokat tartalmazó lámpák impulzus üzemmódú lézerekhez alkalmazhatók, míg wolfrám-jodid, kripton, vagy nagynyomású higany-lámpák folytonos (CW; continuous wave) lézerekhez.

Elektromos pumpálás: gáz és félvezető lézerek esetén alkalmazható. A kisüléskor keletkező nagyenergiájú elektronok ütközések révén hozzák létre a pumpálást:

$$Ne + e^- \rightarrow Ne^* + e^-$$

$$\searrow Ne + h\nu$$

Mind az impulzus, mind a CW lézerek hatásfoka alacsony, alapvetően 0,1–30%, de a kimeneti sugárzás intenzitása rendkívül nagy.

C) Rezonáns optikai üreg

Az aktív közegben a stimulált emisszió fotonok kibocsátását jelenti, melyek némelyike az üreg hossztengelye mentén visszaverődik. A *stimulált emisszió felerősítését* (azaz a lézer hatást) az okozza, hogy a sugárzás az üregben ide-oda reflektálódik. Konstruktív interferencia csak azon frekvenciákra lép fel, melyekre fennáll a

$$\nu = \frac{nc}{d}$$

összefüggés, ahol n egész szám, c a fény sebessége, d pedig a rezonáns üreg hossza. Az üreg méretéből adódó rezonáns módusoknak megfelelő hullámhosszú fotonok, melyek frekvenciája egyben stimulálja a lézer hatásért felelős átmenetet, rendkívüli módon felerősödnek.

Lézer sugárzások jellemzői

(a) rendkívüli irányítottság (nagyon kicsi a sugárzás divergenciája)

(b) monokromatikusság (a lézersugárzást kibocsátó anyag energiaszint rendszere, valamint a rezonáns üreg dimenziói határozzák meg)

(c) koherencia (az EM hullámok azonos fázisban vannak)

- térbeli koherencia: a hullámok azonos fázisban lépnek ki az üregből a sugárzás teljes keresztmetszetében
- időbeli koherencia: a hullámok azonos fázisban maradnak a hullám terjedése során

(d) rendkívül magas intenzitás (relatíve kicsi teljesítmény de kicsi keresztmetszet, így a watt/cm^2 nagy)

(e) impulzus / CW sugárzás

FORGÁSI SPEKTROSZKÓPIA (MIKROHULLÁMÚ SPEKTROSZKÓPIA)

1934-ben Cleeton és Williams abszorpciót figyelt meg mikrohullámú frekvenciáknál az NH_3 esetén, ez jelentette a mikrohullámú spektroszkópia kezdetét. Egy évtized elteltével a II. világháború különösen sokat tett a mikrohullámú spektroszkópiai technológia magas szintre fejlesztéséért, minthogy a katonaságnak szüksége volt a radar lehetőségek bővítésére. A víz mikrohullámú spektrumának felfedezése úgy történt, hogy az USA haditengerészete (US Navy) megfigyelte, hogy a radar jelek különösen nagy része veszett el bizonyos frekvenciáknál, s ezt –helyesen– a levegőben lévő vízgőznek tulajdonították.

Az elektromágneses (EM) spektrum mikrohullámú régiója:

hullámhossz:	$\lambda \in (0.04, 25)$ cm
hullámszám:	$\tilde{\nu} \in (0.04, 25)$ cm^{-1}
frekvencia:	$\nu \in (1.2, 750)$ GHz

Az EM spektrum ezen tartományában a *tiszta forgási átmenetek* dominálnak. Azonban abszorpciót okoznak ebben a tartományban az alábbi fizikai folyamatoknak megfelelő átmenetek is:

(a) Az NH_3 molekula szimmetrikus inverziós rezgési módjához tartozó átmenetek felhasadása (24 GHz = 0.80 cm^{-1}).

(b) A H atom ^2S állapotának nukleáris hiperfinom felhasadása (0,0475 cm^{-1}), mely a külső térből jövő MW emisszió egyik oka.

(c) Degenerált elektron állapotok "felhasadása" az elektron pálya impulzus momentum és a molekuláris forgás kölcsönhatása miatt.

A forgási spektroszkópia legfőbb jellemzői

A) *Nagy pontosságú adatok*

A CO kétatomos molekula rezgési átmeneteinek frekvenciája illetve hullámszáma:

$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	J''	J'	ν(GHz)	$\Delta\nu_{J''}^{J''+1}$(GHz)
3.845 033 19	0	1	115.271 195	115.271 195
7.689 919 07	1	2	230.537 974	115.266 779
11.534 509 6	2	3	345.795 900	115.257 926

B) *Geometriai szerkezetek meghatározása*

Nagy pontosságú forgási állandók (A_0,B_0,C_0) az alapmolekulára és izotópszubsztituált származékaira ⇨ Főtehetetlenségi nyomaték ⇨ Kötéshosszak és kötésszögek

Kiegészítő olvasmány: Nemes László: A molekulageometria meghatározása forgási spektroszkópiával (Kémia Újabb Eredményei, 51. kötet, 1981)

C) *Permanens dipólus momentumok meghatározása*

A *Stark effektus* során, melyet Hughes és Wilson fedezett fel 1947-ben, külső elektromos teret kapcsolunk az abszorpciós cellára. Ez az effektus egyrészt növeli a mérés érzékenységét, valamint –és ez sokkal fontosabb– a forgási energiaszintek felhasadását okozza. A felhasadás mértéke függ a molekula állandó dipólus momentumának nagyságától, amelyet így meg tudunk mérni.

D) *Rádiófrekvenciás asztronómia*

Molekulák detektálása és azonosítása a külső (bolygóközi, intersztelláris) térből (világűrből) emissziós spektroszkópia segítségével. A világűrből egy karakterisztikus feketetest háttérsugárzás éri el a Földet, ami egy 2.7 K-es fekete testnek felel meg. Valószínűsíthető, hogy ez a sugárzás a Ősrobbanásból (Big Bang) maradt vissza. Az emissziós spektrumban megjelenő átmeneti frekvenciák egyediségének nagy pontosságú meghatározását nehezíti a Doppler effektus. Még mindig sok forgási vonalat nem sikerült azonosítani. Izgalmas kérdés: van-e életre utaló molekula (pl. aminosav) a világűrben?

A világűrben már eddig több mint száz molekulát azonosítottak emissziós mikrohullámú és milliméterhullámú színképük alapján, ezek közül néhány ($\mu \neq 0$ követelmény, így pl. a bolygóközi és csillagközi tér kémiájáért (alacsony hőmérsékletek kémiája) felelős egyik legfontosabb molekulát, a H_3^+-t is csak nemrégiben sikerült a világűrben azonosítani, tulajdonságait addig csak földi laboratóriumokban vizsgálták):

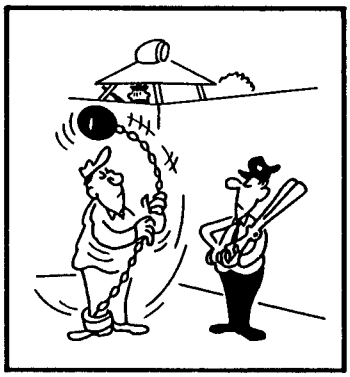
2-atomos: OH, CO, CN, CS, SiO, SiS, NO, NS, CH, CH^+

3-atomos: H_2O, HCN, HNC, OCS, H_2S, N_2H^+, SO_2, HNO, C_2H, stb.

10-atomos: $NH_2–CH_2–COOH$(?)

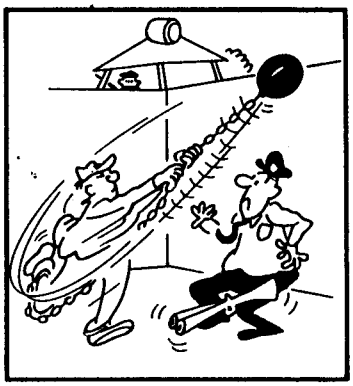
13-atomos: N≡C–C≡C–C≡C–C≡C–C≡C–C≡C–H

Ground Level

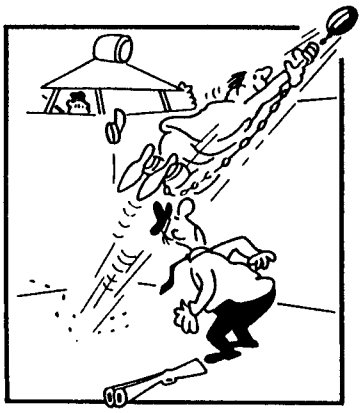


One Quantum

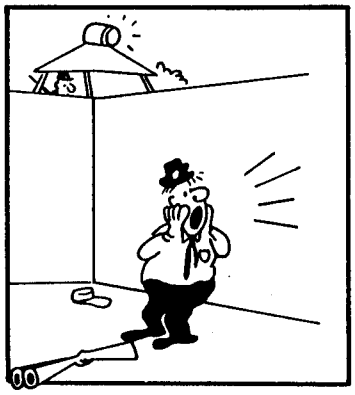
Large J



Transition Moment



Forbidden Transition



Excited State

With permission from Professor Henry A. Bent, Department of Chemistry, North Carolina State University.

Merev forgás klasszikus mechanikája

Alapvető referencia: H. Goldstein, *Classical Mechanics*, 2nd ed., Addison-Wesley: Reading, Massachussets, 1980

Tegyük fel, hogy egy merev testet vizsgálunk, mely szabadon foroghat a térben. Ez a többatomos molekulák forgási mozgásának modellje. A következő mozgásegyenleteket írhatjuk fel erre a rendszerre:

$\mathbf{L} = \mathbf{I}\,\boldsymbol{\omega}$ = állandó (impulzus momentum megmaradása)

$T = \frac{1}{2}\boldsymbol{\omega}^T\mathbf{I}\boldsymbol{\omega} = \frac{1}{2}\mathbf{L}^T\mathbf{I}^{-1}\mathbf{L}$ = áll. (energia megmaradása)

ahol

L a forgási impulzus momentum (állandó nagyságú –időtől független– vektor a laboratóriumi koordináta rendszerben)

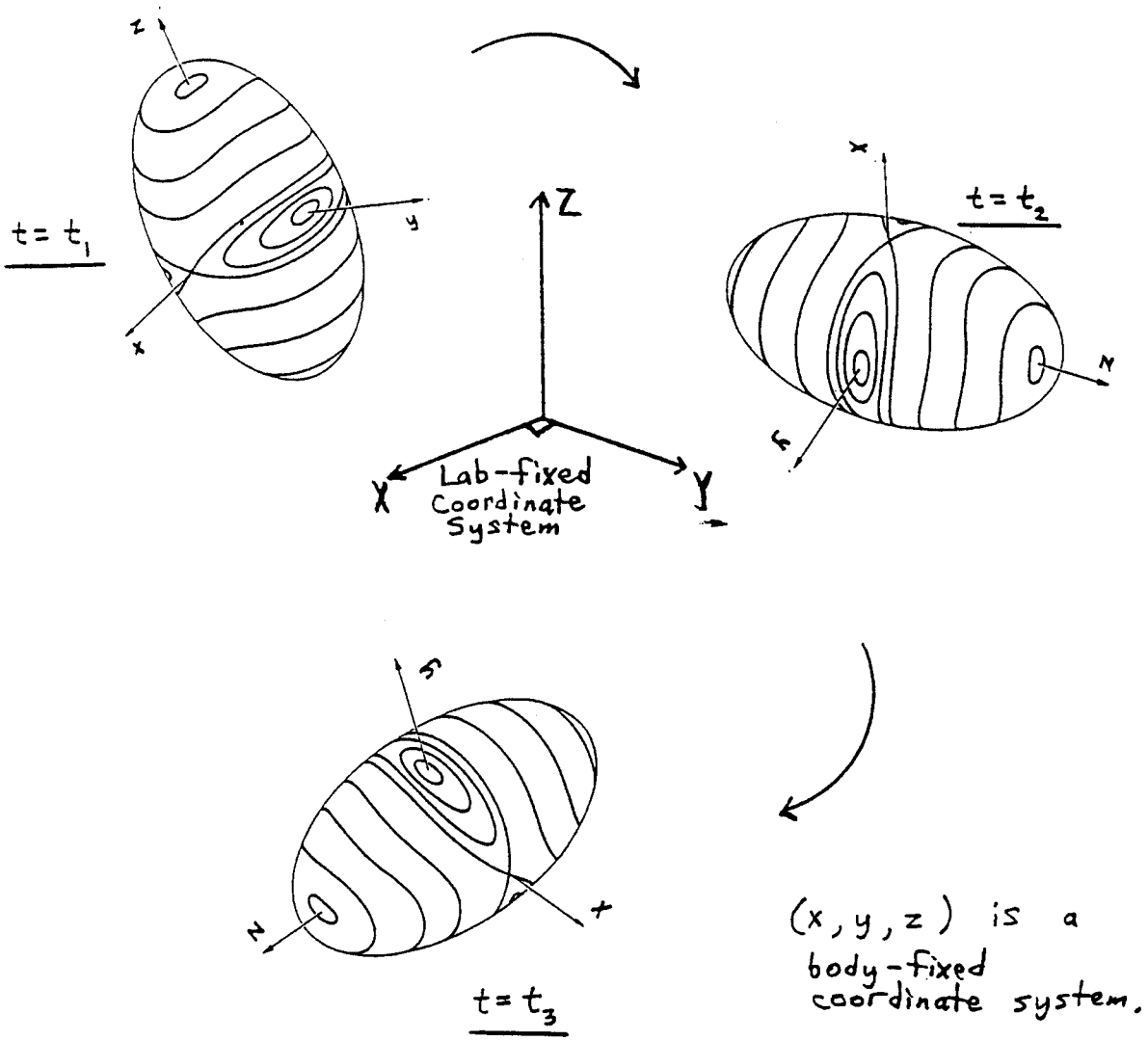
ω a forgási szögsebesség, iránya a pillanatnyi forgási tengelyeknek felel meg (időtől függő vektor a laboratóriumi koordináta rendszerben)

I a tehetetlenségi nyomaték tenzora (a laboratóriumi koordináta rendszerben időtől függő 3 × 3 mátrix)

T a forgó mozgás kinetikus energiája (konstans, minthogy az energia megmaradás tétele potenciális energia hiányában (forgó mozgásnak nincs potenciális energiája) reá vonatkozik)

A haladó (transzlációs) és a forgó mozgás közötti analógiák

Transzláció x tengely mentén	Forgó mozgás z forgástengely körül
Koordináta: x	Szög (szögtorzulás): ϕ
Sebesség: $v_x = \frac{dx}{dt}$	Forgás szögsebessége: $\omega_z = \frac{d\phi}{dt}$
Gyorsulás: $a_x = \frac{dv_x}{dt} = \frac{d^2x}{dt^2}$	Szöggyorsulás: $\alpha_z = \frac{d\omega_z}{dt} = \frac{d^2\phi}{dt^2}$
Tömeg: m	Tehetetlenségi nyomaték: $I = \sum_i m_i \ell_i^2$
Mozgásegyenlet: $F_x = m\frac{d^2x}{dt^2}$	Mozgásegyenlet: $M_z = I\frac{d^2\phi}{dt^2}$
Impulzus: $p_x = mv_x$	Impulzus momentum: $L_z = I\omega_z$
Kinetikus energia: $T = \frac{1}{2}mv_x^2$	Kinetikus energia: $T = \frac{1}{2}I\omega_z^2$



Minden időpillanatban találhatunk egy olyan **U**(t) unitér mátrixot, mely a testcentrált (x, y, z) koordináta rendszert a tércentrált (X, Y, Z) koordináta rendszerhez rendeli. A testcentrált koordináta rendszerben a mozgásegyenletek a következő alakot öltik:

$$\mathbf{L}'(t) = \mathbf{I}'\boldsymbol{\omega}'(t) \qquad \text{és} \qquad T = \tfrac{1}{2}\boldsymbol{\omega}'(t)^T \mathbf{I}'\boldsymbol{\omega}'(t) = \text{állandó},$$

ahol $\mathbf{L}'(t) = \mathbf{U}(t)\mathbf{L}$ ($\mathbf{L}$ állandó), $\boldsymbol{\omega}'(t) = \mathbf{U}(t)\boldsymbol{\omega}(t)$, és $\mathbf{I}' = \mathbf{U}(t)\mathbf{I}(t)\mathbf{U}(t)^T$.

A testcentrált koordináta rendszer legfőbb előnye, hogy benne az $\mathbf{I}'$ tehetetlenségi nyomaték tenzor nem függ az időtől.

A tehetetlenségi nyomaték tenzorra vonatkozó egyenletek

Bármely szabadon forgó objektumra a *testcentrált* koordináta rendszer origója a tömegközéppont. N db m_k tömegű részecskéből álló merev testre a tehetetlenségi nyomaték **I** tenzorát a következőképpen írhatjuk fel:

tehetetlenségi nyomatékok

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

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

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

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

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

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

A tehetetlenségi nyomaték tenzorának ábrázolása érdekében a következőt tehetjük. Bármely, a tömegközépponton (TKP) áthaladó α tengelyre számítsuk ki a $I'_\alpha = \sum_{k=1}^{N} m_k r_k^2$ tehetetlenségi nyomatékot (r_k az m_k tömegű részecskének az α tengelytől mért távolsága). Vegyünk fel a tömegközéppont mindkét oldalán egy $1/\sqrt{I'_\alpha}$ -val megegyező távolságot. Az így képezhető három dimenziós felület az un. *tehetetlenségi ellipszoid*.

A testcentrált koordináta rendszer megfelelő megválasztásával (ennek része a TKP origóként történő megválasztása) elérhetjük, hogy az **I** tenzor diagonális mátrix legyen:

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

Ebben az esetben a kinetikus energia kifejezése jelentősen egyszerűsödik, hiszen az eredeti alak,

$$T = \frac{1}{2}\boldsymbol{\omega}'(t)^T \mathbf{I}'\boldsymbol{\omega}'(t) = \frac{1}{2}(I'_{xx}\omega'^2_x + I'_{yy}\omega'^2_y + I'_{zz}\omega'^2_z) + \\ + (I'_{xy}\omega'_x\omega'_y + I'_{xz}\omega'_x\omega'_z + I'_{yz}\omega'_y\omega'_z)$$

helyett a lényegesen egyszerűbb

$$T = \frac{1}{2}I_a\omega'^2_a + \frac{1}{2}I_b\omega'^2_b + \frac{1}{2}I_c\omega'^2_c$$

alak szerint lehet a kinetikus energiát számítani.

Azokat a tengelyeket, melyek a tehetetlenségi nyomatékot ilyen értelemben diagonalizálják, *forgási főtengelyeknek* nevezzük. Az így kapott I_a, I_b és I_c értékeket fő tehetetlenségi nyomatékoknak nevezzük.

A fő tehetetlenségi tengelyek és a fő tehetetlenségi nyomatékok algoritmikus meghatározása

(1) Rögzítsünk egy tetszőleges koordináta rendszert a vizsgált testhez és számítsuk ki a tömegközéppont koordinátáit:

$$\mathbf{R}_{\text{tkp}} = \frac{1}{M}\sum_{k=1}^{N} m_k \mathbf{r}_k$$

(2) Csúsztassuk el úgy a rögzített koordináta rendszert, hogy origója egybeessen a tömegközépponttal. Számítsuk ki a részecskék összes koordinátáját az új referencia koordináta rendszerben.

(3) Határozzuk meg az $\mathbf{I}'$ tehetetlenségi nyomaték tenzort (mátrixot) az új testcentrált, tömegközéppontú referencia koordináta rendszerben.

(4) Számítsuk ki az $\mathbf{I}'$ tehetetlenségi nyomaték tenzor valamennyi sajátértékét és sajátvektorát:

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

A $\mathbf{v}_\alpha$-k adják a fő tehetetlenségi tengelyeket, míg az I_α értékek a fő tehetetlenségi nyomatékokat.

A fő tehetetlenségi tengelyek gyors meghatározását segítő tények:

(1) A fő tehetetlenségi tengelyek egymásra kölcsönösen merőlegesek. (A tehetetlenségi nyomaték tenzora szimmetrikus.)

(2) Minden szimmetriasík két fő tehetetlenségi tengelyt foglal magában, és a sík egyben merőleges a harmadik főtengelyre.

(3) Minden forgatási tengely főtengely. Ha a C_n főtengelyre $n > 2$, a tengelyre merőleges sík fősík, és degenerált tehetetlenségi nyomatékoknak felel meg.

Példák:

1. Víz a *zy* síkban elhelyezve

   σ_{yz} tükörsík $\Rightarrow$ *x* ezek szerint főtengely (2. tény alapján)

   σ_{xz} tükörsík $\Rightarrow$ *y* ezek szerint főtengely (2. tény alapján)

   (*x*,*y*) főtengelyek $\Rightarrow$ z is főtengely (az 1. tény alapján)

2. Ammónia

   $C_n(z) \Rightarrow z$ főtengely (3. tény alapján)

   $n = 3 \Rightarrow (x,y)$ fő sík. Ekkor az (*x*,*y*) sík bármely két merőleges vektora főtengelynek választható. Az *x* és *y* tengelyek képezhetik az egyik lehetséges választást.

Spektroszkópiai forgási állandók és a fő tehetetlenségi nyomatékok

Általánosan elfogadott konvenció, hogy az előzőekben elmondottak alapján definiált fő tehetetlenségi nyomatékokat (a,b,c)-vel jelöljük oly módon, hogy a nyomatékok kielégítsék a következő összefüggést:

$$I_c \geq I_b \geq I_a$$

A forgási állandókat, melyek segítségével a forgási színképeket jellemezni fogjuk, ezen konvenciónak megfelelően a következőképpen definiáljuk:

$$\widetilde{A} = \frac{1}{hc}\left(\frac{\hbar^2}{2I_a}\right)$$

$$\widetilde{B} = \frac{1}{hc}\left(\frac{\hbar^2}{2I_b}\right) \qquad \widetilde{A} \geq \widetilde{B} \geq \widetilde{C}$$

$$\widetilde{C} = \frac{1}{hc}\left(\frac{\hbar^2}{2I_c}\right)$$

Példa: A víz (C_{2v}, yz síkban elhelyezve) forgási állandói

O_1: $\mathbf{r}_1 = \{0, 0, 0\}$ (természetes választás)

H_2: $\mathbf{r}_2 = \{0, r\sin(\alpha/2), r\cos(\alpha/2)\}$ ($r = r_{OH}$ és $\alpha = \angle HOH$)

H_3: $\mathbf{r}_3 = \{0, -r\sin(\alpha/2), r\cos(\alpha/2)\}$

1. lépés: Az $\mathbf{R}_{tkp} = \frac{1}{M}\sum_{k=1}^{N} m_k \mathbf{r}_k$ képlet alapján a tkp meghatározása:

M, a teljes tömeg: $M = m_O + 2\,m_H$

$$\mathbf{R}_{tkp} = \frac{1}{m_O + 2m_H}(0, 0, 2m_H r\cos(\alpha/2))$$

2. lépés: Az új koordináták bevezetése:

O_1: $\mathbf{r}_1 = r\,\{0, 0, -2(m_H/M)\cos(\alpha/2)\}$

H_2: $\mathbf{r}_2 = r\,\{0, \sin(\alpha/2), (m_0/M)\cos(\alpha/2)\}$

H_3: $\mathbf{r}_3 = r\,\{0, -\sin(\alpha/2), (m_0/M)\cos(\alpha/2)\}$

3. lépés: Tehetetlenségi nyomaték tenzor elemek kiszámítása:

$$I'_{yy} = \sum_i m_i(x_i^2 + z_i^2) = \sum_i m_i z_i^2 =$$

$$= r^2\cos^2(\alpha/2)\frac{4m_H^2 m_O}{M^2} + 2r^2\cos^2(\alpha/2)m_H\frac{m_O^2}{M^2} =$$

$$= \frac{r^2\cos^2(\alpha/2)}{M^2}(4m_H^2 m_O + 2m_H m_O^2) = 2\frac{m_H m_O}{M}r^2\cos^2(\alpha/2)$$

$$I'_{zz} = \sum_i m_i(x_i^2 + y_i^2) = \sum_i m_i y_i^2 = 2m_H r^2\sin^2(\alpha/2)$$

$I'_{xx} = \sum_i m_i(y_i^2 + z_i^2) \Leftrightarrow I'_{xx} = I'_{yy} + I'_{zz}$, ami minden más planáris molekulára is fennáll.

$$I'_{xy} = -\sum_i m_i x_i y_i = 0 \text{ és } I'_{xz} = -\sum_i m_i x_i z_i = 0,$$

$$I'_{yz} = -\sum_i m_i y_i z_i = 0 +$$

$$r\sin(\alpha/2)(m_O/M)\cos(\alpha/2) - r\sin(\alpha/2)(m_O/M)\cos(\alpha/2) = 0$$

4. lépés: A tehetetlenségi nyomaték tenzor tehát diagonális alakú, azaz a sajátértékei a meghatározott diagonális elemek, a sajátvektorok pedig egyszerűen a (1, 0, 0), (0, 1, 0) és a (0, 0, 1) vektorok. Tehát a fő tehetetlenségi tengelyek az (x, y, z) tengelyek, mint ahogy a fentiekben egyszer már a bevezetett szabályok alapján meg is határoztuk.

Javaslat: Rendkívül előnyös, ha a fő tehetetlenségi nyomatékokra vonatkozó, fentebb említett (1)–(3) tényeket használjuk ki a kezdeti koordináta rendszer felvétele során. Ha a vizsgált molekulának van szimmetriája, úgy kezdeti koordináta rendszer megfelelő felvétele egyszerűsítheti a tehetetlenségi tenzor diagonalizálásának problémáját.

A víz molekulára a következő adatokkal rendelkezünk [1 u = $m(^{12}C)/12$]:

$m_O = 15{,}99491$ u, $m_H = 1{,}007825$ u,

$r_e(O–H) = 0{,}9572$ Å, $\angle_e HOH = 104{,}52°$

Az előbbiekben származtatott összefüggések alapján

$$I'_{yy} = 0{,}61446 \text{ u Å}^2 = 1{,}0203 \times 10^{-47} \text{ kg m}^2$$

$$I'_{zz} = 1{,}15492 \text{ u Å}^2 = 1{,}9178 \times 10^{-47} \text{ kg m}^2$$

$$I'_{xx} = I'_{yy} + I'_{zz} = 1{,}76938 \text{ u Å}^2 = 2{,}9382 \times 10^{-47} \text{ kg m}^2$$

A tengelyjelölés a tárgyalt konvenció alapján: $y \Leftrightarrow$ a, $z \Leftrightarrow$ b, $x \Leftrightarrow$ c.

A forgási állandókra a következő értékeket határoztuk meg (1 cm^{-1} = $2{,}997925\times10^4$ MHz és 1 MHz = $3{,}33564\times10^{-5}$ cm^{-1}):

$$\tilde{A}_e = 822\,476 \text{ MHz} = 27{,}4348 \text{ cm}^{-1}$$

$$\tilde{B}_e = 437\,588 \text{ MHz} = 14{,}5964 \text{ cm}^{-1}$$

$$\tilde{C}_e = 285\,625 \text{ MHz} = 9{,}5274 \text{ cm}^{-1}$$

Az $\tilde{A}_e, \tilde{B}_e, \tilde{C}_e$ egyensúlyi forgási állandókat élesen meg kell különböztetni az $\tilde{A}_0, \tilde{B}_0, \tilde{C}_0$ forgási állandóktól, melyek tartalmazzák a zéruspont rezgési hatást is és így az egyensúlyi állandóktól, ha kis mértékben is, de eltérnek.

A molekuláris forgási típusok

(A) Lineáris molekulák

$$I_c = I_b > I_a = 0$$

Csak egy egyedi forgási állandó létezik, melyet B-vel jelölünk, értéke megegyezik C-vel.

(B) Gömbi pörgettyű (spherical top)

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

Csak egy egyedi forgási állandó létezik, melyet B-vel jelölünk. Példák: CH_4, SF_6, kosárlabda.

(C) Szimmetrikus pörgettyű (symmetric top)

1. eset: Nyújtott (prolate) szimmetrikus pörgettyű

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

Két egyedi forgási állandó létezik, A és B, és a jelölési konvenció szerint $A > B$. Példák: CH_3I, CH_3Cl, allén, amerikai futball labda.

2. eset: Lapított (oblate) szimmetrikus pörgettyű

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

Két egyedi forgási állandó létezik, B és C, ahol a jelölési konvenció szerint $B > C$. Példák: NH_3, kloroform ($CHCl_3$), benzol, frisbee. A planáris lapított pörgettyűnek, amennyiben valóban szimmetrikus (tehát legalább háromfogású szimmetriatengelye van) azonban nincs permanens dipólus momentuma, így forgási spektruma sem észlelhető.

(D) Aszimmetrikus pörgettyű (asymmetric top)

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

Három egyedi forgási állandó létezik, A, B és C, ahol a jelölési konvenció szerint $A > B > C$. A legtöbb molekula természetesen ebbe a pörgettyű típusba tartozik. Példák: H_2O, H_2CO, C_2H_4. Ha $I_c \approx I_b > I_a$, akkor a molekula nyújtott (prolát) közel-szimmetrikus pörgettyű (pl. HNCO), míg ha $I_c > I_b \approx I_a$, akkor a molekula lapított (oblát) közel-szimmetrikus pörgettyű (pl. furán, C_4H_4O).

Csoportelmélet és a forgási típusok

A molekula szimmetriájának megfelelő pontcsoport karaktertáblája megmutatja, hogy a molekula aszimmetrikus pörgettyű, szimmetrikus pörgettyű, avagy gömbi pörgettyű, amennyiben megadja, hogy az (a, b, c) tengelyek (amelyek az (x, y, z) tengelyek valamilyen választásának felelnek meg) miképpen transzformálódnak.

Aszimmetrikus pörgettyű: a, b és c egyedi tengelyek, és egy-dimenziós irreducíbilis reprezentációk szerint transzformálódnak (pl. H_2O, H_2CO).

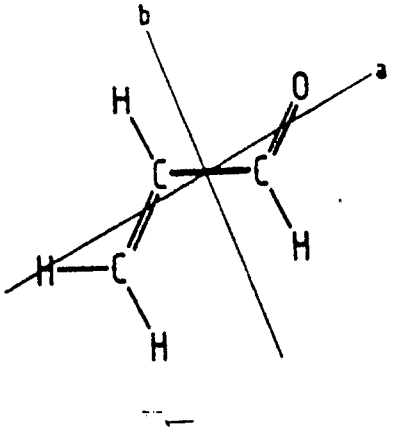
Szimmetrikus pörgettyű: az (a, b) vagy (b, c) párok két-dimenziós irreducíbilis reprezentációk szerint transzformálódnak. A harmadik főtengely egyedi, és egy-dimenziós irreducíbilis reprezentáció szerint transzformálódik (pl. C_6H_6, CH_3Br).

Gömbi pörgettyű: az (a, b, c) triplet egy három-dimenziós irreducíbilis reprezentáció szerint transzformálódnak (pl. CH_4, SF_6).

A molekulának megfelelő szimmetriaelemek segítenek a fő tehetetlenségi tengelyek megtalálásában, hiszen azok a tehetetlenségi ellipszoidot önmagára kell hogy leképezzék. Pl.: a $\hat{C}_n(n \neq 1)$ szimmetriatengely egybe kell hogy essen az egyik főtengellyel.

A tanultakat legegyszerűbb megfelelő példákon illusztrálni.

Example 1



s-trans-acrolein
C_s symmetry

C_s	E	σ_h		
A'	1	1	x, y, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
A''	1	−1	z, R_x, R_y	yz, xz

a and b transform separately as A'.
(x and y)
c transforms as A''.
(z)

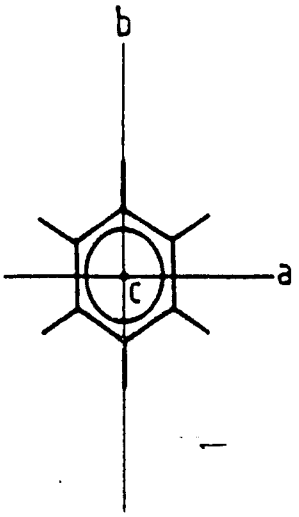
All principal axes are unique.
The point group contains no degenerate symmetry species, i.e. no irreps with dimensionality greater than one.

s-trans-acrolein is an asymmetric top.

All C_s symmetry molecules are asymmetric tops.

Example 2

Benzene (D_{6h} symmetry)



(a, b) transforms as an E_{1u} pair.
(x, y)

c transforms separately as A_{2u}.
(z)

a and b lie in a principal plane and correspond to degenerate moments of inertia. E_{1u} is a 2-dimensional irrep. Any linear combination of a and b among themselves is also a principal axis, i.e. a and b are not unique.

c is unique, however, because A_{2u} is a one-dimensional irrep.

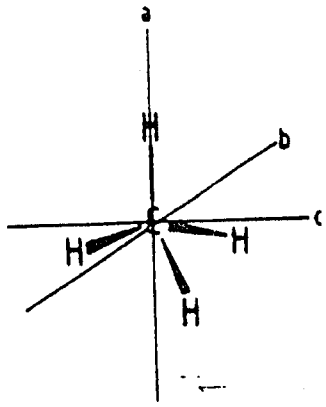
D_{6h}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$	i	$2S_3$	$2S_6$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	1	−1	−1	1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_{1g}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1		
B_{2g}	1	−1	1	−1	−1	1	1	−1	1	−1	−1	1		
E_{1g}	2	1	−1	−2	0	0	2	1	−1	−2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_{2g}	2	−1	−1	2	0	0	2	−1	−1	2	0	0		(x^2-y^2, xy)
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1	z	
B_{1u}	1	−1	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	1		
B_{2u}	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	1	1	−1		
E_{1u}	2	1	−1	−2	0	0	−2	−1	1	2	0	0	(x, y)	
E_{2u}	2	−1	−1	2	0	0	−2	1	1	−2	0	0		

Benzene is a symmetric top.

All D_{6h} molecules are symmetric tops.

Example 3

Methane (T_d symmetry)



(a, b, c) transform as a T_2 set, [(x, y, z)]

T_2 is a 3-dimensional irrep.

a, b, and c are not unique.

Indeed, any axis is a principal axis of methane.

All moments of inertia are equivalent.

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	1	1	−1	−1		
E	2	−1	2	0	0		$(2z^2-x^2-y^2,$ $x^2-y^2)$
T_1	3	0	−1	1	−1	(R_x, R_y, R_z)	
T_2	3	0	−1	−1	1	(x, y, z)	(xy, xz, yz)

Methane is a spherical top.

All T_d molecules are spherical tops.

Merev forgás kvantummechanikája

Képzeljük el, hogy a molekula izotróp, mindenféle külső elektromágneses tértől és erőtől mentes térben forog. A mag- és elektronmozgás Born–Oppenheimer (BO) szétválasztása és az ezt követő BO közelítés bevezetése után (enélkül az elektron és magmozgás bonyolult molekuláris Hamilton operátorokon keresztül csatolódna, és így a rezgési és forgási mozgások legegyszerűbb modellezéséhez is rendkívül bonyolult numerikus problémákat kellene megoldani) az alábbi, a magmozgásra vonatkozó Schrödinger egyenletet kívánjuk megoldani:

$$\hat{H}_N \Psi_N = E_N \Psi_N$$

ahol

$$\hat{H}_N = \hat{T}_{\text{trans}} + \hat{T}_{\text{rot}} + \hat{T}_{\text{vib}} + \hat{T}_{\text{vib-rot}} + V \ .$$

A rezgési mozgás tipikusan sokkal gyorsabb, mint a forgó mozgás. Ha ez igaz, akkor a rezgési-forgási kölcsönhatási tag, $\hat{T}_{\text{vib-rot}}$, az adott rezgési állapotra átlagolható, azaz a forgási Hamilton operátor egy v kvantumszámmal jellemezhető rezgési állapotra

$$\hat{H}_{\text{rot},v} = \hat{T}_{\text{rot}} + \left\langle \hat{T}_{\text{vib-rot}} \right\rangle_v$$

alakban írható fel (forgó mozgásra $V_{\text{rot}} = 0$). Ennek megfelelően a magmozgásokra vonatkozó hullámfüggvény

$$\Psi_N \approx \Psi_{\text{trans}} \Psi_{\text{vib}} \Psi_{\text{rot},v}$$

alakú (szorzat), míg a forgó mozgás Schrödinger–egyenletének alakja

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

A klasszikus mechanika a forgó mozgás kinetikus energia függvényét az alábbi alakokban szolgáltatja:

$$T_{\text{rot}} = \tfrac{1}{2} I_a \omega_a^2 + \tfrac{1}{2} I_b \omega_b^2 + \tfrac{1}{2} I_c \omega_c^2$$

illetve

$$T_{\text{rot}} = \frac{J_a^2}{2I_a} + \frac{J_b^2}{2I_b} + \frac{J_c^2}{2I_c} ,$$

ahol $J_{a,b,c}$ a forgási impulzus nyomaték (momentum) komponensek a testcentrált (molekula-centrált) koordináta rendszerben.

A függvények helyett használjunk kvantummechanikai operátorokat:

$$\hat{H}_{\text{rot},v} = \frac{\hat{J}_a^2}{2I_{a,v}} + \frac{\hat{J}_b^2}{2I_{b,v}} + \frac{J_c^2}{2I_{c,v}} ,$$

ahol a tehetetlenségi nyomatékok értéke kis mértékben függ a v kvantumszámmal jellemzett rezgési állapottól. Tartsuk sem előtt a tehetetlenségi nyomatékok rezgési állapot függését akkor is, amikor a továbbiakban nem fogjuk kiírni a v indexeket.

Elviekben természetesen a $\hat{J}_X$, $\hat{J}_Y$, és $\hat{J}_Z$ tércentrált impulzus momentum komponenseket is felhasználhatjuk a Hamilton operátor felírásakor. Bár az impulzus momentum operátorok négyzetére fennáll, hogy

$$\hat{J}^2 = \hat{J}_a^2 + \hat{J}_b^2 + \hat{J}_c^2 = \hat{J}_X^2 + \hat{J}_Y^2 + \hat{J}_Z^2 ,$$

nemcsak a tehetetlenségi nyomaték tenzor időfüggősége a különbség a két koordináta választás között, hanem a komponensek kommutátoraiban is eltérések mutatkoznak:

$$\left[\hat{J}_X, \hat{J}_Y\right] = i\hbar\hat{J}_Z \qquad \left[\hat{J}_a, \hat{J}_b\right] = -i\hbar\hat{J}_c$$

$$\left[\hat{J}_Y, \hat{J}_Z\right] = i\hbar\hat{J}_X \qquad \left[\hat{J}_b, \hat{J}_c\right] = -i\hbar\hat{J}_a$$

$$\left[\hat{J}_Z, \hat{J}_X\right] = i\hbar\hat{J}_Y \qquad \left[\hat{J}_c, \hat{J}_a\right] = -i\hbar\hat{J}_b$$

A forgási Schrödinger-egyenlet megoldásai

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

A tehetetlenségi nyomaték tenzor elemeinek értékétől függetlenül fennáll, hogy

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

Ennek megfelelően a Ψ_{rot} forgási sajátfüggvények a $\hat{J}^2$ és a $\hat{J}_Z$ operátorok közös sajátfüggvényei.

Az impulzus nyomatékok elméletéből tudjuk (sok-sok további részletért ld. R. N. Zare: *Angular Momentum*, Wiley-Interscience: New York, 1988), hogy

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

$$\hat{J}^2_{\text{rot}}\Psi_{\text{rot}} = \hbar^2 J(J+1)\Psi_{\text{rot}} \quad \text{és } J = 0, 1, 2, 3, \ldots ,$$

valamint

$$\hat{J}_Z\Psi_{\text{rot}} = \hbar M\Psi_{\text{rot}} \quad \text{és } M = 0, \pm1, \pm2, \ldots, \pm J ,$$

ahol J a teljes impulzus nyomatéknak megfelelő kvantumszám, illetve M **J**-nek a tércentrált Z tengelyre való vetítésének megfelelő kvantumszám.

A forgás három szabadsági fokának három forgási koordinátát lehet megfeleltetni. A szokásos választást a un. Euler-szögek (ϕ, θ, χ) jelentik $(0 \le \phi \le 2\pi; 0 \le \theta \le \pi;\ 0 \le \chi \le 2\pi)$. Segítségükkel –persze némi algebrai nehézségek árán– az impulzus momentum operátor felírható mind a tér-, mind a testcentrált koordináta rendszerben:

APPENDIX I: EULER - ANGLES

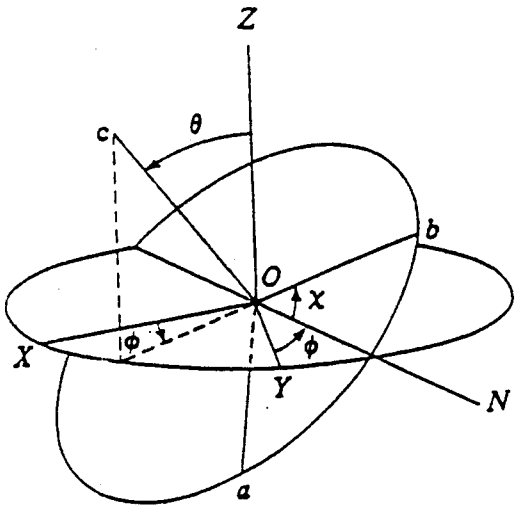


Fig. 5.2 The Eulerian angles. ON is the line of intersection of the XY and ab planes and is therefore perpendicular to both OZ and Oc. θ is the angle of rotation about ON; φ is the angle of rotation about OZ; χ is the angle of rotation about Oc.

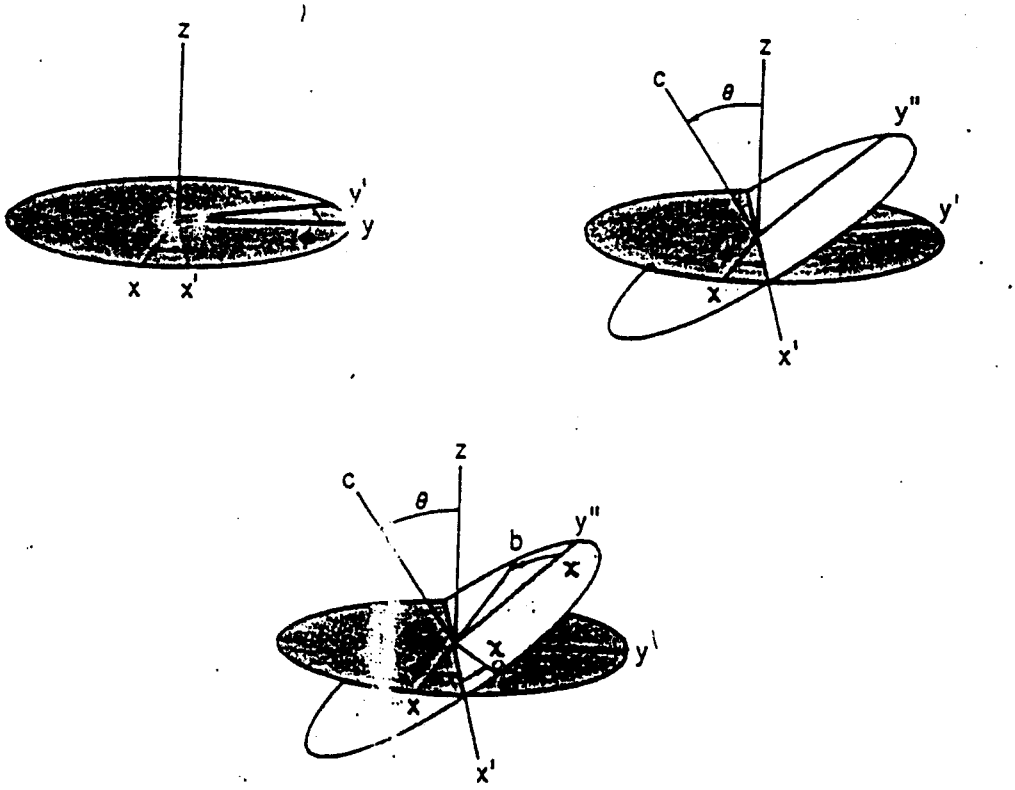


Figure 5.4 Euler angles (ϕ, θ, χ) describing the orientation of body-fixed axes (a, b, c) with respect to space-fixed axes (x, y, z). The molecule is first rotated by an angle ϕ about the space-fixed z axis, causing molecule-fixed axes initially pointing along x and y to be rotated into x' and y', respectively. The molecule is then rotated by the angle θ about the new x' axis, displacing the body-fixed axis initially pointing along z into the direction c and the y' axis into direction y''. The molecule is finally rotated by the angle χ about the c axis, rotating the x' and y'' axes into the a and b axes, respectively.

tetszőleges helyzetű
forgatási jellemzők

$$\hat{J}_a = i\hbar\left(\cos\chi\csc\theta\frac{\partial}{\partial\phi} - \cos\chi\cot\theta\frac{\partial}{\partial\chi} - \sin\chi\frac{\partial}{\partial\theta}\right),$$

$$\hat{J}_b = i\hbar\left(-\sin\chi\csc\theta\frac{\partial}{\partial\phi} + \sin\chi\cot\theta\frac{\partial}{\partial\chi} - \cos\chi\frac{\partial}{\partial\theta}\right),$$

$$\hat{J}_c = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\chi},$$

és

$$\hat{J}_X = i\hbar\left(\cos\phi\cot\theta\frac{\partial}{\partial\phi} - \cos\phi\csc\theta\frac{\partial}{\partial\chi} + \sin\phi\frac{\partial}{\partial\theta}\right),$$

$$\hat{J}_Y = i\hbar\left(\sin\phi\cot\theta\frac{\partial}{\partial\phi} - \sin\phi\csc\theta\frac{\partial}{\partial\chi} - \cos\phi\frac{\partial}{\partial\theta}\right),$$

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

Továbbá azt is meg lehet határozni, hogy

$$\hat{J}^2 = -\hbar^2\left(\csc^2\theta\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} + \csc^2\theta\frac{\partial^2}{\partial\chi^2} - 2\cot\phi\csc\phi\frac{\partial^2}{\partial\phi\,\partial\chi} + \frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \cot\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right).$$

A $\hat{J}_Z$, illetve $\hat{J}_c$ operátorok definíciója alapján megállapíthatjuk, hogy bármely típusú pörgettyűre a három-dimenziós forgási probléma egy két- és egy egy-dimenziós problémára esik szét, valamint

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

Bizonyos pörgettyű típusokra a forgási probléma tovább egyszerűsödik. Vizsgáljuk a megoldást a különböző pörgettyű típusokra külön-külön.

Lineáris molekulák

Idáig a következőket tanultuk a lineáris molekulák forgásáról:

$$I_c = I_b > I_a = 0,$$

valamint azt, hogy csak egy forgási állandó létezik, melyet B-vel jelölünk, és értéke megegyezik C-vel.

A Hamilton operátor csak a (ϕ,θ) Euler szögektől függ, χ-tól nem. Ennek megfelelően a következőket írhatjuk:

$$\hat{H}_{\text{rot}} = \frac{\hat{J}^2}{2I_b},$$

$$\hat{J}^2 = -\hbar^2\left(\frac{1}{\sin^2\theta}\right)\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} + \cot\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\partial^2}{\partial\theta^2},$$

$$\hat{J}^2 Y_{JM}(\theta,\phi) = \hbar^2 J(J+1) Y_{JM}(\theta,\phi),$$

és

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

A forgási energiaszintekre a következő kifejezés vonatkozik:

$$\boxed{E_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I_b}},$$

továbbá

$$\boxed{J = 0, 1, 2, \ldots} \quad \text{és} \quad \boxed{M = 0, \pm1, \pm2, \ldots, \pm J}.$$

Minden egyes forgási szint csak a J forgási kvantumszámtól függ, ennek megfelelően M szerint $(2J+1)$-szeresen degenerált. A spektroszkópiában szokásos az un. term értékek (egység: cm^{-1}) használata:

$$F_{\text{rot}} = \frac{E_{\text{rot}}}{hc} = \tilde{B}J(J+1),$$

Gömbi pörgettyű (spherical top)

Idáig a következőket tanultuk a gömbi pörgettyűk forgásáról:

$$I_c = I_b = I_a = I \;\Leftrightarrow\; A = B = C\,,$$

azaz csak egy egyedi forgási állandó létezik, melyet B-vel jelölünk.

A következőket írhatjuk:

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

és

$$(1/2I)\hat{J}^2\Psi = E\Psi\,.$$

A sajátfüggvények felírhatók, mint

$$\Psi_{\text{rot}} = P_J^M[\cos(\theta)]\exp(iM\phi)\,,$$

a sajátértékek pedig mint

$$\boxed{E_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I}}\,, \quad \boxed{J = 0, 1, 2, \ldots}\,.$$

A forgási Hamilton operátorok általában nem kommutálnak $\hat{J}_a$-val. Azonban a gömbi pörgettyűkre $\left[\hat{H}_{\text{rot}}, \hat{J}_\alpha\right] = 0$. A $\hat{J}_a$ operátor sajátértékei $K\hbar$, ahol $\boxed{K = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm J}$. A K kvantumszám a gömbi pörgettyű impulzus momentumának a molekulacentrált tengelyre eső vetületét jellemzi. A megfelelő sajátfüggvények természetesen $\left(1/\sqrt{2\pi}\right)\exp(iK\chi)$ alakúak, azaz a gömbi pörgettyű sajátfüggvényei:

$$H_{JKM}(\theta)\left(\frac{1}{2\pi}\right)\exp(iM\varphi)\exp(iK\chi)\,.$$

A rendszert tehát három kvantumszám jellemzi: J, K és M. A kvantumszámok definíciójának (jelen esetben is $\boxed{M = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm J}$) megfelelően minden forgási energiaszint $(2J+1)^2$-szeresen degenerált. A forgási term értékek:

$$F_{\text{rot}} = \frac{E_{\text{rot}}}{hc} = \tilde{B}J(J+1)\,.$$

Szimmetrikus pörgettyű (symmetric top)

1. eset: Nyújtott (prolate) szimmetrikus pörgettyű

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

Két egyedi forgási állandó létezik, A és B, és a jelölési konvenció szerint $A > B$. Példák: CH_3I, CH_3Cl, allén, amerikai futball labda.

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

Az utóbbi alakot nyilván azért alakítottuk ki, hogy kihasználhassuk a megoldás során, hogy $\left[\hat{H}_{\text{rot}}, \hat{J}^2\right] = 0$ és $\left[\hat{H}_{\text{rot}}, \hat{J}_a\right] = 0$.

Eddigi tudásunk alapján a következőket írhatjuk:

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

$$\hat{J}^2\Psi_{\text{rot}} = \hbar^2 J(J+1)\Psi_{\text{rot}}$$

$$\hat{J}_a\Psi_{\text{rot}} = \hbar K\Psi_{\text{rot}} \qquad K = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$$

$$\hat{J}_Z\Psi_{\text{rot}} = \hbar M\Psi_{\text{rot}} \qquad M = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$$

A Schrödinger egyenlet felírása,

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

alapján a forgási energiaszintekre azt kapjuk, hogy

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

Az energiakifejezésnek megfelelő term értékek:

$$F_{\text{rot}} = \frac{E_{\text{rot}}}{\text{hc}} = \tilde{B}J(J+1) + (\tilde{A} - \tilde{B})K^2 \ .$$

2. eset: Lapított (oblate) szimmetrikus pörgettyű

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

Két egyedi forgási állandó létezik, B és C, ahol a jelölési konvenció szerint $B > C$.

A nyújtott szimmetrikus pörgettyű formuláinak kis megváltoztatása segítségével azt kapjuk a term értékekre, hogy

$$F_{\text{rot}} = \frac{E_{\text{rot}}}{\text{hc}} = \tilde{B}J(J+1) + (\tilde{C} - \tilde{B})K^2 \ .$$

A szimmetrikus pörgettyű forgási hullámfüggvényei:

$$\Psi_{\text{rot}} = \Psi_{JKM}(\theta, \varphi, \chi) = \frac{1}{2\pi} G_{JKM}(\theta) e^{iM\varphi} e^{iK\chi}$$

Az Euler szögek definíciója alapján visszaidézhetjük, hogy φ a térbeli Z tengely körüli forgatás (azaz M **J**-nek a Z tengelyre vett vetületéhez kapcsolódik), míg χ a testcentrált tengely körüli forgatás (azaz K **J**-nek a molekulacentrált z tengelyre vett vetületéhez kapcsolódik, ami nyújtott pörgettyű esetén megegyezik az a tengellyel, mely a "főtengely").

$E_{\text{rot}}(J,K)$ degenerációja:

$K = 0$	$(2J+1)$-szeres degeneráció M-ben
$K \neq 0$	$2(2J+1)$-szeres degeneráció: $(2J+1)$-szeres M-ben, 2-szeres $\lvert K \rvert$-ban

Elektromos tér rákapcsolásával az M szerinti degeneráltságot szüntethetjük meg.

Megjegyzendő még, hogy a szimmetrikus pörgettyűkre (és hasonlóan a lineáris molekulákra, valamint a gömbi pörgettyűkre) a Schrödinger egyenletet analitikusan meg tudjuk oldani. A megoldás során az un. Wigner-féle forgási mátrixok lépnek fel.

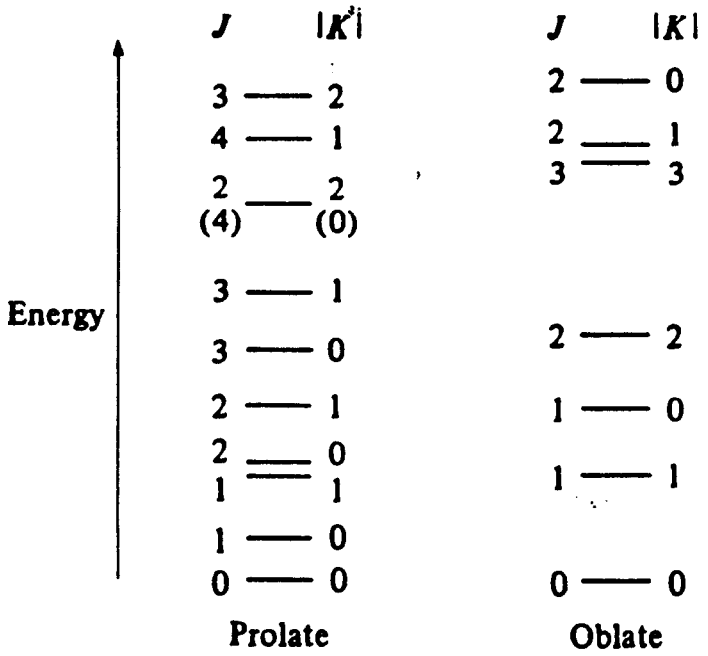


Fig. 5.3 Rotational levels for a prolate symmetric top with $A = 4.5B$ and for an oblate symmetric top with $B = 4.5C$. Note the accidental degeneracy of the $J = 2$, $|K| = 2$, and $J = 4$, $|K| = 0$ prolate-top levels.

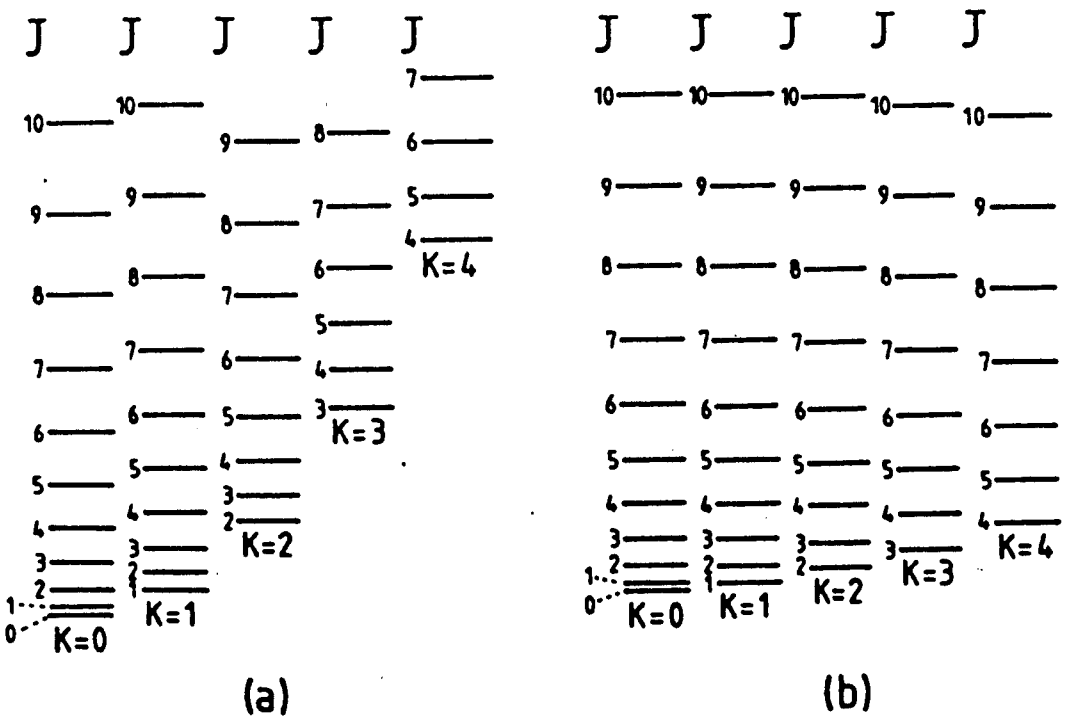


Figure 5.6 Rotational energy levels for (a) a prolate and (b) an oblate symmetric rotor.

Aszimmetrikus pörgettyű (asymmetric top)

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

Három egyedi forgási állandó létezik, A, B és C, ahol a jelölési konvenció szerint $A > B > C$.

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

$$\left[\hat{H}_{\text{rot}}, \hat{J}^2\right] = 0 \qquad \hat{J}^2\Psi_{\text{rot}} = \hbar^2 J(J+1)\Psi_{\text{rot}}$$

$$\left[\hat{H}_{\text{rot}}, \hat{J}_Z\right] = 0 \qquad \hat{J}_Z\Psi_{\text{rot}} = \hbar M \Psi_{\text{rot}}$$

$$\left[\hat{H}_{\text{rot}}, \hat{J}_a\right] \neq 0 \qquad K \text{ nem jó kvantumszám}$$

A J és M kvantumszámok jó kvantumszámok maradnak. Az aszimmetrikus pörgettyűkre vonatkozó Schrödinger egyenletet meg lehet oldani zárt alakban tetszőleges J értékre. Analitikus megoldás azonban csak alacsony J értékekre adható meg.

A term értékeket a nyújtott, illetve lapított szimmetrikus pörgettyű határesetnek megfelelő formulákkal szokás megadni:

nyújtott határeset

$$F(J,K) = \frac{E(J,K)}{hc} \approx \overline{B}J(J+1) + (\widetilde{A} - \overline{B})K^2$$

$$\overline{B} = \tfrac{1}{2}(\widetilde{B} + \widetilde{C})$$

lapított határeset

$$F(J,K) = \frac{E(J,K)}{hc} \approx \overline{B}J(J+1) + (\widetilde{C} - \overline{B})K^2$$

$$\overline{B} = \tfrac{1}{2}(\widetilde{A} + \widetilde{B})$$

Kiválasztási szabályok forgó mozgásra

Átmeneti dipólus mátrix elemek:

$$R^{nm} = \int \psi_n^* \hat{\mu} \psi_m d\tau$$

ahol $\hat{\mu} = \sum_i q_i \mathbf{r}_i$ a dipólus momentum operátor (az összegzés mind a magokra, mind az elektronokra vonatkozik).

Tisztán forgási átmenetekre

$$\psi_m = \psi_{\text{rot},m}(\theta,\varphi,\chi)\psi_{\text{vib}}(\mathbf{Q};\theta,\varphi,\chi)\psi_{\text{el}}(\mathbf{r}_e;\theta,\varphi,\chi,\mathbf{Q})$$

és

$$\psi_n = \psi_{\text{rot},n}(\theta,\varphi,\chi)\psi_{\text{vib}}(\mathbf{Q};\theta,\varphi,\chi)\psi_{\text{el}}(\mathbf{r}_e;\theta,\varphi,\chi,\mathbf{Q}).$$

A dipólus momentum mindig függ a mag és az elektron koordinátáktól, azaz

$$R^{nm} = \int \psi_{\text{rot},n}^* \psi_{\text{vib}}^* \left[\int \psi_{\text{e}}^* \hat{\mu} \psi_{\text{e}} d\tau_{\text{e}} \right] \psi_{\text{vib}} \psi_{\text{rot},m} d\mathbf{Q}\, d\tau_{\text{rot}}$$

$$R^{nm} = \int \psi_{\text{rot},n}^* \left[\int \psi_{\text{vib}}^*(\mathbf{Q}) \hat{\mu}(\mathbf{Q}) \psi_{\text{vib}}(\mathbf{Q}) d\mathbf{Q} \right] \psi_{\text{rot},m}\, d\tau_{\text{rot}}$$

A szögletes zárójelen belül lévő integrál az adott elektronállapotban a dipólus momentum várható értéke. Azaz azt az eredményt kaptuk, hogy az átmeneti integrál csak akkor nem nulla, ha a molekula μ_0 állandó (permanens) dipólus momentummal rendelkezik. Azaz csak poláris molekulák adhatnak tiszta forgási színképet.

Lineáris molekulák

A kiválasztási szabályok:

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

A $\Delta J = +1$ átmenet abszorpciónak, a $\Delta J = -1$ átmenet emissziónak felel meg (itt és a továbbiakban is).

Szimmetrikus pörgettyű (symmetric top)

A kiválasztási szabályok:

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

A $\Delta K = 0$ kiválasztási szabályt meg lehet érteni (előre megjósolni), ha meggondoljuk, hogy szimmetrikus pörgettyűknek szimmetria okból a szimmetria tengelyre merőlegesen nem lehet elektromos dipólus momentum komponense. Azaz nem tudnak az elektromos térrel kölcsönhatni, így a megfelelő átmenetek sem valósulhatnak meg. Másképpen fogalmazva, a K kvantumszám a főtengely körüli forgás sebességét határozza meg, az pedig az állandó dipólus nyomatékot nem befolyásolja.

Gömbi pörgettyű (spherical top)

A szimmetrikus pörgettyű speciális esete, így ugyanazok a kiválasztási szabályok érvényesek rá. Mindazonáltal a gömbi pörgettyűkre $\mu_0 = 0$, azaz tiszta forgási spektrum nem létezik. A valóságban rendkívül gyenge átmeneteket észleltek a centrifugális torzulási effektusok miatt (merev testtől való eltérés).

Aszimmetrikus pörgettyű (asymmetric top)

A kiválasztási szabályok:

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

Minthogy K jelen esetben nem jó kvantumszám, ezért rá megszorítások sincsenek. Aszimmetrikus pörgettyűkre $\mu = (\mu_a, \mu_b, \mu_c)$, de bizonyos szimmetriával rendelkező molekuláknál nem minden komponens 0-túl eltérő értékű. Ennek megfelelően beszélünk a-típusú ($\mu_a \neq 0$), b-típusú ($\mu_b \neq 0$), és c-típusú ($\mu_c \neq 0$) átmenetekről. Például a víz molekula esetén csak b-típusú átmenetek észlelhetők.

Forgási színképek megjelenése

Amikor a kiválasztási szabályokat a merev test forgási energiáját megadó képletbe behelyettesítjük, megkapjuk a lehetséges átmeneteknek megfelelő frekvenciákat. Például a $J + 1 \leftarrow J$ átmenetre az $E_{rot} = B\,J(J + 1)$ energiaképlet alapján

$$\Delta E = B(J+1)(J+2) - BJ(J+1) = 2B(J+1)$$

azaz

$$\tilde{\nu} = 2B(J+1).$$

Ha a centrifugális torzulást is figyelembe vesszük, úgy

$$\tilde{\nu} = 2B(J+1) - 4D_J(J+1)^3 .$$

A D_J spektroszkópiai állandó (centrifugális torzulási állandó) számértéke legalább egy-két nagyságrenddel kisebb, mint B értéke, így kis J esetén hozzájárulása kicsi. Azaz a forgási színképben első közelítésben (a merev rotátor közelítésben) egymástól egyenlő, $2B$ távolságban észlelhetünk átmeneteket.

Példa: NH_3 forgási színképe

Az ammóniára B = 9.977 cm^{-1}, így a $J + 1 \leftarrow J$ átmenetekre a következő táblázatot rajzolhatjuk fel:

$J =$	0	1	2	3
$\tilde{\nu}$ / cm^{-1}	19.95	39.91	59.86	79.82

Azaz a forgási vonalak egymástól mérhető távolsága 19.95 cm^{-1}.

A forgási vonalak intenzitása

Tudjuk, hogy az észlelt abszorpció a stimulált abszorpció és a stimulált emisszió különbsége. Az egyes átmeneteknek megfelelő vonalak intenzitása tehát alapvetően az átmenetben résztvevő két szint relatív betöltöttségétől függ. A Boltzmann-féle eloszlás értelmében a forgási szintek populációja növekvő J-vel exponenciálisan csökken. Azonban, a forgási energia kifejezés tárgyalásánál láttuk, hogy majd minden forgási szint degenerált, és a degeneráció mértéke J kvantumszám növekedésével nő. A degenerációnak, valamint a forgási szintek kis energiakülönbségének az a következménye, hogy nem a legkisebb J kvantumszámú forgási szinteknek lesz legnagyobb a populációja.

Az abszorpciós vonalak intenzitása (hőegyensúlyt és Boltzmann eloszlást feltételezve)

$$q_J \exp(-E_J / kT) = (2J+1)\exp(-hcBJ(J+1)/kT),$$

ahol J az alsó (abszorbeáló) szint forgási kvantumszáma.

Tipikus, szobahőmérsékletű molekulákra az a J_{max} kvantumszám, melynek megfelelő forgási szintnek legnagyobb a betöltöttsége, akár $J_{max} \approx 20$ is lehet.

Forgási spektroszkópia alkalmazásai

A) *Szerkezeti paraméterek meghatározása*

Adott forgási szinteknek megfelelő átmenetek detektálása $\Rightarrow A_0$, B_0, C_0 forgási állandók $\Rightarrow$ tehetetlenségi nyomatékok. A legtöbb esetben nincs elegendő információ a teljes szerkezet meghatározására (pl. szimmetrikus pörgettyűkre csak B_0-t tudjuk meghatározni) $\Rightarrow$ izotóphelyettesített molekulák MW színképét, majd tehetetlenségi nyomatékait is meg kell határozni. Az izotóphelyettesítés rendkívül kis változást okoz az egyensúlyi távolságokban és szögekben (az elektronmozgásra vonatkozó Schrödinger egyenletben a magok tömegei nem szerepelnek, így a potenciális energia hiperfelület elvileg izotópfüggetlen).

Példa: PCl_3 szerkezete

PCl_3: $P^{35}Cl_3$ + $P^{35}Cl_2{}^{37}Cl$ + $P^{35}Cl^{37}Cl_2$ + $P^{37}Cl_3$ ^{31}P=100%, ^{35}Cl=75%.

szimm.pörg. aszimm.pörg. szimm.pörg.

B_0 = 2617.1 MHz B_0 = 2487.5 MHz

A két forgási állandóból meg lehet határozni a szerkezetet:

r(P–Cl) = 2.04 Å és ∠Cl–P–Cl = 100°.

A mikrohullámú szerkezetmeghatározásokban az elsőrendű hibaforrást a zéruspont rezgések jelentik. Például, az OCS lineáris molekula esetén négy különböző izotópszubsztituált forgási állandó pár kiválasztása esetén a CO távolság 1.155 és 1.165 Å között váltakozik.

B) *Dipólus momentum meghatározása (Stark effektus)*

APPENDIX 2

TABLE 6.86. Calculated and Experimental Electric Dipole Moments for Hydrocarbons[a]

Formula	Molecule	STO-3G//STO-3G	3-21G//STO-3G	6-31G*//STO-3G	Expt.
C_3H_4	Propyne	0.50	0.69	0.62	0.75
	Cyclopropene	0.55	0.55	0.57	0.45
C_3H_6	Propene	0.25	0.30	0.29	0.36
C_3H_8	Propane	0.02	0.06	0.06	0.08
C_4H_4	But-1-yne-3-ene	0.37	0.45	0.46	0.4
C_4H_6	Cyclobutene	0.05	0.07	0.03	0.13
	1,2-Butadiene	0.33	0.39	0.35	0.40
	1-Butyne	0.54	0.67	0.65	0.80
	Methylenecyclopropane	0.22	0.35	0.40	0.40
	Bicyclo[1.1.0]butane	0.58	0.75	0.68	0.68
	1-Methylcyclopropene	0.83	0.90	0.89	0.84
C_4H_8	Isobutene	0.43	0.53	0.44	0.50
	cis-2-Butene	0.14	0.13	0.13	0.26
	cis-1-Butene	0.30	0.34	0.34	0.44
	Methylcyclopropane	0.11	0.11	0.10	0.14
C_4H_{10}	Isobutane	0.04	0.11	0.09	0.13

[a]Theoretical data from: L. Radom, W. A. Lathan, W. J. Hehre and J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 5339 (1971); ref. 42c; W. J. Hehre, unpublished calculations.

TABLE 6.3. Comparison of Calculated and Experimental Equilibrium Geometries

Molecule	Point Group	Geometrical Parameter	MP4/6-311G**[a]	Expt.
H_2	$D_{\infty h}$	r(HH)	0.742	0.742
LiH	$C_{\infty v}$	r(LiH)	1.597	1.596
CH_4	T_d	r(CH)	1.094	1.092
NH_3	C_{3v}	r(NH)	1.017	1.012
		<(HNH)	105.6	106.7
H_2O	C_{2v}	r(OH)	0.959	0.958
		<(HOH)	102.4	104.5
HF	$C_{\infty v}$	r(FH)	0.913	0.917

[a]KBSP (1980); J. A. Pople, unpublished calculations.

TABLE 6.4. Mean Absolute Errors in Calculated Bond Lengths for AH_n Molecules

	HF	MP2	MP3	MP4
STO-3G	0.054[a]			
3-21G	0.016[a]			
3-21G(*)	0.017[a]			
6-31G*	0.014[a]	0.010[b]	0.013[b]	0.016[b]
6-31G**	0.014[a]			
6-311G**	0.013[b]			0.005[b]

[a]Data tabulated for 11 comparisons.
[b]Data tabulated for 6 comparisons.

TABLE 6.5. Mean Absolute Errors in Calculated Bond Angles for AH_n Molecules

	HF[a]	MP2[a]
STO-3G	2.3	
3-21G	3.8	
3-21G(*)	3.3	
6-31G*	1.5	0.9
6-31G**	1.8	
6-311G**	[b]	

[a]Data tabulated for 4 comparisons.
[b]Insufficient data.

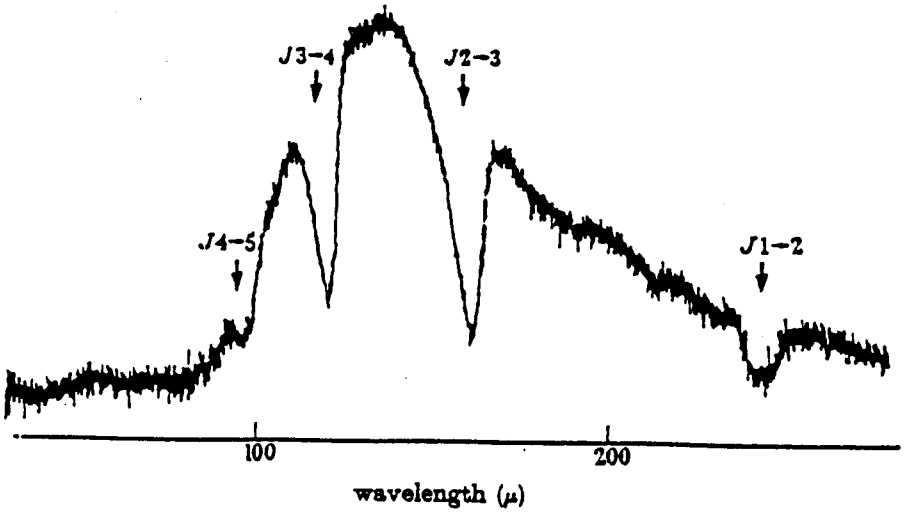


Figure 3.2 Far-infrared absorption spectrum of HCl gas. The vertical coordinate is light intensity transmitted by the gas sample; the horizontal coordinate is wavelength. Reproduced by permission from D. Bloor et al., *Proc. London Ser. A* 260: 510 (1961).

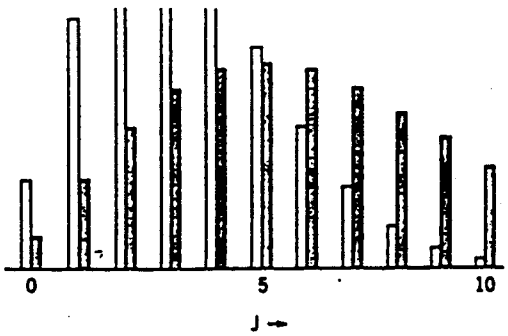


Figure 3.6 Relative rotational state populations, given by $g_J \exp[-hcBJ(J+1)/kT]/\Sigma_J g_J \exp[-hcBJ(J+1)/kT]$, versus rotational quantum number J for $B = 10.6\,\text{cm}^{-1}$.

Table 3.1 Rotational constants of diatomic molecules, cm^{-1}

Molecule	B_e	α_e	D_e
$^{40}Ar_2$	0.05975	0.00375	11.3E-7
$^{138}Ba^{16}O$	0.3126140	0.0013921	2.724E-7
$^{12}C^{16}O$	1.93128087	0.01750441	6.1214E-6
$^{1}H_2$	60.853	3.062	4.71E-2
$^{1}H^{35}Cl$	10.59341	0.30718	5.3194E-4
$^{127}I_2$	0.03737	0.000113	4.2E-9
$^{127}I^{35}Cl$	0.1141587	0.0005354	4.03E-8
$^{23}Na^{35}Cl$	0.2180630	0.0016248	3.12E-7
$^{23}Na^{1}H$	4.9012	0.1353	3.32E-4
$^{23}Na_2$	0.154707	0.0008736	5.81E-7
$^{14}N_2$	1.99824	0.01731	5.76E-6
$^{14}N^{16}O$	1.67195	0.0171	0.5E-6
$^{16}O_2$	1.44563	0.0159	4.839E-6
$^{16}O^{1}H$	18.910	0.7242	19.38E-4

Data taken from K. P. Huber and G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure: Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand-Reinhold, New York, 1979.

TÖBBATOMOS MOLEKULÁK REZGÉSEI (INFRAVÖRÖS ÉS RAMAN SPEKTROSZKÓPIA)

1800-ban Sir William Herschel úgy találta, hogy ha egy hőmérőt a Nap spektrumának vörösön túli tartományához helyezett (a spektrumot a napsugárzás prizmával történő felbontásával állította elő), úgy az jobban felmelegedett, mint amikor a hőmérőt a látható fénynek megfelelő tartományba helyezte. Herschel ezzel felfedezte az infravörös sugárzást. Molekulák infravörös (i.r. vagy IR) tartományban történő abszorpciójának tanulmányozása az 1900-as évek elején kezdődött meg.

Az 1940-es évekig az IR spektroszkópiát csupán a világ egy-két laboratóriumában alkalmazták, alapvetően molekulaszerkezet kutatásra. A spektrométerek használata rendkívül nehéz és időrabló volt, például a rezgési spektrumot pontról pontra vették fel. A spektrométerek ugyanakkor rendkívül érzékenyek voltak még kis fluktuációkra is, mint például a kísérlet helyszínéül szolgáló szoba hőmérsékletének változása. A II. világháború során igény keletkezett az infravörös sugárzás alkalmazására, ami különösen az IR detektorok területén forradalmasította a kutatást. Lényegesen stabilabb és könnyebben alkalmazható spektrométerek készültek ezután, a kísérletek egyszerűsége és gyorsasága az akadémiai és ipari kutatások bevett eszközévé változtatta az IR spektrométert.

Az elektromágneses (EM) spektrum infravörös tartománya

Tartomány	λ / μm	$\tilde{\nu}$ / cm^{-1}	Molekuláris folyamat
Távoli i.r.	25 – 400	25 – 400	nagyamplitúdójú rezgések
Közepes i.r.	2,5 – 25	400 – 4000	alaprezgések
Közeli i.r.	0,8 – 2,5	4000 – 12500	rezgési felhangok

A közeli és távoli elnevezés a színkép látható tartományához képest került definiálásra.

A rezgési spektroszkópia legfőbb jellemzői

1) Az észlelhető átmenetek több-kevesebb infomációt nyújtanak a magok rezgését meghatározó $V(\mathbf{R})$ potenciális energia hiperfelületről (ld. az elektron- és magmozgások Born-Oppenheimer (BO) szeparációját és a BO közelítést), ahol **R** a magkoordinátákat jelöli.

2) A kvadratikus (csakúgy mint a köbös és a negyedrendű) erőállandók információt hordoznak a potenciális energia hiperfelületről, és bizonyos kémiai tulajdonságokról is (pl. kötéserősség, disszociációs energia).

3) A rezgési mozgásnak megfelelő elnyelések forgási finomszerkezetének elemzésével a molekula geometriai szerkezetéről kaphatunk információt

Ág	*P*	*Q*	*R*	*O*	*S*
ΔJ	–1	0	+1	–2	2

4) Az un. lokális módusoknak megfelelő átmenetek a molekulán belüli csoportokra jellemzők: ezeket fel lehet használni azonosítási célokra.

- Amennyiben a molekula egy adott részletében a kötés erőssége lényegesen különbözik a molekula többi kötésének erősségétől, úgy un. *csoportfrekvenciát* észlelünk.

  Példa: C=O nyújtás ketonokban (1710 – 1720 cm^{-1}).

- Ha a molekulában a kötéserősségek nagyjából azonosak, karakterisztikus csoportfrekvenciát kapunk abban az esetben is, ha egy adott csoportot alkotó atomok tömege egymástól lényegesen eltérő.

  Példa: szerves molekulákban C–H, C–Cl, C–Br nyújtások.

Víz a Napon: molekulák mindenütt
(T. Oka, *Science* **277**, 328, 1997)

A Nap felszíni hőmérséklete ≈5800 K. Ezen a hőmérsékleten a többatomos molekuláknak, mint amilyen a víz is, alkotóelemeikre "illene" disszociálniuk ($H_2O \rightarrow OH + H \rightarrow O + 2H$). Ennek ellenére a Nap emissziós spektrumának infravörös tartományában a kutatók –saját meglepetésükre is– a víz színképvonalait észlelték.

Bizonyíték a víz jelenlétére: a *forró* víz laboratóriumi emissziós IR spektruma rendkívül jó egyezést mutatott az észlelt Nap spektrummal (Bernath et al., *Science* **268**, 1155, 1995). (A bizonyítás során persze problémát okozott, hogy a Föld légkörében nagy mennyiségben van jelen vízgőz, de ez szerencsére "hideg" víz.)

A víz nem mindenhol fordul elő a Napon, hanem csupán a "hideg" napfoltokon, ahol T ≈ 3200 K. Megjegyzendő, hogy más "hideg" csillagokon (magas luminozitású vörös óriások és néhány törpe csillag), melyek hőmérséklete 4000 K alatti, sikerült jónéhány molekulát azonosítani. Kémiai modell számítások azt mutatják, hogy T < 1000 K égitesteken a H_2 után a H_2O, a CH_4 és az NH_3 molekulák a leggyakoribbak. Megjegyzendő, hogy nagy felbontású spektroszkópiával a színképvonalakat olyan pontosan lehet detektálni, hogy több molekulát is –elenyésző számú hiba mellett– mindössze egyetlen észlelt átmenet alapján azonosítottak.

A víznek a Napon való jelenlétét véglegesen *ab initio* elektronszerkezet és magmozgás számítások segítségével sikerült igazolni (Tennyson et al. *Science* **277**, 346, 1997).

Molekularezgések klasszikus mechanikája

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

Vizsgáljunk egy *N*-atomos molekulát. Rögzítsük a testcentrált koordináta rendszer origóját a tömegközéppontban (TKP), ahogy ezt a forgási mozgás tárgyalásánál is tettük. Hasonlóan, a molekulatengelyeket vegyük fel az *a*, *b*, és *c* fő tehetetlenségi tengelyeknek megfelelően.

Kinetikus energia

A 0 alsó indexszel jelölt egyensúlyi magkonfigurációhoz képest történő *Descartes elmozdulás koordinátákat* a következőképpen definiáljuk:

$$x_\alpha = a_\alpha - a_{\alpha,0},\ y_\alpha = b_\alpha - b_{\alpha,0},\ z_\alpha = c_\alpha - c_{\alpha,0}\ ,$$

a kinetikus energia képlete pedig a következő:

$$T = \tfrac{1}{2}\sum_{\alpha=1}^{N} m_\alpha \left[\left(\frac{dx_\alpha}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy_\alpha}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dz_\alpha}{dt}\right)^2 \right].$$

A *tömegsúlyozott Descartes koordináták*,

$$\begin{array}{lll} q_1 := \sqrt{m_1}\,x_1 & q_4 := \sqrt{m_2}\,x_2 & \cdots \quad q_{3N-2} := \sqrt{m_N}\,x_N \\ q_2 := \sqrt{m_1}\,y_1 & q_5 := \ldots & q_{3N-1} := \sqrt{m_N}\,y_N \\ q_3 := \sqrt{m_1}\,z_1 & & q_{3N} := \sqrt{m_N}\,z_N \end{array}$$

bevezetésével a kinetikus energia felírható, mint

$$T = \tfrac{1}{2}\sum_{i=1}^{3N}\left(\frac{dq_i}{dt}\right)^2 = \tfrac{1}{2}\sum_{i=1}^{3N}\dot{q}_i^2 = \tfrac{1}{2}\begin{pmatrix}\dot{q}_1 & \dot{q}_2 & \cdots & \dot{q}_{3N}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\dot{q}_1 \\ \dot{q}_2 \\ \vdots \\ \dot{q}_{3N}\end{pmatrix} = \tfrac{1}{2}\dot{\mathbf{q}}^T\dot{\mathbf{q}}\ .$$

Potenciális energia

Ha a vizsgált molekula kovalens kötésekkel rendelkező jól kötött rendszer, úgy a magok egy mély potenciálvölgynek megfelelően rezegnek. A rezgési állapotok vizsgálhatók a $V(\mathbf{x})$ potenciális energia függvénynek az egyensúlyi pozíció körül sorba fejtett alakja segítségével:

$$V(\mathbf{x}) = V_0 + \sum_{i=1}^{3N}\left(\frac{\partial V}{\partial x_i}\right)_0 x_i + \tfrac{1}{2}\sum_{ij}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j}\right)_0 x_i x_j + \tfrac{1}{6}\sum_{ijk}\left(\frac{\partial^3 V}{\partial x_i \partial x_j \partial x_k}\right)_0 x_i x_j x_k + \ldots,$$

ahol újra indexeltük a Descartes koordinátákat:

$$(x_1\ y_1\ z_1\ x_2\ y_2 \ldots x_N\ y_N\ z_N) \mapsto (x_1\ x_2\ x_3\ x_4 \ldots x_{3N-1}\ x_{3N}).$$

Egyensúlyi helyzetben az összes, a magokra ható erő definíció szerint zérus:

$$f_i = -\left(\frac{\partial V}{\partial x_i}\right)_0 = 0 \Rightarrow \text{ lineáris tagok eltűnnek.}$$

A multidimenziós harmonikus oszcillátor közelítésben elhanyagoljuk a harmad– és magasabb rendű tagokat (az atomok között feltételezett rugók kielégítik a Hooke-féle erőtörvényt), azaz:

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

vagyis

$$V(\mathbf{x}) = V_0 + \tfrac{1}{2}(x_1 \quad x_2 \quad \ldots \quad x_{3N}) \begin{bmatrix} H_{1,1} & H_{1,2} & \ldots & H_{1,3N} \\ H_{2,1} & H_{2,2} & \ldots & \\ \vdots & \vdots & & \\ H_{3N,1} & H_{3N,2} & & H_{3N,3N} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_{3N} \end{pmatrix},$$

ahol $H_{ij} := \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j}\right)_0$ az <u>erőállandó mátrix</u> Descartes koordinátákban.

[Megjegyzendő, hogy a H_{ij} erőállandó mátrix az elektronmozgásra vonatkozó, időtől független Schrödinger-egyenlet megoldásával számítható, az így adódó potenciális energia hiperfelületnek (PES) az egyensúlyi konfigurációban számított, geometriai koordináták szerinti második deriváltjával azonos. A H_{ij} erőállandó mátrixot *ab initio* elektronszerkezet számítások segítségével rendkívül jól lehet becsülni.]

Konvertáljuk a $V(\mathbf{x})$ potenciális energia függvényt tömegsúlyozott Descartes koordinátákba:

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

Végre eljutottunk arra a pontra, ahol megfogalmazhatjuk a rezgő mozgásra vonatkozó klasszikus mechanikai alapproblémát: Oldjuk meg Newton mozgásegyenleteit a

$$T = \tfrac{1}{2}\dot{\mathbf{q}}^T\dot{\mathbf{q}} \quad \text{és} \quad V(\mathbf{q}) = V_0 + \tfrac{1}{2}\mathbf{q}^T\mathbf{W}\mathbf{q}$$

kinetikus, illetve potenciális energia függvényekkel jellemzett rendszerre.

Természetesen a megoldás során alkalmazhatnánk a klasszikus mechanika $\mathbf{F} = -\nabla V = m\mathbf{a}$ egyenletét. Ehelyett azonban a Newton-féle mozgásegyenletek egy általánosabb megfogalmazását, a variációszámításból ismert un. *Lagrange-féle formalizmust* alkalmazzuk:

$$L(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}}; t) = T - V \ ,$$

ahol L az adott mozgásra vonatkozó Lagrange-függvény. A megfelelő Lagrange-egyenlet alakja:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}\right) - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0$$

Minthogy a $\mathbf{q}_i$ általánosított koordináták (eddig csak a tömegsúlyozott Descartes koordináta választásról beszéltünk) csak V-ben, míg időderiváltjaik csak T-ben szerepelnek, így azt kapjuk, hogy

$$\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}\right)=\left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i}\right)=\dot{q}_i$$

és

$$\left(\frac{\partial L}{\partial q_i}\right)=-\left(\frac{\partial V}{\partial q_i}\right)=-\sum_{j=1}^{3N}W_{ij}q_j$$

Tehát a harmonikus rezgőmozgásra vonatkozó Lagrange egyenlet a következő egyszerű alakot ölti:

$$\left(\frac{d^2q_i}{dt^2}\right)+\sum_{j=1}^{3N}W_{ij}q_j=0 \quad (i=1, 2, \ldots, 3N).$$

Ez csatolt differenciálegyenletek rendszere, melyet mátrix formában tudunk legtömörebben felírni:

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

A csatolt differenciálegyenlet-rendszer helyett nagyságrendekkel egyszerűbb egy nem csatolt differenciálegyenlet-rendszert megoldani, mely az egyszerű analitikus megoldás lehetőségét is felveti. Ehhez a $\mathbf{q}$ általánosított rezgési koordinátákat "szét kell csatolni" egymástól. Ezt egy unitér transzformáció ($\mathbf{U}^T\mathbf{U}=\mathbf{U}\mathbf{U}^T=\mathbf{I}$) segítségével próbáljuk meg elérni:

$$Q_k=\sum_{i=1}^{3N}U_{ik}q_i\text{, vagy másképpen } \mathbf{Q}=\mathbf{U}^T\mathbf{q} \text{ és } \mathbf{q}=\mathbf{U}\mathbf{Q}.$$

Következésképpen, $\ddot{\mathbf{q}}=\mathbf{U}\ddot{\mathbf{Q}}$.

A harmonikus rezgőmozgásra vonatkozó $\ddot{\mathbf{q}} + \mathbf{W}\mathbf{q} = \mathbf{0}$ Lagrange egyenlet az új, transzformált koordináta rendszerben a következő alakot ölti:

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

Ha az **U** unitér mátrixot úgy választjuk, hogy

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

akkor

$$\ddot{\mathbf{Q}} + \mathbf{\Lambda}\mathbf{Q} = \mathbf{0} \Rightarrow \left(\frac{d^2Q_k}{dt^2}\right) + \lambda_k Q_k = 0 \ , k = 1, 2, \ldots, 3N.$$

Tehát célkitűzésünknek megfelelően $3N$ egymáshoz nem csatolt egyenletből álló differenciálegyenlet-rendszerhez jutottunk. A Q_k-k a rezgő mozgást jellemző *normálkoordináták*, az általuk reprezentált mozgások az un. *normálrezgések*. A normálrezgésekben a molekula minden atomja harmonikus rezgőmozgást végez azonos rezgési frekvenciával, azonos fázisban (a mozgások extrémumain egyszerre haladnak át), de nem azonos amplitúdóval.

A k-adik normálrezgésnek megfelelő rezgési frekvencia

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

míg a normálkoordináták általános alakja

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

Az utolsó hat normálkoordináta közül, melyekre $\lambda_k = 0$, három a molekula haladó (transzlációs) mozgásának felel meg, míg 3(2) a forgási mozgásnak. Azaz a normálrezgések száma nemlineáris(lineáris) molekulára $3N - 6(5)$.

Az etilén normálrezgései (D_{2h})

A normálrezgésekhez megfelelő frekvenciák számozására elfogadott konvenció: R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* 23, 1997 (1955). Lényege:

- Kezdjük a teljesen szimmetrikus frekvenciákkal, állítsuk őket csökkenő számsorrendbe, a számozást ezután elvégezhetjük. Tegyük ugyanezt az összes többi irrep-hez tartozó frekvenciával.
- A nem-degenerált frekvenciákat számozzuk mindig a degeneráltak előtt. Ugyanazon frekvenciával rendelkező degenerált normálrezgések ugyanazt a számot kapják.
- Kivétel: lineáris háromatomos molekulák degenerált hajlítási frekvenciáit –történelmi okokból– továbbra is ν_2–nek jelöljük.

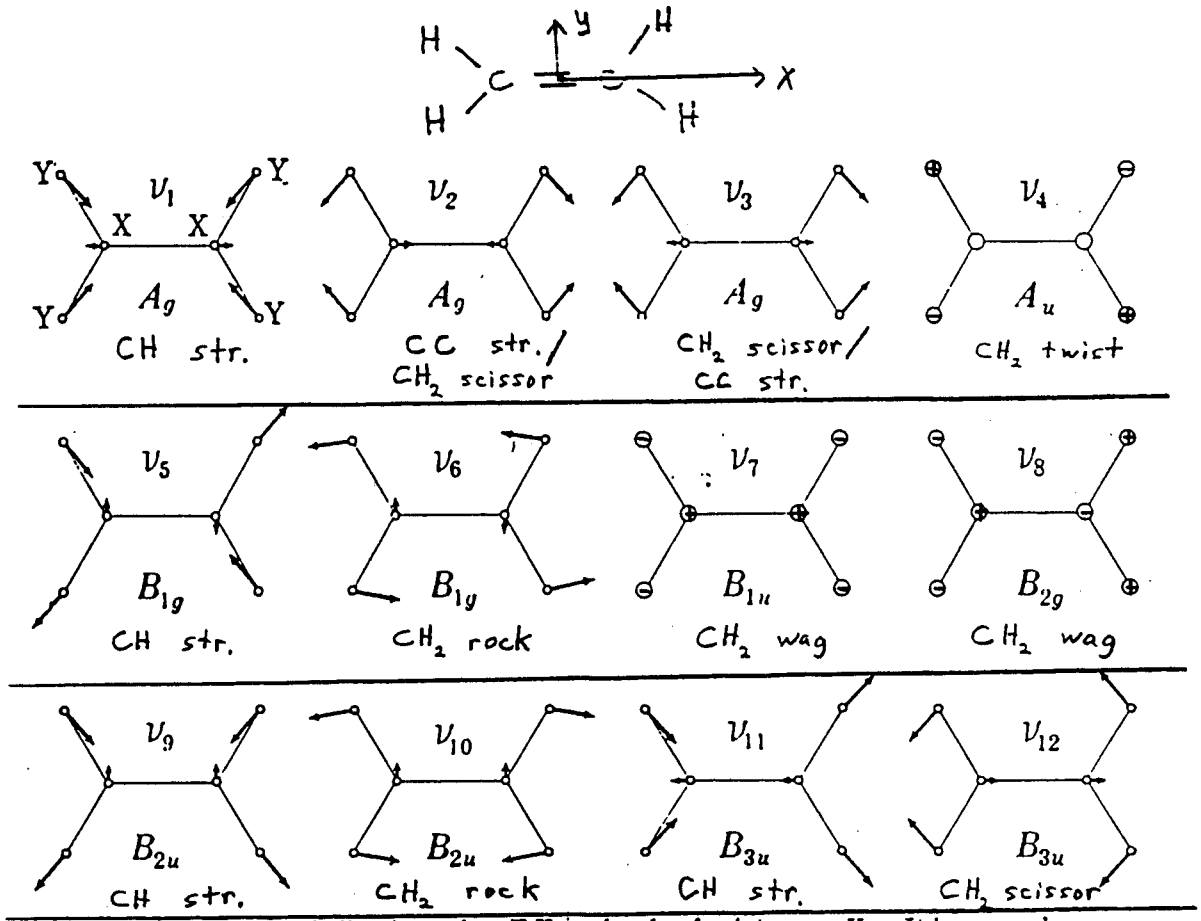


FIG. 44. **Normal vibrations of an X_2Y_4 molecule of point group V_h.**—It is assumed that the mass of X is larger than that of Y as in C_2H_4 or C_2D_4.

Molekularezgések kvantummechanikai tárgyalása

N-atomos molekulára a rezgési Schrödinger egyenlet általános alakja:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2}\sum_{i=1}^{3N}\frac{1}{m_i}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2}\right)+V(x_1,\ldots,x_{3N})\right]\Psi(\mathbf{x})=E\Psi(\mathbf{x})$$

A klasszikus tárgyaláshoz hasonlóan tételezzük fel, hogy a molekula egy mély potenciálvölgyben található és fejtsük sorba a $V(\mathbf{x})$ potenciált az egyensúlyi konfiguráció körül:

$$V(\mathbf{x})=V_0+\sum_{i=1}^{3N}\left(\frac{\partial V}{\partial x_i}\right)_0 x_i+\tfrac{1}{2}\sum_{ij}^{3N}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i\partial x_j}\right)_0 x_i x_j+\ldots$$

A harmonikus oszcillátor közelítésben

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

ahol $H_{ij}:=\partial^2 V/\partial x_i\partial x_j$ az un. erőállandó mátrix Descartes koordinátákban.

A klasszikus mechanikához hasonlóan egy unitér transzformáció segítségével tárgyalásunk koordináta rendszerét Descartes koordinátákból ($\mathbf{x}$) –a tömegsúlyozott koordinátákon ($\mathbf{q}$) keresztül– a sokkal előnyösebben alkalmazható normál koordinátákra ($\mathbf{Q}$) tudjuk változtatni. Ekkor a következőt írhatjuk:

kinetikus energia operátor: $\hat{T}=-\dfrac{\hbar^2}{2}\sum_{k=1}^{3N}\dfrac{\partial^2}{\partial Q_k^2}$

potenciális energia operátor: $\hat{V}=\tfrac{1}{2}\mathbf{Q}^T(\mathbf{U}^T\mathbf{W}\mathbf{U})\mathbf{Q}=\tfrac{1}{2}\mathbf{Q}^T\mathbf{\Lambda}\mathbf{Q}=\tfrac{1}{2}\sum_{k=1}^{3N}\lambda_k Q_k^2$

Azaz a rezgési egyenlet alakja normál koordinátákban:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2}\sum_{k=1}^{3N-6}\left(\frac{\partial^2}{\partial Q_k^2}\right)+\tfrac{1}{2}\sum_{k=1}^{3N-6}\lambda_k Q_k^2\right]\Psi(\mathbf{Q})=E\Psi(\mathbf{Q})$$

A következőket érdemes itt megjegyezni:

(a) Az összegzést most csak a belső, rezgési mozgásokra írtuk fel, azaz a haladó, illetve a forgó mozgást leválasztottuk.

(b) A Hamilton operátort rendkívül egyszerű alakban, egymáshoz nem csatolt harmonikus oszcillátorok összegeként írtuk fel:

$$\hat{H}=\sum_{k=1}^{3N-6}\hat{H}_k,$$

ahol

$$\hat{H}_k=-\frac{\hbar^2}{2}\frac{\partial^2}{\partial Q_k^2}+\frac{1}{2}\lambda_k Q_k^2 .$$

(c) A rezgési hullámfüggvény egy-dimenziós harmonikus oszcillátor függvények szorzataként írható fel:

$$\Psi_{\mathrm{v}}=\prod_{k=1}^{3N-6}\psi_{k,v_k}(Q_k)$$

Az egy-dimenziós harmonikus oszcillátor probléma megoldása

A Schrödinger egyenlet:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+\frac{1}{2}kx^2\right)u(x)=Eu(x)$$

Ismert a klasszikus mechanikából, hogy $\frac{1}{2}k \equiv 2\pi^2 m\nu^2$. A további számolás egyszerűsítése érdekében vezessük be a következő mennyiségeket:

$$\alpha := 2\pi m\nu/\hbar \quad \text{és} \quad \beta := 2mE/\hbar^2.$$

Ekkor

$$\left\{\frac{d^2}{dx^2}+\left[\beta-\alpha^2x^2\right]\right\}u(x)=0.$$

Most vezessünk be egy koordináta nyújtást: $\eta := \sqrt{\alpha}\,x$, majd a láncszabály kétszeri alkalmazása,

$$\frac{du}{dx}=\frac{du}{d\eta}\frac{d\eta}{dx}=\sqrt{\alpha}\frac{du}{d\eta} \quad \text{és} \quad \frac{d^2u}{dx^2}=\sqrt{\alpha}\frac{d(du/d\eta)}{d\eta}\frac{d\eta}{dx}=\alpha\frac{d^2u}{d\eta^2},$$

után a következő differenciálegyenletet kapjuk:

$$\left[\frac{d^2}{d\eta^2}+\left(\frac{\beta}{\alpha}-\eta^2\right)\right]u(\eta)=0$$

Az $u(\eta)$ megoldás függvényektől megköveteljük, hogy folytonosak és végesek legyenek (ez elegendő a hullámfüggvény normálásához). Vizsgáljuk a d.e. megoldásának aszimptotikus alakját (azaz $|\eta| \to \infty$). Ekkor $\beta/\alpha << \eta^2$, és így

$$u''(\eta)=\eta^2 u(\eta).$$

Az így kapott másodrendű d.e. általános megoldása (mint az behelyettesítéssel könnyen ellenőrizhető)

$$u(\eta)=A\exp(\eta^2/2)+B\exp(-\eta^2/2).$$

Minthogy $u(\eta)$-nak η minden értékére végesnek kell maradnia, így $A = 0$, azaz a keresett aszimptotikus megoldás

$$u(\eta)=B\exp(-\eta^2/2).$$

Próbálkozzunk egy olyan általános megoldással, mely a rendelkezésünkre álló aszimptotikus megoldástól csak egy $H(\eta)$ polinomban különbözik:

$$\boxed{u(\eta) = H(\eta)\exp(-\eta^2/2)}.$$

A $H(\eta)$ polinomnak úgy kell változnia η-val, hogy ha $|\eta| \to \infty$, akkor $\exp(-\eta^2/2)$ dominájon, azaz $u(\eta) \to 0$ ahogy $\eta \to \infty$.

Tehát feladatunk az, hogy találjunk egy megfelelő kifejezést $H(\eta)$-ra:

$$u' = H'\exp(-\eta^2/2) - \eta H \exp(-\eta^2/2)$$

$$u'' = H''e^{-\eta^2/2} - \eta H'e^{-\eta^2/2} - \left[\eta\left(H'e^{-\eta^2/2} - \eta He^{-\eta^2/2}\right)\right] - He^{-\eta^2/2}$$

$$\boxed{u'' = e^{-\eta^2/2}\left(-H + \eta^2 H - 2\eta H' + H''\right)}$$

A bekeretezett kifejezéseket a vizsgált d.e.-be helyettesítve:

$$\left[-H + \eta^2 H - 2\eta H' + H'' + \frac{\beta}{\alpha}H - \eta^2 H\right]\exp(-\eta^2/2) = 0$$

vagyis

$$\boxed{H'' - 2\eta H' + (\beta/\alpha - 1)H = 0}$$

Ez a sokat vizsgált Hermite-féle differenciálegyenlet, melynek analitikus megoldásai jól ismertek.

A Hermite-féle differenciálegyenletnek a kvantumkémia szempontjából jól viselkedő megoldásai csak akkor léteznek, ha β/α - 1 = 2n, ahol n = 0, 1, 2, ... (Minden más megoldás divergál.) Tehát a következő megoldásfüggvényeket kaptuk:

$$u_n(\eta) = N_n H_n(\eta) e^{-\eta^2/2},$$

$$N_n = \left(\frac{\sqrt{\alpha}}{\sqrt{\pi}\,2^n n!}\right) \text{ a normálási tényező,}$$

$H_n(\eta)$ az un. Hermite polinomok.

A Hermite polinomokra vonatkozó rekurzív összefüggés:

$$H_{n+1}(\eta) = 2\eta\, H_n(\eta) - 2nH_{n-1}(\eta)$$

Az első néhány Hermite polinom:

$H_0 = 1$
$H_1 = 2\eta$
$H_2 = 4\eta^2 - 2$
$H_3 = 8\eta^3 - 12\eta$
$H_4 = 12 - 48\eta^2 + 16\eta^4$
$H_3 = 120\eta - 160\eta^3 + 32\eta^5$

A megadott összefüggések alapján a rezgési hullámfüggvényeket ismertnek tételezzük fel.

Az E_n energiaszinteket a $\beta/\alpha - 1 = 2n$ megszorítás alapján számíthatjuk ki:

$$\frac{\beta}{\alpha} = \frac{2mE}{\hbar^2} \cdot \frac{\hbar}{2\pi m\nu} = \frac{2E}{h\nu},$$

azaz

$$\boxed{E_n = h\nu(n + \tfrac{1}{2})}, \text{ ahol } n = 0, 1, 2, 3, 4, \ldots$$

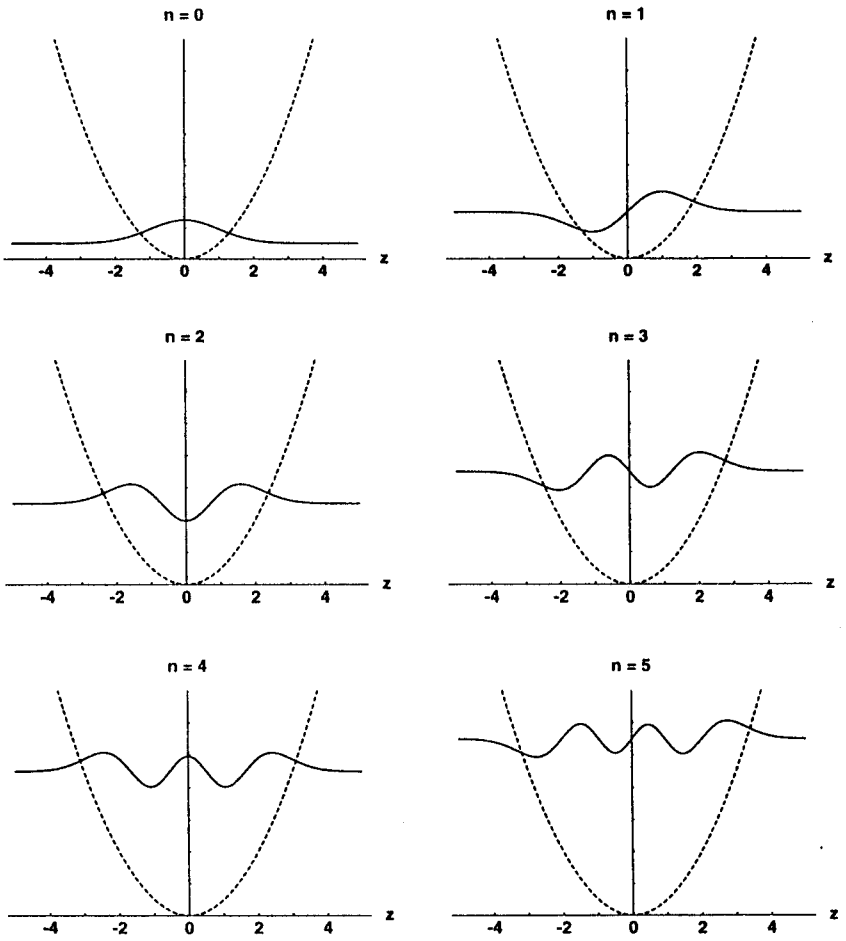


Figure 6.6-1. Dimensionless HO eigenfunctions `phiHOz[n, z]`.

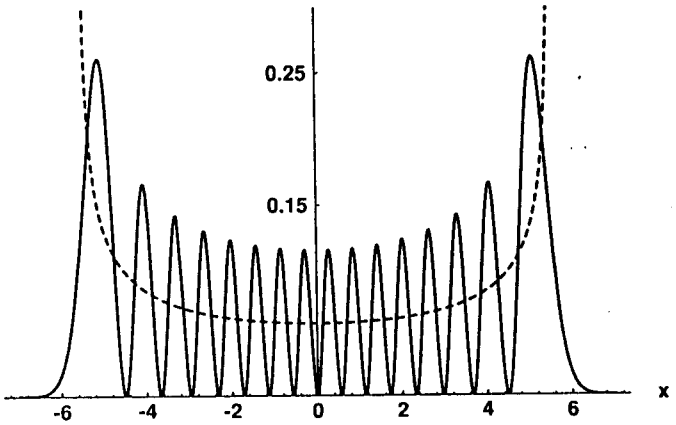


Figure 6.6-3. HO probability distribution for `n = 15`. Dashed curve is the classical distribution.

Molekularezgések kvantummechanikai tárgyalásának összefoglalása

(1) Egy mély potenciálvölgyben az egyensúlyi helyzet környékén kis amplitúdóval rezgő molekula teljes rezgési hullámfüggvénye a harmonikus közelítésben felírható, mint normálkordinátákban kifejezett, egy-dimenziós harmonikus oszcillátor hullámfüggvények szorzata. Az egyedi oszcillátorok hullámfüggvényei ortogonális (Hermite) polinomok és Gauss függvények szorzatai.

(2) A teljes rezgési energia felírható, mint az egyes normálrezgésekre vonatkozó kvantált rezgési energiák összege.

(3) A molekula alaprezgéseit a tömegsúlyozott Descartes koordinátákban kifejezett erőállandó mátrix ($H_{ij} := \partial^2 V / \partial x_i \partial x_j$) diagonalizálásával kaphatjuk meg.

(4) A molekulák rezgő mozgása még $T = 0$ K hőmérsékleten sem áll le, un. zéruspont rezgési energiával rendelkeznek (alapvető oka a Heisenberg-féle határozatlansági elv):

$$E_0 = \tfrac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \hbar\omega_k .$$

(5) A gerjesztett rezgési szintek, legalábbis a harmonikus oszcillátor közelítésben, egymástól egyenlő távolságra helyezkednek el, hiszen az energiakifejezés lineáris a rezgési kvantumszámban.

(6) Minthogy $H_0 = 1$, így az alapállapotra vonatkozó rezgési hullámfüggvény harang alakú Gauss-görbe. A gerjesztett rezgési állapotok zárushelyekkel rendelkeznek, az összes rezgési hullámfüggvény kiterjed a teljes térre.

Szimmetria és a normálkoordináták

Legyen $\hat{R}$ a molekula pontcsoportjának megfelelő szimmetria operátor. A rendszer $V(\mathbf{Q})$ potenciális energiája nem változhat a szimmetria művelet hatására:

$$\hat{R}V(\mathbf{Q}) = V(\mathbf{Q}) = \tfrac{1}{2}\sum_{k=1}^{3N-6}\lambda_k Q_k^2 = \tfrac{1}{2}\sum_{k=1}^{3N-6}\lambda_k(\hat{R}Q_k)^2$$

Nem-degenerált rezgések: $\hat{R}Q_k = \pm Q_k$.

Degenerált rezgések: $\hat{R}Q_k = \sum_m r_{km}Q_k$, az összegzés az összes λ_k (degenerált) sajátértéknek megfelelő normálrezgésen végigfut.

Tehát a normál koordináták a pontcsoport irreducíbilis reprezentációinak képezik a bázisát.

Kérdés: Milyen irreducíbilis reprezentációk szerint transzformálódnak például a H_2CO molekula normálrezgései?

Válasz: Helyezzük el a molekulát az *yz* síkban. Készítsük el a molekularezgések reducíbilis reprezentációját az egyes atomokon felvett *x*, *y*, *z* koordináták bázisán:

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	
A_1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	−1	−1	R_z
B_1	1	−1	1	−1	x, R_y
B_2	1	−1	−1	1	y, R_x
Γ_{red}	12	−2	2	4	

Idézzük fel, milyen szabályok alapján lehetett a reducíbilis reprezentáció karaktereit meghatározni:

(1) A karakterhez csak azok az atomok adnak hozzájárulást, melyek a szimmetria művelet hatására helyben maradnak.

(2) $\chi(\hat{E}) = 3N$.

(3) $\chi(\hat{C}_n^m) = N_{C_n^m}[1 + 2\cos(2\pi m/n)]$, a H_2CO-ra $m = 1$ és $n = 2$, míg N az el nem mozduló atomok száma (itt és a továbbiakban).

(4) $\chi(\hat{\sigma}) = N_\sigma$.

(5) $\chi(\hat{i}) = -3N_i$.

Nem marad más hátra, mint a reducíbilis reprezentáció redukálása az

$$a_\ell = \frac{1}{h}\sum_{\hat{R}} \chi^{(\ell)}(\hat{R})\chi(\hat{R})$$

összefüggés segítségével. Tehát például

$$a(A_1) = \frac{1}{4}[(1)(12) + (1)(-2) + (1)(2) + (1)(4)] = 4$$

Hasonlóképpen kapjuk, hogy $a(A_2) = 1$, $a(B_1) = 3$ és $a(B_2) = 4$.

Most határozzuk meg a haladó és forgó mozgásnak megfelelő irreducíbilis reprezentációkat:

$$\Gamma_{\text{halado}} = A_1 \oplus B_1 \oplus B_2 \quad \text{és} \quad \Gamma_{\text{forgo}} = A_2 \oplus B_1 \oplus B_2$$

azaz

$$\boxed{\Gamma_{\text{vib}} = 3A_1 \oplus B_1 \oplus 2B_2}.$$

Vegyük észre, hogy a teljesen szimmetrikus molekularezgések száma megegyezik a molekula független geometriai paramétereinek számával.

Rezgési hullámfüggvények általános szimmetriája

$$\Psi_{\mathrm{v}} = \prod_{k=1}^{3N-6} \psi_{k,v_k}(Q_k)$$

$$\psi_{k,v_k}(Q_k) = \frac{1}{\sqrt{2^{v_k}(v_k!)}} \left(\frac{\alpha_k}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\frac{\alpha_k Q_k^2}{2}} H_{v_k}(\alpha_k^{1/2} Q_k) \quad \text{és} \quad \alpha_k = \frac{\omega_k}{\hbar}.$$

Tehát

$$\psi_{k,0}(Q_k) = \left(\frac{\alpha_k}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\frac{\alpha_k Q_k^2}{2}},$$

$$\psi_{k,1}(Q_k) = \left(\frac{\alpha_k^3}{4\pi}\right)^{1/4} Q_k e^{-\frac{\alpha_k Q_k^2}{2}},$$

$$\psi_{k,2}(Q_k) = \left(\frac{\alpha_k}{4\pi}\right)^{1/4} (2\alpha_k Q_k^2 - 1) e^{-\frac{\alpha_k Q_k^2}{2}}.$$

(1) <u>*Alapállapotú*</u> hullámfüggvény: $(v_1, v_2, \ldots, v_{3N-6}) = (0,0,\ldots,0)$, azaz mindig teljesen szimmetrikus.

(2) <u>*Alaprezgések*</u>: $(v_1, v_2, \ldots, v_k, \ldots, v_{3N-6}) = (0,0,\ldots,1,\ldots,0)$, azaz mindig $\Gamma[Q_k]$ szerint transzformálódik.

(3) <u>*Rezgési felharmonikusok*</u>: $(v_1, v_2, \ldots, v_k, \ldots, v_{3N-6}) = (0,0,\ldots,L_k,\ldots,0)$, ha $L_k = 2$, akkor az első felhang mint $\Gamma[Q_k] \otimes \Gamma[Q_k]$ transzformálódik, ha $L_k = 3$, akkor a második felhang mint $\Gamma[Q_k] \otimes \Gamma[Q_k] \otimes \Gamma[Q_k]$ transzformálódik.

(4) <u>*Kombinációs rezgések*</u>: $(v_1, v_2, \ldots, v_k, \ldots, v_{3N-6}) = (0,0,\ldots,L_k,\ldots,L_l,\ldots,0)$, ha $L_k = 1$ és $L_l = 1$, akkor a kombinációs rezgés mint $\Gamma[Q_k] \otimes \Gamma[Q_l]$ transzformálódik, ha $L_k = 2$ és $L_l = 1$, akkor a kombinációs rezgés mint $\Gamma[Q_k] \otimes \Gamma[Q_k] \otimes \Gamma[Q_l]$ transzformálódik.

Példa: H_2O $\mathbf{v} = (0, 0, 0) \rightarrow A_1$; $\mathbf{v} = (0, 0, 1) \rightarrow B_2$; $\mathbf{v} = (0, 0, 2) \rightarrow B_2 \otimes B_2 = A_1$ és $\mathbf{v} = (0, 2, 1) \rightarrow A_1 \otimes A_1 \otimes B_2 = B_2$.

Infravörös színképek kiválasztási szabályai

Tekintsük a rezgési-forgási átmeneteket ugyanazon elektronállapotra:

$$(\text{rot}'', \text{vib}'', \text{el}) \rightarrow (\text{rot}', \text{vib}', \text{el}).$$

Az átmeneti dipólus mátrix elem:

$$\mathbf{R}^{nm} = \int \Psi_n^* \hat{\boldsymbol{\mu}} \Psi_m d\tau \quad \text{és} \hat{\boldsymbol{\mu}} = \sum_i q_i \mathbf{r}_i$$

Felső állapot $\Psi_n = \psi'_{\text{rot}}(\boldsymbol{\kappa}) \psi'_{\text{vib}}(\mathbf{Q}) \psi_{\text{el}}(\mathbf{r}_e; \mathbf{Q}, \boldsymbol{\kappa})$

Alsó állapot $\Psi_m = \psi''_{\text{rot}}(\boldsymbol{\kappa}) \psi''_{\text{vib}}(\mathbf{Q}) \psi_{\text{el}}(\mathbf{r}_e; \mathbf{Q}, \boldsymbol{\kappa})$

A dipólus momentum operátort tércentrált koordináta rendszerben fejeztük ki. Molekulacentrált koordináta rendszerre áttérve:

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = U(\boldsymbol{\kappa}) \hat{\boldsymbol{\mu}}_{mol}(\mathbf{r}_{\text{el}}; \mathbf{Q})$$

Az átmeneti dipólus mátrix elemre a következőt kapjuk:

$$\mathbf{R}^{nm} = \mathbf{R}_{\text{rot}} \mathbf{r}_{\text{vib}} = \mathbf{R}_{\text{rot}} \int \psi'_{\text{vib}}(\mathbf{Q})^* \mu_{\text{mol}}(\mathbf{Q}) \psi''_{\text{vib}}(\mathbf{Q}) d\tau$$

Az eltűnő integrálok szabálya alapján nyilvánvaló, hogy $R^{nm} = 0$, kivéve ha a $\Gamma[\psi'_{\text{vib}}] \otimes \Gamma[\mu_{\text{mol}}] \otimes \Gamma[\psi''_{\text{vib}}]$ direktszorzat tartalmazza a pontcsoport teljesen szimmetrikus irreducíbilis reprezentációját. Ha ψ''_{vib} a rezgési alapállapotnak felel meg, akkor az teljesen szimmetrikus. Tehát ahhoz, hogy az átmenet elektromos dipólus megengedett legyen, $\Gamma[\psi'_{\text{vib}}]$-nek a $\Gamma[\mu_{\text{mol}}]$-lal megegyező irreducíbilis reprezentációt kell tartalmaznia. Ez a fő kiválasztási szabályunk molekulák alaprezgéseire.

Példa: etilén (D_{2h})

$\mu_{mol} = (\mu_x, \mu_y, \mu_z)$ (B_{3u}, B_{2u}, B_{1u}) szerint transzformálódik

$$\Gamma_{vib} = 3A_g \oplus A_u \oplus 2B_{1g} \oplus B_{1u} \oplus B_{2g} \oplus 2B_{2u} \oplus 2B_{3u}$$

$(\nu_1-\nu_3)$ ν_4 (ν_5,ν_6) ν_7 ν_8 (ν_9,ν_{10}) (ν_{11},ν_{12})

Megállapíthatjuk tehát, hogy csak a ν_7, ν_9, ν_{10}, ν_{11} és ν_{12} rezgések jelennek meg az IR színképben.

További speciális kiválasztási szabály az infravörös spektroszkópiában, hogy a harmonikus oszcillátor közelítésben $\Delta v = \pm 1$, amit a Hermite polinomok alábbi tulajdonsága alapján érthetünk meg:

$$\langle m|x|n\rangle = \sqrt{\frac{n}{2\alpha}}\delta_{m,n-1} + \sqrt{\frac{n+1}{2\alpha}}\delta_{m,n+1}$$

Azaz a harmonikus oszcillátor közelítésben egy kétatomos molekulára, mely egyetlen rezgési szabadsági fokkal rendelkezik, csak egy átmenet, az "alaprezgés" jelenhet meg a rezgési színképben.

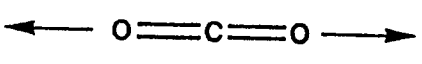
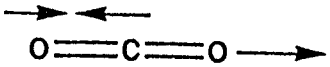
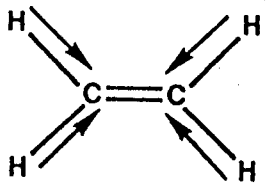
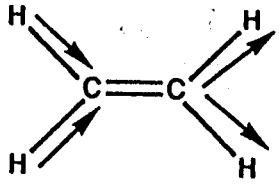
Az IR abszorpció intenzitását a dipólus momentumnak a Q_k normál koordináta szerinti deriváltja, pontosabban annak négyzete határozza meg. A tiltott átmenetekre ezek szerint $(\partial\mu/\partial Q_k)_e = 0$.

$$\boldsymbol{\mu}_{mol}(\mathbf{Q}) = \boldsymbol{\mu}_e + \sum_{k=1}^{3N-6}\left(\frac{\partial\boldsymbol{\mu}}{\partial Q_k}\right)_e Q_k + \ldots$$

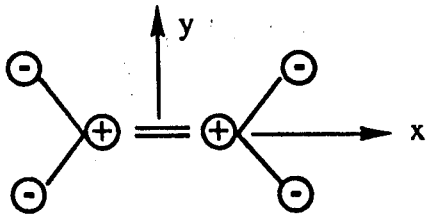
$$\mathbf{r}_{vib} = \int \psi'_{vib}(\mathbf{Q})\left[\boldsymbol{\mu}_e + \sum_{k=1}^{3N-6}\left(\frac{\partial\boldsymbol{\mu}}{\partial Q_k}\right)_e Q_k + \ldots\right]\psi''_{vib}(\mathbf{Q})d\mathbf{Q}$$

$$\mathbf{r}_{vib} = \sum_{k=1}^{3N-6}\left(\frac{\partial\boldsymbol{\mu}}{\partial Q_k}\right)_e \int \psi'_{vib}(\mathbf{Q})Q_k\psi''_{vib}(\mathbf{Q})\,d\mathbf{Q}$$

A harmonikus oszcillátor közelítésben csak az alaprezgések megengedettek: $\Delta v_k = \pm 1$, $\Delta v_j = 0, j \neq k$, k=0, 1, 2, ..., $3N$–6.

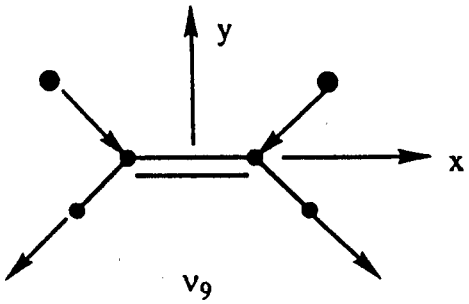
 IR inactive	$\nu_1(\sigma_g^+)$	$\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_1}\right) = 0$
 IR active	$\nu_3(\sigma_u^+)$	$\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_3}\right) \neq 0$
	$\nu_1(a_g)$	$\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_1}\right) = 0$ IR inactive
	$\nu_{11}(b_{3u})$	$\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_{11}}\right) \neq 0$ IR active

ν_7



$$r_{vib} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ r_z \end{pmatrix}$$

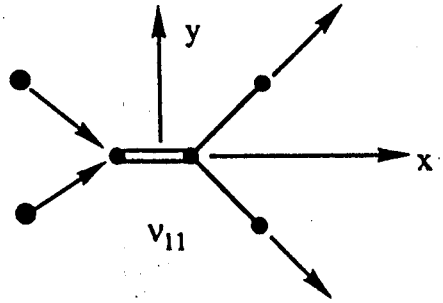
(ν_9, ν_{10})



ν_9

$$r_{vib} = \begin{pmatrix} 0 \\ r_y \\ 0 \end{pmatrix}$$

(ν_{11}, ν_{12})



ν_{11}

$$r_{vib} = \begin{pmatrix} r_x \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Table 6.3 Typical bond-stretching and angle-bending group vibration wavenumbers ν.

Bond-stretching		Bond-stretching	
Group	$\tilde{\nu}$/cm^{-1}	Group	$\tilde{\nu}$/cm^{-1}
≡C–H	3300	–O–H	3600‡
=C(H)–	3020	>N–H	3350
except O=C(H)–	2800	>P=O	1295
>C–H	2960	>S=O	1310
–C≡C–	2050	Angle-bending	
		≡C–H	700
>C=C<	1650	≡C(H)–	1100
>C–C<	900		
>Si–Si<	430	–C(H)–	1000
>C=O	1700		
–C≡N	2100		
>C–F	1100		
>C–Cl	650	>C(H)–	1450
>C–Br	560		
>C–I	500	C≡C–C	300

* May be reduced in a condensed phase by hydrogen bonding.

† It is common to use the symbols ν(X–Y), δ(X–Y), and γ(X–Y), for stretching, in-plane bending, and out-of-plane bending respectively, in the X–Y group. In addition the word 'deformation' is often used to imply a bending motion.

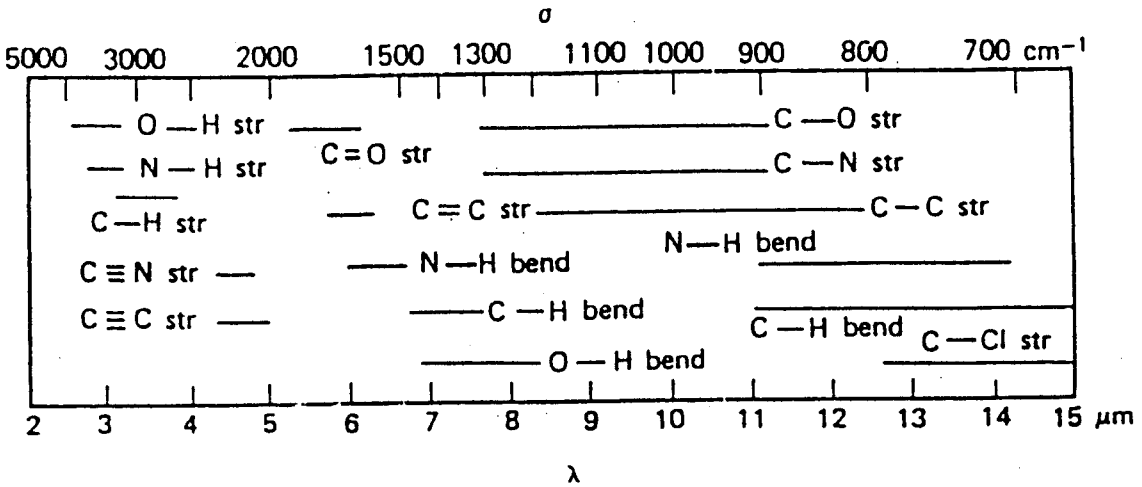
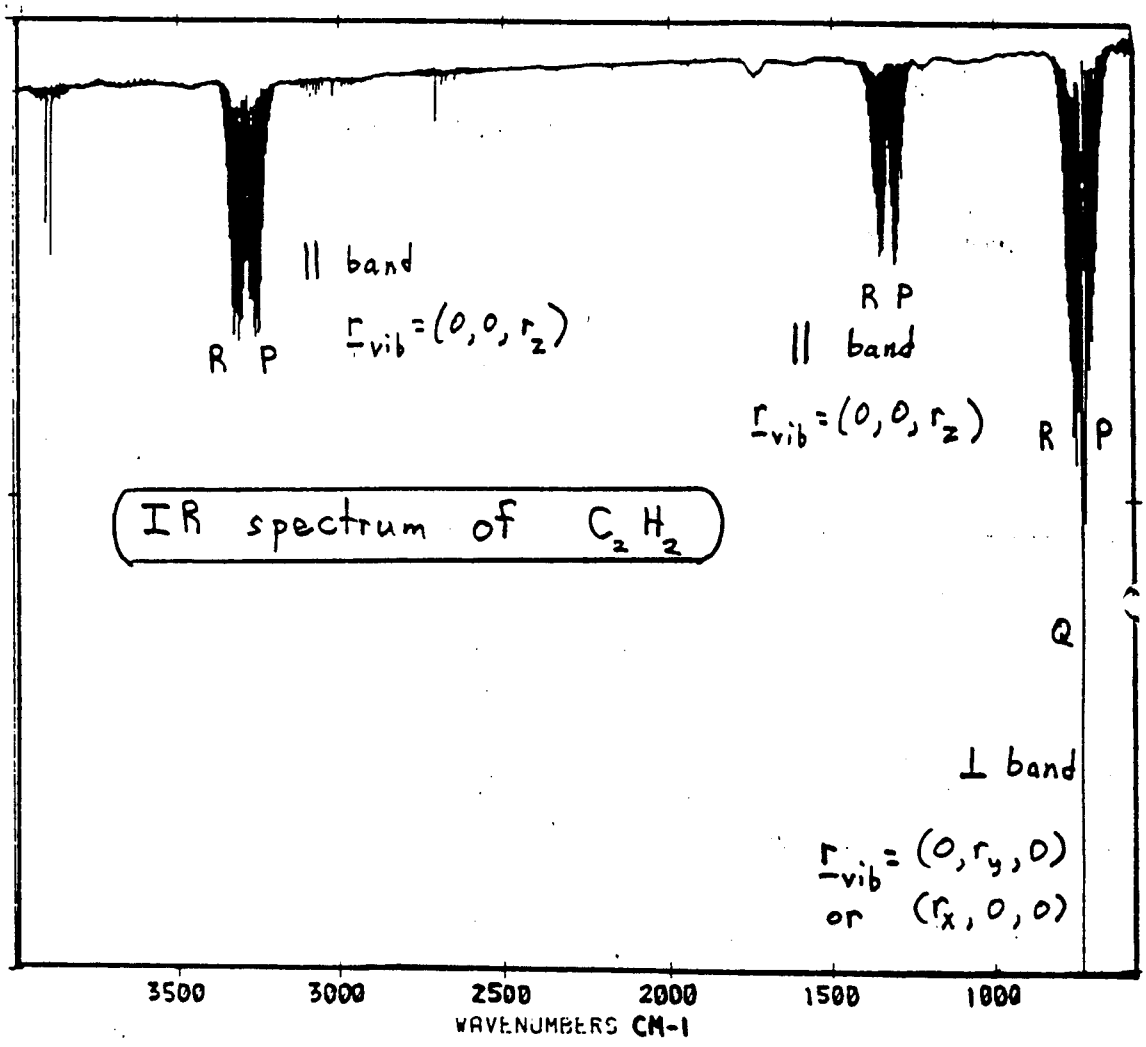
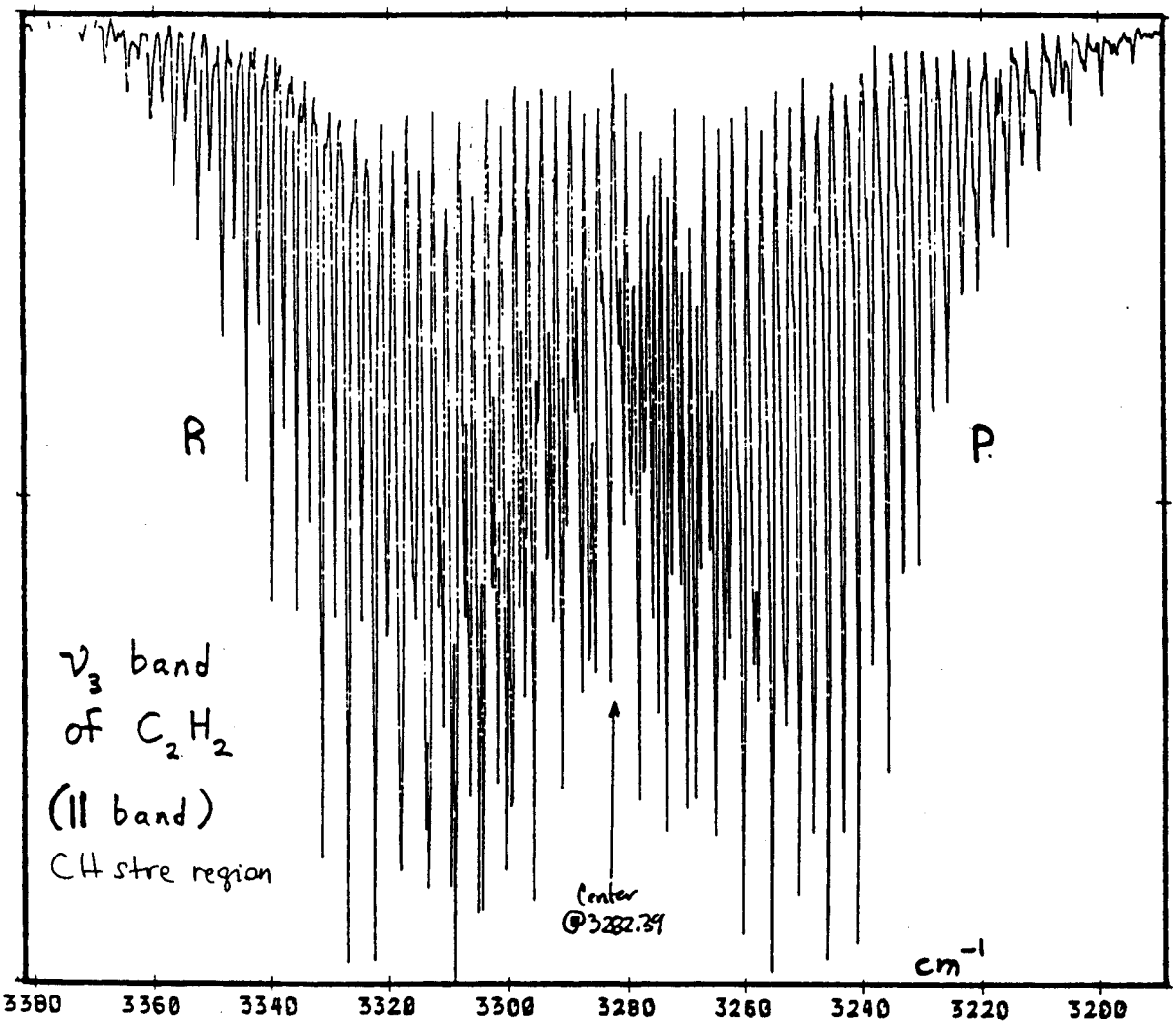


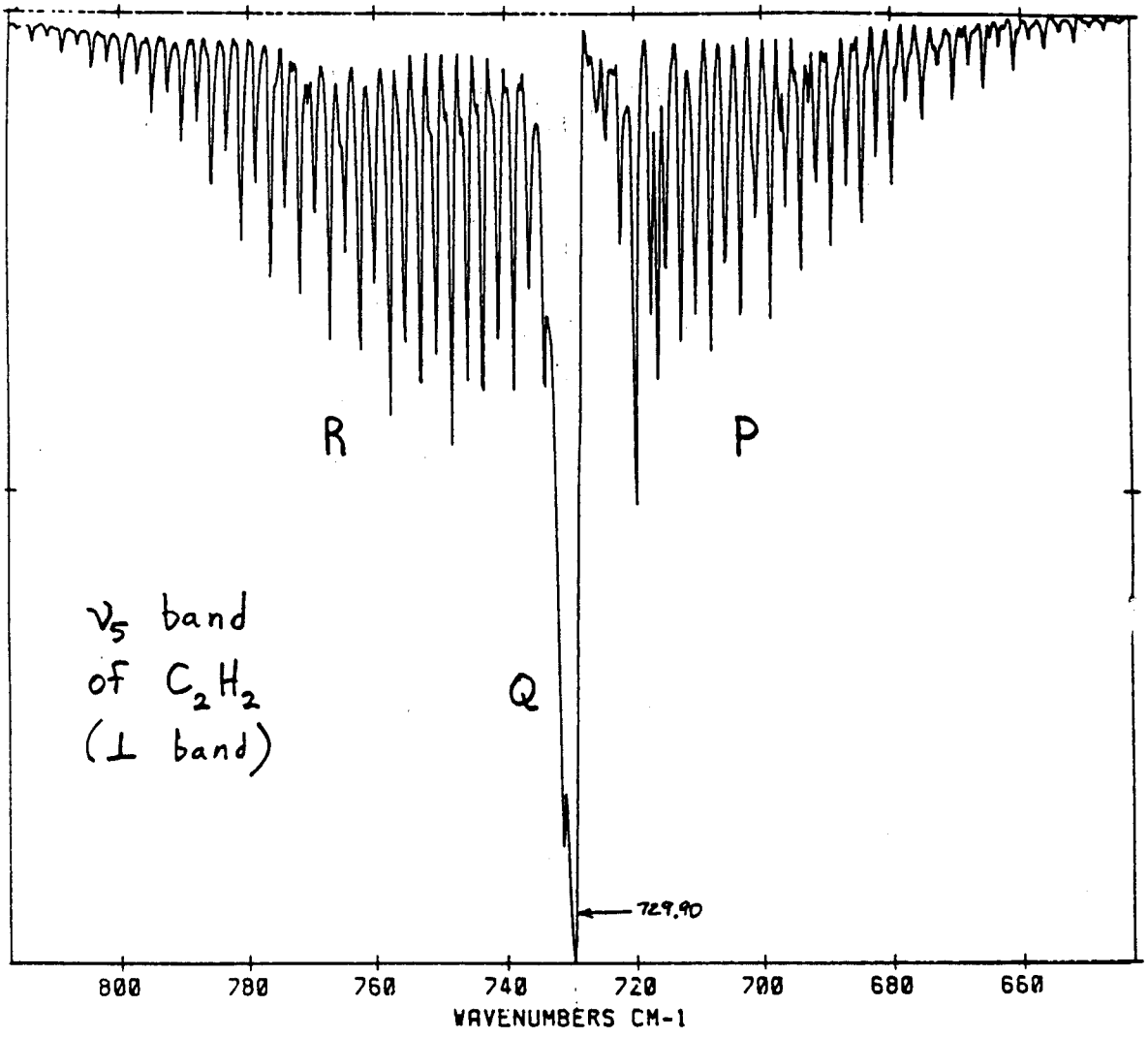
Fig. 6.7 Group frequencies for IR absorption. The scale is linear in wavelength, not frequency.



|| bands: transition moment directed along internuclear axis. PR branches present.

⊥ bands: transition moment perpendicular to internuclear axis. PQR branches present.


R
P
ν_3 band
of C_2H_2
(⊥ band)
CH stre region
Center
@3282.39
cm^{-1}
3380
3360
3340
3320
3300
3280
3260
3240
3220
3200



Conclusions for band structure of $^1\Sigma$ electronic states of linear molecules:

∥ band	$\Delta J = \pm 1$	PR branches
⊥ band	$\Delta J = 0, \pm 1$	PQR branches

Belső koordináták

A Descartes koordinátáknál többnyire előnyösebb a belső koordináták használata egy adott rendszer rezgési-forgási mozgásainak tárgyalására, illetve az ezen koordinátákon alapuló Hamilton operátor sajátérték egyenletének numerikus megoldására.

Bár a belső koordináták definíciója tulajdonképpen ízlés kérdése (bármely teljes, nem-redundáns belső koordináta rendszer a másikkal elvileg ekvivalens), a kvadratikus erőterek reprezentációjára a spektroszkópusok már hosszú ideje alkalmaztak jól meghatározott szimmetria és lokális belső koordinátákat, melyeket szokás vegyérték koordinátáknak is nevezni. Ezen koordinátáknak öt alaptípusa van: kötésnyújtási (stretching), kötéshajlítási (bending), lineáris kötéshajlítási (akkor lép fel, ha a koordinátát definiáló három atom egyensúlyi magkonfigurációban egy egyenes mentén helyezkedik el), síkból történő kitérítési (out-of-plane) és torziós (torsional) koordináták.

Legyen $\mathbf{r}_{ab} = r_b - r_a$ az a atomból a b atomba mutató vektor, valamint $\mathbf{e}_{ab} = \mathbf{r}_{ab} / |\mathbf{r}_{ab}|$ az ennek megfelelő egységvektor. Ekkor az öt alapvető vegyérték koordináta definícióját a következőképpen adhatjuk meg:

STRE $\quad r_{ab} = |\mathbf{r}_{ab}| \qquad 0 < r_{ab} < \infty$

BEND $\quad \phi_{abc} = \cos^{-1}(\mathbf{e}_{bc} \cdot \mathbf{e}_{ba}) \qquad 0 < \phi_{abc} < \pi$

LIN $\quad \Theta^{d}_{abc} = \sin^{-1}\left[\mathbf{e}_{ba} \cdot (\mathbf{e}_{bc} \times \mathbf{e}_{bd}) / \sin\phi_{cbd}\right]$,

ahol $\mathbf{e}_d$ rögzített, a hajlítási síkra merőleges irányvektor; azaz Θ invariáns a haladó mozgásokra, de nem invariáns minden forgatásra.

OUT $\quad \gamma_{abcd} = \sin^{-1}(\mathbf{e}_{bc} \cdot (\mathbf{e}_{bc} \times e_{bd}) / \sin\phi_{cbd}) \qquad -\pi < \gamma_{abcd} < \pi$

TORS $\quad \sin\tau_{abcd} = \mathbf{e}_{ba} \cdot (\mathbf{e}_{cb} \times e_{cd}) / (\sin\phi_{cbc} \sin\phi_{bcd}) \qquad -\pi/2 < \tau_{abcd} < 3\pi/2$

Természetesen további belső illetve vegyérték koordinátákat is lehet definiálni. Ezek közül az egyik legismertebb a Simons-Parr-Finlan (SPF) koordináta, mely a nyújtási koordináta reciprokával arányos és definíciója a következő: $\rho_{ab} = (r_{ab} - r^0_{ab}) / r_{ab} = 1 - r^0_{ab} / r_{ab}$, ahol r^0_{ab} egy (rögzített) referencia kötéshossz (r^0_{ab}-t tipikusan az r_{ab} kötéshossz egyensúlyi értékével vesszük azonosnak). További szívesen alkalmazott koordináta típusok: Jacobi-koordináták, hipergömbi koordináták, stb.

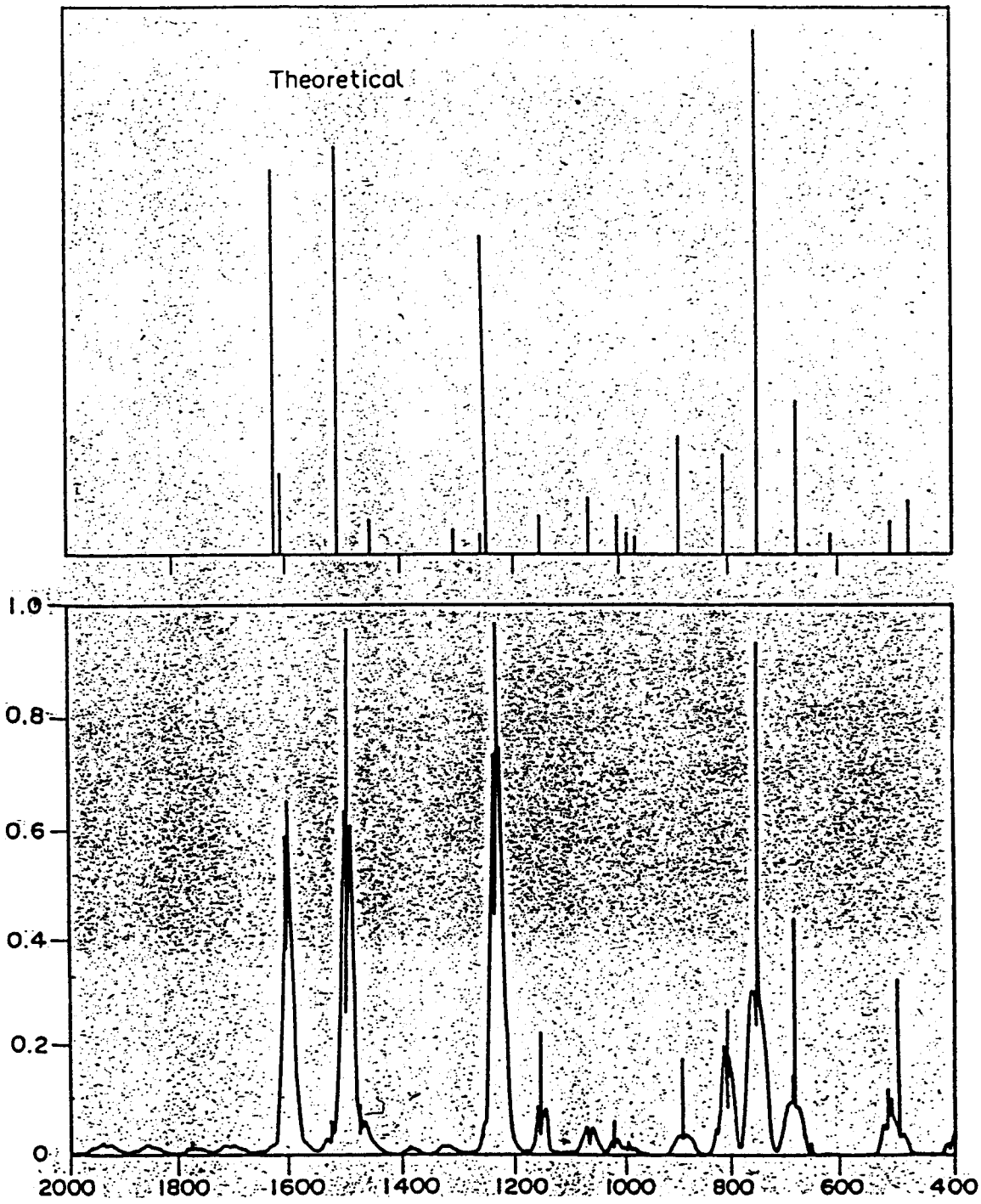
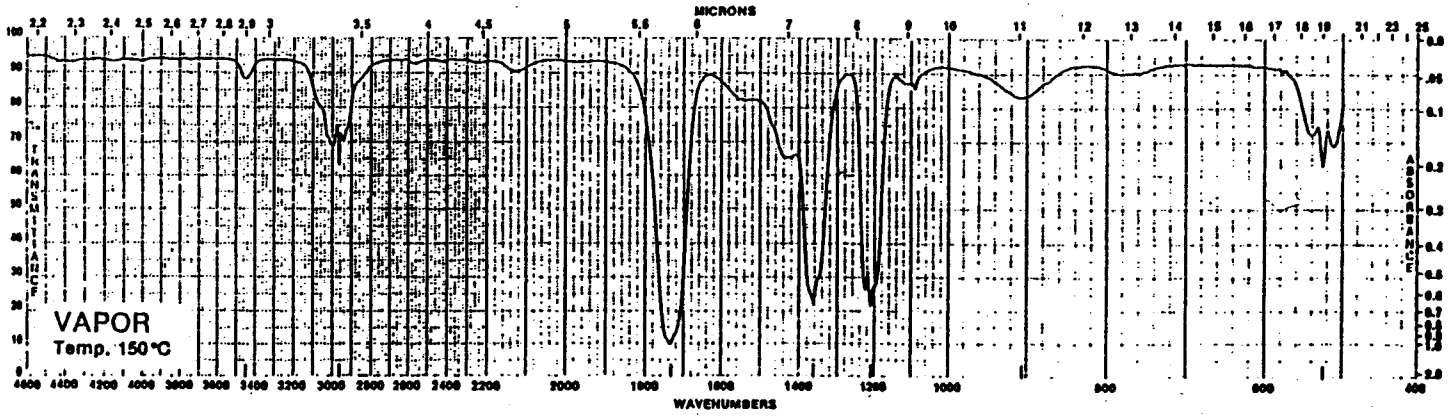
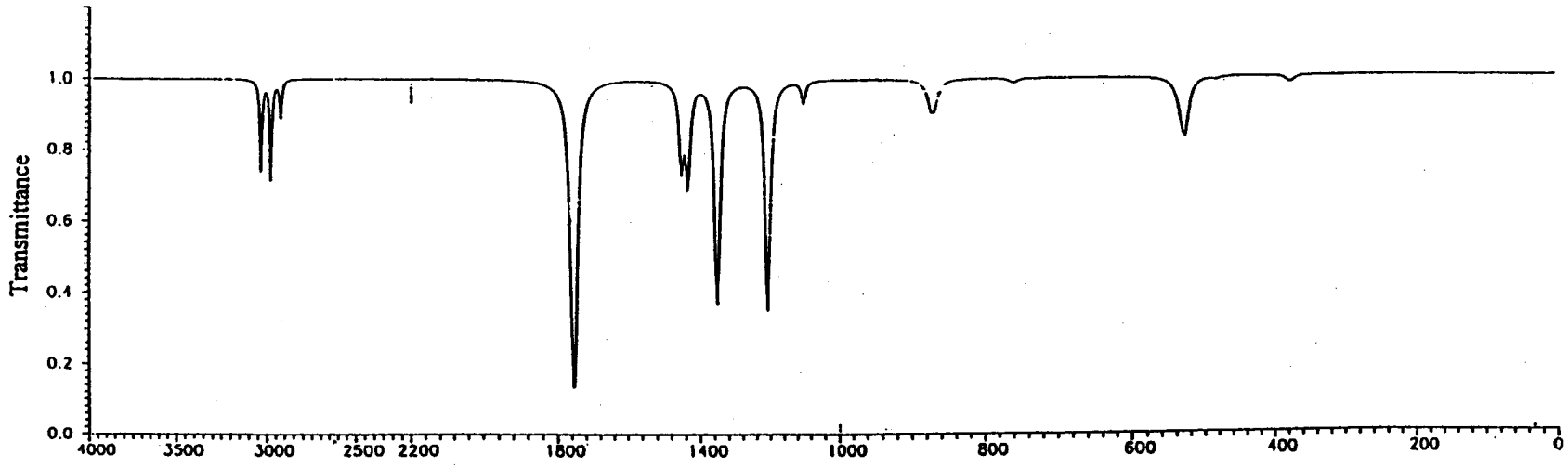


Fig. 2. Experimental and theoretical i.r. spectrum of fluorobenzene.

Infrared Spectra of Acetone





MOLEKULAMECHANIKA (MM)

Az 1960-as években a rezgési színképek elméleti számítása, valamint értelmezése kapcsán a rezgési potenciális energia felület (PES) különböző un. erőtér modelljeit fejlesztették ki: központi erőterek (*central force fields*, CFF: a PES a molekula kovalens kötésviszonyait figyelembe nem vevő párkölcsönhatások összege), illetve vegyérték erőterek (*valence force fields*, VFF: a PES kötéshosszaktól illetve szögektől függő tagokat tartalmaz).

A spektroszkópiai VFF-k ideális kiindulási pontját képezték azon módszereknek, melyeket összefoglaló néven molekulamechanikai modelleknek nevezünk. Lényegük: az elektronszerkezet számításnál megismert BO modellt követve most az atomokra vonatkozó elektroneloszlást tekintjük állandónak, csak a magok (rugókkal összetartott merev –esetleg deformálható– gömbök) mozgását vizsgáljuk. Több ezer atomból álló rendszerek (polimerek, biológiai rendszerek, stb.) is gond nélkül vizsgálhatók.

A MM energia függvénye:

$$E_{\text{teljes}} = E_{\text{stre}} + E_{\text{bend}} + E_{\text{tors}} + E_{\text{nemkoto}}$$

Kötésnyújtási járulék (E_{stre}):

$$E_{\text{stre}} = \sum k_{\text{stre}} (l - l_0)^2$$

$$E_{\text{stre}} = \sum D_{\text{e}} \left[1 - \exp\{-\alpha(l - l_0)\}\right]^2$$

Kötésszög-hajlítási járulék (E_{bend}):

$$E_{\text{bend}} = \sum k_{\Theta} (\Theta - \Theta_0)^2$$

Diéderes szög-hajlítási járulék (E_{tors}):

$$E_{\text{tors}} = \sum V_n (1 + s \cos n\omega)$$

V_n a forgási gát, n a forgás periodicitása, $s = +1/-1$ (fedő/nyitott minimum).

Nemkötő kölcsönhatások járuléka ($E_{\text{nemkötő}}$):

$$E_{\text{vdW}} = \sum \varepsilon \left[(r_m / r)^{12} - 2(r_m / r)^6 \right]$$

$$E_{\text{el}} = \sum q_i q_j / D r_{ij}$$

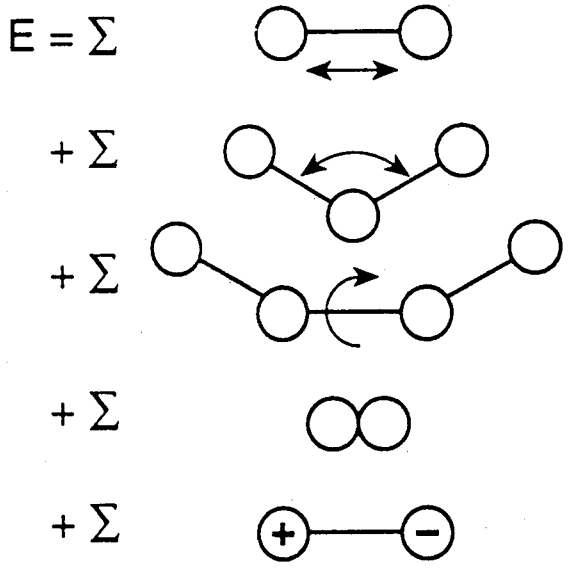


Fig. 3.1 Pictorial representation of the terms included in a molecular mechanics force field.

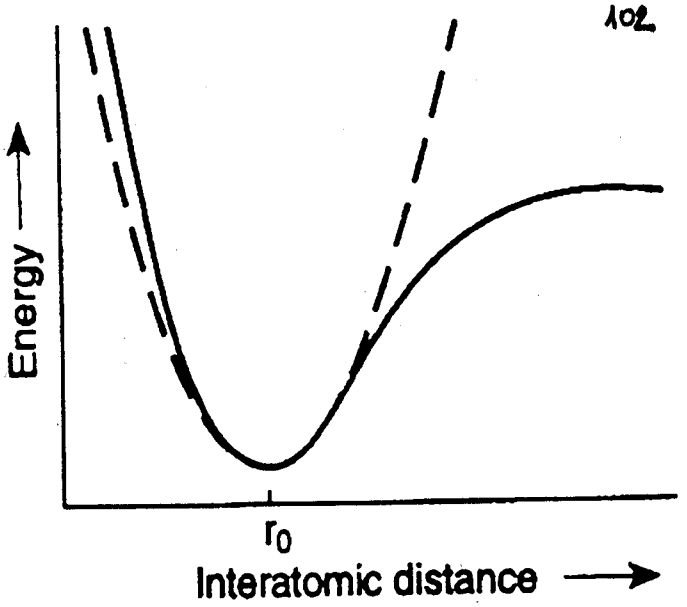


Fig. 3.2 Curves showing the variation of bond stretch energy with distance: — Morse potential; -- harmonic potential.

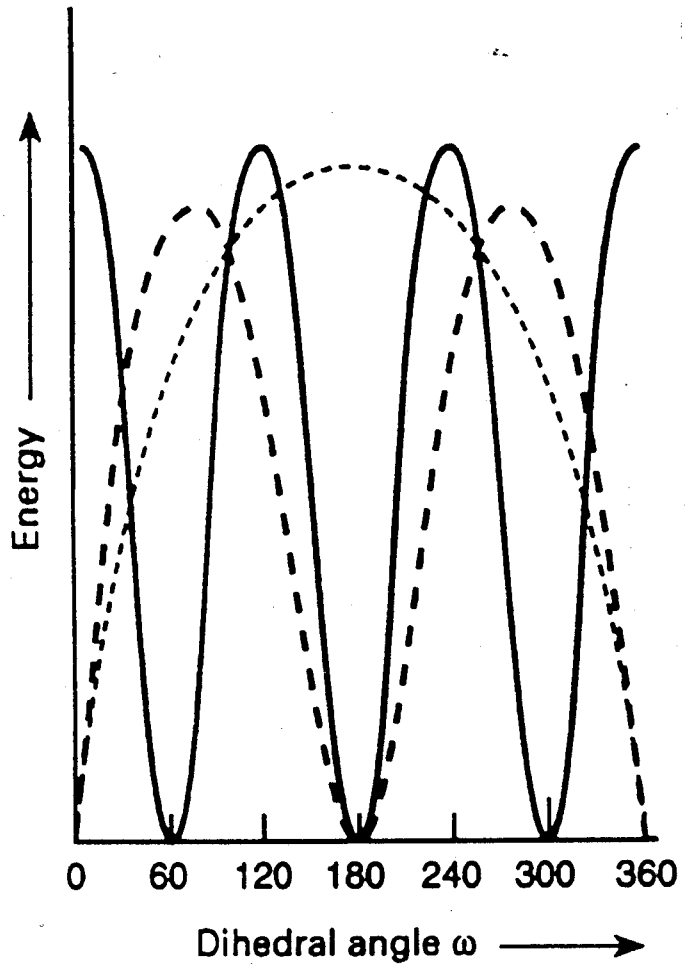


Fig. 3.3 Variation of energy with dihedral angle for one-(···), two-(--) and threefold (—) barriers.

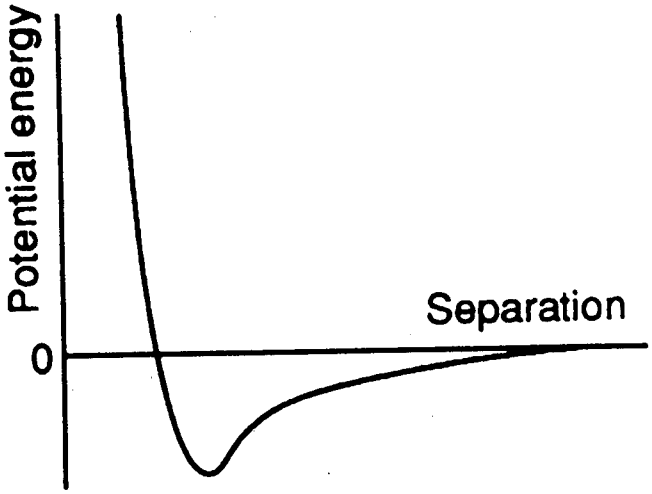


Fig. 3.4 A typical van der Waals curve.

Raman spektroszkópia

1923-ban Smekal, egy osztrák fizikus, megjósolta, hogy a molekulákról szóródó sugárzás nemcsak a beeső fotonok sugárzási energiájával megegyező energiájú fotonokat, hanem azoktól eltérő energiájú fotonokat is tartalmaz még abban az esetben is, ha a beeső sugárzás frekvenciája nem felel meg a molekulát jellemző egyetlen energiaszint különbségnek sem.

1928-ban Sir Chandrasekhara Venkata Raman, egy indiai fizikus (1888-1970), először végzett el olyan kísérleteket folyékony benzol segítségével, melyek a fenti jóslatot bizonyították. A kísérleteket Nobel-díjjal jutalmazták már 1930-ban.

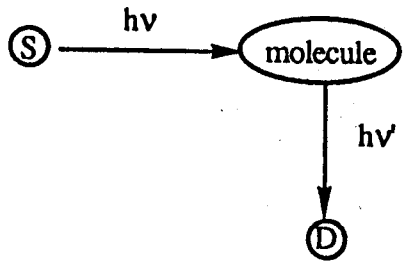
Sugárzás-anyag kölcsönhatás lehetséges kimenetelei:

(a) Stimulált abszorpció illetve emisszió.

(b) Elasztikus (rugalmas) szórás ($h\nu_0 = h\nu'$), ezt *Rayleigh szórásnak* nevezzük.

(c) Inelasztikus (rugalmatlan) szórás ($h\nu_0 \neq h\nu'$), ezt *Raman szórásnak* nevezzük.

A Lord Rayleigh (John William Strutt Rayleigh, 1842–1919) által felfedezett és róla elnevezett szórástörvénynek spektroszkópiai jelentősége igazából nincs. (Lord Rayleigh az argon felfedezéséért kapta a fizikai Nobel díjat 1904-ben.) Ellenben az ég kék színét megmagyarázza: a szórás a hullámhossz negyedik hatványával fordítva arányos, így a Nap fehér fényéből a levegő a szemünkbe a kék összetevőt juttatja a legnagyobb intenzitással.



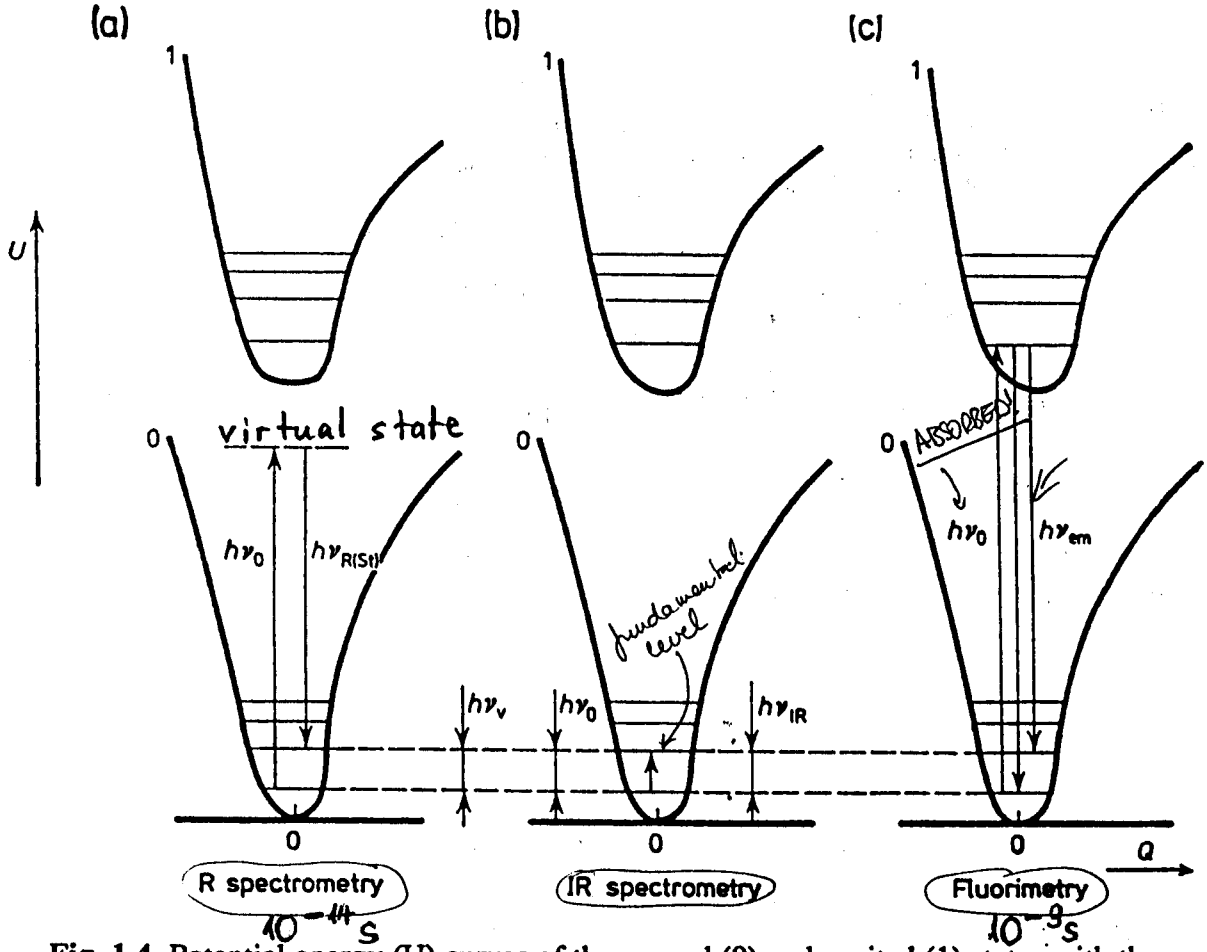


Fig. 1.4 Potential energy (U) curves of the ground (0) and excited (1) states with the energy levels and transitions between them as observed by infrared spectrometry, fluorimetry and Raman spectrometry methods.

A Raman szórás tehát a fotonoknak molekulákról történő inelasztikus szóródása. A sugárzás szórása (azaz a sugárzás-anyag kölcsönhatás) pillanatszerűen történik (10^{-14} s-on belül). A Raman szórást élesen meg kell különböztetni a nemrezonáns fluoreszcenciától, amelyben a belépő foton először elnyelődik, majd mintegy 10^{-8} s múlva egy második foton emissziója történik. Fontos még egyszer kiemelni, hogy a Raman szórás akkor is bekövetkezik, ha $h\nu_0$ nem felel meg a molekula egyetlen energiaszint különbségének sem.

A Raman szórás során (a beeső sugárzás tipikusan a látható tartományban van) energiaátadás következhet be mind a sugárzástól a molekulának (*Stokes vonalak*), mind a molekulától a sugárzásnak (*anti-Stokes vonalak*). Az anti-Stokes vonalak intenzitása lényegesen kisebb a Stokes-vonalak intenzitásánál, minthogy azok gerjesztett energiaszintekből indulnak ki, melyek populációja –a Boltzmann eloszlásnak megfelelően– kisebb. A Raman szórás intenzitása tipikusan csak mintegy (1/1000) része a Rayleigh szórás intenzitásának.

A lézerek bevezetése a spektroszkópia gyakorlatába az 1960-as években forradalmasította a Raman spektroszkópiát. Mind rezgési, mind forgási Raman spektroszkópiáról beszélhetünk.

A rezgési Raman spektroszkópia főbb jellegzetességei

(1) A Raman spektroszkópia többnyire kiegészíti az infravörös spektroszkópiát:

(a) A kovalens kötések általában erős Raman sávokat adnak, míg az ionos kötések általában erős IR sávokat.

(b) A homonukleáris kétatomos molekulák nem láthatók infravörös spektroszkópiával, de Raman színképük könnyen detektálható.

(c) Az IR és a Raman spektroszkópiára különböző kiválasztási szabályok vonatkoznak. A kölcsönös kizárás szabálya: ha egy molekula inverziós centrummal rendelkezik, a Raman aktív sávok IR inaktívak, és az állítás fordítottja is igaz.

(2) A Raman spektroszkópia ideális vizes oldatok tanulmányozására, amire az IR spektroszkópia nehezen alkalmazható: a Raman spektroszkópia rendkívül hasznos fiziológiás rendszerek tanulmányozására.

(3) Az IR spektroszkópiával ellentétben a Raman készülék a rezgési spektrum teljes tartományában alkalmazható.

(4) A minta előkészítése általában egyszerű. A folyadékokat általában kapilláris csőbe helyezik.

(5) Hátrány: a fluoreszcencia háttér szerves (vagy más) molekulák esetén erősen komplikálhatja a Raman színképet, illetve annak értelmezését.

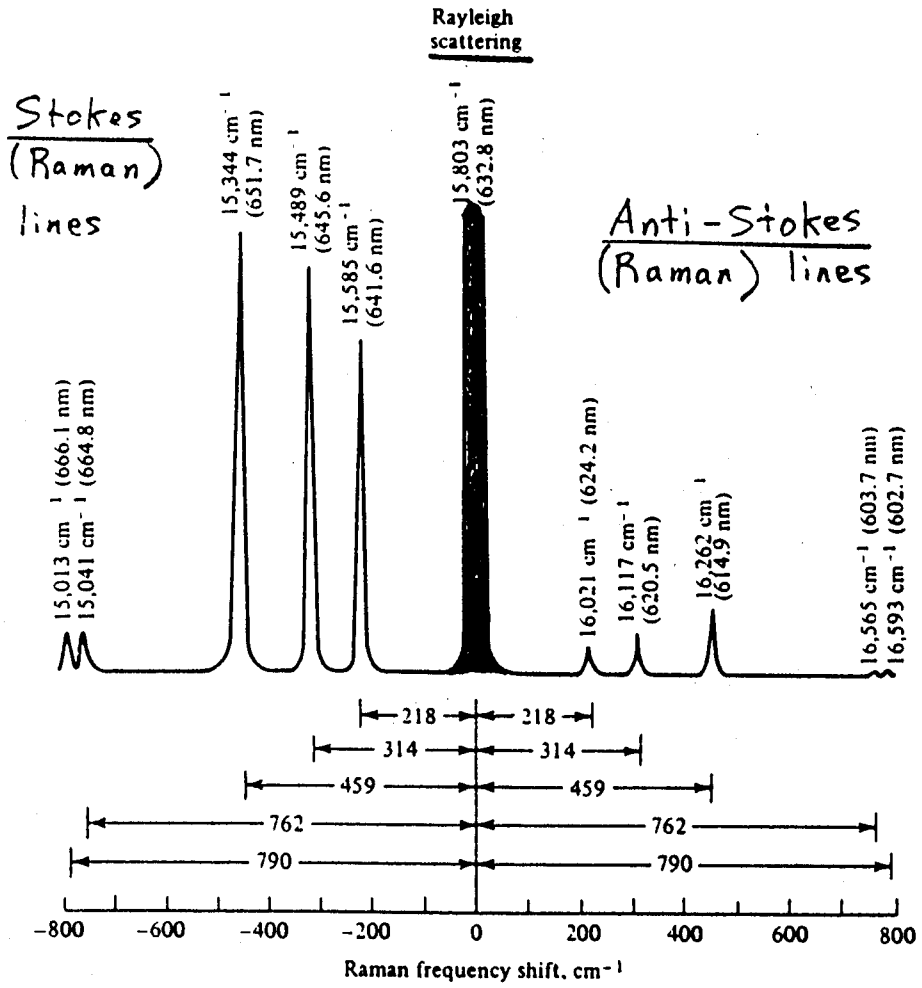


Fig. 8-2 Raman spectrum of CCl_4 obtained with a He-Ne laser.
[ν_0 is typically in the visible region.]

Kölcsönös kizárás szabálya:

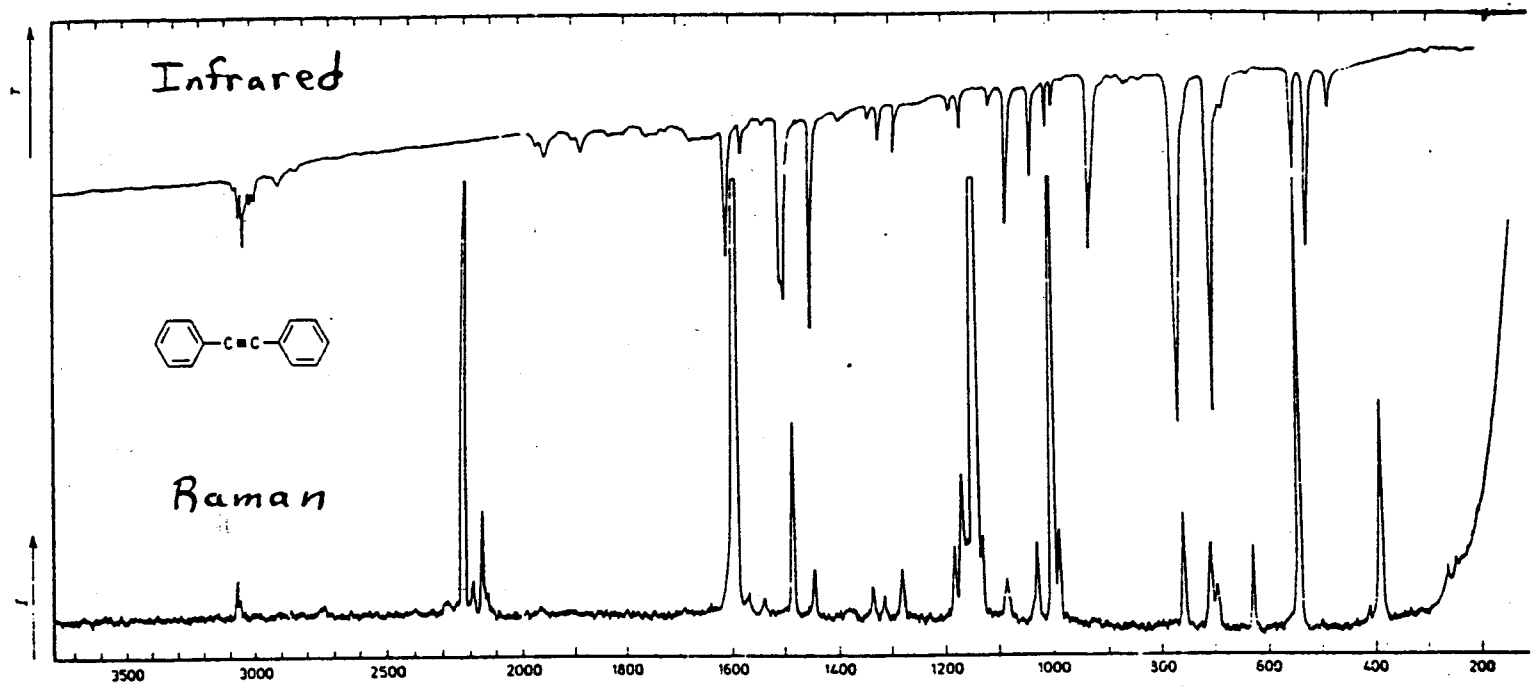


Fig. 9.7—Diphenylacetylene, C (colourless), He–Ne. 3070, 3055, 3025, 3010, ν_{C-H} of the aromatic ring; 2225 (R), $\nu_{C\equiv C}$, 21: overtone amplified by Fermi resonance with the $\nu_{C\equiv C}$ vibration (the presence of both bands is characteristic of the disubstituted ace lene); 1600, 1590, 1500, 1490, 1445, $\nu_{C=C}$ of the aromatic ring; 1025, δ_{C-H}, 995, $\nu_{C=C}$ sym, 755, γ_{C-H}, 690, δ_{C-C} of the ring (m substituted benzene)

A Raman effektus klasszikus elmélete

Az elektromágneses sugárzás **E** elektromos tere a kétatomos molekulát polarizálja, és így dipólus momentumot indukál:

$$\mu_{z,\text{indukalt}} = \alpha_{zz} E_z$$

Az általános 3-dimenziós esetben a következőt írhatjuk:

$$\boldsymbol{\mu}_{\text{ind}} = \boldsymbol{\alpha}\mathbf{E} \quad \text{vagy} \quad \begin{pmatrix} \mu_{x,\text{ind}} \\ \mu_{y,\text{ind}} \\ \mu_{z,\text{ind}} \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}$$

A polarizálhatóság tipikus értékei molekulákra (Å^3):

	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}
CO	1.62	1.62	2.60
CO_2	1.93	1.93	4.03
CH_4	2.62	2.62	2.62
benzol	11.1	11.1	7.4

Az indukált dipólus momentumok tipikusan kicsik, értékük többnyire nem haladja meg a 10^{-5} D-t.

Korlátozzuk vizsgálatunkat kétatomos molekulákra. Az elektromos tér időben oszcillál:

$$E = E_0 \sin(2\pi\nu_0 t) \quad \Rightarrow \quad \mu_{\text{ind}} = \alpha E_0 \sin(2\pi\nu_0 t).$$

Ugyanakkor az R kötéstávolság is oszcillál az időben:

$$R = R_e + A\sin(2\pi\nu_e t).$$

Ennek megfelelően a polarizálhatóság is változik az időben:

$$\alpha = \alpha_e + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial R}\right)_e (R - R_e) + \ldots$$

$$\alpha = \alpha_e + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial R}\right)_e A\sin(2\pi\nu_e t) + \ldots$$

$$\mu_{ind} = \alpha_e E_0 \sin(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial R}\right)_e A E_0 \sin(2\pi\nu_0 t)\sin(2\pi\nu_e t) + \ldots$$

Felhasználva a $2\sin A\sin B = \cos(A-B) - \cos(A+B)$ trigonometriai azonosságot, a következő alakot kapjuk az indukált dipólus momentumra:

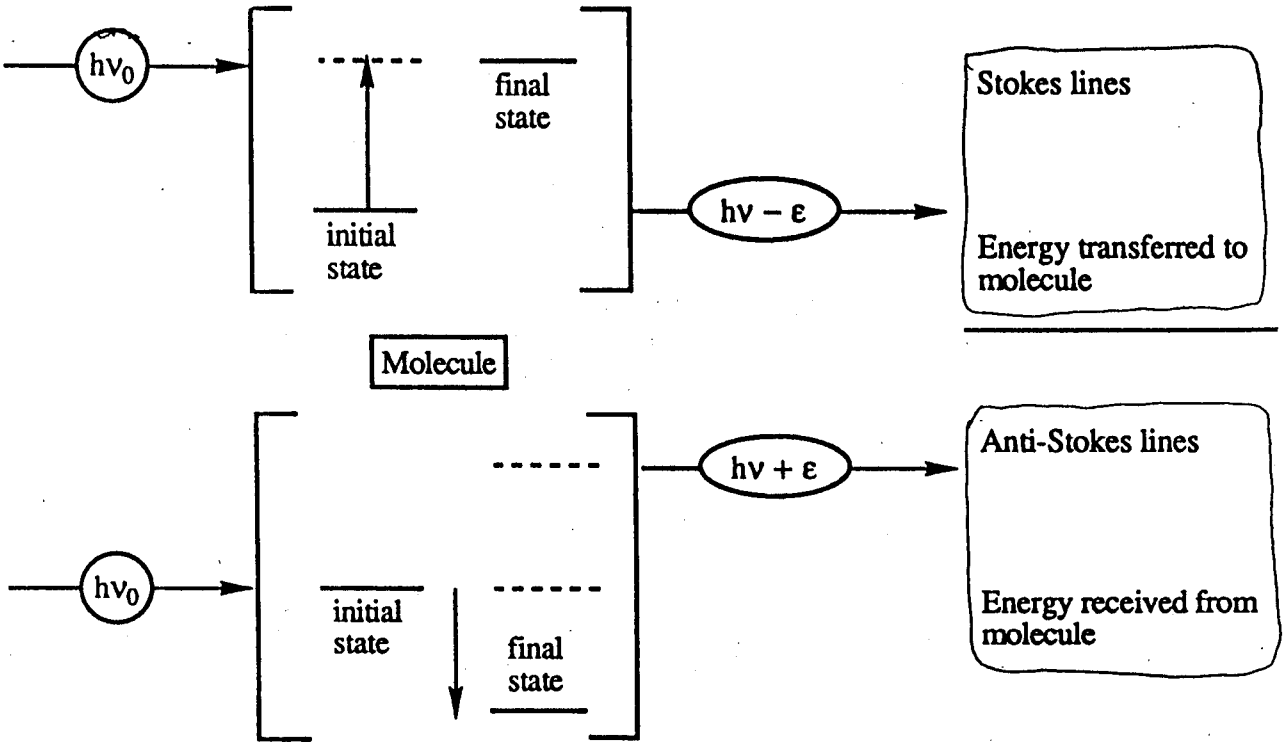
$$\mu_{\text{ind}} = \alpha_e E_0 \sin(2\pi\nu_0 t) + \qquad \text{Rayleigh szórás}$$

$$\frac{AE_0}{2}\left(\frac{\partial\alpha}{\partial R}\right)_e \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_e)t] + \qquad \text{Stokes vonalak (Raman)}$$

$$\frac{AE_0}{2}\left(\frac{\partial\alpha}{\partial R}\right)_e \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_e)t] + \qquad \text{anti-Stokes vonalak (Raman)}$$

Összefoglalva:

A molekularezgések a molekulák polarizálhatóságának időbeli megváltoztatásához vezetnek. Ez pedig külső elektromos tér esetén sugárzás emissziójához vezet a $\nu_0 - \nu_e$ és $\nu_0 + \nu_e$ frekvenciáknál, ahol ν_0 a beeső sugárzás frekvenciája és ν_e a rezgési frekvencia. Ugyanakkor a színképben a Raman szórásnak megfelelő sávokat csak akkor kapunk, ha $(\partial\alpha/\partial Q_k)_e \neq 0$, azaz a polarizálhatóságnak a rezgési koordináta mentén első rendben meg kell változnia ahhoz, hogy a Raman szórás jelensége felléphessen.



Kvantummechanikai eredmények a Raman szórásra – kiválasztási szabályok

Az eddig tárgyalt spektroszkópiákkal ellentétben a Raman spektroszkópia alapvetően két-fotonos folyamat. Az anyag és a sugárzás közötti kölcsönhatás a perturbációszámítás második rendjében lép fel, nem pedig első rendben, mint ahogy azt az egy-fotonos folyamatokra találtuk. A Raman szórás elmélete lényegesen bonyolultabb, mint az egy-fotonos elmélettel modellezhető spektroszkópiai módszereké.

A Raman színképekre vonatkozó kiválasztási szabályokat sem lehet a jól megszokott

$$\mathbf{R}^{nm} = \int \psi_n^* \hat{\boldsymbol{\mu}} \psi_m d\tau$$

összefüggés segítségével meghatározni. Azonban a Raman kiválasztási szabályokat is meghatározhatjuk az

$$\mathbf{A}^{(r''v'' \to r'v')} = \int \Psi_{r'v'}^* \boldsymbol{\alpha} \Psi_{r''v''} d\tau_r d\tau_v$$

integrál kiszámításával, ahol r a forgási és v a rezgési koordinátákat jelöli, míg $\alpha = \alpha(\mathbf{Q}, \kappa)$ a 3×3-as polarizálhatósági mátrix, mely függ a magok rezgő mozgását leíró $\mathbf{Q}$ normálkoordinátáktól, valamint a forgó mozgást jellemző κ koordinátáktól.

Rezgési kiválasztási szabályok

Az eltűnő integrálok szabályának –azaz a szimmetriának– az alkalmazásával megállapíthatjuk, hogy

$$\Gamma[\psi_{v'}]\otimes\Gamma[\boldsymbol{\alpha}_{\mathrm{mol}}]\otimes\Gamma[\psi_{v''}]$$

határozza meg a Raman kiválasztási szabályokat. Ha a rezgési alapállapotból indulunk ki, akkor megállapíthatjuk, hogy adott átmenet csak akkor lesz Raman megengedett, ha $\Gamma[\psi_{v'}]$ legalább egy azonos irreducíbilis reprezentációt tartalmaz $\Gamma[\boldsymbol{\alpha}_{\mathrm{mol}}]$-vel. Mint ahogy μ_{mol} komponensei (x, y, z) szerint transzformálódnak, ugyanúgy α_{mol} komponensei is (x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz) szerint transzformálódnak. Azaz a karaktertáblák itt is komoly segítséget nyújtanak, mert tartalmazzák ezen koordináta szorzatoknak megfelelő irreducíbilis reprezentációkat is.

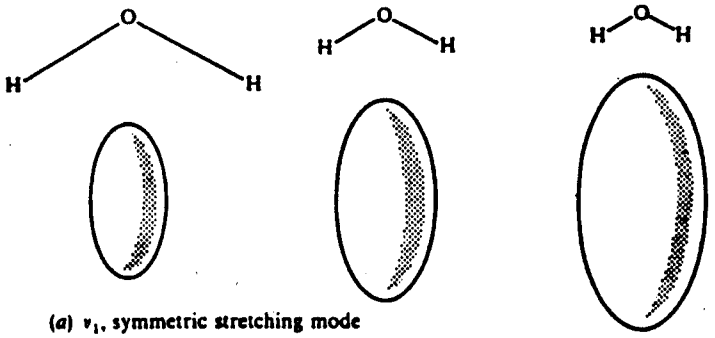
$$\mathbf{A}_{\mathrm{vib}} = \int\psi_{v'}^{*}\left[\boldsymbol{\alpha}_{\mathrm{e}} + \sum_k\left(\frac{\partial\boldsymbol{\alpha}}{\partial Q_k}\right)_{\mathrm{e}} Q_k + \ldots\right]\psi_{v''}d\mathbf{Q} \quad \Rightarrow$$

$$\mathbf{A}_{\mathrm{vib}} = \boldsymbol{\alpha}_{\mathrm{e}}\int\psi_{v'}^{*}(\mathbf{Q})\psi_{v''}(\mathbf{Q})d\mathbf{Q} + \sum_k\left(\frac{\partial\boldsymbol{\alpha}}{\partial Q_k}\right)_{\mathrm{e}}\int\psi_{v'}^{*}Q_k\psi_{v''}d\mathbf{Q} + \ldots$$

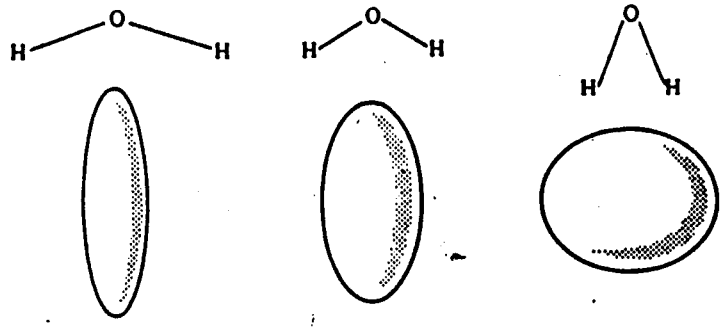
Az első tag eltűnik, míg a második tagot az IR spektroszkópia tárgyalásánál már megismertük. Azaz a kvantumszámokra vonatkozó kiválasztási szabályok azonosak lesznek a Raman és az IR spektroszkópia esetében: $\Delta v_k = \pm 1$, és $\Delta v_j = 0$, ha $j \neq k$. Hasonlóan az IR esetben mondottakkal, a Raman abszorpció intenzitása a polarizálhatóság Q_k normál koordináta szerinti első deriváltja négyzetétől függ.

Forgási kiválasztási szabályok

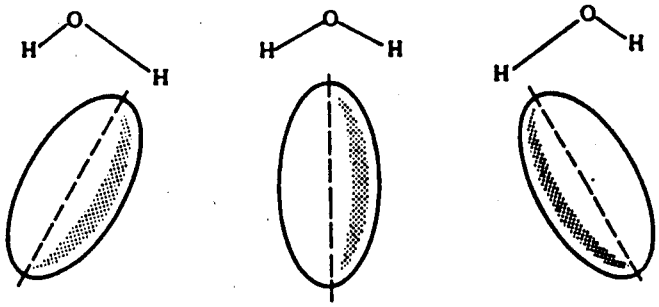
$\Delta J = 0, \pm 1$, vagy ± 2.



(*a*) ν_1, symmetric stretching mode



(*b*) ν_2, bending mode



(*c*) ν_3, asymmetric stretching mode

Figure 4.6 The change in size, shape, or direction of the polarizability ellipsoid of the water molecule during each of its three vibrational modes. The centre column shows the equilibrium position of the molecule while to right and left are the extremes of each vibration.

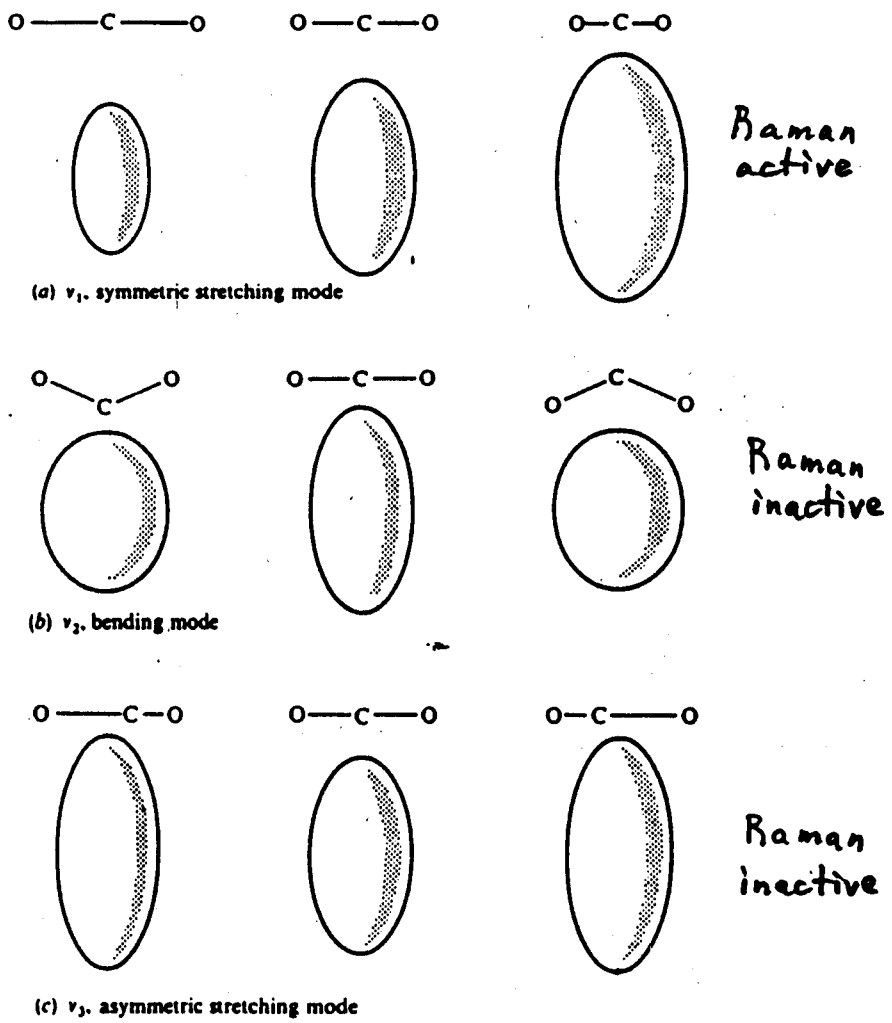


Figure 4.7 The shape of the polarizability ellipsoid of the carbon dioxide molecule during its vibrations.

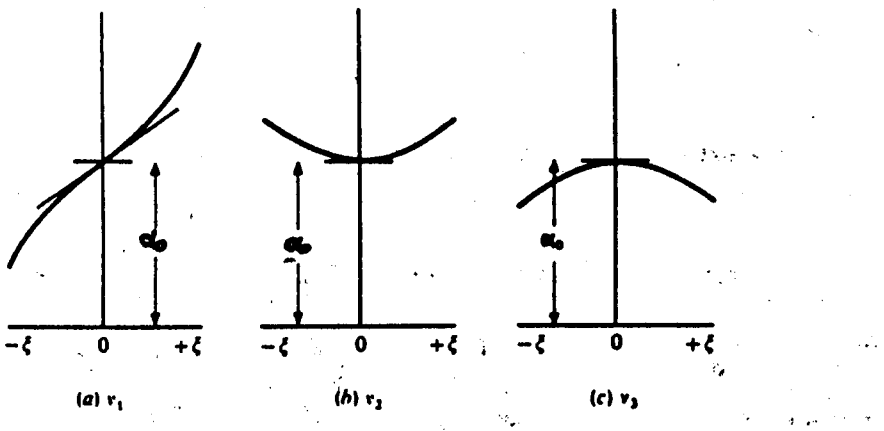
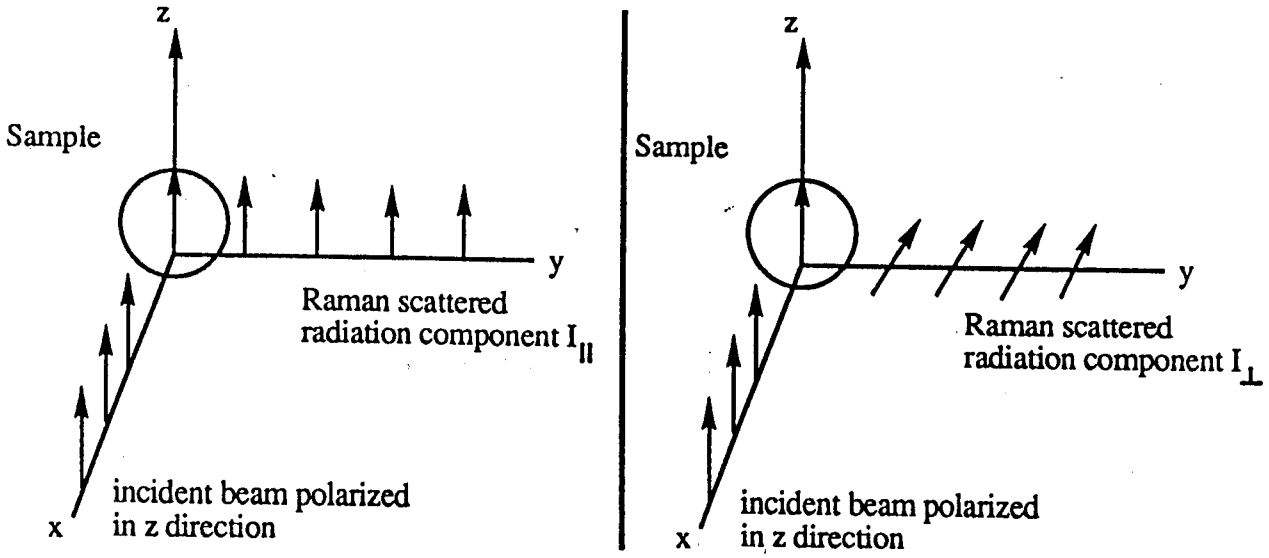


Figure 4.8 The variation of the polarizability, α, with the displacement coordinate, ξ, during the three vibrational modes of the carbon dioxide molecule.

Raman szórás depolarizálhatósága



$$\rho := \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}}$$

A ρ depolarizációs hányadost egy polarizátor alkalmazásával mérhetjük, melyet a szórt sugárzás útjába helyezünk, mielőtt az elérhetné a detektort. A ρ depolarizációs hányados értéke jellemző azon rezgés szimmetriájára, mely a kölcsönhatás során gerjesztődött.

Elméleti kifejezés a depolarizációs hányadosra:

$$\rho = \frac{3(\gamma')^2}{45(\bar{\alpha}')^2 + 4(\gamma')^2},$$

ahol az alábbi mennyiségeknek a Q_k normálkoordináta szerinti deriváltjai szerepelnek:

$\bar{\alpha} = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})$ az un. átlagos polarizálhatóság

$\gamma^2 = \frac{1}{2}\left[(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6(\alpha_{xy}^2 + \alpha_{xz}^2 + \alpha_{yz}^2)\right]$ a polarizálhatóság anizotrópiája.

Az előbbi összefüggés részletesebb vizsgálata alapján megállapítható, hogy teljesen szimmetrikus rezgésekre $\rho < 0.75$, míg az összes többi rezgésre $\rho = 0.75$.

Depolarizációs hányadosok:

		ρ				ρ	
H_2O	ν_1	0,03	(a_1)	NH_3	ν_1	0,027	(a_1)
	ν_2	0,74	(a_1)		ν_2	0,650	(a_1)
	ν_3	0,75	(b_2)		ν_3	0,750	(e)
					ν_4	0,750	(e)

ν_1: szimmetrikus O–H nyújtás ν_1: szimmetrikus N–H nyújtás

Speciális esetet képez az un. *rezonancia Raman szórás* (és az ezen alapuló un. *rezonancia Raman spektroszkópia*), amikor a lézer frekvenciát a molekula egyik sajátállapotához hangoljuk, azaz a beeső sugárzás rezonanciába kerül egy átmenettel. Ekkor az átmenet valószínűsége anomálisan nagy lesz. A szokásos Raman kiválasztási szabályok erre az esetre nem érvényesek.

ELEKTRONSPEKTROSZKÓPIA

Az elektromágneses spektrum látható (V) és ultraibolya (UV) tartományai:

Szín	λ/nm	$\nu/10^{14}$ Hz	E/cm^{-1}	E/eV
ultraibolya	< 300	> 10	<50.000	
ibolya	420	7.1		2.9
kék	470	6.4	21.000	2.6
zöld	530	5.7		2.3
sárga	580	5.2		2.1
narancs	620	4.8		2.0
vörös	700	4.3	14.000	1.8

Valamely anyagnak van színe (a látható tartományban), ha

- a beeső fehér fényből adott hullámhossznak megfelelő sávot el tud nyelni
- gerjesztett állapotából adott frekvenciájú sugárzást tud kibocsátani (emittálni)
- egy meghatározott frekvencia tartományában jobban szór, mint egy másik tartományban (→ kék ég, piros ég)

NB: Azon foton energia, mely elektronállapot gerjesztésre képes, egyben a rezgési és forgási energiaszinteket is gerjeszti.

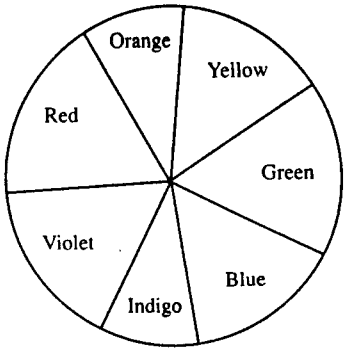


Fig. C.10 Newton's colour wheel. When light of a specific colour is absorbed from white light, the perceived colour is the one diametrically opposite across the wheel.

Rövid történeti visszatekintés

1666 (Sir Isaac Newton): átlátszó anyagokkal végzett prizmakísérletek segítségével felfedezi, hogy a fehér fénynek színes összetevői vannak.

1800 (Sir William Herschel): az infravörös sugárzás felfedezése.

1801 (J.W. Ritter): az ultraibolya sugárzás felfedezése.

1801 (Thomas Young): az optikai interferencia felfedezése ("*Whenever two portions of the same light arrive to the eye by different routes, either exactly or very nearly in the same direction, the light becomes most intense when the difference of the two routes is any multiple of a certain length, and least intense in the intermediate state of the interfering portions; and this length is different for light of different colours.*"

1802 (W.H. Wollaston): megismétli Newton prizmás kísérleteit, de kerek nyílás helyett vékony rés segítségével. A Nap spektrumában hét sötét vonalat fedez fel.

1814-15 (Joseph von Fraunhofer): a Müncheni Akadémia előtt számol be arra vonatkozó eredményeiről, hogy a Nap színképében nagyszámú sötét vonalat talált. A vonalakat az ABC betűiről nevezi el. Az elnevezések némelyike ma is használatos, például ennek megfelelően beszélünk a nátrium *D* vonalairól. A bemutatott mintegy 350 vonalat azóta is Fraunhofer vonalaknak nevezzük.

1858-59 (J. Plücker): alacsony nyomású gázok elektromos kisüléseinek tanulmányozása. Megállapítja, hogy a spektrumot a gázok határozzák meg, a színkép az elektródáknak felhasznált fémek anyagától független.

1859-60 (Gustav Kirchhoff): az emissziós és abszorpciós sebességek azonosságának bemutatása. [Adott sugárzásra (adott hullámhossz, haladási irány és polarizáció) adott hőmérsékleten bármely test sugárzási (emissziós) képessége az abszorpciós koefficienssel elosztva azonos, és megegyezik egy egységnyi abszorpciós koefficiensű ideális fekete test emissziós képességével.]

1860 (D. Brewster és J.H. Gladstone): 8000 vonalat azonosítanak a Nap színképében. Némelyikről megmutatják, hogy a Föld atmoszférájából erednek, s aztán hibásan úgy általánosítanak, hogy az összes vonal onnan ered.

1879 (G.D. Living és James Dewar): karakterisztikus sorozatok felfedezése a színképekben (szingulettek, dublettek, triplettek). Felismerik, hogy egyes sorozatokban az összes tag élesen (sharp), míg másokban az összes diffúzan (diffuse) jelenik meg.

1885 (J.J. Balmer): a hidrogén látható spektrumában észlelt vonalakra egyszerű összefüggést ad meg, a formulát Niels Bohr magyarázza meg 1913-ban. Az összefüggést Balmer hullámhosszakra adta meg, de mi hullámszámokban szeretjük tárgyalni:

$$\lambda_n^{-1} = R\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right), \text{ ahol } R = 109.677{,}58 \text{ cm}^{-1}$$

1890 (J.R. Rydberg): a Balmer képlet általánosítása:

$$\lambda_n^{-1} = \lambda_\infty^{-1} - \frac{R_\infty}{(n-\delta)^2},$$

ahol $R_\infty = e^2/2a_0hc$ = 109.737,32 cm^{-1} a végtelen magtömegre vonatkozó un. Rydberg állandó.

1896 (P. Zeeman): mágneses tér hatására a színképvonalak egymás mellett lévő komponensekre hasadnak fel. [Lorentz azonnal elméletet gyártott a jelenség magyarázatára. Feltételezte, hogy a fényt egy izotróp harmonikus oszcillátor (mely egy m tömegû és e töltésű részecske) bocsátja ki, melynek mozgását a mozgó töltésre ható $(e/c)\mathbf{v}\times\mathbf{B}$ mágneses erő befolyásolja.]

1900 (J.R. Rydberg): felismeri, hogy adott elemre jellemző sorozatokban az összes vonal hullámhosszát megkaphatjuk un. term értékek különbségeként. A kísérletekben egyértelműen azt tapasztalták, hogy a vonalak hullámszáma nem függ attól, hogy emisszióban vagy abszorpcióban észlelik, s nem függ a forrás fizikai körülményeitől sem. A vonalak intenzitása azonban élesen különböző lehet a forrás körülményeitől függően.

1900 (Max Planck): munkásságával befejeződik a klasszikus korszak és kezdetét veszi a korai kvantumkémia.

A elektronspektroszkópia főbb jellegzetességei

(1) A legtöbb folyadék fázisban felvett színkép esetén az elektrongerjesztéseknek megfelelő sávok rendkívül kiterjedtek, a rezgési és forgási információ azonosítására nincs lehetőség.

(2) A szilárd fázisban az elektrongerjesztés általában sávok között történik, szerkezet meghatározásra csak korlátozottan alkalmas.

(3) Többatomos molekulák elektronszínképében a forgási finomszerkezet azonosítására többnyire nincs mód.

(4) Míg a forgási (MW) és a rezgési (IR, R) spektroszkópiák esetén az energiaszintek közötti átmenet egy és ugyanazon elektronállapot által meghatározott potenciálvölgyben (potenciális energia hiperfelületen, PES) történik, az elektronspektroszkópia esetén az átmenetek a Born-Oppenheimer közelítés által definiált különböző PES-ek között történnek.

(5) Gáz (és folyadék) fázisban az elektrongerjesztések még kiterjedt molekulák esetén is történhetnek lokálisan (egyes atomokra, illetve atomcsoportokra korlátozódva). A *kromofór* olyan atomcsoportot jelöl, mely a molekula színéért felelős. Ez azt jelenti, hogy a kromofór csoport olyan karakterisztikus abszorpcióval rendelkezik, mely egy és ugyanazon spektrumtartományban észlelhető attól függetlenül, hogy az atomcsoport mely molekula részét képezi. Példák: C=C: $\pi^* \leftarrow \pi$, C=O: $\pi^* \leftarrow n$.

(6) A lézerhatás és az eddig épített legtöbb optikai lézer hatásmechanizmusa kiválóan magyarázható az elektronspektroszkópia szokásos terminológiájával.

(7) Miután a molekula fotont abszorbeált és így elektrongerjesztett állapotba került, a fölös energiától a molekula megszabadulhat –és így visszatérhet az alacsonyabb energiájú elektronállapotba– mind sugárzással járó (radiatív; fénykibocsátás: fluoreszcencia és foszforeszcencia), mind sugárzással nem járó folyamatok [nem-radiatív; ütközéses relaxáció, indukált kémiai reakció, belső konverzió (IC), valamint un. spinváltó átmenet (ISC)] révén. A sugárzási és sugárzásmentes folyamatokat kiválóan össze lehet foglalni az un. Jablonski diagram segítségével:

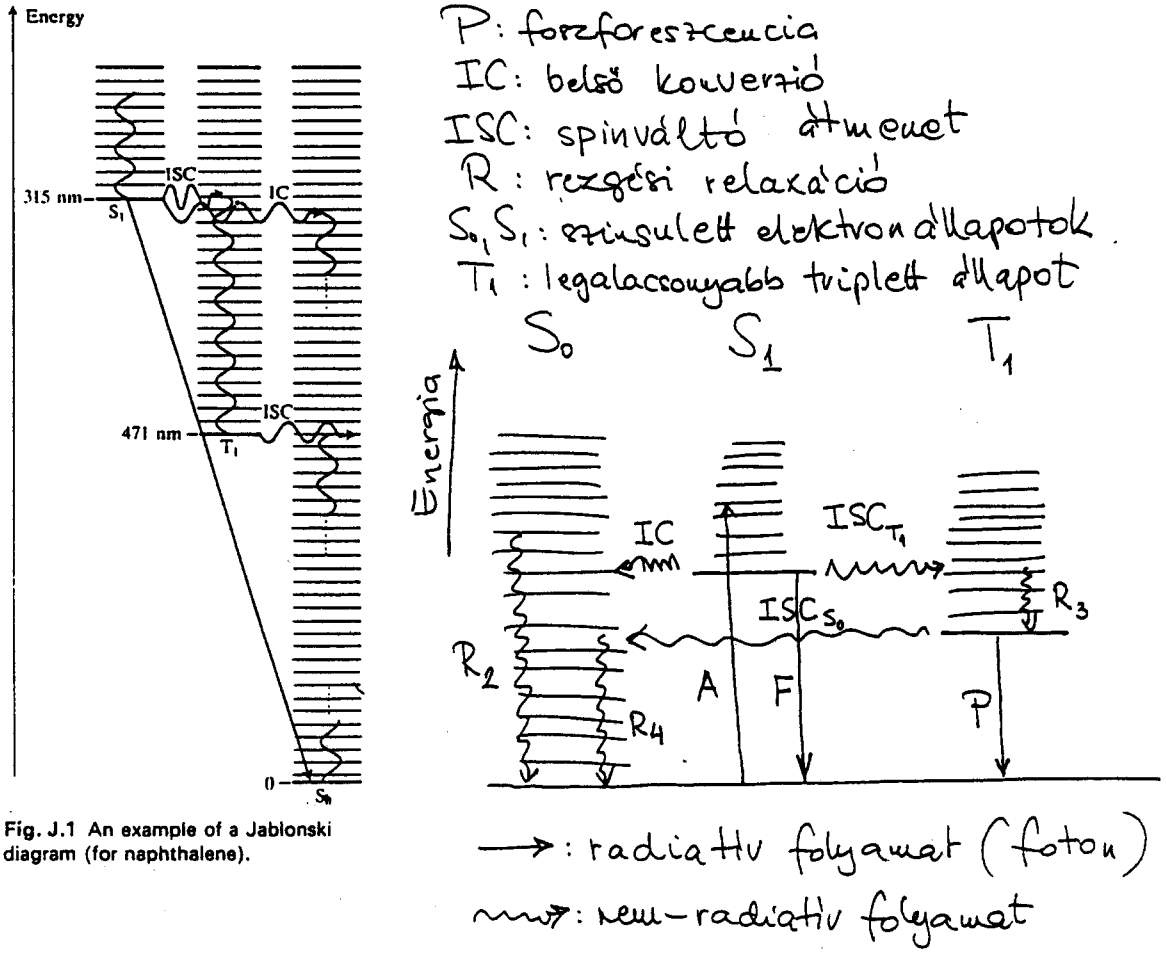


Fig. J.1 An example of a Jablonski diagram (for naphthalene).

(8) A fotoelektron spektroszkópiában (PES) a nagyenergiájú fotonokkal történő ütközés révén elektronok szabadulnak ki (lökődnek ki) a molekulából. Az így kiszabaduló fotoelektronok kinetikus energiájának mérésével a molekula pályaenergiáiról kaphatunk felvilágosítást.

(9) Az abszorpciós elektronspektroszkópia egyik legfontosabb alkalmazása, hogy segítségével az elektrongerjesztett állapotok kötési viszonyairól kaphatunk felvilágosítást.

(10) Hangolható lézerek (pl. festéklézerek) segítségével a lézer besugárzási frekvenciáját egy adott abszorpciós frekvenciának megfelelően választhatjuk meg, így az elektrongerjesztett állapot egyetlen, jól meghatározott rezgési-forgási (rovibrációs) energiaszintjére juthatunk. Az ennek megfelelő fluoreszcencia emissziós színkép rendkívül egyszerű és így könnyen analizálható.

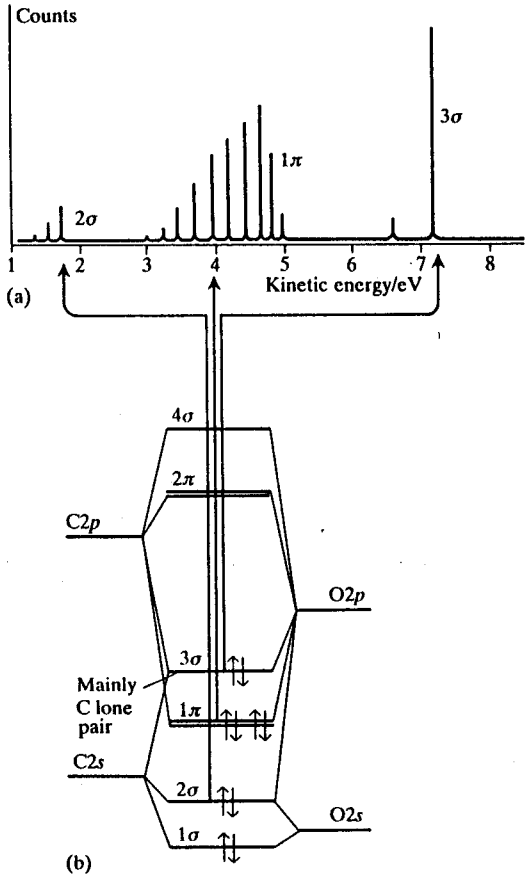


Fig. P.14 The uv-photoelectron spectrum of carbon monoxide and its interpretation in terms of the molecular orbital energy level diagram. Note the extensive vibrational structure when the photoelectron is ejected from the $2p\pi$ bonding orbital. The $2p\sigma$ orbital is largely nonbonding on the carbon atom, and loss of an electron from it has little effect on the force field; hence the vibrational structure of the band is very brief.

Intenzitás, oszcillátor erősség

Lambert-Beer törvény:

$$I = I_0 \times 10^{-\varepsilon[c]\ell},$$

ahol ε a moláris abszorpciós koefficiens. Segítségével definiálható az integrált abszorpciós koefficiens:

$$A := \int \varepsilon(\nu) d\nu .$$

Abszorpciós jellemzők egyes csoportokra és molekulákra:

Csoport	$\tilde{\nu}_{max}$ / cm^{-1}	λ_{max}/nm	ε_{max}/$mol^{-1}cm^{-1}$
C=C (π^*,π)	61,000	163	15,000
C=O (π^*,n)	36,000	280	10–20
H_2O (π^*,n)	60,000	167	7,000

Az integrált abszorpciós koefficiens helyett szokás a dimenziómentes oszcillátorerősséget, f, megadni:

$$f := \frac{4 m_e c \varepsilon_0 \ln 10}{N_A e^2} \times A = 1.44 \times 10^{-19} \times A/(\mathrm{cm^2 mmol^{-1} s^{-1}})$$

Tehát egy átmenet oszcillátorerőssége intenzitásának mértéke. Az oszcillátorerősség felfogható úgy is, mint az észlelt sugárzás intenzitásának és egy olyan sugárzás intenzitásának a hányadosa, melyet az atomhoz harmonikusan kötött (Hooke-féle erőtörvény) elektron abszorbeál vagy emittál. Utóbbira $f = 1$. Az oszcillátorerősség tipikus értékei:

Átmenet	f
Elektromos dipólus megengedett	≈ 1
Mágneses dipólus megengedett	10^{-5}
Elektromos kvadrupólus megengedett	10^{-7}
Spin tiltott (S – T)	10^{-5}

Ha egy átmenetet μ átmeneti dipólus momentum és ν átmeneti frekvencia jellemez, akkor

$$f := \frac{8\pi^2 m_e \nu |\mu|^2}{3he^2} .$$

Rezgési szerkezet, Franck-Condon elv

Folyadék fázisban az észlelt abszorpciós sávok szélessége a fel nem oldott rezgési szerkezetnek tulajdonítható.

Franck-Condon elv: Minthogy a magok sokkalta nehezebbek az elektronoknál, és így mozgásuk sokkal lassúbb, az elektronállapotok közötti átmenet úgy történik, hogy közben a molekula atommagjai helyben maradnak. Ez az elv vezérli tehát a különböző molekuláris elektronállapotok rezgési szerkezete közötti átmenetek valószínűségét.

Vibronikus (vibronic) átmenetek jelölése:

$$I_v^{v'} \quad (\text{pl. } 1_0^1),$$

ahol I a gerjesztődő normálrezgés száma, v az alsó elektronállapotban a rezgési kvantumszám, v' a felső elektronállapotban a rezgési kvantumszám.

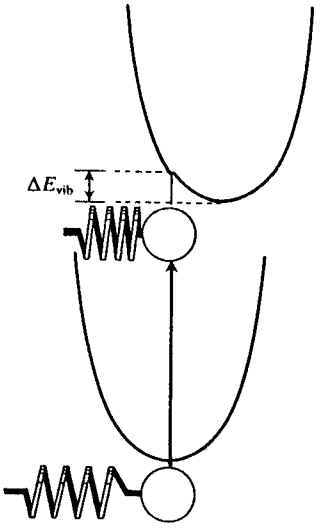


Fig. F.8 The classical version of the Franck–Condon principle. The electronic transition from the lower parabola to the upper parabola occurs without change of nuclear position and without accelerating from rest. As a result, the nuclei are found in a stationary, high potential energy condition immediately after the transition. They respond by breaking into vibration. The vibrational energy of the upper state can be predicted by identifying the point at which the vertical line intersects the potential energy curve.

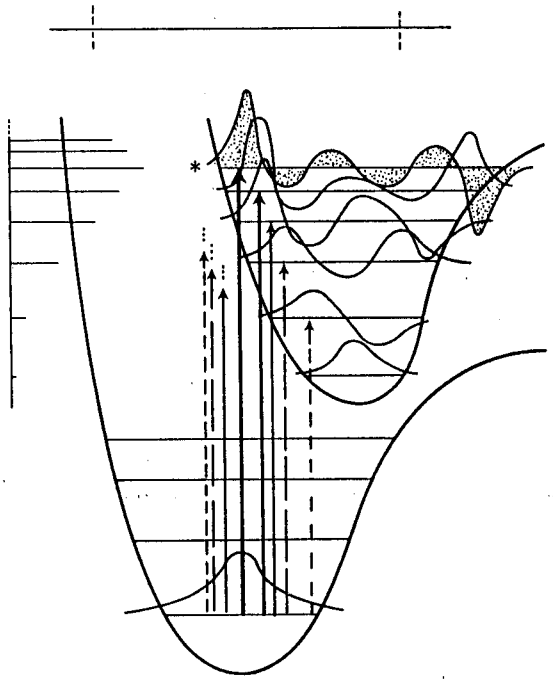


Fig. F.9 The quantum mechanical version of the Franck–Condon principle. The most probable transition occurs from the initial ground state vibrational wavefunction to the vibrational state (*) that it most resembles in the upper electronic state.

Kiválasztási szabályok

Annak valószínűsége, hogy a fény oszcilláló elektromos tere két elektronállapot között átmenetet indukál, arányos az átmeneti dipólus momentum, M, négyzetével:

$$M = \int \psi'^{*} \hat{\mu} \psi d\tau$$

$$\hat{\mu} = \hat{\mu}_n + \hat{\mu}_e$$

$$\psi = \psi_{es}\psi_v$$

$$M = \int \psi^*_{e's'}\psi^*_{v'}(\hat{\mu}_n + \hat{\mu}_e)\psi_{es}\psi_v d\tau =$$

$$\int \psi^*_{e's'}\psi^*_{v'}\hat{\mu}_n\psi_{es}\psi_v d\tau + \int \psi^*_{e's'}\psi^*_{v'}\hat{\mu}_e\psi_{es}\psi_v d\tau =$$

$$\int \psi^*_{e's'}\psi_{es}d\tau_{es} \int \psi^*_{v'}\hat{\mu}_n\psi_v d\tau + \int \psi^*_{v'}\psi_v d\tau_n \int \psi^*_{e's'}\hat{\mu}_e\psi_{es}d\tau$$

A legelső integrál zérus, minthogy az elektronállapotok egymásra kölcsönösen ortogonálisak. Azaz a kiválasztási szabályok alapját a következő három integrál adja:

$$M = \int \psi^*_{v'}\psi_v d\tau_n \int \psi^*_{e'}\hat{\mu}_e\psi_e d\tau_e \int \psi^*_{s'}\psi_s d\tau_s$$

Első integrál: Franck-Condon faktor:

$$S^2_{v',v} := \left[\int \psi^*_{v'}\psi_v d\tau_n\right]^2$$

Második integrál: pálya kiválasztási szabályok

Harmadik integrál: spin kiválasztási szabályok

Spin kiválasztási szabályok

Egy elektronátmenetet akkor és csak akkor nevezünk spin megengedettnek, ha a két állapot multiplicitása azonos. (Ez a spin függvények ortogonalitásából következik.) A spin kiválasztási szabály a legszigorúbb az elektronátmenetekre vonatkozó kiválasztási szabályok közül.

Példa: szingulett–triplett átmenet

$$\psi_{s'}\psi_s d\tau = \frac{1}{\sqrt{2}} \int_{e_{1,2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)][\alpha(1)\alpha(2)] d\tau_{s_{1,2}} =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\int_{e_{1,2}} \alpha(1)\beta(2)\alpha(1)\alpha(2) d\tau_{s_{1,2}} - \int_{e_{1,2}} \beta(1)\alpha(2)\alpha(1)\alpha(2) d\tau_{s_{1,2}} \right] =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\int_{e_1} \alpha(1)\alpha(1) d\tau_{s_1} \int_{e_2} \beta(2)\alpha(2) d\tau_{s_2} - \int_{e_1} \beta(1)\alpha(1) d\tau_{s_1} \int_{e_2} \alpha(2)\alpha(2) d\tau_{s_2} \right] =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} [(1)(0) - (0)(1)] = 0$$

Tehát azt látjuk, hogy a szingulett-triplett átmenet spin tiltott.

Pálya kiválasztási szabályok

Egy elektronátmenetet akkor és csak akkor nevezünk pálya megengedettnek, ha a $\Gamma[\psi_{e'}]\otimes\Gamma[\mu_e]\otimes\Gamma[\psi_e]$ hármas direkt szorzat tartalmazza a molekula pontcsoportjának megfelelő teljesen szimmetrikus irreducíbilis reprezentációt. A dipólus momentum ismét három komponenst tartalmaz, melyek x, y, z-nek megfelelően transzformálódnak.

Azt az átmenetet, mely mind spin-, mind pálya-megengedett, <u>teljesen megengedett</u> átmenetnek nevezzük és rendkívül nagy intenzitása lehet. Nyilvánvaló, hogy egy teljesen szimmetrikus elektron alapállapotból csak azok az átmenetek lesznek megengedettek, melyek a dipólus momentum legalább egyik komponensének szimmetriájával megegyező szimmetriával rendelkeznek.

Példa: $^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ spin-megengedett átmenet a benzolban

A dipólus momentum szimmetriája: $a_{2u}(z)\oplus e_{1u}(x,y)$. Tehát a következőt írhatjuk:

$$A_{1g}\begin{pmatrix} a_{2u} \\ e_{1u} \end{pmatrix} B_{2u} = \begin{pmatrix} b_{1g} \\ e_{2g} \end{pmatrix},$$

azaz az elektronátmenet pálya-tiltott. Az ilyen, spin-megengedett de pálya-tiltott átmenetek intenzitása a teljesen megengedett és a spin-tiltott átmenetek intenzitása között helyezkedik el.

Vibronikus kiválasztási szabályok

Az átmeneti dipólus momentum felírható, mint

$$M = \int \psi_{e'}^{*} \psi_{v'}^{*} \hat{\mu}_e \psi_e \psi_v d\tau_{en} \int \psi_{s'}^{*} \psi_s d\tau_s \ .$$

Az előzőekben, a pálya kiválasztási szabályok tárgyalásánál, feltételeztük, hogy 0–0 (tiszta elektron) átmenetről beszélünk, amikoris mind az alap, mind az elektrongerjesztett állapotra a hullámfüggvény rezgési része teljesen szimmetrikus. Ha egyszerre történik az elektron és rezgési állapotok gerjesztése (vibronikus átmenet), akkor a

$$\int \psi_{e'}^{*} \psi_{v'}^{*} \hat{\mu}_e \psi_e \psi_v d\tau_{en}$$

integrált kell vizsgálnunk.

Példa: p-difluór-benzol (D_{2h}) $^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_g$ elektron átmenet

(*a*) Tiszta (0–0) elektron átmenet:

dipólus momentum: $b_{3u}(x) \oplus b_{2u}(y) \oplus b_{1u}(z)$

$$B_{2u} \begin{pmatrix} b_{3u} \\ b_{2u} \\ b_{1u} \end{pmatrix} A_g = \begin{pmatrix} b_{1g} \\ a_g \\ b_{3g} \end{pmatrix} \Rightarrow \text{megengedett}$$

vibronikus átmenet:

$$B_{2u} a_g \begin{pmatrix} b_{3u} \\ b_{2u} \\ b_{1u} \end{pmatrix} A_g a_g = \begin{pmatrix} b_{1g} \\ a_g \\ b_{3g} \end{pmatrix} \Rightarrow \text{megengedett}$$

Az átmeneti momentum integrál azt is megmondja, hogy az átmenet *y*-polarizált.

(*b*) A 8_0^1 átmenet: $B_{2u} b_{2g} \begin{pmatrix} b_{3u} \\ b_{2u} \\ b_{1u} \end{pmatrix} A_g a_g = \begin{pmatrix} b_{3g} \\ b_{2g} \\ b_{1g} \end{pmatrix} \Rightarrow$ tiltott

(*c*) A 7_0^1 és 7_1^0 átmenetek: teljesen megengedettek, *x*-polarizáltak

$$B_{2u} a_g \begin{pmatrix} b_{3u} \\ b_{2u} \\ b_{1u} \end{pmatrix} A_g b_{1g} = \begin{pmatrix} a_g \\ b_{1g} \\ b_{2g} \end{pmatrix} \Rightarrow \text{megengedett}$$

Példa: $^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ a benzolban $\left|(a_{2u})^2(e_{1g})^4 \rightarrow (a_{2u})^2(e_{1g})^3(e_{2u})^1\right|$

(*a*) 0–0 átmenet: $B_{2u}\begin{pmatrix} a_{2u} \\ e_{1u} \end{pmatrix} A_{1g} = \begin{pmatrix} b_{1g} \\ e_{2g} \end{pmatrix} \Rightarrow$ tiltott

(*b*) $\nu_{10}(e_{2g})$ átmenet (10_0^1):

$$B_{2u}e_{2g}\begin{pmatrix} a_{2u} \\ e_{1u} \end{pmatrix} A_{1g}a_{1g} = e_{1u}\begin{pmatrix} a_{2u} \\ e_{1u} \end{pmatrix} a_{1g} = \begin{pmatrix} e_{1g} \\ a_{1g} \oplus a_{2g} \oplus e_{2g} \end{pmatrix} \Rightarrow \text{megengedett}$$

Tehát ebből a példából az látszik, hogy ha egy pályatiltott elektron átmenetet csatolunk egy rezgési átmenethez, akkor lehetséges a kiválasztási szabályok szerinti megengedett átmenetet kapni.

Elektronátmenetek intenzitása

Meghatározó feltétel	ε értékek (mol^{-1} cm^{-1})
spin-tiltott	$10^{-5} - 10^{0}$
spin-megengedett, pályatiltott	$10^{0} - 10^{3}$
teljesen megengedett	$10^{3} - 10^{5}$

NB1: Az elektronátmenetre jellemző színkép rezgési finomszerkezete jelentős mértékben függ a két potenciálgörbe egymáshoz viszonyított helyzetétől. A rezgésekre egy hosszú progresszió várható, ha a két állapot minimumhelye jelentősen különbözik.

NB2: Az abszorpciós spektrum rezgési vonalainak szeparációja a felső elektronállapot rezgéseitől függ. Azaz az elektronátmenetre jellemző abszorpciós színkép felhasználható az elektrongerjesztett állapotra jellemző harmonikus erőtér, valamint akár a disszociációs energia becslésére.

Az elektrongerjesztett állapotok sorsa

Sugárzással járó átalakulás → a molekula a felesleges energiától foton kibocsátása mellett szabadul meg:

- fluoreszcencia
- foszforeszcencia

Sugárzással nem járó átalakulás → a molekula a felesleges energiát a környezetének adja át, ennek következtében a környezet forgási, rezgési, illetve haladó mozgása gerjesztődik:

- hőbomlás
- kémiai reakció
- disszociáció, predisszociáció
- belső konverzió (*internal conversion*, IC)
- spinváltó átmenet (*intersystem crossing*, ISC)

NB1: Az IC egy általános elnevezése a spin-megengedett, sugárzással nem járó elektronállapot változásoknak.

NB2: Az ISC egy általános elnevezése a spin-tiltott, sugárzással nem járó elektronállapot változásoknak

Belső konverzió (IC)

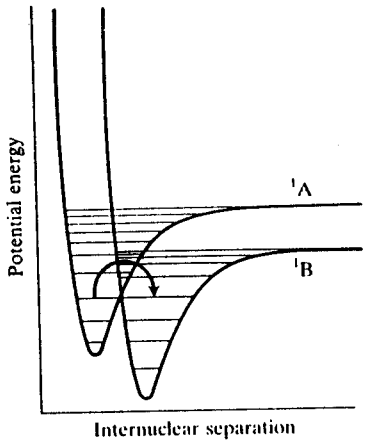


Fig. 1.5 In an internal conversion, a molecule makes a non-radiative transition from one electronic state to another of the same multiplicity. The transition occurs between vibrational states close to the point of intersection of the two molecular potential energy curves.

A belső konverzió során a molekula sugárzással nem járó átmenet során egyik elektronállapotból egy ugyanolyan multiplicitású másik elektronállapotba kerül. Az átmenet a potenciális energia görbék metszéspontjához közel lévő hasonló energiájú rezgési energiaszintek segítségével valósul meg.

Két állapot erősen keveredhet, ha valamilyen perturbáció van jelen, és így a kezdeti állapot átmehet a végső állapotba már egy gyenge perturbáció hatására is. Az IC-t meghatározó perturbáció a Born-Oppenheimer közelítés sérülése, minthogy az IC során az elektronok nem fogják pontosan követni a magok mozgását.

Klasszikus magyarázat: a potenciálgörbék metszéspontja megadja azt a helyet, ahol a magok a két állapotban (legyen ez A és B) egyazon helyen tartózkodnak. Az A állapotú molekula kileng a klasszikus fordulóponthoz (klasszikus rezgés), megáll, majd valamilyen perturbáció hatására 'átugrik' az azonos geometriájú B állapotba, melyben az elektronelrendeződés eltérő (így a magok eltérő erőt érzékelnek). Ezután újrakezdődik az oszcilláció, de most már a B állapotnak megfelelő potenciálgörbén.

Kvantummechanikai magyarázat: a két elektronállapot rezgési hullámfüggvényei rendkívül hasonlatosak egymáshoz (azaz azonos szimmetriájúak és rendkívül nagy az átfedésük) azon rezgésállapotokra, melyek a kereszteződéshez közel találhatók, így bizonyos valószínűséggel megvalósulhat az átmenet.

Spinváltó átmenet (ISC)

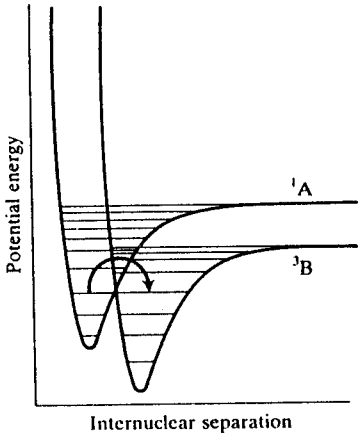


Fig. I.6 In an intersystem crossing, a molecule makes a non-radiative transition from one electronic state to another of a different multiplicity (here, from singlet to triplet). The transition occurs between vibrational states close to the intersection of the two molecular potential energy curves.

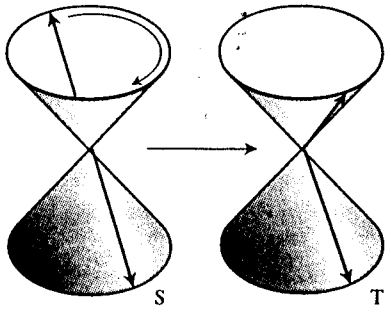


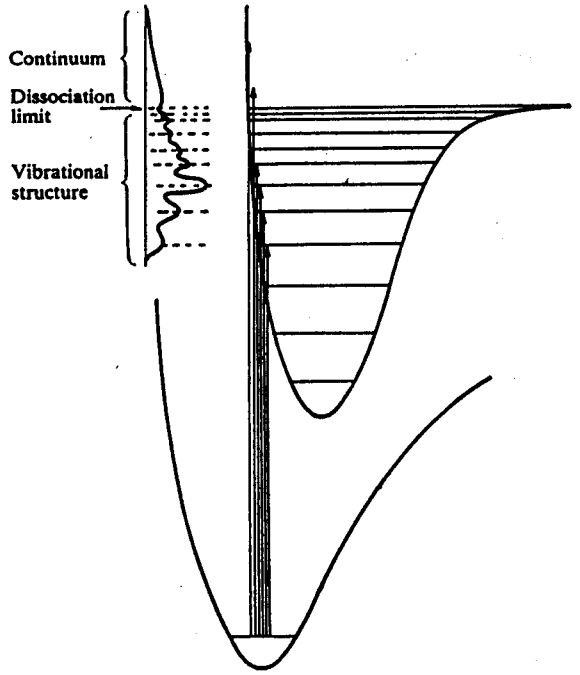
Fig. I.7 Intersystem crossing involves the relative reorientation of electron spins within the molecule. This illustration shows the relative reorientation required if a singlet state is to convert into the $M_S=0$ component of the triplet. (Different relative motions result in crossing into the $M_S=\pm1$ components; see °singlet and triplet states.)

A spinváltó átmenet (ISC) során sugárzásmentes (nemradiatív) átmenet történik a molekula egyik elektronállapotából egy másik, az eredetitől eltérő multiplicitású elektronállapotába. Az átmenet olyan rezgési állapotok között történik, melyek a potenciálgörbék metszéspontjához közel helyezkednek el.

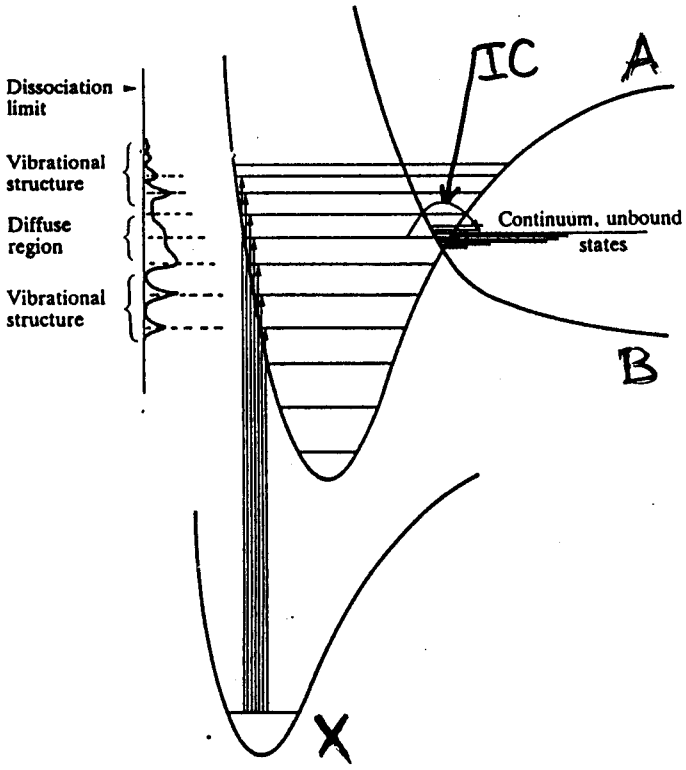
Egy szingulett állapotnak egy triplett állapotba történő konverziójához az szükséges, hogy a két elektron spinjének (spin impulzus momentumának) *relatív* orientációja megváltozzon. Egy makroszkópikus (laboratóriumi) mágnes tere csak a legritkább esetben okozhat ISC-t (csak akkor, ha a két elektron különböző *g-faktorokkal* rendelkezik), mert molekuláris méretben a tér homogén, és így egyformán hat mindkét spinre. A molekulán belüli mágneses tér viszont lehet annyira inhomogén, hogy a spineket egymáshoz képest át tudja fordítani. Például, a két elektron által észlelhető *spin-pálya csatolás* (a spin és pálya impulzus momentumok kölcsönhatása) jelentősen különböző lehet, ha a két elektron a molekula különböző részein található, és így a különböző lokális mágneses terek a spinek reorientációját okozhatják. Ezzel magyarázható, hogy nehéz atomokat (amelyekre nagy a spin-pálya csatolás) tartalmazó molekulák esetén rendkívül effektívvé válik az ISC (ld. foszforeszcencia).

Disszociáció, predisszociáció

A disszociáció fellépését az abszorpciós színképben az jelzi, hogy az elnyelési sáv rezgési szerkezete egy meghatározott energiánál hirtelen véget ér. Az abszorpció a disszociációs határ felett folytonos (finomszerkezetet nem mutató) sávot eredményez, hiszen a végső állapot a molekulafragmensek nem kvantált transzlációs mozgásának felel meg.



Egyes molekulák elektronszínképében megfigyelték, hogy a rezgési szerkezet eltűnik, majd magasabb foton energiánál ismét megjelenik. Ezt a megfigyelést az *elődisszociáció* (predisszociáció) jelenségével, valamint különböző disszociációs határok meglétével magyarázhatjuk. A predisszociáció olyan disszociáció, mely a "valódi" disszociációs energiánál alacsonyabb energiánál lép fel, például egy tisztán disszociatív elektronállapottal való kölcsönhatás, belső konverzió okozhatja. Az *indukált predisszociáció* olyan predisszociáció, melyet egy külső hatás (külső tér vagy ütközések) okoz.



Foszforeszcencia

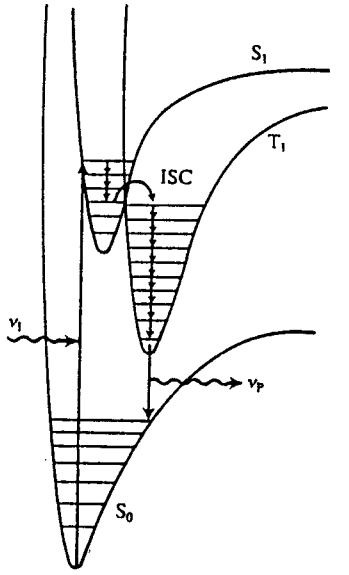


Fig. P.13 The mechanism of phosphorescence. Absorption take the molecule to the excited singlet state; as its vibrational excitation is discarded it undergoes an intersystem crossing into a triplet state. Nonradiative vibrational relaxation continues, to leave the molecule trapped in the triplet state. However, it can undergo a weak radiative transition to the ground singlet state because the selection rules are broken by the spin–orbit coupling.

Amikor egy foszforeszcenciára hajlamos anyagot megvilágítunk, akkor az a besugárzást követően fényt bocsát ki, mely hosszú ideig megmarad akkor is, amikor a besugárzás már megszűnt. A foszforeszcencia és a fluoreszcencia közötti alapvető különbség az, hogy az előbbi esetén a gerjesztett állapot multiplicitása az alapállapotétól eltérő, míg az utóbbi esetben azonos. A legegyszerűbb esetben is egy ötlépcsős folyamat felelős a foszforeszcencia jelenségéért.

A foszforeszcencia felléphet, ha

- egy megfelelő triplett állapot helyezkedik el a gerjesztett szingulett elektronállapot szomszédságában;
- a rendszer elegendően nagy spin-pálya csatolással rendelkezik, mely a spinváltó átmenetet (ISC) lehetővé teszi (nehéz atomokat –melyek különösen nagy spin-pálya csatolással rendelkeznek– tartalmazó rendszerekre az ISC-nek sokkal nagyobb az esélye);
- elegendő időnek kell a molekula rendelkezésére állnia a lassú ISC folyamat véghezviteléhez, azaz az S_1 elektrongerjesztett állapot rezgési deaktiválásának nem szabad túl gyorsnak lennie, hiszen akkor az effektív ISC-hez megfelelő régiót túl gyorsan elhagyná a molekula.

NB:

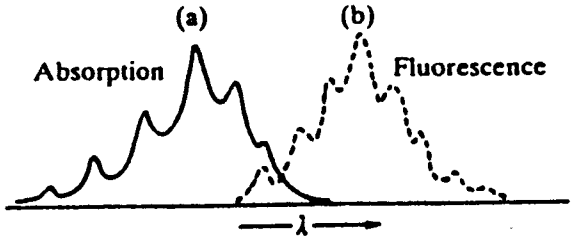


Fig. 17.10 The absorption spectrum (a) shows a vibrational structure characteristic of the upper state. The fluorescence spectrum (b) shows a structure characteristic of the lower state; it is also displaced to lower frequencies (but the 0–0 transitions are coincident) and resembles a mirror image of the absorption.

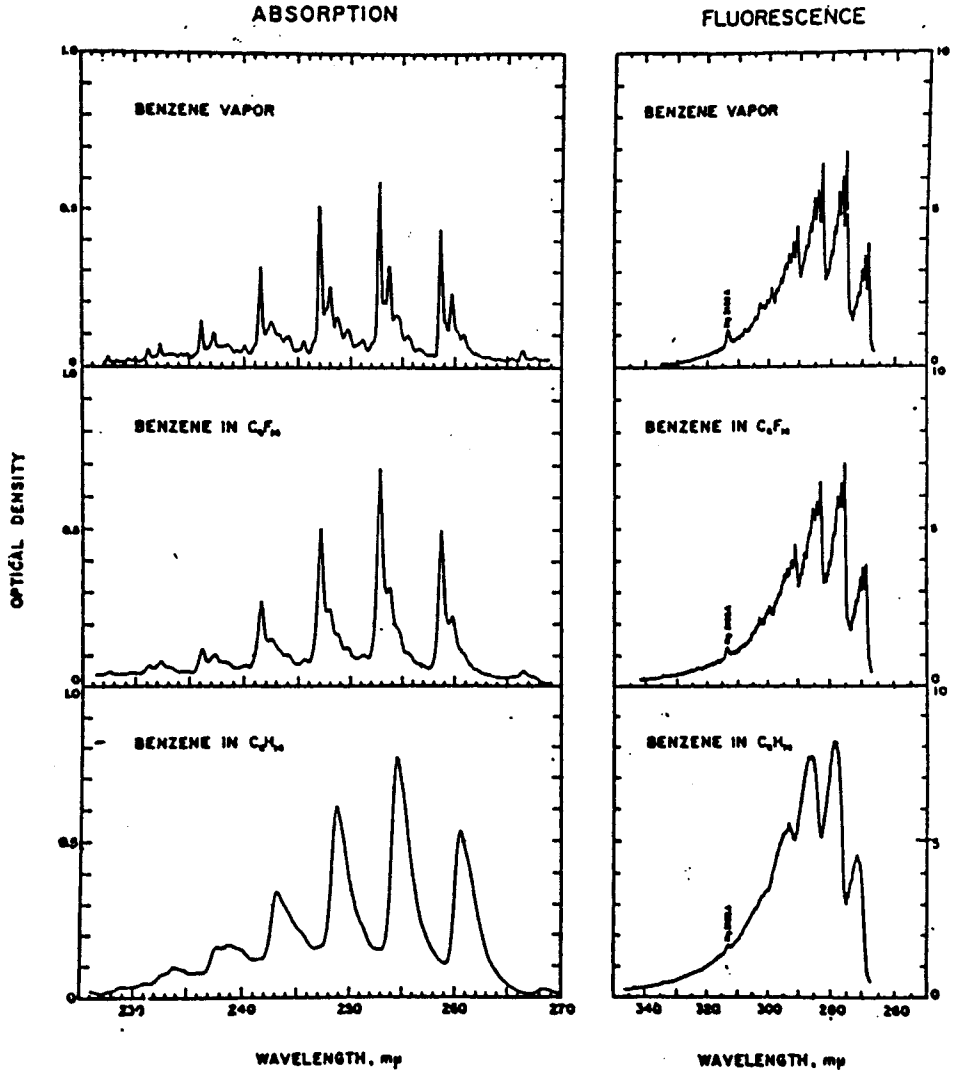


Figure 7.12 $S_1 \leftarrow S_0$ absorption spectra of benzene between 2300 and 2700 Å in the vapor, in C_6F_{14}, and in C_6H_{14}. Used with permission from C. W. Lawson, F Hirayama, and S. Lipsky, *J. Chem. Phys.* 51: 1595 (1961).

Fluoreszcencia

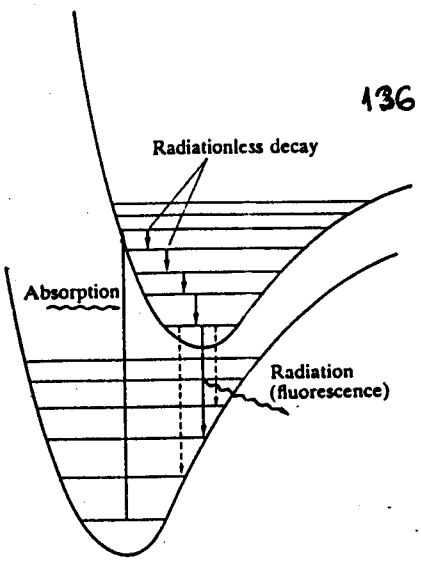


Fig. 17.9 The sequence of steps leading to fluorescence. After the initial absorption the upper vibrational states undergo radiationless decay by giving up energy to the surroundings. A radiative transition then occurs from the ground state of the upper electronic state. (In practice the separation of the curves is 10 to 100 times greater than the separation of the vibrational levels.)

Egy molekula elektrongerjesztett állapotából történő fény kibocsátást *fluoreszcenciának* nevezzük akkor, ha az emissziós mechanizmus nem igényli azt, hogy a molekula az alapállapottól eltérő multiplicitású állapoton haladjon keresztül. Általában a fluoreszcencia a gerjesztő sugárzás kikapcsolásakor azonnal megszűnik.

Jellemzői:

- A szokásos fluoreszcenciánál az emisszió spontán történik.
- A fluoreszcencia alacsonyabb frekvenciánál (magasabb hullámhossznál) jelentkezik, mint a bemenő sugárzás.
- A fluoreszcencia spektrum rezgési szerkezettel rendelkezhet, melyet a felső elektronállapot rezgési alapállapotából az alsó elektronállapot gerjesztett rezgési állapotaiba történő átmenetek magyaráznak. A rezgési szerkezet vizsgálata felvilágosítást nyújt a molekula elektron alapállapotának kötésviszonyairól (erőállandóiról). (Ilymódon a nyújtott információ éppen komplementere az abszorpciós elektronszínképből nyerhető információnak, hiszen ott a felső elektronállapot kötéseinek erősségéről nyerhetünk információt.)
- Kasha törvénye: a fluoreszcens állapot az adott multiplicitású legalacsonyabb energiájú gerjesztett állapot. Így legtöbb esetben a fluoreszcens szint a legalacsonyabb energiájú gerjesztett szingulett állapot. Ha a kezdeti abszorpció nem a molekula legalacsonyabb gerjesztett elektronállapotába történik, akkor belső konverzió (IC) történik, melynek során sugárzásmentes átmenettel a molekula átmegy a legalacsonyabb elektrongerjesztett állapotba.
- Hogy fellép-e a fluoreszcencia jelensége, azt a radiatív emisszió és az energiának a környezetbe történő sugárzásmentes átadásának (pl. folyadékok) versenye határozza meg.

Fotoelektron-spektroszkópia (PES)

A fotoelektron-spektroszkópia az Einstein-féle fotoionizációs elven alapszik ($M + h\nu \rightarrow M^+ + e^-$). Sugározzunk be egy izolált molekulát ν frekvenciájú monokromatikus fénnyel, akkor a folyamat energetikáját a

$$h\nu = IE_k + E_k$$

összefüggés jellemzi, ahol IE_k a molekula k-adik ionizációs állapotának energiája (vagy másképpen a k-adik kötési energia), míg E_k a beeső $h\nu$ energiájú foton által eltávolított elektron kinetikus energiáját jelenti.

A fotoelektron spektroszkópia (PES) során tehát elektronokat lökünk ki a molekulából nagy energiájú fotonok (kis hullámhosszú forrás) segítségével. Az emittált fotoelektron kinetikus energiájára fennáll, hogy

$$E_k = \frac{1}{2} m_e v_k^2 = h\nu - IE_k .$$

Fotoelektron színkép ennek megfelelően akkor jön létre, ha a használt foton $h\nu$ energiája lényegesen meghalad egy un. küszöbenergiát (IE_1), a molekula első ionizációs energiáját. Ebben az esetben van lehetősége a bemenő fotonnak arra, hogy egymás mellett lejátszódó események sorozatával az ionizációs jelenség során különféle állapotú elektronokat távolítson el, melyek valamennyien $IE_k < h\nu$ ionizációs energiával rendelkeznek. Az ionizáció küszöbenergiája fémek esetén 1,5 eV-nál kisebb, gáz fázisban lévő izolált molekulákra és atomokra általában 5–15 eV között van.

Az ultraibolya-fotonokkal dolgozó fotoelektron-spektroszkópiát UV-fotoelektron-spektroszkópiának (rövidítve *UPS*), a röntgensugarakat használót röntgengerjesztéses fotoelektron-spektroszkópiának (*XPS*) nevezzük. Az UPS fő területe kezdetben és ma is gázfázisú molekulák vizsgálata, míg az XPS segítségével eleinte szinte kizárólag szilárd mintákat vizsgáltak. Sokszor használják a ma már kissé pontatlan ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) elnevezést is az XPS fotoelektron-spektroszkópiára. Az ESCA azonban nemcsak a PES-t, hanem más elektronspektroszkópiai módszereket (pl. Auger-elektronspektroszkópia, szekunder elektronspektroszkópia, stb.) is magában foglal. Honnan az ESCA elnevezés? A belső héjakon lévő un. törzselektronok energiája csak kis mértékben függ az atom kémiai környezetétől, azaz XPS/ESCA segítségével az elemek azonosíthatók. A belső héjakról történő ionizáció kismértékű környezetfüggését szokás 'kémiai eltolódásnak' nevezni. A kémiai eltolódások segítségével szerkezeti információt nyerhetünk. Például, a N 1*s* spektruma a $Na^+N_3^-$ esetén két csúcsot tartalmaz 2:1 intenzitás aránnyal, ami azt jelzi, hogy a három N atom kémiailag nem ekvivalens.

A PES jellemzői:

- A fotoelektron a molekula legkülönbözőbb molekulapályáiról származhat. A fotoelektron kinetikus energiája ennek megfelelően rendkívül különböző lehet.

- A fotoionizációhoz egy minimális (vagy küszöb) energia szükséges, mely izolált molekulák esetében az első ionizációs energiát (I_1) jelenti.

- Ha a beeső foton energiája nagyobb, mint ami egy elektron eltávolításához szükséges, akkor a többletenergia a képződött részecskék kinetikus energiájának növelésére fordítódik.

- A vegyértékhéjak PES spektruma a molekula magasabban fekvő MO szintjeiről tartalmaz pontos és fontos információt.

- Amikor a vegyértékhéjról kilökődik egy elektron, a visszamaradó kation nem-egyensúlyi állapotba kerül, melynek hatására erőteljes rezgési mozgást végez. Azaz az elektron kilökése az iont egy rezgésileg gerjesztett állapotban hagyja. A fotoelektron kinetikus energiája a rezgéseknek megfelelően változik, és ez a PES színkép rezgési finomszerkezetéhez vezet.

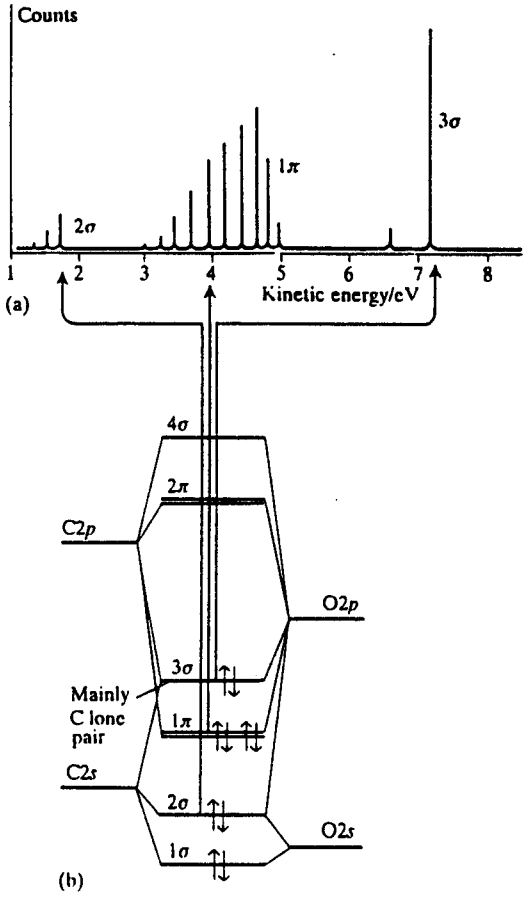
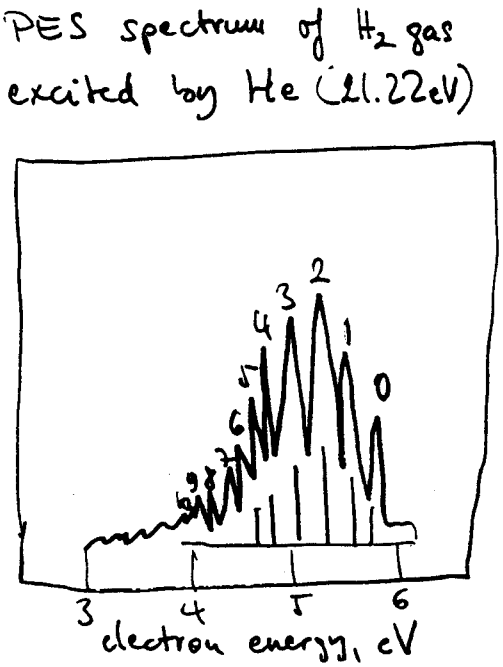
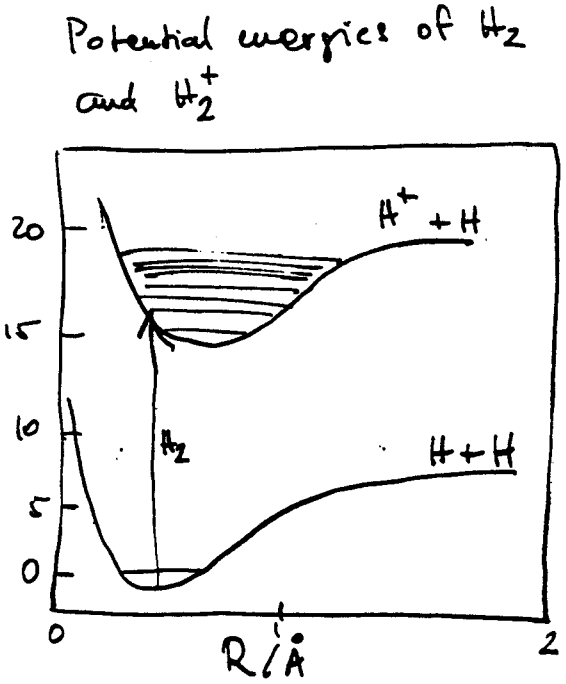


Fig. P.14 The uv-photoelectron spectrum of carbon monoxide and its interpretation in terms of the molecular orbital energy level diagram. Note the extensive vibrational structure when the photoelectron is ejected from the $2p\pi$ bonding orbital. The $2p\sigma$ orbital is largely nonbonding on the carbon atom, and loss of an electron from it has little effect on the force field; hence the vibrational structure of the band is very brief.

Az UV fotonok legfontosabb forrása a He gáz kisülési cső. A legintenzívebb vonal hullámhossza 58.4 nm, az ennek megfelelő energia 21.22 eV, ez az un. He(I)-vonal. [Használatos még a He(II)-vonal is ($h\nu$ = 40,8 eV), mely az egyszeresen ionizált He emissziójából származik.]





A minta által emittált legmagasabb energiájú elektronok (a 0-val jelölt sáv) a H_2^+ ionok rezgési alapállapotának ($v = 0$) felelnek meg:

$$H_2\ (v = 0) + h\nu \rightarrow H_2^+\ (v = 0) + e^-$$

Az ezen csúcsnak megfelelően kibocsátott elektronok kinetikus energiája 5.77 eV, azaz $E(M^+) - E(M)$ a $v = 0$ átmenetre 21.22 – 5.77 = 15.45 eV. Tehát a H_2 gáz <u>*adiabatikus ionizációs potenciálja*</u> 15.45 eV.

A Franck-Condon elv alapján azt várjuk, hogy nem a 0–0 átmenetnek lesz a legnagyobb az intenzitása. A valóságban ez így is van, a legerősebb sáv ($v = 0 \rightarrow 2$) az un. <u>*vertikális ionizációs potenciálnak*</u> felel meg. A H_2 gáz vertikális ionizációs potenciálja tehát 21.22 – 5.24 = 15.98 eV, mintegy 0.5 eV-tal (4000 cm^{-1}) nagyobb, mint az adiabatikus ionizációs potenciál.

Elméleti (kvantumkémiai) számítások

Molekulák elektronspektroszkópiája kiváló forrása az alábbi szerkezeti paramétereknek és tulajdonságoknak:

- elektrongerjesztési energiák [a gerjesztett elektronállapotok ismerete rendkívül fontos például a fotokémiai reakciók megértése szempontjából (legismertebb példa a fotoszintézis)]
- ionizációs potenciálok
- rezgési paraméterek (frekvenciák és erőállandók)
- forgási paraméterek (tehetetlenségi nyomatékok és az ezekből meghatározható molekula geometriák)
- disszociációs energiák molekulák alap- és elektrongerjesztett állapotaira

Gerjesztett elektronállapotok hullámfüggvényeinek kvantumkémiai számítása lényegesen nehezebb, mint az alapállapoté, mert a gerjesztett állapotoknak többnyire nyílthéjú szerkezetek felelnek meg. A Hartree–Fock (HF) módszer sokszor nem megfelelő, a korrelációs energia figyelembe vételére alkalmas (pl. konfigurációs kölcsönhatás, CI) módszerekhez kell folyamodni. Mindazonáltal az összes fent említett mennyiség számítására az *ab initio* kvantumkémia eszköztárát sikerrel lehet alkalmazni.

A Koopmans-elv (1933)

A Koopmans-elv szerint egy semleges molekula k-adik elektronjának ionizációs energiája, I_k, közelítőleg egyenlő a Hartree–Fock (HF, SCF) pályaenergiák ellentettjével:

$$I_k = -\varepsilon_k^{\mathrm{SCF}} .$$

Ez az összefüggés csak közelítésnek tekinthető, mivel egyrészt nem veszi figyelembe az ionizációt követő elektronátrendeződési (relaxációs) folyamatokat, másrészt pontosságát a HF-modell ismert hiányosságai korlátozzák (legfontosabb az elektronkorreláció hiánya, az egy-elektron közelítés).

A Koopmans-elv szerint az ionizált rendszer energiáját a semleges molekula pályáiból kiindulva kaphatjuk meg. Ez azt jelenti, hogy az elektron-kölcsönhatásokat az ionban és a semleges molekulában azonosnak vesszük. A relaxáció (pálya optimálás) csökkenti az ion energiáját. Az elektronkorreláció hiánya ugyanakkor az alapállapot energiáját csökkenti lényegesen jobban. A két ellentétes előjelű hiba nagyjából semlegesíti egymást. Ennek köszönhető, hogy a Koopmans-elv nagyjából érvényesül.

$^{16}O_2$

Állapot	T_e/cm^{-1}	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e x_e/cm^{-1}$	B_e/cm^{-1}	α_e/cm^{-1}	$R_e/Å$
$B\ ^3\Sigma_u^-$	49 802	700,4	8,002	0,819	0,011	1,60
$A\ ^3\Sigma_u^+$	36 096	819,0	22,5	1,05	–	1,42
$b\ ^1\Sigma_g^+$	13 195	1 432,7	133,95	1,4004	0,01817	1,22675
$a\ ^1\Delta_g$	7 918	1509,3	12,9	1,4264	0,0171	1,2155
$X\ ^3\Sigma_g^-$	0	1580,4	12,073	1,4457	0,0158	1,2074

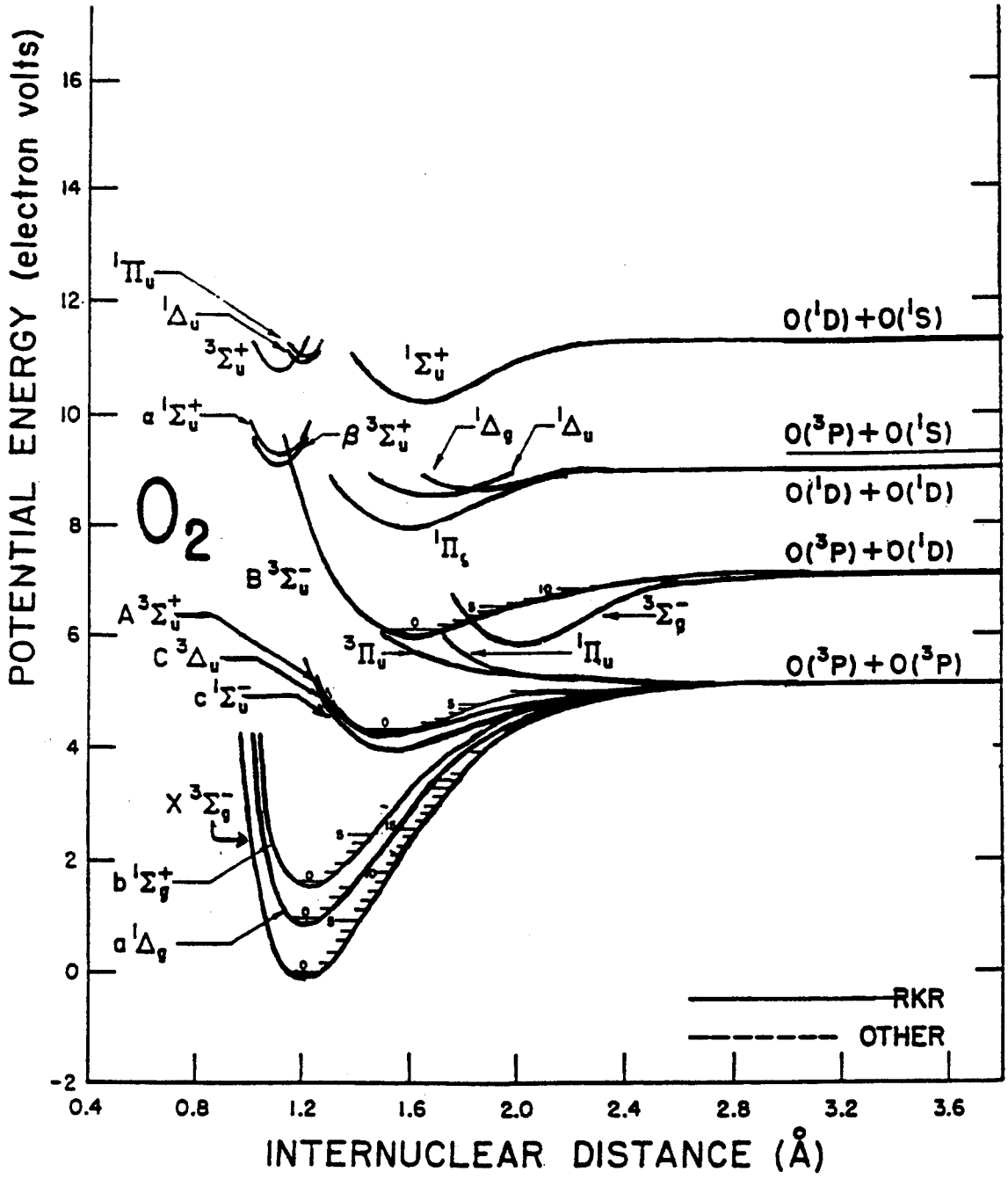
Ionizációs potenciálok (IP)

	H_2O legalacsonyabb IP-je (eV)
Koopmans	0,507
CISD ($H_2O - H_2O^+$)	0,452
Kísérlet	0,463

N_2

Pálya	Koopmans	CISD ($N_2 - N_2^+$)	Kísérlet
$3\sigma_g$	0,635	0,580	0,573
$1\pi_u$	0,615	0,610	0,624

P.H. Krupenie, J. Phys. Chem. Ref. Data 1, 423 (1972)



A gyakorlatban alkalmazott néhány lézer

A) Szilárd fázisú lézerek

- Rubin lézer (λ = 694.3 nm): Al_2O_3 kristály (rubin), melyben mintegy 1% Al^{3+}-t Cr^{3+} helyettesít. Impulzus üzemmódú lézer. Ez volt az első lézer, melyet Maiman 1960-ban Kaliforniában épített. (Townes építette az első *maser*-t 1954-ben, Townes és Schawlow írta le elsőként, 1958-ban, milyen feltételek mellett lehet lézert építeni.)
- Nd-YAG (neodymium-yttrium aluminum garnet) lézer (λ = 1.06 μm; Nd^{3+} ionok $Y_3Al_5O_{12}$ kristályban)

B) Gáz lézerek

- He–Ne lézer (λ = 632.8 nm vagy 1.15 μm). Folytonos (CW) lézer.
- Ar^+ (λ = 488.0 és 514.5 nm) és Kr^+ lézerek (λ = 647.1 nm)
- Nitrogén lézer (az első UV lézer)

C) Kémiai és excimer lézerek

D) Szerves festék lézerek

1966-ban fedezték fel őket. Hangolhatóságuk és széles hullámhossz tartományuk a leghasználhatóbb látható és UV lézerekké teszik őket. Általában monokromatikusan egy másik lézerrel (Ar ion lézer, 5145 Å, vagy frekvencia kétszerezett Nd^{3+}:YAG lézer, 5320 Å) pumpálják őket.

E) Fény emittáló diódák és félvezető lézerek

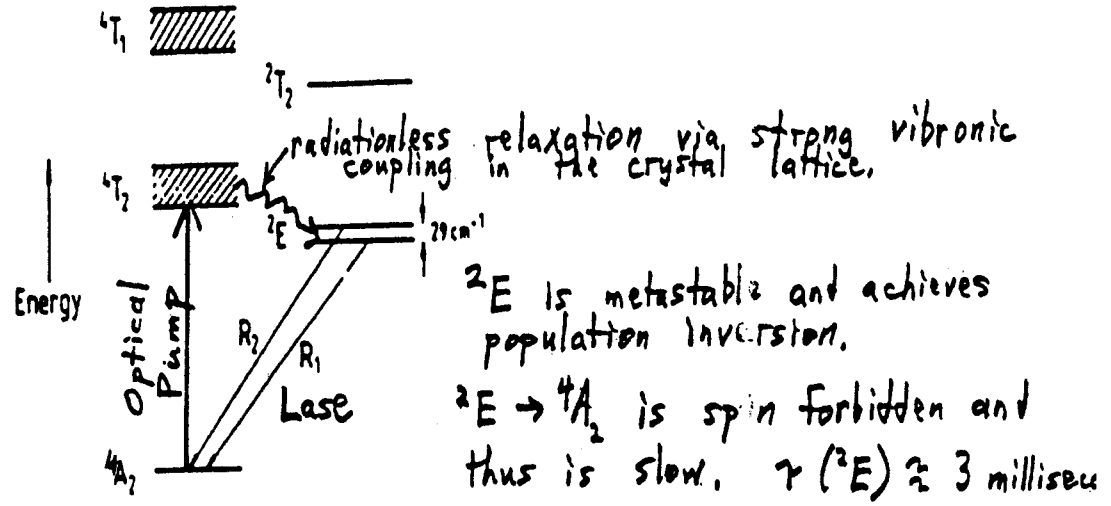
The Ruby Laser

The first laser was the ruby laser, built by Malman in CA in 1960. Townes had built a maser in 1954, and Townes and Schawlow had described conditions for constructh lasers in 1958.

Ruby rod - Al_2O_3 crystals with 1% of Al^{3+} replaced with Cr^{3+}. A reflective surface is placed at the ends of the rod.

This is a pulsed laser.

(Cr^{3+} energy levels)



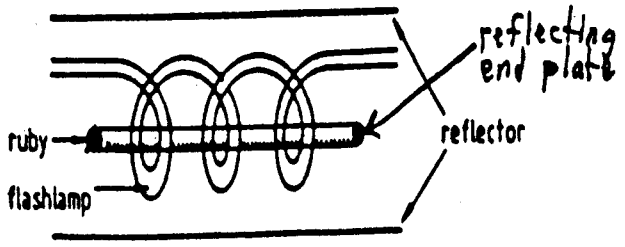


Figure 9.6 (a) Low-lying energy levels of Cr^{3+} in ruby. (b) Design for a ruby laser.

The Helium-Neon Laser

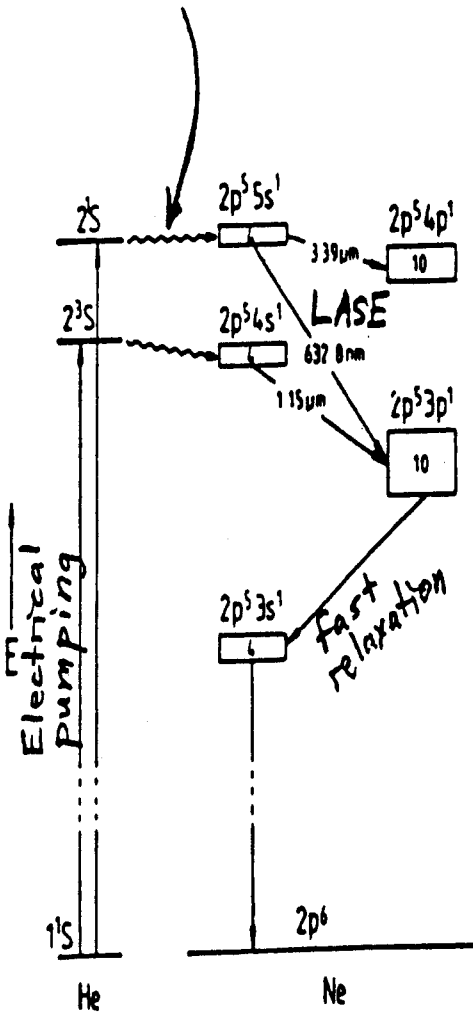
Gas bulb with 1 torr He, 0.1 torr Ne.

Electrical pumping of He via e^- collisions in a discharge between electrodes.

$\tau(2^3S \text{ He}) = 8000\ s$ (too long to lase)

$(1s\,2s) \rightarrow$ E1-metastable

$He^* + Ne \rightarrow He + Ne^*$ is the energy transfer mechanism.



Ne lifetimes

$\tau(2p^5 4s^1) = 100\ ns$

$\tau(2p^5 3p^1) = 10\ ns$

well suited for laser action)

Figure 9.12 Energy levels of the He and Ne atoms relevant to the helium–neon laser. The number of states arising from each Ne configuration is given in a 'box'.

This is a continuous wave (CW) laser.

Molekulák Rydberg-színképe

Molekulák távoli UV-abszorpciós színképe az atomok Rydberg-sorozatához hasonló szerkezetet mutat. Ezek a sorozatok az ionizációs határértékhez konvergálnak, és a sorozatok egyes tagjai egy adott elektronnak egyre nagyobb főkvantumszámú pályákra (az un. Rydberg-pályákra) való gerjesztésének felelnek meg. A Rydberg-pályák –a nagy főkvantumszámnak megfelelően– nagy sugarúak és diffúzak. Ezek alakja hasonlít a H-atom pályáihoz. A gerjesztett elektron, az adott elektronállapotú, pozitív töltésű molekulaion által meghatározott térben mozog. A Rydberg-állapotok energiája a következő egyenlettel fejezhető ki:

$$E_n = -\frac{R}{(n-\delta)^2},$$

ahol R a Rydberg-állandó, n a pálya főkvantumszáma, és δ a kvantumdefektus (értéke ns elektronokra 0,9–1,2; np elektronokra 0,3–0,5; nd elektronokra kisebb, mint 0,1).

Egy adott Rydberg-sorozatban az átmenetek energiája az ionizációs energia (*IE*) és a gerjesztett állapotok energiájának a különbsége:

$$\Delta E_n = IE - \frac{R}{(n-\delta)^2},$$

Példa: H_2O molekula Rydberg elektronállapotai

Alapállapotú molekula vegyértékhéjának elektronkonfigurációja:

$$1b_2^2 1a_1^2 1b_1^2$$

Vizsgáljuk az O atom $1b_1^2$ magános elektronpárjának Rydberg-állapotait. A C_{2v} pontcsoportban a p pályák a_1, b_1 és b_2 szimmetriájúak lehetnek, ennek megfelelően az $1b_1$ elektron gerjesztése hat különböző Rydberg-állapotot eredményezhet:

$$1b_2^2 1a_1^2 1b_1^1 np a_1 \Rightarrow {}^1B_1 \text{ vagy } {}^3B_1$$

$$1b_2^2 1a_1^2 1b_1^1 np b_1 \Rightarrow {}^1A_1 \text{ vagy } {}^3A_1$$

$$1b_2^2 1a_1^2 1b_1^1 np b_2 \Rightarrow {}^1A_2 \text{ vagy } {}^3A_2$$

A vízmolekula alapállapota ${}^1A_1$, azaz az optikai kiválasztási szabályok szerint a triplett és a ${}^1A_2$ állapotokba való átmenet tiltott. Következésképp két Rydberg sorozat tart a ${}^1b_1$ ionizáció határértékéhez. A sorozat *s*, *p*, vagy *d* karaktere a kvantumdefektus segítségével meghatározható. Ezekből az adatokból pedig az ionizált pálya jellegére egyértelmű megállapítás tehető.

MAGMÁGNESES REZONANCIA (NMR) SPEKTROSZKÓPIA

A molekulák rendkívül kicsinyek, direkt észlelésük és tanulmányozásuk még manapság is majdhogynem lehetetlen. Megfigyelésükhöz egy alkalmas és mindenkor felbérelhető kémre van szükségünk. A kém (*a*) a molekulák szerkezetéről, mozgásáról és kémiai reakcióiról anélkül küld jelentést részünkre, hogy a molekulát, illetve a vizsgált tulajdonságokat megváltoztatná (így tényked̈ése titokban marad); és (*b*) a legkülönbözőbb helyzetekben, a molekulák lehető legszélesebb körében teljesít megbízást. A vegyész számára legalkalmasabb kémek nyilvánvalóan maguk az atommagok (gondoljunk az atommagok mozgásán alapuló spektroszkópiai technikákra). A magok mindig (a) rendelkezésünkre is állnak, és (b) a szerkezetkutatási feladat végrehajtásához saját mágnességüket használják fel, így igazából ingyen dolgoznak számunkra.

A magmágneses nyomatékok (momentumok) rendkívül érzékenyek környezetükre és mégis alig hatnak kölcsön velük. Minthogy a legtöbb kémiai elem rendelkezik legalább egy mágneses izotóppal, így elvileg szinte bármely molekulát vizsgálni tudjuk segítségükkel.

Amikor egy mágneses magot külső mágneses térbe helyezünk, akkor az néhány lehetséges orientációja egyikét veszi fel, ezek energiája pedig különböző. Például a H atom magja (a proton) csak két lehetséges helyzet közül választhat. Kissé elnagyolva azt mondhatjuk, hogy a mag mágneses momentuma vagy a külső térrel azonos irányba mutat, vagy azzal ellentétesen. A két lehetőség energiakülönbsége ΔE. A felhasadás mértéke a mag és a mágneses tér közötti kölcsönhatás erősségétől függ, azaz a mag mágneses momentum nagyságától illetve a mágneses tér erősségétől.

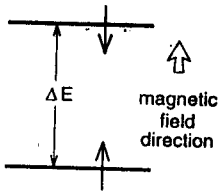


Fig. 1.1 Energy levels of a hydrogen nucleus in a magnetic field. The two permitted orientations of the nuclear magnetic moment relative to the magnetic field direction have energies differing by ΔE.

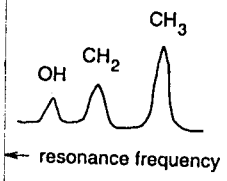


Fig. 1.2 ^{1}H NMR spectrum of liquid ethanol, CH_3CH_2OH. (Adapted from J. T. Arnold, S. S. Dharmatti and M. E. Packard, *J. Chem. Phys.*, 1951, 19, 507.)

A) Mágneses rezonancia spektroszkópiák (NMR és ESR) története

Pauli (1924): hipotézist állít fel az optikai atomszínképek hiperfinom szerkezetének magyarázatára: bizonyos atommagok, azon túl, hogy pontszerű elektrosztatikus töltések, mágneses momentummal is rendelkeznek.

Purcell, Torrey, Pound (1945) és Bloch, Hansen, Packard (1945): a mag rezonancia effektus első észlelése kondenzált fázisban azután, hogy Rabi (*fizikai* Nobel-díj, 1944) és munkatársai 1938-ban NMR átmeneteket észleltek molekulasugarakban.

Zavoisky (1945): az elektron spin rezonancia első megfigyelése.

Arnold, Dharwatti, Packard (1951): a folyékony etilalkohol (CH_3CH_2OH) proton (^1H) NMR színképében három vonalat észleltek, és azt – helyesen – az azonos magok különböző kémiai környezetének tulajdonították. Ezzel kezdetét vette az ún. nagyfelbontású NMR spektroszkópia.

Bloch, Purcell (1952): *fizikai* Nobel díj.

Richard R. Ernst (1991): *kémiai* Nobel-díj a nagyfelbontású NMR spektroszkópia módszerének kifejlesztéséért tett hozzájárulásaiért.

Kurt Wütrich (2002): *kémiai* Nobel-díj a biológiai érdekességű makromolekulák meghatározásához és szerkezeti analíziséhez vezető módszerek kifejlesztéséért.

Paul C. Kauterbur és Sir Peter Mansfield (2003): *orvosi* Nobel-díj az MRI-vel kapcsolatos felfedezéseikért.

B) Mágnesezettség – klasszikus mechanikai tárgyalás

1. Bevezetés (magnetosztatika)

Minden mozgó töltés (esetünkben protonok és elektronok) mágneses teret kelt. Általánosan igaz, hogy mágneses effektusokat csak mozgó töltések hozhatnak létre, és azok csak mozgó töltések segítségével észlelhetők.

A mágneses tereket erővonalakkal szokás jellemezni. A mágneses teret szemléltető mágneses erővonalak (H-vonalak) olyan görbék, melyek iránya és "sűrűsége" a **H** mágneses térerősség irányát és nagyságát jelzi. A **H** mágneses térerősség forrásai a mágnespólusok. Ha egy állandó mágnest homogén mágneses térben az erővonalakra merőlegesen helyezünk el, elfordító erőt (forgatónyomatékot) észlelünk. Ha a mágneses indukció (ld. alább) 1 tesla erősségű, az elfordítás erőssége a mágnes **m** mágneses momentuma.

A térfogategységre vonatkoztatott mágneses momentum, $\mathbf{M} = \mathbf{m}/V$, a mágnesezettség (mágneses polarizáció), amelyet az anyag belsejében uralkodó **H** mágneses térerősséggel az $\mathbf{M} = \chi \mathbf{H}$ egyenlet kapcsol össze, ahol a χ anyagállandó a (dimenziómentes) mágneses szuszceptibilitás, **H** egysége $\mathrm{A\,m^{-1}}$.

A mágneses tér azzal a tulajdonsággal rendelkezik, hogy a rajta keresztülhaladó elektromos töltés eltérítő erőt észlel. Minthogy a mágneses térnek van nagysága és iránya is, így vektor jellegű mennyiség. A mágneses terek erősségét a **B** mágneses indukcióval (magnetic flux density, mágneses fluxussűrűség) szokás megadni, **B** SI egysége a tesla (T), CGS egysége a gauss (G), 1 T = 10^4 G. A **B** és **H** közti összefüggés $\mathbf{B} = \mu \mathbf{H}$, ahol a μ anyagállandó a (dimenziómentes) (relatív) mágneses permeabilitás, **B** egysége V s m^{-2}. A vákum μ-je 1, a levegőé 1.000 000 3, diamágneses anyagoké valamivel kisebb 1-nél, ferromágneses anyagoké az 1000-et is meghaladhatja.

A Föld természetes mágneses terének helyről helyre változó erőssége kb. 50 μtesla (ez okozza az iránytűk beállását az északi irányba). Az NMR mérések során használt mágnesek erőssége ennél sok nagyságrenddel nagyobb, 0,3 – 18 tesla.

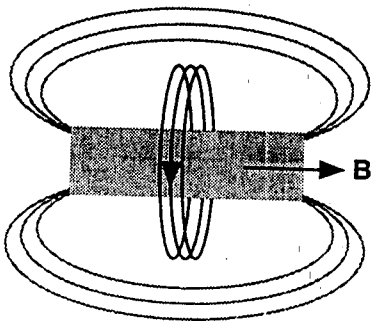
2. Anyagok mágnessége

Az anyagok χ szuszceptibilitása a **H** térerősségtől független anyagállandó.

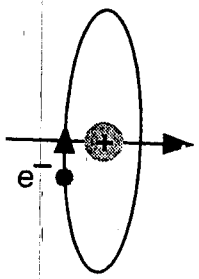
Diamágnesség: a diamágneses anyagok χ szuszceptibilitása általában 10^{-6} nagyságrendű negatív szám, a μ permeabilitás tehát csak alig kisebb 1-nél. Elemi értelmezés: a diamágneses atomoknak (ill. ionoknak, molekuláknak) normális állapotukban nincs mágneses momentumuk, mágneses tér hatására azonban az atomokban indukció útján olyan elemi köráramok jönnek létre, amelyek a tér irányával ellentétes irányú "indukált mágneses momentumot" eredményeznek.

Paramágnesség: a paramágneses anyagok χ szuszceptibilitása általában $10^{-5} - 10^{-6}$ nagyságrendű pozitív szám, mely a hőmérséklet növekedésével csökken. Elemi értelmezés: a paramágneses atomok (molekulák illetve ionok) szerkezetüknél fogva bizonyos permanens mágneses momentummal rendelkeznek, ti. az atom elektronjainak a keringéssel és a spinnel kapcsolatos mágneses nyomatékai most nem kompenzálják egymást – mint a diamágneses atomoknál –, hanem együttesen zérustól eltérő eredőt adnak. Mágneses tér hatására az egyébként a hőmozgás miatt rendszertelenül elhelyezkedő momentumok a hőmérséklettől függő mértékben beállnak a **H** térerősség irányába, és így az anyag a **H**-val egy irányú **M** mágnesezettséget vesz fel.

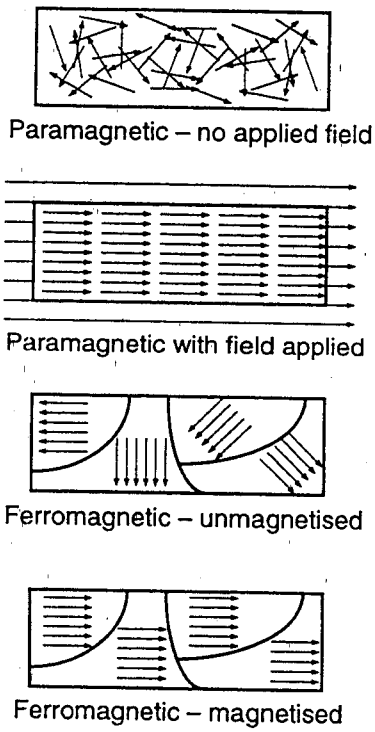
Ferromágnesség: ferromágneses anyagok közönséges hőmérsékleten a vas, a kobalt és a nikkel, valamint ezek egymással vagy néhány más elemmel (pl. Mn, Al, Cr, Si) való ötvözetei. Vannak olyan ferromágneses ötvözetek is, melyeknek egyik komponense sem ferromágneses. Ferromágneses anyagokban ugyanakkora **H** térerősség mellett az **M** mágnesezettség vagy a **B** indukció több nagyságrenddel nagyobb, mint más anyagokban, de **M** vagy **B** nem arányos **H**-val, köztük a kapcsolat bonyolultabb. **H** növelésekor **M** csak bizonyos határig nő, ezen túl mágneses telítés következik be. Erős mágneses tulajdonságaikat a ferromágneses anyagok bizonyos hőmérsékletnek, a *Curie-pontnak* átlépésekor elvesztik, a Curie-pont (pl. Fe: 769 °C, Co: 1075 °C, Ni: 360 °C) felett paramágnesesek. Ferromágnességet csak szilárd anyagok mutatnak. A ferromágnesség kristályszerkezeti tulajdonság, nem egyes atomok vagy molekulák sajátsága.



Magnetic effect of current in a coil.



Magnetic effect of circulating electron in a paramagnetic atom.



Schematic diagrams of magnetic materials.

C) Az NMR alapjai

1. Magmágneses momentumok

A mágneses magok belső impulzus momentummal rendelkeznek, melyet magspinnek nevezünk (klasszikus értelmezés: a mag pörög saját tengelye körül). Nagysága: $\sqrt{I(I+1)}\hbar$, ahol I az un. magspin-kvantumszám, mely egész és félegész értékeket vehet fel. A protonok, a neutronok (és az elektronok is) feles spinű részecskék ($I = ½$). Az $I \neq 0$ magok mágneses momentummal rendelkeznek.

I	Mag
0	^{12}C, ^{16}O
1/2	^{1}H, ^{13}C, ^{15}N, ^{19}F, ^{29}Si, ^{31}P
1	^{2}H, ^{14}N
3/2	^{11}B, ^{23}Na, ^{35}Cl, ^{37}Cl
5/2	^{17}O, ^{27}Al
3	^{10}B

NB: bennünket különösen az I = ½ magok érdekelnek (biokémiai NMR: ^{1}H, ^{13}C, ^{15}N, ^{19}F és ^{31}P).

protonok száma	neutronok száma	I
páros	páros	0
páratlan	páratlan	1 v. 2 v. 3 v. ...
páros	páratlan	1/2 v. 3/2 v. 5/2 v. ...
páratlan	páros	1/2 v. 3/2 v. 5/2 v. ...

NB: Az utóbbi "szabályok" alól jónéhány kivétel létezik. A szabály létezésének magyarázata: protonok és neutronok nemcsak spinnel, hanem pálya impulzus momentummal is rendelkeznek. Ezek vektoriálisan csatolódnak, csakúgy, mint az elektronoknál (j–j csatolás atomoknál). Ezt a teljes impulzus momentumot szokás magspinnek nevezni. A magok héj szerkezettel rendelkeznek, mely hasonlít az elektronhéjakra. A magok alapállapotaival foglalkozunk csak.

2. Magok mágnesezhetősége

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

I: spin kvantumszám

I_z: magspin z komponense → $m_I\hbar$

Az elektronokkal teljes analógiában a mag $\boldsymbol{\mu}$ mágneses momentuma egyenesen arányos a magspin impulzus nyomatékkal:

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \mathbf{I} = \frac{g_N e}{2m_p}\mathbf{I},$$

ahol γ az un. giromágneses állandó, g_N a mag g-faktor, m_p a proton tömeg. A magmagneton definíciója:

$$\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p} \equiv \frac{1}{1836}\mu_B$$

A magok mágneses momentuma nem egyszerűen a protonok és neutronok mágneses momentumainak összege, és a spin impulzus momentum irányával megegyező ill. ellentétes irányú lehet.

	spin-I	g_N	$\gamma/10^7$ T^{-1}s^{-1}	ν/MHz	természetes gyakoriság/%
neutron	½	–3,826			
^{1}H	½	5,585	26,75	400,0	99,985
^{2}H	1	0,857	4,11	61,4	0,015
^{13}C	½	1,405	6,73	100,6	1,108
^{14}N	1	0,404	1,93	28,9	99,63
^{15}N	½	–0,566	–2,71	40,5	0,37
^{17}O	5/2	–0,757	–3,63	54,3	0,037
^{19}F	½	5,257	25,18	376,5	100,0
^{29}Si	½		–5,32	79,6	4,70
^{31}P	½		10,84	162,1	100,0

Minthogy a mágneses tereket mozgó elektromos töltések hozzák létre, így bármely mágnes – beleértve az egyszerű mágneses dipólust – erősségének mértékét összekapcsolhatjuk a alapvető mechanikai és elektromos egységekkel. A **B** mágneses indukció SI mértékegysége a tesla: 1 T = 1 N A^{-1} m^{-1} = 1 kg s^{-2} A^{-1}. A fenti νNMR frekvenciák 9.4 T térre vonatkoznak.

3. Mágneses tér hatása

Külső mágneses tér távollétében a spin-I mag mind a $2I + 1$ lehetséges orientációja azonos energiával rendelkezik (degeneráció). Mágneses tér ezt a degenerációt megszünteti, egy $\boldsymbol{\mu}$ mágneses nyomaték és egy $\mathbf{B}$ mágneses tér kölcsönhatási energiája:

$$E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}.$$

Erős mágneses tér esetén a kvantálási z tengely nem tetszőleges, hanem megegyezik a tér irányával (mágneses momentum komponensekre bontása: konstans z komponens, Larmor frekvenciával forgó, sok mag esetén véletlenszerűen orientált komponens az xy síkban):

$$E = -\mu_z B$$

Tudjuk, hogy $\mu_z = \gamma I_z$ és $I_z = m_I \hbar$, azaz

$$E = -m_I \hbar \gamma B.$$

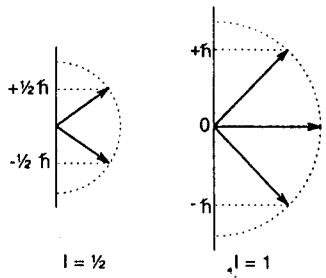


Fig. 1.3 Space quantization of spin-$\frac{1}{2}$ and spin-1 nuclei. The spin angular momentum has magnitude $[I(I + 1)]^{1/2}\hbar$ and z component $m\hbar$, where m is given by eqn 1.4.

Azaz a mag energiája a mágneses tér erősségével, a giromágneses állandóval és az impulzusnyomaték z komponensével egyenes arányban változik. A $2I + 1$ ekvidisztans energiaszint távolsága $\hbar \gamma B$.

Az NMR spektroszkópiára érvényes kiválasztási szabály $\Delta m_I = \pm 1$, azaz csupán a szomszédos energiaszintek között lehetséges átmenet, így $\Delta E = h\nu = \hbar\gamma B$ alapján

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

az un. Larmor-frekvencia (izolált magokra egy van belőle, ld. előző táblázat). A spektroszkópiában mind az emisszió, mind az abszorpció egyenlő valószínûséggel történik (spontán emisszió szerepe jelen esetben elhanyagolható), így

$$\left(\frac{N_{\text{felso}}}{N_{\text{also}}}\right)_{\text{eq}} = e^{-\Delta E / kT} = e^{-g_N \mu_N B / kT} \cong 1 - \frac{g_N \mu_N B}{kT}$$

$$\frac{N_{\text{also}} - N_{\text{felso}}}{N_{\text{also}} + N_{\text{felso}}} = \frac{g_N \mu_N B}{2kT}$$

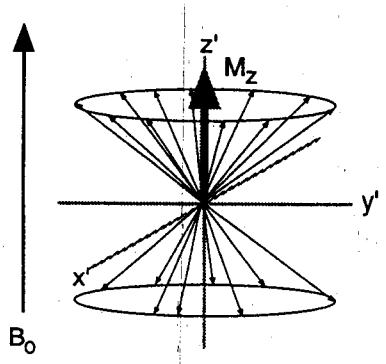
Azaz a mágneses rezonancia intenzitása nő, ha B nő, illetve ha T csökken. A fenti kifejezésből a populáció különbség: 3.2×10^{-5} ($\Delta E = 2.65 \times 10^{-25}$ J, $kT = 4.14 \times 10^{-21}$ J).

4. Rádiófrekvenciás sugárzási pulzus hatásai

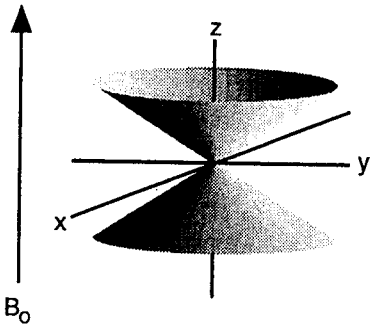
Ha rövid, de intenzív, az elektromágneses spektrum rádiófrekvenciás (rf) tartományába eső *pulzust* alkalmazunk a Larmor frekvenciánál, nagyszámú átmenet történik. Minthogy ezek nagy része abszorpciót jelent, így a két szint Boltzmann-populációjának különbsége lecsökken, és így a z irányú mágnesezettség (M_z) csökken.

Ugyanakkor rendkívül fontos, hogy a $\mathbf{B}_1$ által okozott átmenetek $\mathbf{B}_1$-gyel és egymással megegyező fázisba hozzák a spineket, azaz ők a továbbiakban együtt – azonos fázisban – precesszálnak. Az ilyen együttes precessziót *fázis koherenciának* nevezzük. Azaz az xy síkbeli magnetizáció továbbá már nem zérus, hanem M_{xy}, mely a Larmor-frekvenciával forog. A fázis koherencia létrehozása, lecsengése, valamint fázis koherenciák cserélődése fogja számunkra a molekuláris információt szolgáltatni.

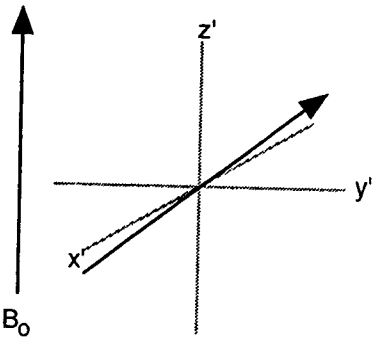
Végeredményben az **M** mágnesezettség a két vektor eredője. Általában úgy képzeljük, hogy a hatás az M_z eldőlése a z tengelyhez képest. Minél hosszabb illetve erősebb az alkalmazott pulzus, annál nagyobb a dőlésszög, így beszélhetünk 30°-os, 60°-os, 90°-os, de még 180°-os pulzusokról is.



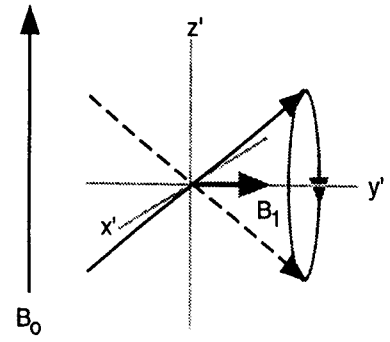
Resultant M_z of a number of spins at equilibrium.



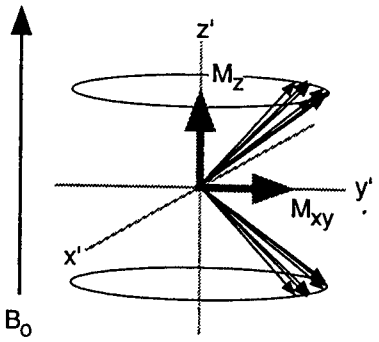
Precessing spin viewed in the laboratory (stationary) frame of reference.



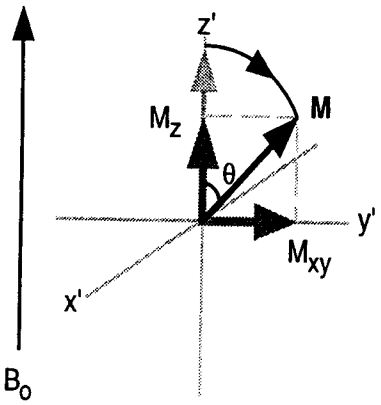
Precessing spin, viewed in the rotating frame of reference, appears stationary.



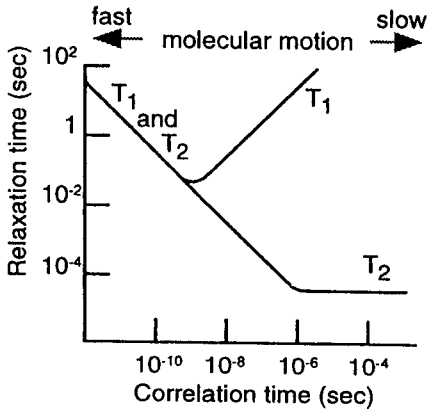
Application of a rotating magnetic field B_1 (stationary in the rotating frame) induces transitions between the two allowed states.



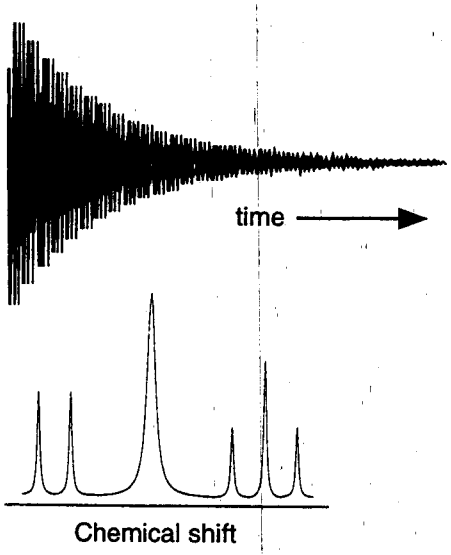
Magnetisation M_{xy} produced by phase coherence between spins after applied radiofrequency pulse.



Flip angle θ.



Relation between rates of molecular motion, as expressed by correlation times, and relaxation times for protons: the precise figures vary with spectrometer frequency.



A "real" FID and part of its spectrum.

5. Spin relaxáció

Tekintsünk egy molekulát, melyet csak spin-1/2-es magok alkotnak. Külső tér hiányában (egyensúlyban) $N_\alpha = N_\beta$. Alkalmazzunk z irányú B_0 homogén külső mágneses teret. Abban a pillanatban, ahogy a teret bekapcsoljuk, nem-egyensúlyivá válik a rendszer, hiszen külső tér jelenlétében az α spinnek alacsonyabb az energiája ($\hat{H}|M_I\rangle = -g_N \mu_N B_0 M_I |M_I\rangle$) mint a β spinnek (α és β jelöli az $M_I = +1/2$ és $-1/2$ magspin hullámfüggvényeket).

Felmerül a kérdés, hogy miképpen éri el a rendszer az $N_\alpha > N_\beta$ populációt?

Egy lehetséges magyarázat: spontán emisszió, $A_{mn} \propto \nu_{mn}^3$. Optikai frekvenciáknál ($\approx 10^{14}$ Hz) a spontán emisszió $\approx 10^{-8}$ s élettartamhoz vezet. Az NMR energia különbségek viszont kicsik, így tipikus B_0 értékekre a frekvencia $\approx 10^8$ Hz, azaz évekbe telne, míg a rendszer az egyensúlyi érték közelébe kerülne. Más magyarázat kell.

Egy másik magyarázat: a magspinek és a környezetük kölcsönhatása sugárzással nem járó (nemradiatív) energiaátadást tesz lehetővé, és ez magyarázza a spinek relaxációját (a spinrendszer spontán visszatér, bizonyos idő alatt, az egyensúlyi állapotba). *Spin-rács (spin-lattice) relaxáció*. Alapvetően a folyadék fázis iránt érdeklődünk.

$W_{\alpha\beta}$; $W_{\beta\alpha}$: spin-rács relaxáció átmeneti valószínűsége s-ként föl ill. le (közel azonos mennyiségek)

$N_{\alpha,eq}$; $N_{\beta,eq}$: (egyensúlyi) populációk

Egyensúlyban

$$N_{\alpha,\mathrm{eq}} W_{\alpha\beta} = N_{\beta,\mathrm{eq}} W_{\beta\alpha} .$$

Továbbá

$$\frac{dN_\beta}{dt} = -N_\beta W_{\beta\alpha} + N_\alpha W_{\alpha\beta} .$$

Legyen a teljes spinek száma $N := N_\alpha + N_\beta$, míg a populáció különbség $n := N_\alpha - N_\beta$. Ekkor nyilván $N_\alpha = \frac{1}{2}(N+n)$ és $N_\beta = \frac{1}{2}(N-n)$, azaz $dN_\beta / dt = -\frac{1}{2} dn/dt$. Azaz

$$dn/dt = -n(W_{\alpha\beta} + W_{\beta\alpha}) + N(W_{\beta\alpha} - W_{\alpha\beta})$$

Egyensúlyban $dn/dt = 0$, tehát

$$n_{\mathrm{eq}} = \frac{N(W_{\beta\alpha} - W_{\alpha\beta})}{W_{\alpha\beta} + W_{\beta\alpha}},$$

amiből

$$dn/dt = -(n - n_{\mathrm{eq}})(W_{\alpha\beta} + W_{\beta\alpha}) .$$

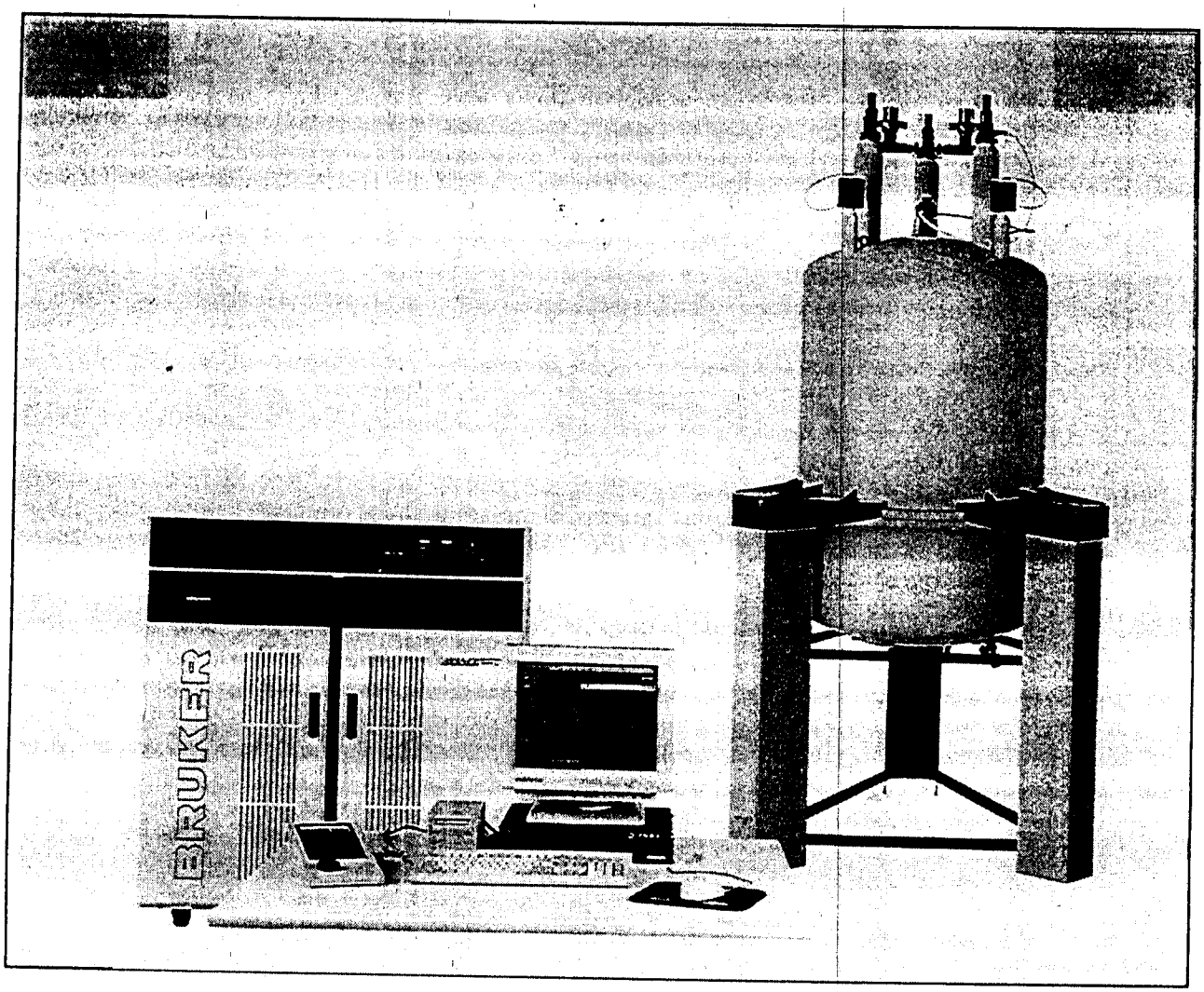
A kifejezés integrálása, majd az $n(t=0) = n_0$ kezdeti érték behelyettesítése után

$$n - n_{\mathrm{eq}} = (n_0 - n_{\mathrm{eq}}) \exp[-(W_{\alpha\beta} + W_{\beta\alpha})t] .$$

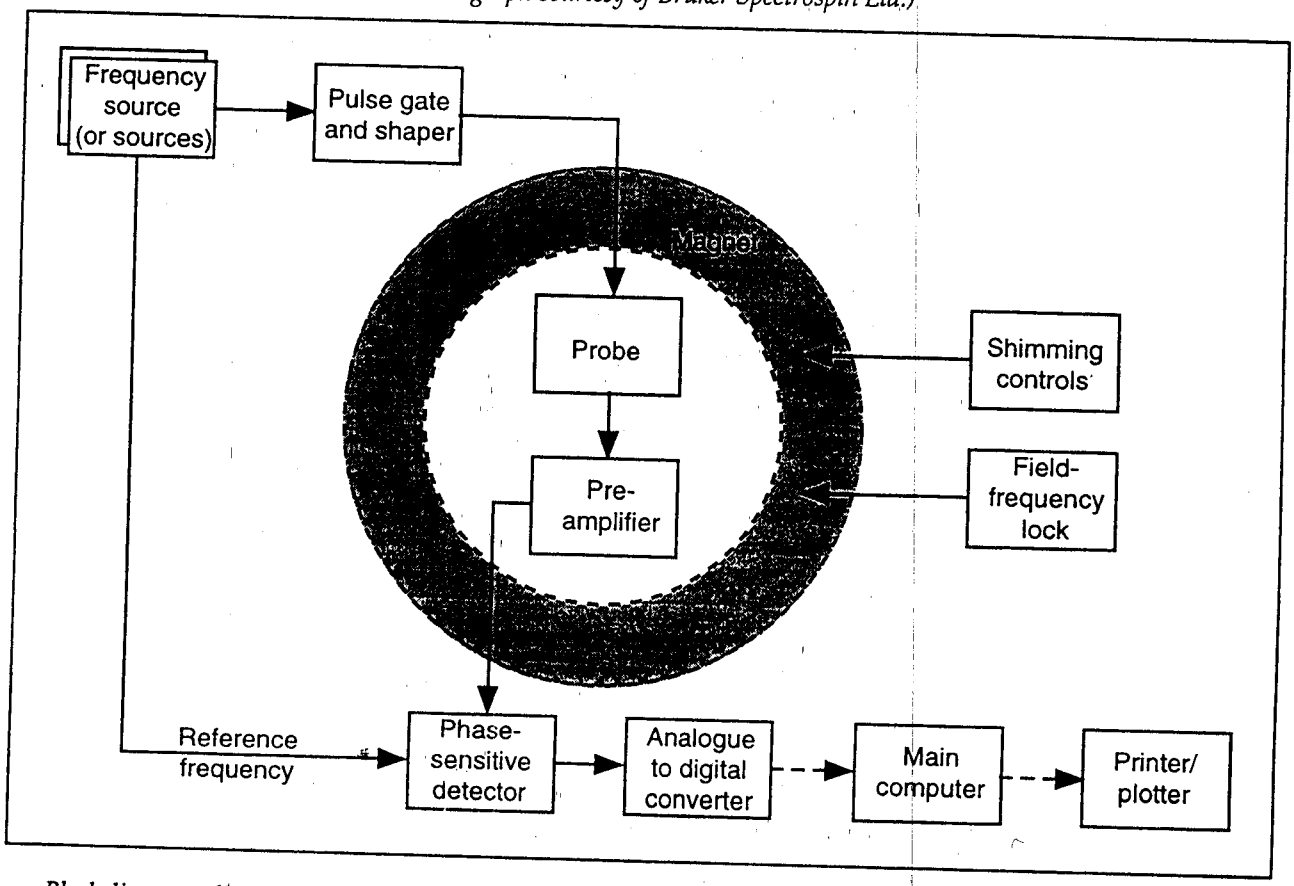
T_1 idő múlva, ahol $T_1 := (W_{\alpha\beta} + W_{\beta\alpha})^{-1} \approx (2W_{\alpha\beta})^{-1} \approx (2W_{\beta\alpha})^{-1}$, a végleges $n - n_{\mathrm{eq}}$ értéktől vett populáció különbség a kezdeti érték $1/e$-ed részére csökkent. A T_1 karakterisztikus időt *spin-rács relaxációs időnek* (*longitudinális relaxációs idő*) nevezzük. Ekkor a mágnesezettség M_z komponens tér – exponenciálisan – vissza eredeti értékéhez. A tapasztalat szerint $T_1 \in (10^{-2}, 10^2$ s). Az $1/W_{\alpha\beta}$ mennyiség az α állapot átlagos élettartama.

Spin kicserélődés: ha a molekulák kellően hosszú időt töltenek egymás társaságában, azonos Larmor-frekvenciájú magok számára lehetségessé válik, hogy kölcsönösen kicseréljék energiájukat, miután szimultán átmenetben vesznek részt. Ez a folyamat véletlenszerűen történik, azaz megszünteti a fázis koherenciát, azaz csökkenti M_{xy}-t. Az ezen molekuláris folyamatnak megfelelő T_2 *spin-spin relaxációs idők* (transzverz relaxációs idők, M_{xy} tér vissza exponenciálisan zérus értékre) nagyon rövidek szilárd mintákban. Nem-viszkózus folyadékokra és gázokra, melyekben szabad a forgás, $T_2 \approx T_1$. Ezek az idők határozzák meg az NMR vonalak félértékszélességét.

Telítés: eddig nem vettük figyelembe a külső *rf* teret. Ha a spin-rács relaxáció nem elég gyors, akkor eltüntetheti a populáció különbséget, és így az NMR vonal nem jelenik meg. Alacsony élettartam → szélesebb vonal.

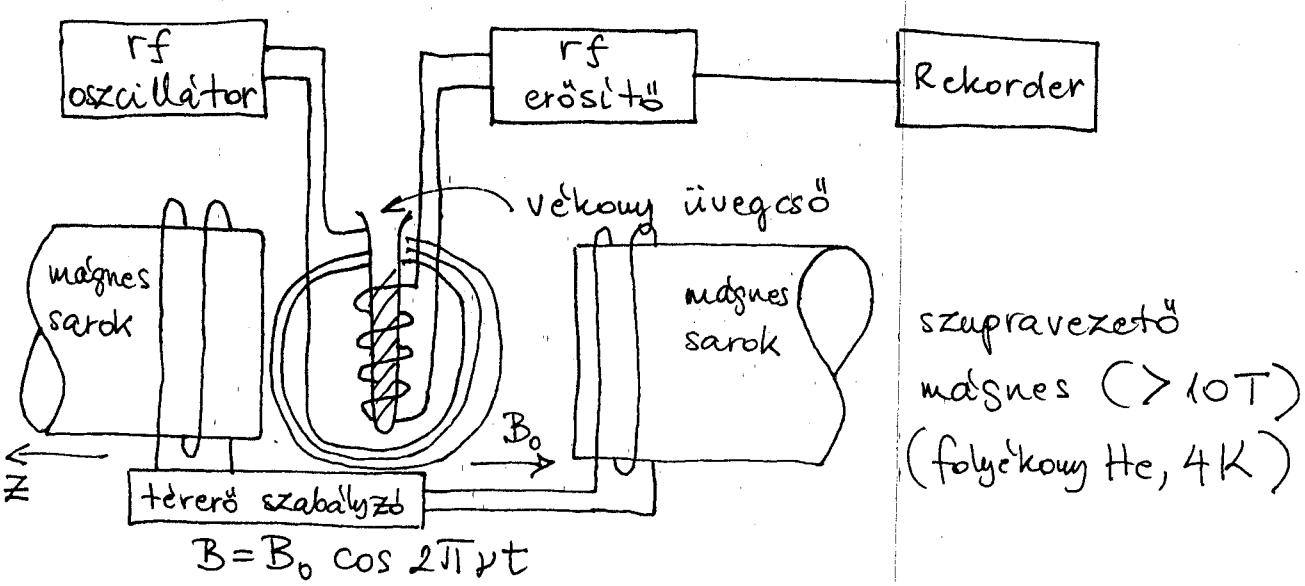


State-of-the-art: a 600-MHz high-resolution NMR spectrometer which uses digital technology for most stages of signal generation and detection. The cabinet at left contains major electronic control and data storage components: centre is the UNIX workstation through which the system is operated, and at right is the superconducting magnet. (See Section 3.3.) (Photograph courtesy of Bruker Spectrospin Ltd.)



Block diagram of basic spectrometer components.

Az NMR mérőberendezés



Az NMR átmenet észlelésének lehetőségei:

(1) Alkalmazzunk állandó B erősségű mágneses teret, és változtassuk az EM sugárzás ν frekvenciáját, amíg a $\nu = \gamma B / 2\pi$ feltétel ki nem elégül.

(2) A mintát állandó frekvenciájú jellel sugározzuk be, és lassan változtatjuk a mágneses térerőt. Az stabil rf-frekvencia 60–800 MHz között változik protonokra, 60 MHz B = 1.4 T mágneses indukciónak felel meg.

Nagy mágneses térerő alkalmazásának előnyei:

(1) A térerő növelése a két spinállapot populációjának különbségét növeli, így erősebb abszorpciót eredményez.

(2) A térerő növelése javítja a felbontást.

(3) Nagy térerő segítségével el lehet érni a színkép leegyszerűsödését.

Néhány jellegzetes NMR színkép

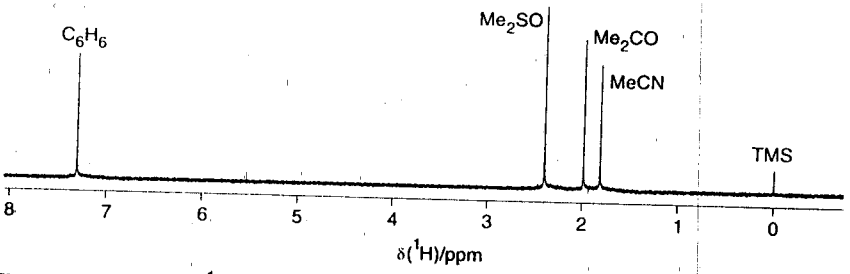


Fig. 2.5 400 MHz ^{1}H NMR spectrum of a mixture of benzene, dimethylsulphoxide, acetone, acetonitrile and tetramethylsilane.

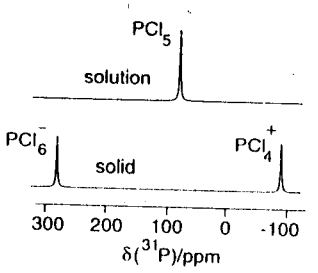


Fig. 2.6 ^{31}P NMR spectra of phosphorus pentachloride in the solid state and in solution in CS_2. The former was obtained using a technique known as *magic angle spinning* to remove the large linebroadening caused by, amongst other things, the dipolar interactions between nuclei in the solid. Chemical shifts are quoted relative to an 85% aqueous solution of orthophosphoric acid ($\delta = 0$). (Adapted from E. R. Andrew, *Phil. Trans. R. Soc.*, 1981, **A299**, 505.)

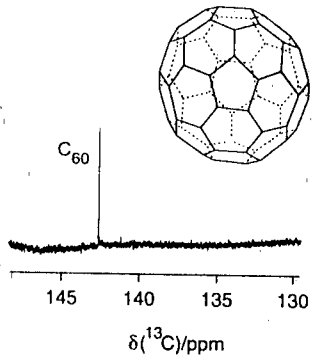


Fig. 2.9 ^{13}C NMR spectrum of buckminsterfullerene, C_{60}. (Adapted from R. Taylor, J. P. Hare, A. K. Abdul-Sada, and H. W. Kroto, *Chem. Commun.*, 1990, 1423.)

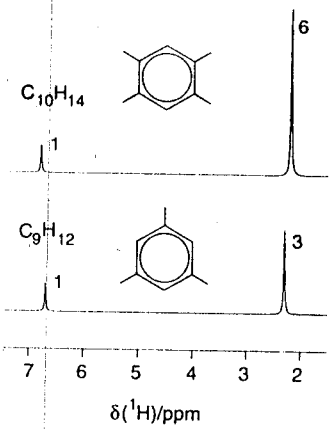
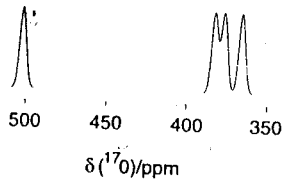
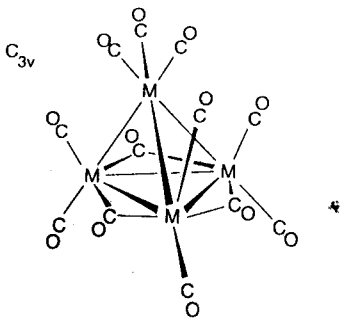
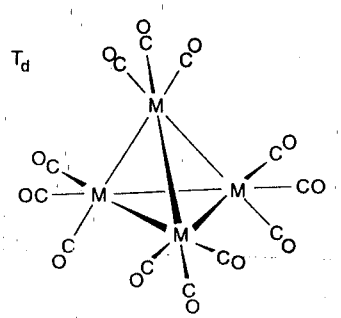


Fig. 2.8 ^{1}H spectra of compounds with molecular formulae C_9H_{12} and $C_{10}H_{14}$. The relative intensities of the peaks, obtained by integration, are as shown.







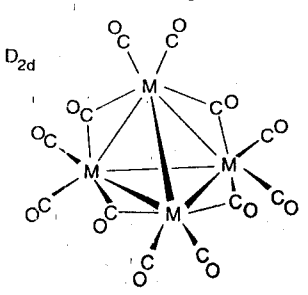


Fig. 2.7 The ^{17}O NMR spectrum of $Co_4(CO)_{12}$ in chloroform at −25°C is consistent with the C_{3v} structure shown, but not the T_d or D_{2d} forms.

Az NMR főbb jellegzetességei

• Bármely fázisban alkalmazható, bár a folyadék fázisú alkalmazásnak van a legnagyobb gyakorlati jelentősége (biokémia, MRI = Magnetic Resonance Imaging).

• Szilárd fázisban a mágneses momentummal rendelkező magok távolságáról, valamint kristálybeli orientációjukról nyújt felvilágosítást.

• A folyadékkristály NMR spektroszkópia a *teljes* molekulaszerkezet meghatározására a MW és GED technikákkal versenyképes módszer. Legjobb eredmények: a három módszer (valamint a kvantumkémia) eredményeinek szimultán felhasználásán alapuló szerkezet finomítás.

• A periódusos rendszer majd minden elemére alkalmazható, ami rendkívül fontossá teszi az elemanalízisben.

• Érzékenysége és szelektivitása a folyadék fázisban is nagy, kiterjedt molekulákra (peptidek és kis fehérjék) is kiválóan alkalmazható.

• Nagyszámú szerkezeti információt nyújt.

• Az NMR spektroszkópia a gyakorló szerves kémikus olyan mindennapi segítőjévé vált, mint az IR spektroszkópia (a proton csúcsok száma, azok relatív intenzitás viszonyai, valamint a kémiai eltolódások rendkívüli segítséget nyújtanak a szerkezet meghatározásban.)

• Adott mag NMR detektálási érzékenysége három faktortól függ: giromágneses állandó γ (köbös függés); spin kvantumszám I (négyzetes függés); és az alkalmazott mágneses térerő B (3/2-k hatvány). Természetesen a természetes gyakoriság is meghatározó faktor. Receptivitás (relatív gyakoriság és érzékenység szorzata) ^{13}C maghoz képest (adott térerő esetén): $^{1}H = 5670$, $^{15}N = 0.022$, $^{19}F = 4370$ és $^{31}P = 377$.

Rövid kvantummechanikai tárgyalás

A *klasszikus energia kifejezés* $\boldsymbol{\mu}$ mágneses momentum és **B** (külső) mágneses tér kölcsönhatására:

$$E = -\boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{B} = -g_N\mu_N\hbar^{-1}\mathbf{I}\cdot\mathbf{B} = -g_N\mu_N\hbar^{-1}BI_z$$

Az ennek megfelelő kvantummechanikai *Hamilton operátor*:

$$\hat{H} = -g_N\mu_N\hbar^{-1}B\hat{I}_z = -\gamma B\hat{I}_z$$

A $\hat{H}$ sajátértékeit és sajátfüggvényeit jól ismerjük az impulzusnyomaték algebrából:

$$\hat{I}_z|M_I\rangle = m_I\hbar|M_I\rangle;$$

$$\hat{H}|M_I\rangle = -g_N\mu_N Bm_I|M_I\rangle, \text{ ahol } m_I = I, I-1, ..., -I\,.$$

Az energiaszintekre tehát a következők adódnak:

- ekvidisztans módon helyezkednek el;
- divergálnak, ahogy a mágneses térerő növekszik;
- pozitív g_N-re a negatív m_I értékek vannak legfelül.

Továbbá, minthogy $\hat{H}$ hermitikus, $\langle M_I'|M_I''\rangle = \delta_{m_I'm_I''}$

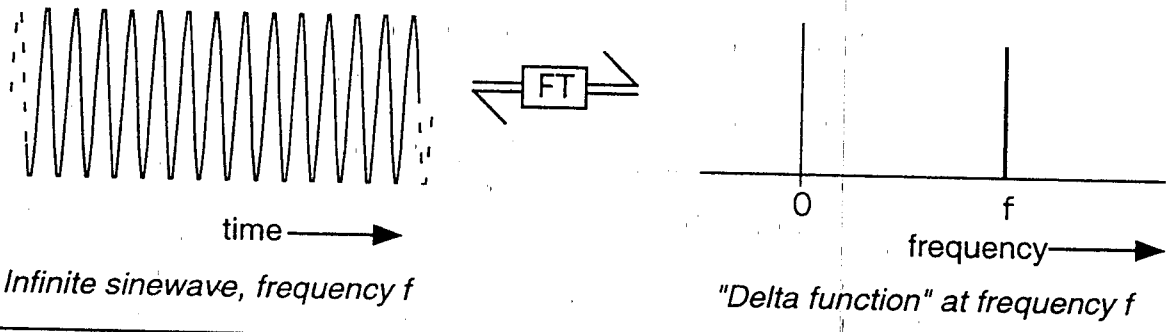
Az NMR *kiválasztási szabályokat* meglehetősen nehéz levezetni (időfüggő perturbációs elmélet). Végeredmény: $\Delta m_I = \pm 1$. A kiválasztási szabály az NMR átmenet frekvenciájára azt adja, hogy

$$\nu = g_N\mu_N B/h = \frac{\gamma B}{2\pi}\,,$$

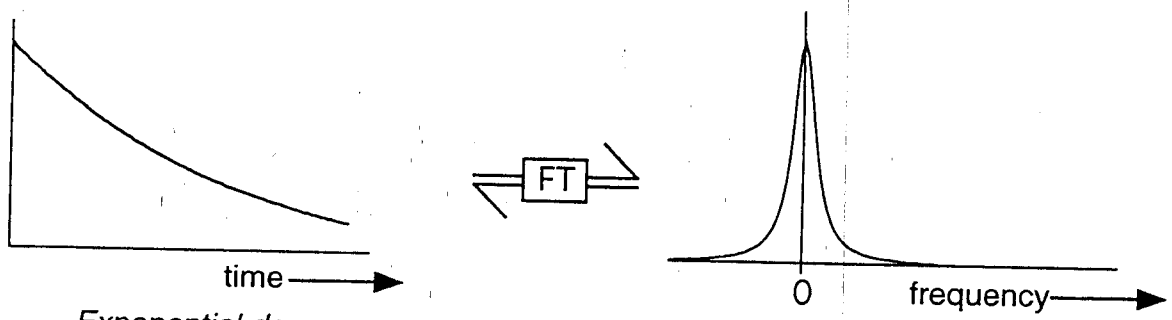
Összefoglalva, bár $2I+1$ magspin energiaszint van, azok egymástól egyenlő távolságra helyezkednek el, és a kiválasztási szabály értelmében egyetlen NMR abszorpciós frekvenciát lehet észlelni.

Box 2.3: Fourier Transform Pairs

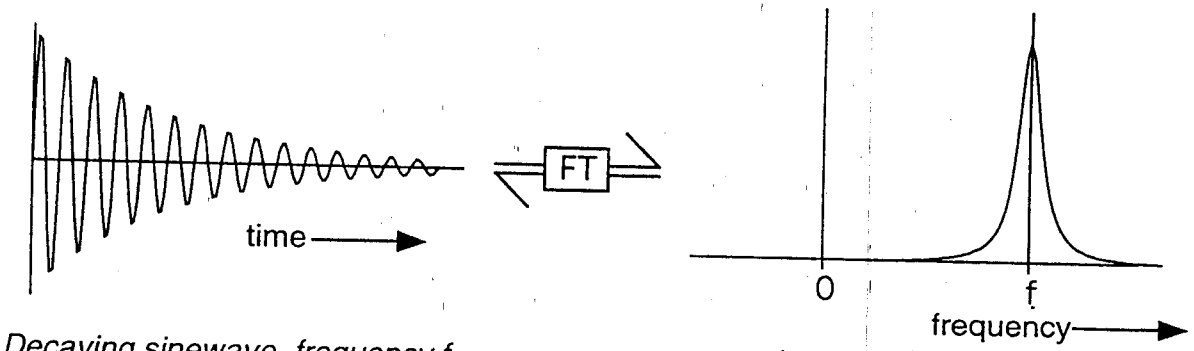
Fourier transformation is a mathematical process (here represented by FT) which interconverts two functions. Below are Fourier pairs which are important in NMR.



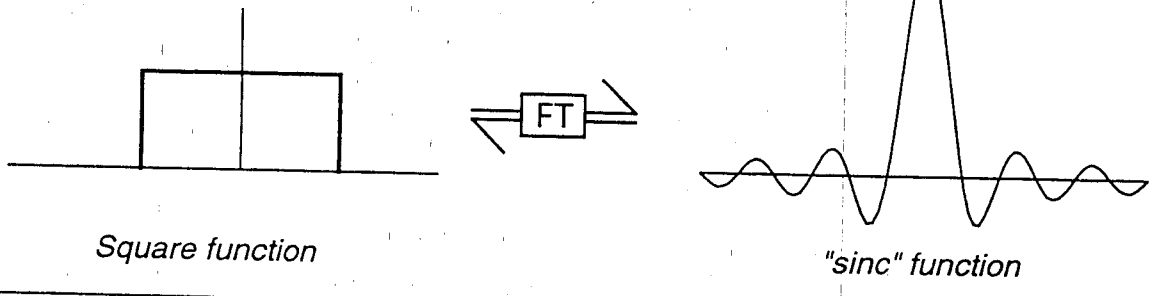
Infinite sinewave, frequency f — *"Delta function" at frequency f*



Exponential decay — *Lorentzian lineshape at origin*



Decaying sinewave, frequency f — *Lorentzian at frequency f*



Square function — *"sinc" function*

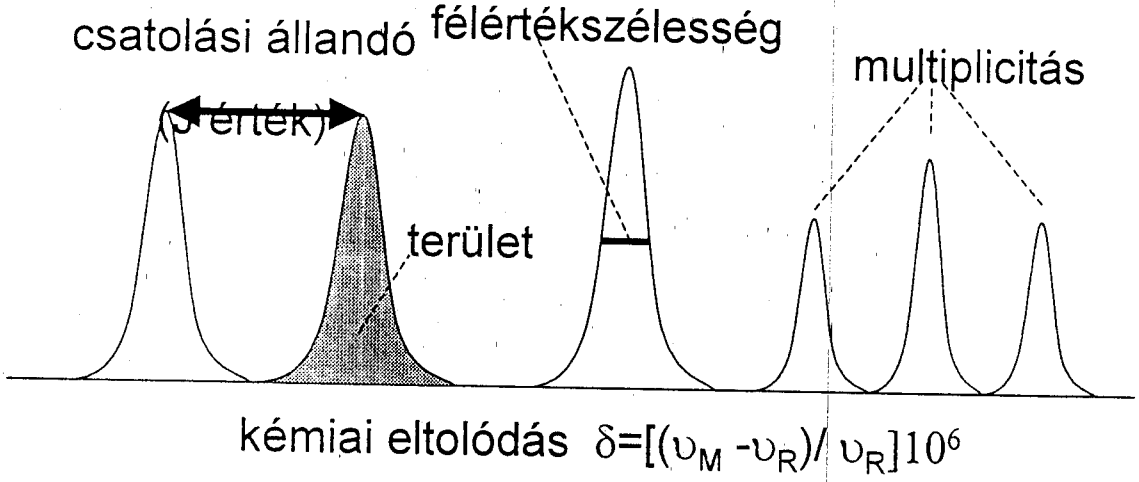
A nagyfelbontású NMR színkép alapvetően háromfajta információt szolgáltat:

(1) Az árnyékolási állandó (σ), melyet a kísérletileg mért kémiai eltolódás értékekből (δ) számíthatunk ki (kvantumkémiai módszerekkel meghatározható);

(2) A spin–spin csatolási állandó (J), melyet a színkép finomszerkezetéből határozhatunk meg (kvantumkémiai módszerekkel számítható);

(3) Mozgási információ, melyet a T_1 és T_2 spin relaxációs időkből kaphatunk meg.

A nagy felbontású NMR-spektrumok öt jellemző paramétere



Kémiai eltolódás

Az NMR átmenet valódi –észlelt– frekvenciája a mag által érzékelt lokális mágneses tértől függ, mely rendkívül kis mértékben –az elektron-felhő és a többi mag hatására– eltérhet (diamágneses effektus) a külső B_0 mágneses indukciótól:

$$B(\text{mag}) = B_0 - \sigma B_0 = B_0(1-\sigma)$$

A σ *árnyékolási állandó* protonokra $10^{-5} = 10\times10^{-6}$ körüli értékű, és a legtöbb magra kisebb, mint $10^{-3} = 1000\times10^{-6}$. Minthogy az árnyékolás nagysága függ attól, hogy a molekula a külső mágneses tér irányához képest hogyan helyezkedik el, az árnyékolási állandó valójában egy másodrendű tenzor (3×3-as mátrix). Azonban folyadékokra és gázokra az *árnyékolási tenzor* irányítottsága kiátlagolódhat, így a gyakorlatban szokás a tenzort skaláris mennyiségként kezelni (valójában izotróp árnyékolás; ld. még az árnyékolás anizotrópiája).

Összefoglalva: azonos magok különböző kémiai környezetben a külső mágneses tér különböző értékeinél rezonálnak. Ez a fizikai hatás felelős a vegyészek számára érdekes nagyfelbontású NMR színkép megjelenéséért.

Az árnyékolási tenzor (valójában izotróp árnyékolási állandó) abszolút értékének meghatározása nehéz feladat. Kiút a vegyész számára: relatív értékek meghatározása egy referencia vegyülethez képest.

^{1}H NMR: tetrametilszilán, $Si(CH_3)_4$, TMS

^{13}C NMR: tetrametilszilán, $Si(CH_3)_4$, TMS

Ekkor (M = vizsgált rendszer (minta), R = referencia vegyület):

$$\nu_M = \frac{\gamma}{2\pi} B_0(1-\sigma_M) \quad \text{és} \quad \nu_R = \frac{\gamma}{2\pi} B_0(1-\sigma_R)$$

Legegyszerűbb, ha egy dimenziómentes skálát definiálunk:

$$\delta := \frac{\nu_M - \nu_R}{\nu_R} \times 10^6$$

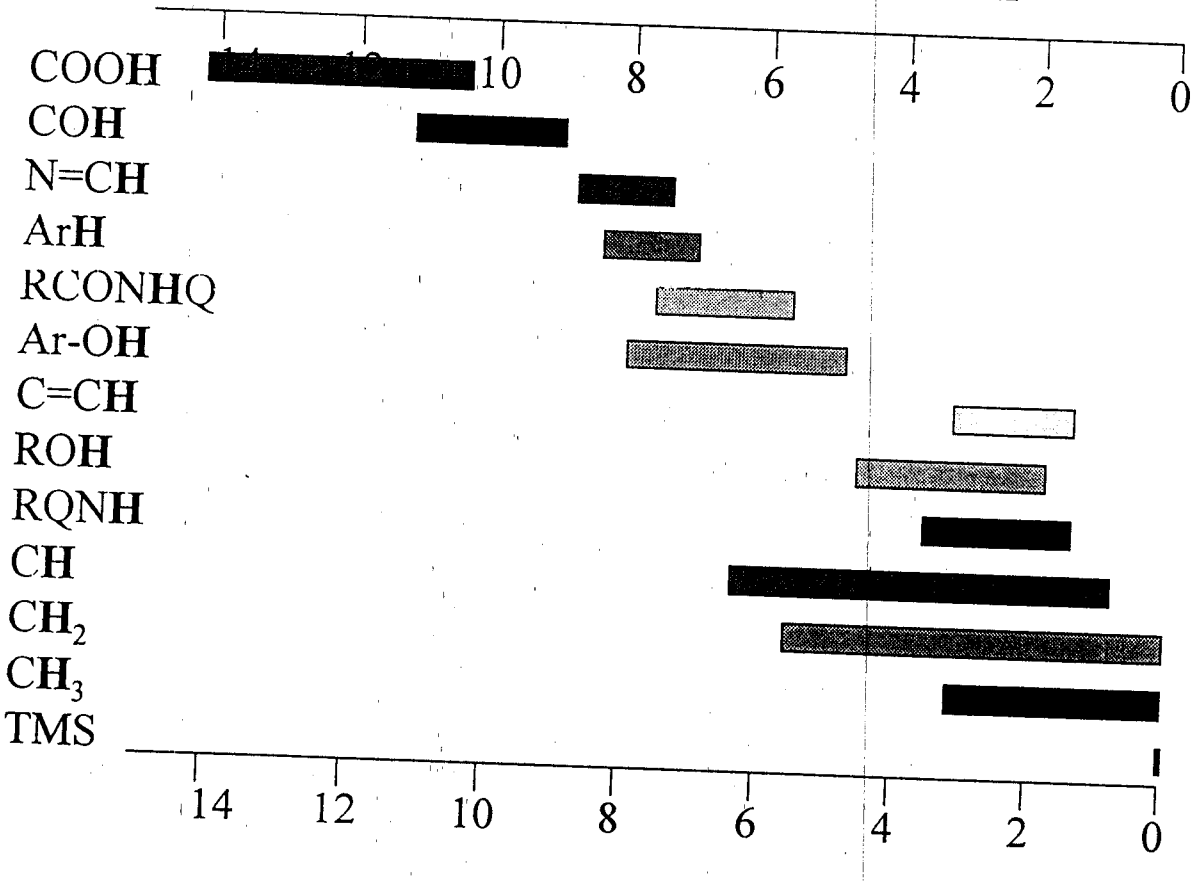
$$\delta := \frac{\gamma/2\pi B_0(1-\sigma_M) - \gamma/2\pi B_0(1-\sigma_R)}{\gamma/2\pi B_0(1-\sigma_R)} \times 10^6 =$$

$$= \frac{\sigma_R - \sigma_M}{1-\sigma_R} \times 10^6 = (\sigma_R - \sigma_M) \times 10^6$$

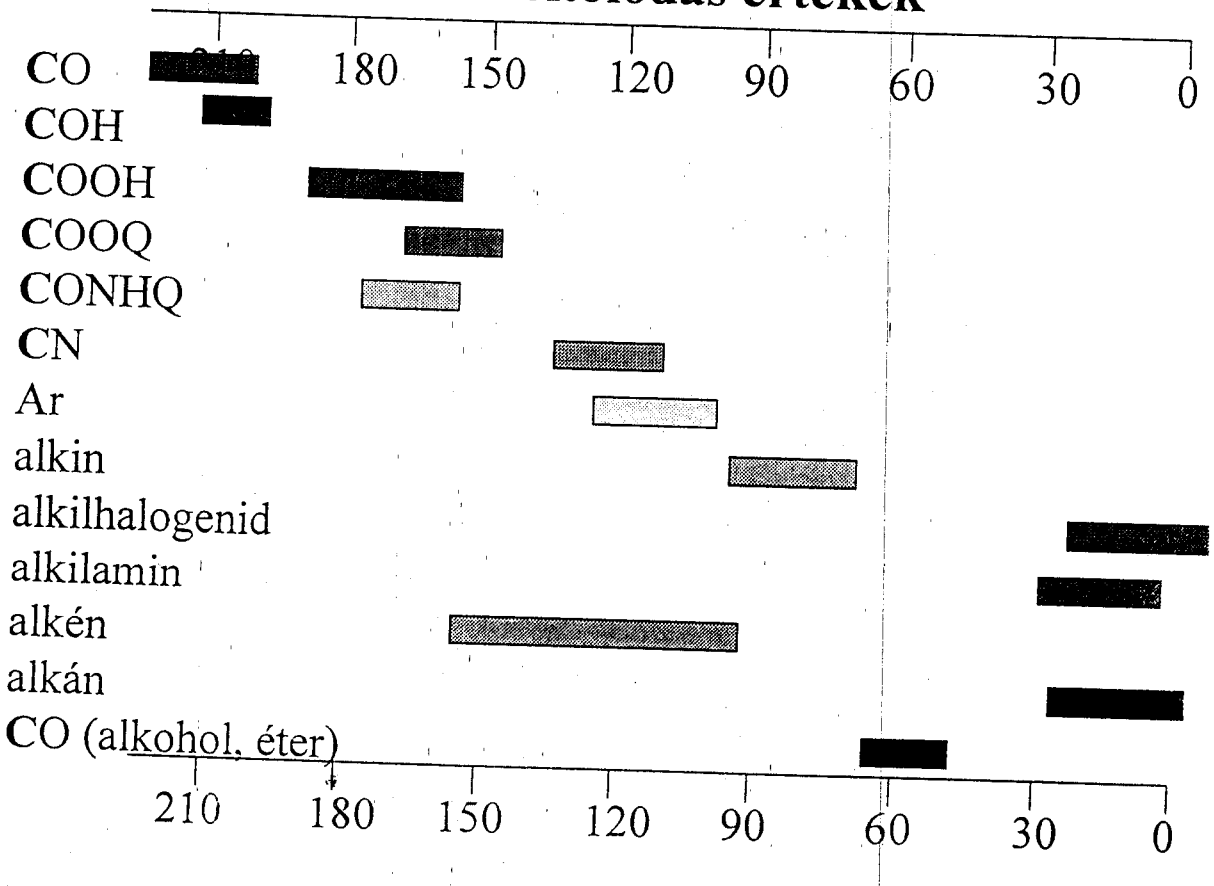
Azaz a δ <u>kémiai eltolódás</u> független az alkalmazott mágneses térerőtől, a referencia és a minta árnyékolási állandóinak különbségével arányos, és ppm-ben (parts per million) kerül megadásra. (Bár például a ^{13}C frekvenciák több száz ppm-es tartományben változhatnak, ez még mindig kisebb, mint a megfelelő Larmor-frekvencia 1%-os megváltozása.)

Adott magra a kémiai eltolódás nagyságát sok tényező befolyásolja. Ezek között érdemes megemlíteni: atomi árnyékolás (diamágneses effektus), szomszédatom hatás (paramágneses effektus; kettős és hármas kötések különösen nagy effektust adnak), gyűrűhatás (aromás gyűrűk π-rendszerének diamágneses hatása), ionhatás (paramágne ses ionok (pl. Fe, Mn, Gd) hatása pl. proteinekben illetve biológiai mintákban), valamint H-kötés hatás illetve oldószerhatás.

Jellegzetes proton kémiaieltolódás értékek



Jellegzetes ^{13}C kémiaieltolódás értékek



Spin-spin csatolás

Eddig a különböző kémiai környezetű magok spinjeinek kölcsönhatásáról nem beszéltünk. Pedig az impulzusnyomaték vektorok elvárható csatolódása alapján azt várjuk, hogy két (vagy több) magspinből álló rendszer esetén a rendszer energiája függ a spinek relatív orientációjától. A mágneses magok közötti azon kölcsönhatást, mely az NMR színkép finomszerkezetét eredményezi, spin–spin csatolásnak nevezzük.

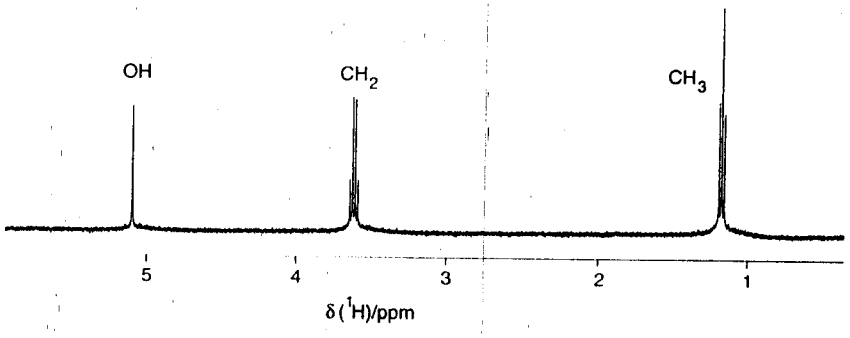


Fig. 3.1 400 MHz ^{1}H NMR spectrum of liquid ethanol showing the splittings produced by spin–spin coupling. Compare this spectrum with Fig. 1.2, in which the fine structure is obscured by instrumental linebroadening.

Az A és B magok kölcsönhatásának erősségét J_{AB}-vel jelöljük, egysége: Hz. Ha $J > 0$, akkor a két mag alacsonyabb energiával rendelkezik, ha a spinek antiparallelek, míg ha $J < 0$, akkor ennek épp a fordítottja igaz. A spin–spin csatolási állandók nem függenek az alkalmazott mágneses tér erősségétől.

A kölcsönhatásért két mechanizmus lehet felelős:

(1) Direkt dipólus-dipólus kölcsönhatás

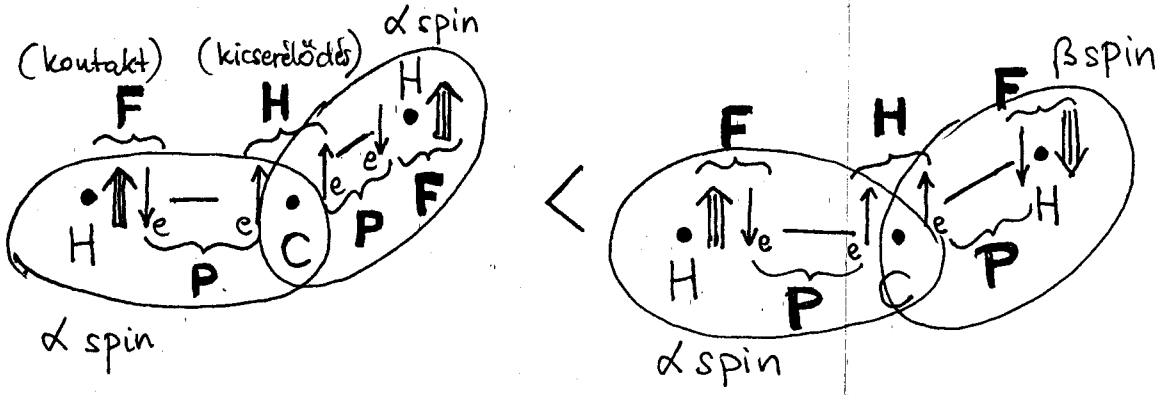
(2) Polarizációs mechanizmus

1.) Direkt dipólus-dipólus kölcsönhatás

Két magspin mágneses momentum (vagy elektron– és magspin) között lép fel. A kölcsönhatás térbeli átlaga zérus ⇒ nem lehet felelős szabadon forgó esetében az NMR színkép finomszerkezetéért.

2. Polarizációs mechanizmus

A kötésben résztvevő elektronokat használja fel a magok közötti kölcsönhatás közvetítésére.



F: Fermi kontakt kölcsönhatás (mágneses hiperfinom kölcsönhatás a mag és az azzal effektíve kontaktusba kerülő elektron között, csak *s* elektronoknak van a mag helyén véges megtalálási valószínűsége) → ellentétes spineknek kedvez

P: Pauli elv → ellentétes spineknek kedvez

H: Hund szabály → azonos spineknek kedvez

A Fermi | Pauli | Hund | Pauli | Fermi sémával reprezentálható kölcsönhatásoknak megfelelően energetikailag kedvező, ha a két magspin parallel. Ha bármelyik proton orientációja megváltozik, az energia kissé megváltozik. A csatolás előjelének megadása az alacsony energiájú elektrongerjesztett állapotok ismerete nélkül ritkán sikeres. A magok energiája függ relatív orientációjuktól, azaz spin–spin csatolásról beszélhetünk.

Az *N* kötés által elválasztott két mag spin–spin csatolását ${}^{N}J$-vel jelöljük (${}^{2}J_{CH} \rightarrow {}^{13}C–C–H$). Példa:

	sp	sp^2	sp^3
${}^{1}J_{CH}$	250 Hz	160 Hz	125 Hz

A spin–spin csatolás következtében a kölcsönható spin rendszer ΣI_z értékétől függenek az energiaszintek.

1. példa: CH_3 jel felhasadása CH_2 hatására

	ΣI_z	stat. súly
αα	1	1
αβ	0	2
βα	0	
ββ	−1	1

2. példa: CH_2 jel felhasadása CH_3 hatására

	ΣI_z	stat. súly
ααα	3/2	1
βαα	1/2	3
αβα	1/2	
ααβ	1/2	
αββ	−1/2	3
βαβ	−1/2	
ββα	−1/2	
βββ	−1	1

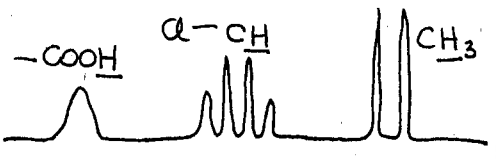
Intenzitás eloszlás általában: Pascal háromszög → $(1+x)^N$ koefficiensei

N										
0					1					
1				1		1				
2			1		2		1			
3		1		3		3		1		
4	1		4		6		4		1	

Szerkezetmeghatározás:

1. példa: C_2H_4O

2. példa: $C_3H_5O_2Cl$



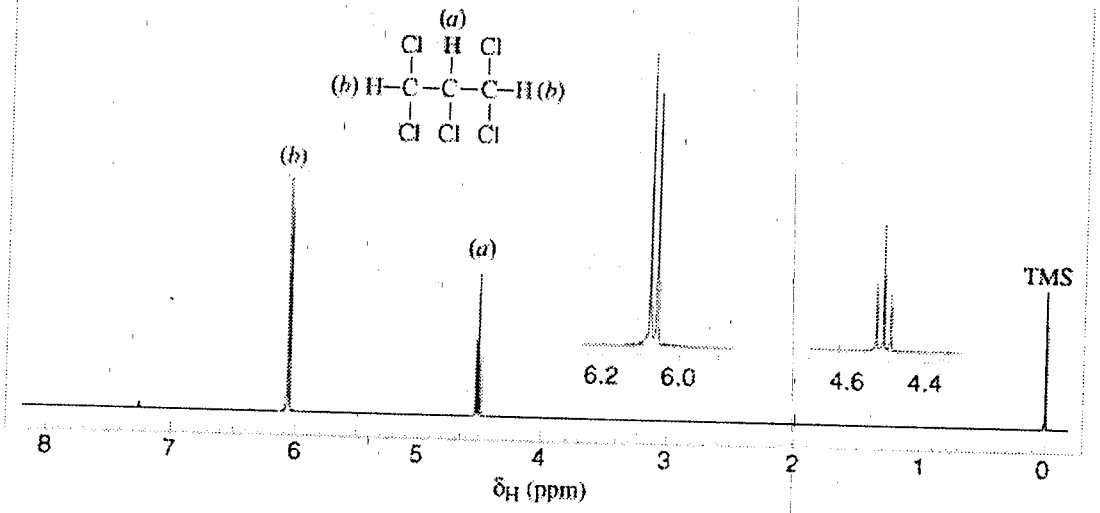
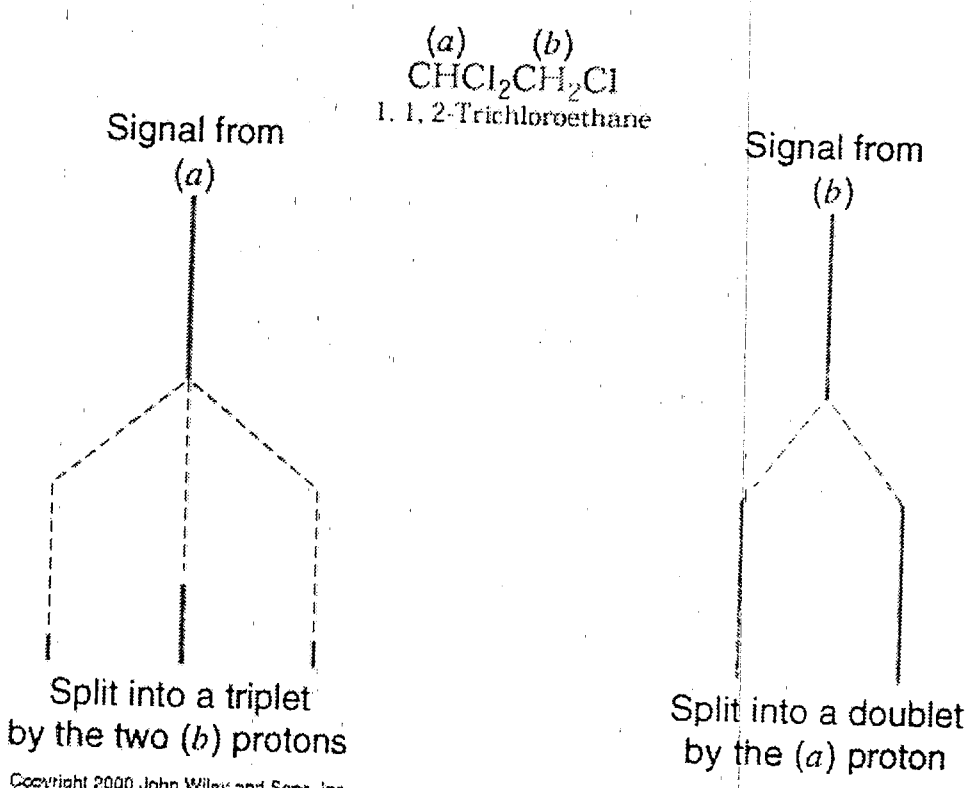


Figure 9.17 The 300 MHz ^{1}H NMR spectrum of 1,1,2,3,3-pentachloropropane. Expansions of the signals are shown in the offset plots.

Copyright 2000 John Wiley and Sons, Inc.



Copyright 2000 John Wiley and Sons, Inc.

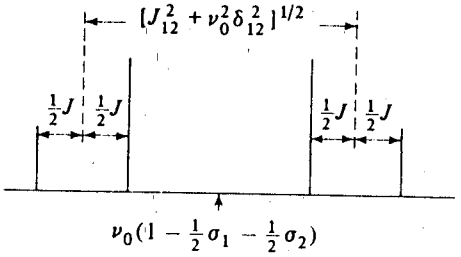


Fig. 8.5 Pattern of the NMR spectrum of two coupled nuclei of spin $\frac{1}{2}$.

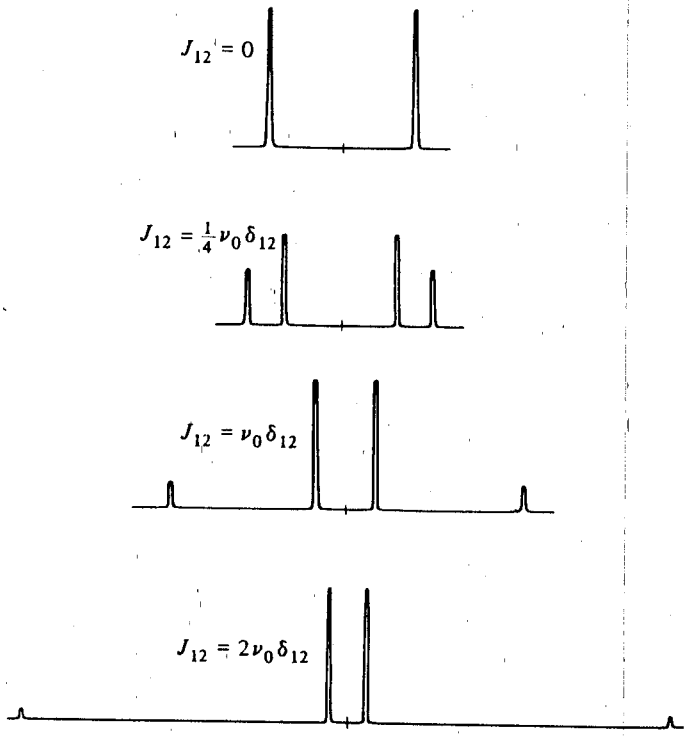


Fig. 8.6 The NMR spectrum of two nuclei of spin $\frac{1}{2}$, as a function of $J_{12}/\nu_0\delta_{12}$. In this figure, $\nu_0\delta_{12}$ is held fixed while J_{12} varies.

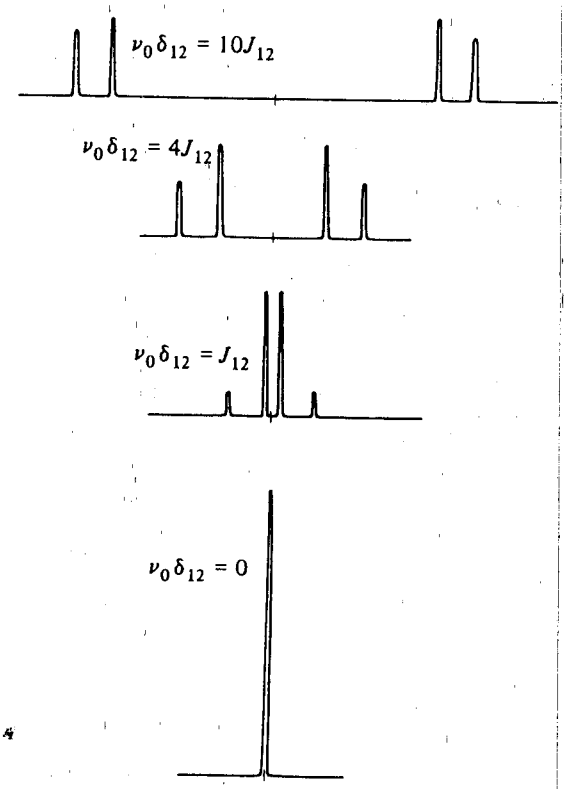


Fig. 8.7 The NMR spectrum of two nuclei of spin $\frac{1}{2}$, as a function of $J_{12}/\nu_0\delta_{12}$. In this figure, J_{12} is held fixed while $\nu_0\delta_{12}$ varies.

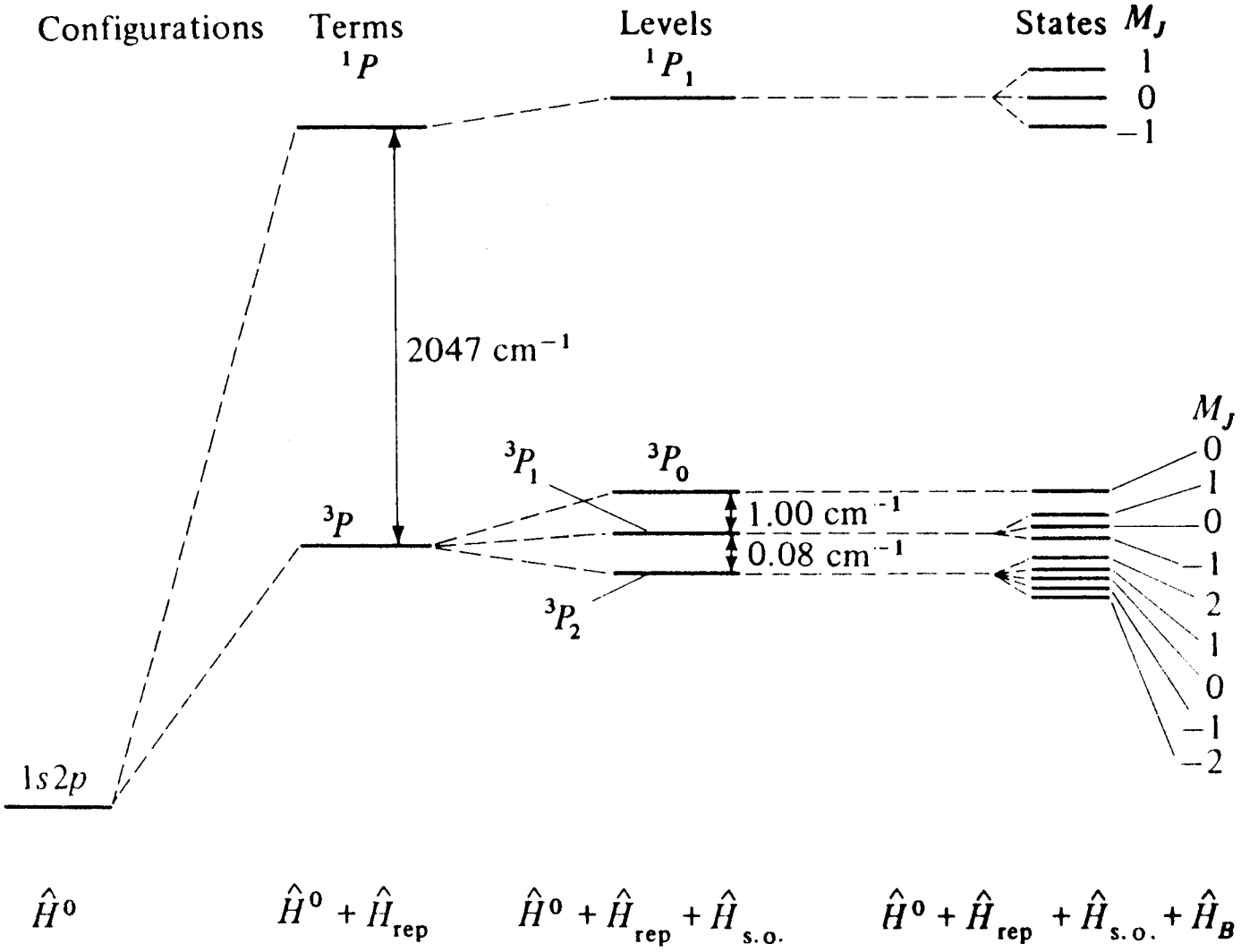


Figure 11.6 Effect of inclusion of successive terms in the atomic Hamiltonian for the $1s2p$ helium configuration. $\hat{H}_B$ is not part of the atomic Hamiltonian but is due to an applied magnetic field.

Az NMR spektrumok megjelenését befolyásoló tényezők

Kémiailag ekvivalens magok: a molekula szimmetria művelete kapcsolja össze őket, azonos kémiai eltolódással rendelkeznek.

Mágnesesen ekvivalens magok: kémiai ekvivalencia ÉS azonos spin-spin kölcsönhatások.

Példák:

CH_2F_2 Kémiailag ekvivalens protonok, mindkét proton azonos távolságra van a F-októl $\Rightarrow$ mágnesesen is ekvivalensek

CH_3CH_2OH Szigorúan véve az etanolbeli CH_3 protonok mágnesesen nem ekvivalensek, minthogy kölcsönhatásuk a szomszédos $-CH_2$ csoport protonjaival nem azonos. Azonban a CH_3 csoport gyors forgása gyakorlati szempontból ekvivalenssé teszi őket, a különbségek kiátlagolódnak.

Higított spinű (dilute spin) rendszer: például a ^{13}C (no meg az ^{15}N) izotóp előfordulási gyakorisága rendkívül alacsony, azaz valószínűtlen, hogy még közepes méretű molekulában is egyszerre több mint egy ^{13}C mag található. Tehát normál esetekben nem szükséges a ^{13}C–^{13}C spin-spin csatolások figyelembe vétele (ellenben, izotópdúsítás).

Sűrű spinű (abundant spin) rendszer: a molekula nagy valószínűsséggel többet is tartalmaz ebből a magból (pl. ^{1}H). Ha ^{13}C NMR spektrumot észlelünk, úgy a ^{13}C magok és a protonok spin-spin csatolódása miatt rendkívül bonyolult spektrumot kapunk.

Példa *proton lecsatolásra*: Ha az etanol CH_3 protonjait besugározzuk egy második, erős, rezonáns *rf* sugárzással, úgy azok gyors spin reorientációban vesznek részt és a ^{13}C mag egy átlagos orientációt érez. Tehát nem a tárgyalt 1 : 3 : 3: 1 kvartettet lehet észlelni, hanem egy egyedi vonalat. További előny: megnövelt érzékenység. Hátrány: a jelerősség már nem arányos a magok számával.

Kémiai kicserélődés: a spektrum szerkezetének eltűnése olyan oldószerekben, melyek a mintával protoncserére képesek. Például, ROH_α gyorsan átkonvertálódhat ROH_β-vá, majd ismét ROH_α-vá az oldószer hatására, melyben a protonok orientáltsága véletlenszerű. Ez a hatás akkor észlelhető, amikor a molekula kémiai kicserélődési élettartama olyan alacsony, hogy az élettartam miatti jelkiszélesedés meghaladja a dublett felhasadást. Rendkívül száraz alkoholban a kicserélődés sebessége olyan alacsony lehet, hogy detektálni lehet az ROH_α – ROH_β felhasadást.

Konformációs kicserélődés: az NMR spektrum megjelenése megváltozik, ha a mágneses magok gyorsan tudják környezetüket változtatni (konformációs egyensúly). Például, ha az axiális–ekvatoriális inverzió lassú, úgy két vonalsorozatot kapunk, ha azonban gyors, csak egy vonalat a két kémiai eltolódás közepénél.

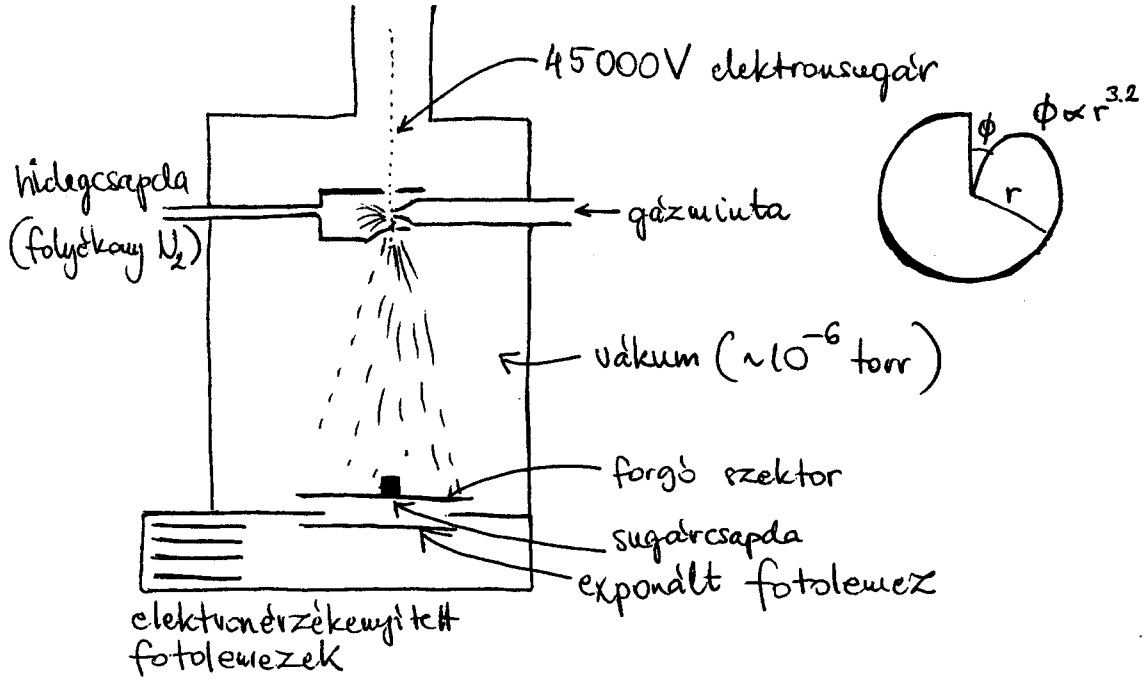
Hőmérsékletfüggés: például a ciklohexán esetében az NMR színkép hőmérsékletfüggéséből a gátmagasság meghatározható.

Deutérium szubsztitúció: minthogy $g_D/g_H \approx 1/6$, így a H–D spin-spin csatolás is körülbelül hatoda a H–H csatolásnak. Továbbá, a D rezonanciák sem jelennek meg a színkép ^1H tartományában.

SZERKEZETMEGHATÁROZÁS
GÁZ ELEKTRON DIFFRAKCIÓVAL (GED)

I. A kísérlet

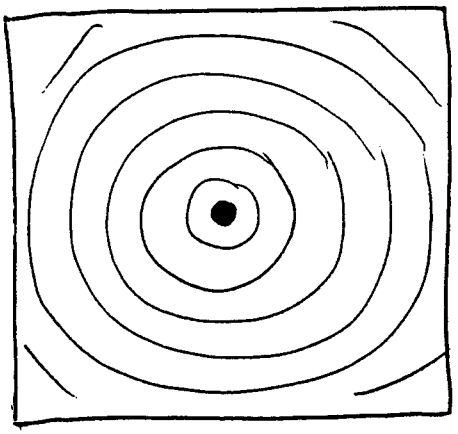
A GED berendezés



A diffrakciós kép

A diffraktogram diffúz, koncentrikus körök sorozatát tartalmazza.

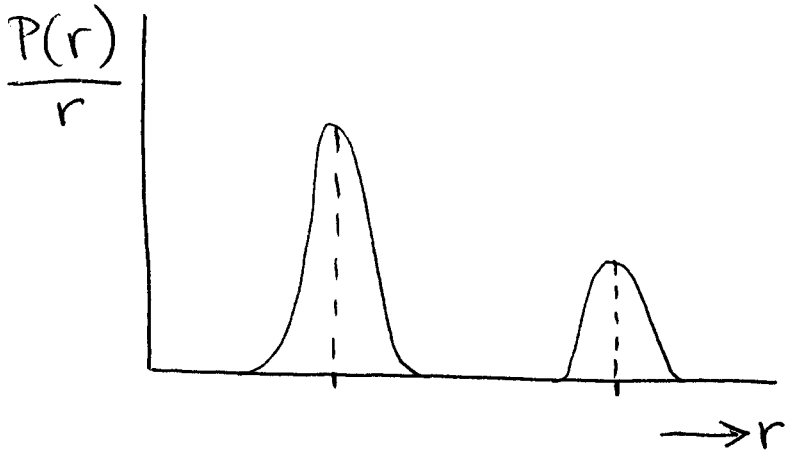
A körök egymástól mért távolsága, valamint intenzitása a molekula –vagy molekulák, ha a mintában több is van jelen– szerkezetéről hordoz információt. A körök egy folytonos háttéren szuperponálódva jelennek meg, a háttér szerkezeti információt nem tartalmaz.



II. A GED-ból nyerhető információ

A diffrakciós kép analízise a molekulát alkotó atomok szórási képességéről, valamint azok térbeli helyzetéről nyújt felvilágosítást. Ez alapvetően azt jelenti, hogy információt kapunk (*a*) az átlagos mag-mag távolságokról; (*b*) a molekularezgésekről; és esetlegesen (*c*) az atomi elektroneloszlásról. Az utóbbi információt ritkán használjuk ki, a GED alapvetően molekulák szerkezeti paramétereinek meghatározására szolgál.

A GED szerkezetvizsgálat eredményeit tipikusan a radiális eloszlási függvény segítségével teszik hozzáférhetővé:



(a) az egyes csúcsok helyei a mag-mag távolságoknak felelnek meg;

(b) a csúcs félérték szélességek (HWHM) a közepes négyzetes rezgési amplitúdóknak felelnek meg;

(c) a csúcsok területe az egyes távolságok előfordulási számával, valamint az atompárok atomszámaival arányosak (ha a mintát felmelegítjük, a csúcs szélesebbé válik, de területe nem változik).

III. A GED előnyei

1. Pontosság: kedvező esetekben az atom-atom távolságokat legalább ±0,001 Å pontossággal meg lehet határozni. (Több különböző távolságtípust alkalmaznak a mérési eredmények közlésekor, ezek közül néhány: r_a, r_g, r_α, r_z, r_0, r_α^0 és r_s.)
2. Sebesség: Egyszerűbb szerkezetekre egy-két napon belül be lehet fejezni a szerkezetmeghatározást.
3. A szerkezeti eredmények szabad molekulákra vonatkoznak.
4. Nem túl sokan művelik ezt a területet (Anglia: UMIST, Reading; Norvégia: Trondheim, Oslo; Belgium; Hollandia; Németország; Magyarország; Oroszország; Japán; USA: 7 helyen; Ausztrália: 1 helyen).

IV. A GED korlátai

1. A mérést csak gázfázisban lehet elvégezni.
2. A kísérlet (idő, pénz) meglehetősen drága.
3. Felbontás (az eredmények egy dimenziósak).
4. Nehéz igazi újdonsággal előállni és a módszert fejleszteni (kimaradt a lézerek forradalmából).

V. Adatnyerés az elektronérzékenyített fotolemezekről

Ötlet: nyerjünk digitalizált adatokat a molekuláris intenzitás görbéről olyan formában, hogy a számított intenzitás görbéket könnyen hozzá tudjuk illeszteni. A különböző kutatócsoportok különböző intenzitásfüggvény alakokat használnak. Egy lehetséges választás:

$$sI_m(s) = k\sum_{i\neq j} A_i(s)A_j(s)r_{ij}^{-1}\cos(\eta_i - \eta_j)\exp(-\ell_{ij}^2 s^2/2)\sin[s(r_{ij} - \kappa_{ij}s^2)]\ ,$$

ahol

$s := (4\pi/\lambda)\sin\Theta$ (2Θ a szórásszög; $\lambda = h/\sqrt{2mE}$)

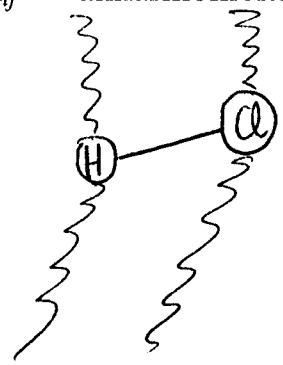
A_i atomi szórási amplitúdó (táblázatból)

η_i fáziseltolódási koefficiens

r_{ij} atom-atom távolság

ℓ_{ij}^2 közepes négyzetes *rezgési amplitúdó*

κ_{ij} anharmonicitási állandó



- az elektronok szórását nagymértékben a magok határozzák meg
- a szórás intenzitása Z-től függ
- interferencia kép meghatározza a távolságokat

A $P_{ij}(r)$ görbéket az egyes atompárokra a molekula rezgési hullámfüggvényeinek és az egyes gerjesztett állapotok populációinak (Boltzmann faktorok) ismeretében elvileg ki lehet számolni.

A fotolemezt elérő intenzitást az alábbiak határozzák meg:

(a) a molekula szerkezetétől (atom-atom távolságok és rezgési amplitúdók) függő szórás;

(b) a minta szerkezetétől független (azaz atomi) háttér szórás;

(c) a műszerre jellemző extra szórás, melyet a forgó szektor, illetve bizonyos geometriai tényezők is befolyásolnak.

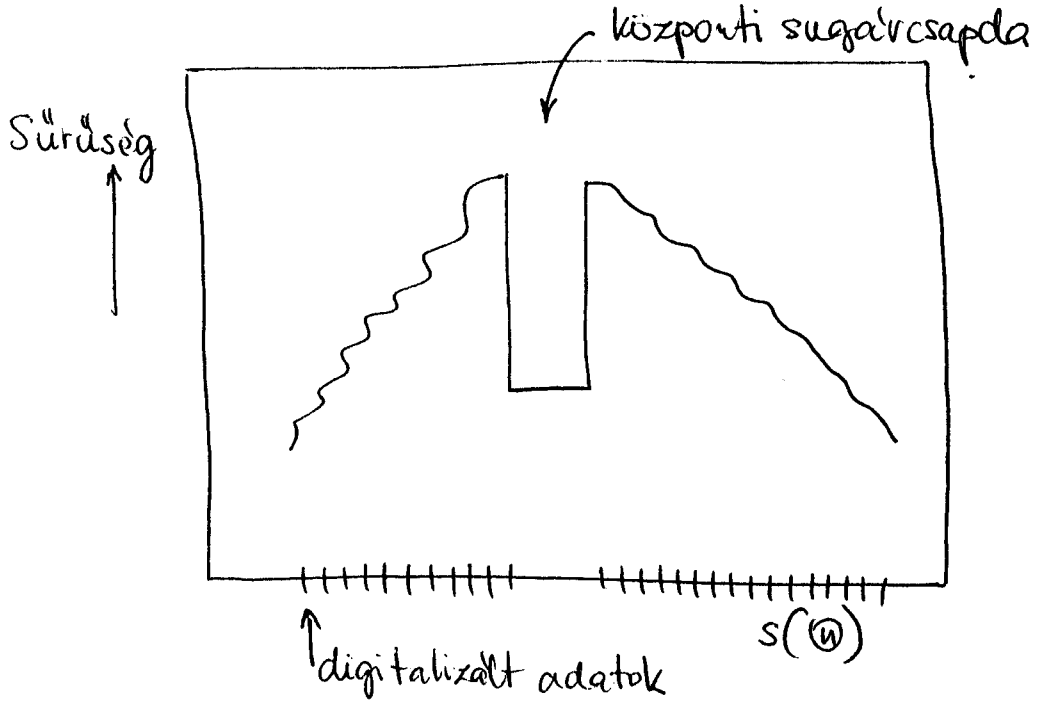
Azaz,

$$I_p = I_T \cdot \alpha(s) \cdot G(2\Theta) = \left(\frac{I_m(s)}{s^4} + \frac{I_{atomi}}{s^4} + I_{app} \right) \cdot \alpha(s) \cdot G(2\Theta),$$

ahol

$\alpha(s)$	un. szektorfüggvény
$G(2\Theta)$	geometriai faktor
I_{atomi}	minta háttér
I_{app}	műszer háttér szórása

Feketedésmérővel végezzük el a fotolemezen az intenzitásmérést:



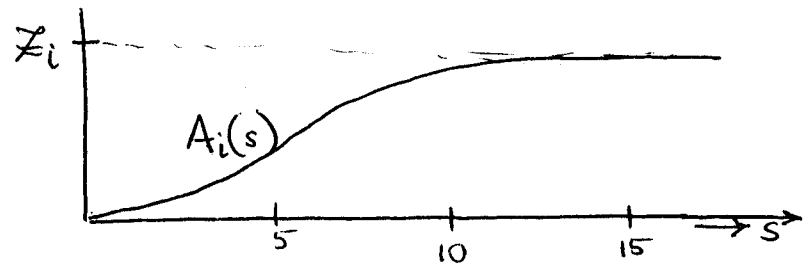
A háttér (sima, alacsony fokszámú polinommal jellemezhető görbe) kivonását legkisebb négyzetes illesztéssel lehet elvégezni, ezt a GED szerkezetmeghatározás (szerkszet finomítás) során többször meg kell ismételni.

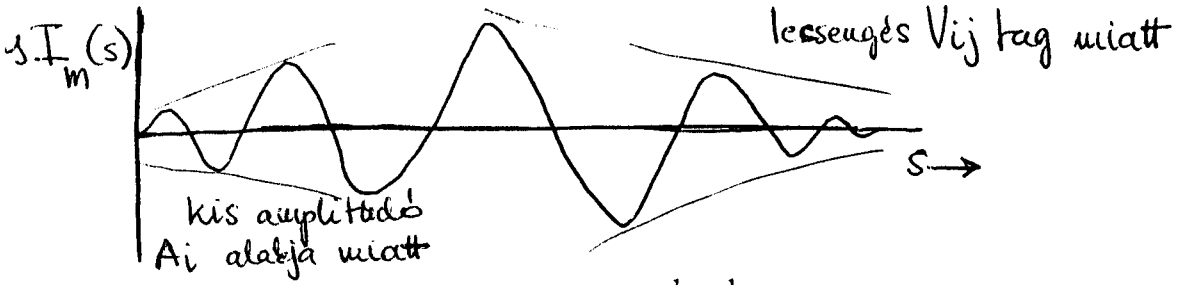
$$s^4 I_T = I_m(s) + I_{atomi} + s^4 I_{app},$$

VI. Néhány megjegyzés az intenzitás görbékről

A) $$sI_m(s) = k\sum_{i\neq j} A_i(s)A_j(s)r_{ij}^{-1}\cos(\eta_i - \eta_j)V_{ij}(s)\sin[s(r_{ij} - \kappa_{ij}s^2)]$$

az un. *változó koefficiensű* intenzitás görbe. Lényege: a táblázatokból elérhető, az i-edik magra jellemző A_i függvények s-sel gyorsan változnak.

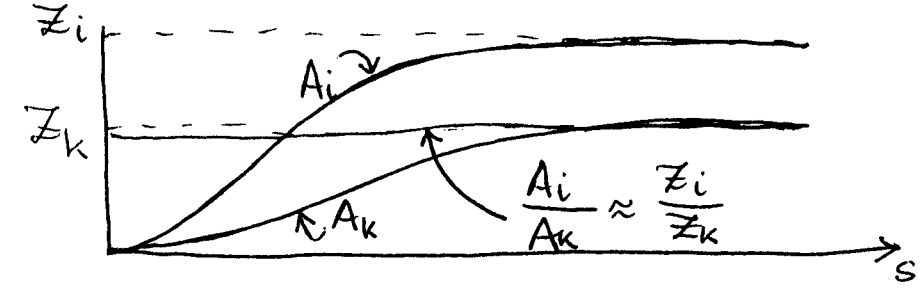


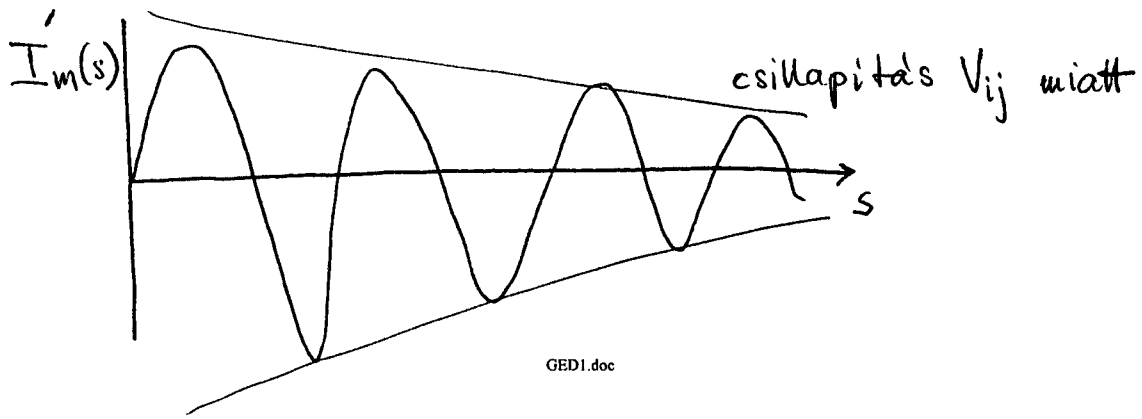


$$I'_m(s) = sI_m(s)\{Z_kZ_lA_k^{-1}A_l^{-1}\} =$$

B) $$k\sum_{i\neq j}\frac{A_iA_j}{A_kA_l}Z_kZ_l\,r_{ij}^{-1}\cos(\eta_i - \eta_j)V_{ij}(s)\sin[s(r_{ij} - \kappa_{ij}s^2)]$$

az un. *állandó koefficiensű* intenzitás görbe. Lényege: az $(A_iA_j / A_kA_l)Z_kZ_l$ kifejezés s-nek alig változó függvénye tetszőleges atompár esetén.



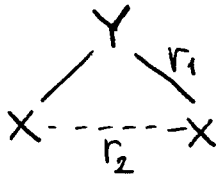


VII. Szerkezetfinomítás

A) Próba-szerencse (*trial and error*) módszer

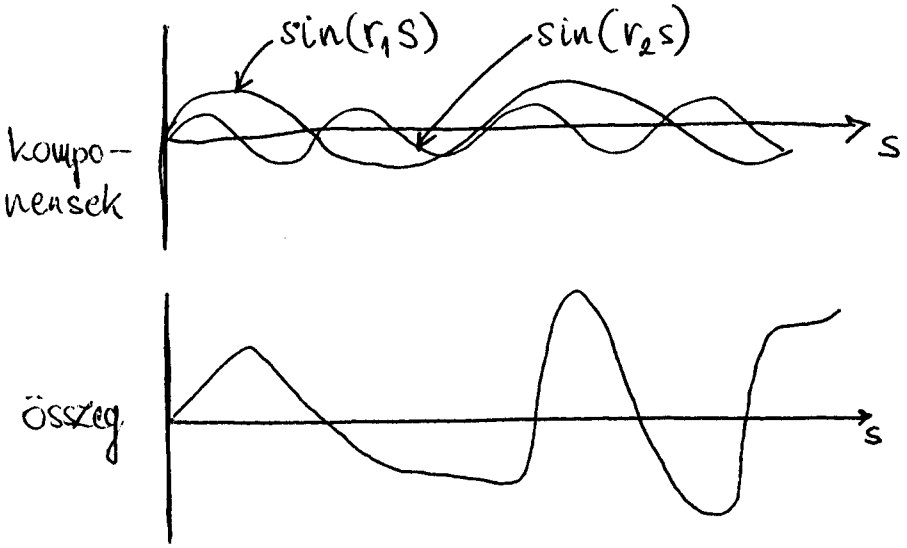
A próbaszerkezet a molekula egy közelítő szerkezete, mely a szerkezetfinomítás kiindulási pontját szolgáltatja. A szerkezeti paraméterek egy részét akár a molekuláris intenzitás görbéről is meg lehet állapítani, nagyobb részüket a radiális eloszlási görbéről (ld. később). A kémiai tapasztalat/szabályok, illetve kvantumkémiai számítások is sokat segíthetnek.

Példa: YX_2 molekula, két különböző mag-mag távolsággal



$$I'(s) \approx 2\frac{Z_X Z_Y}{r_1} V_{XY} \sin sr_1 + \frac{Z_X^2}{r_2} V_{XX} \sin sr_2$$

Ez két sin hullámnak (görbének) az összege:



B) Radiális eloszlás (RD) módszer

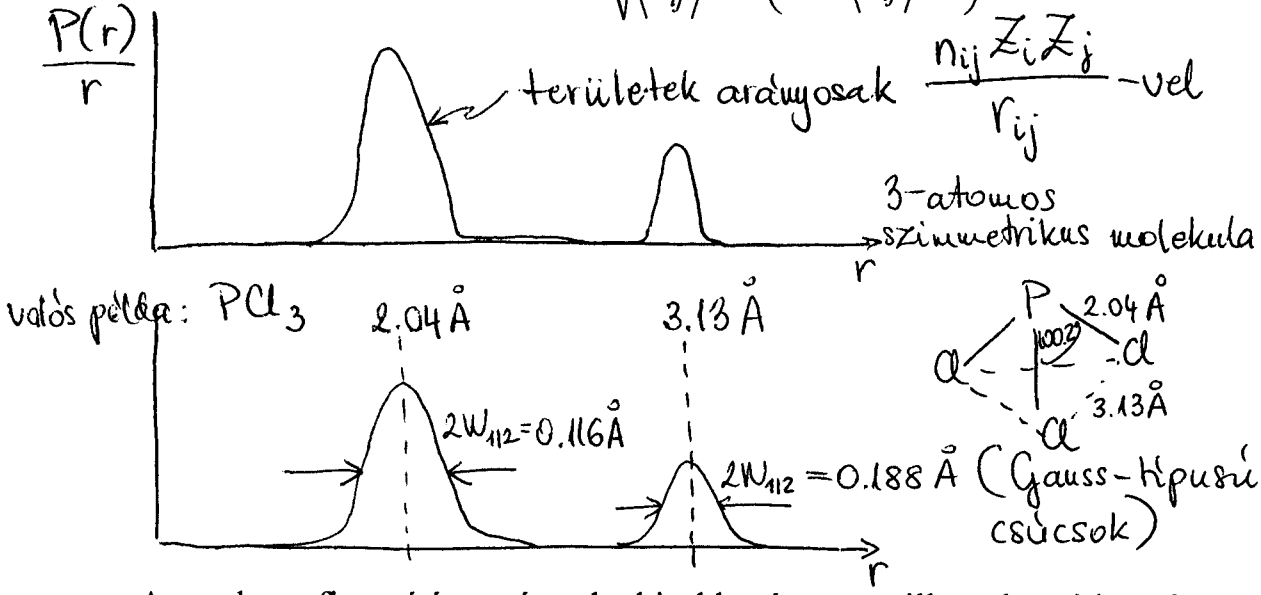
A próba-szerencse módszer alkalmazása bonyolultabb szerkezetű molekulák esetén megvalósíthatatlanul nehéz feladat. Az RD módszer a Fourier-féle integráltranszformáción alapszik:

$$F(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty G(y) \sin xy dy$$

$$G(y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty F(x) \sin xy dx$$

Legyen $y \rightarrow s$ és $x \rightarrow r$, azaz térjünk át az s térről az r térre. Legyen $P(r)$ annak a valószínűsége, hogy két atomot egymástól r távolságra találunk. A Fourier transzformáció segítségével a következőt kapjuk:

$$\frac{P(r)}{r} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum \frac{n_{ij} Z_i Z_j}{r_{ij}} \frac{1}{\sqrt{\langle \ell_{ij}^2 \rangle}} \exp\left(\frac{-(r_{ij} - r_{ij}^e)^2}{2\langle \ell_{ij}^2 \rangle} \right)$$



A szerkezetfinomítás során a legkisebb négyzetes illesztés módszerét alkalmazzuk, a finomítást addig végezve, amíg az elméleti és a kísérleti intenzitásgörbék egy előre meghatározott értéknél nagyobb eltérést nem mutatnak. Illesztés jósága: átlagos maradék hiba. Gyakran előfordul, hogy a GED nem szolgáltat elegendő információt különböző szerkezeti lehetőségek közötti biztos döntésre.

NB: a MW spektroszkópia és a GED által szolgáltatott távolságok nem azonos definíción alapulnak, a közöttük lévő különbség kicsi, de szignifikáns.