

Császár Attila

**Molekulaforgások
kvantummechanikája**

Jegyzet(kezdemény)

Budapest, 2001

<p style="text-align: center;">A spektroszkópai módszerek/mérések kvantumkémiai alapjai</p>
--

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 felhasználására. Sokan közülük szkeptikusak az elméleti eredményeket illetően. Sokan alulinformáltak, vagy előítéllettel 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.

I. Bevezetés

A félév során feldolgozandó témák:

- **Merev molekulák forgó mozgásának kvantummechanikája:**
 1. Bevezetés
 2. Impulzusmomentum algebra elemei.
 3. Rövid csoportelmélet és szimmetria.
 4. Euler-szögek és iránykoszinuszok.
 5. Impulzusmomentumok csatolása, Clebsch–Gordan koefficiensek.
 6. Forgatási mátrixok.
 7. Merev rotátor energiaszintjei és hullámfüggvényei.
 8. Kiválasztási szabályok.
 9. Eltérések a merev rotátor modelltől.
- ***Ab initio* forgási spektroszkópia**

Ajánlott irodalom:

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

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

G. Herzberg, *Molekula-színképek és molekulaszerkezet II*, Akadémiai Kiadó: Budapest, 1959.

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

Nemes László, *Többatomos molekulák forgási spektroszkópiája*, in *Molekulaspektroszkópia*, szerk. I. Kovács, J. Szőke, Akadémiai Kiadó: Budapest, 1987.

Harry W. Kroto, *Molecular Rotation Spectra*, Wiley: London, 1975.

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

E. Bright Wilson, Jr., J. C. Decius, and Paul C. Cross, *Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*, Dover: New York, 1955.

Az atomi és molekulaszínképek megjelenését meghatározó tényezők:

- **energia szintek, hullámfüggvények és populációk**

(a kvantumkémiai modell megoldásából adódnak)

- **kiválasztási szabályok**

(nem minden átmenet megengedett a lehetséges energiaszintek között)

Spektroszkópiai módszerek megértése:

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

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

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

Ha a spin koordinátákat is figyelembe vesszük:

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

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

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

A spektroszkópia és a kvantummechanika kapcsolódási pontjai

Kvantummechanika (elmélet)

alapvető fizikai állandók

↓ *elektron mozgás Schrödinger egyenlete*

ab initio molekulaállandók

↓ *mag mozgás Schrödinger egyenlete*

ab initio energiaszintek és tulajdonságok

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

Spektroszkópia (kísérlet)

kísérletileg észlelt energiaszintek

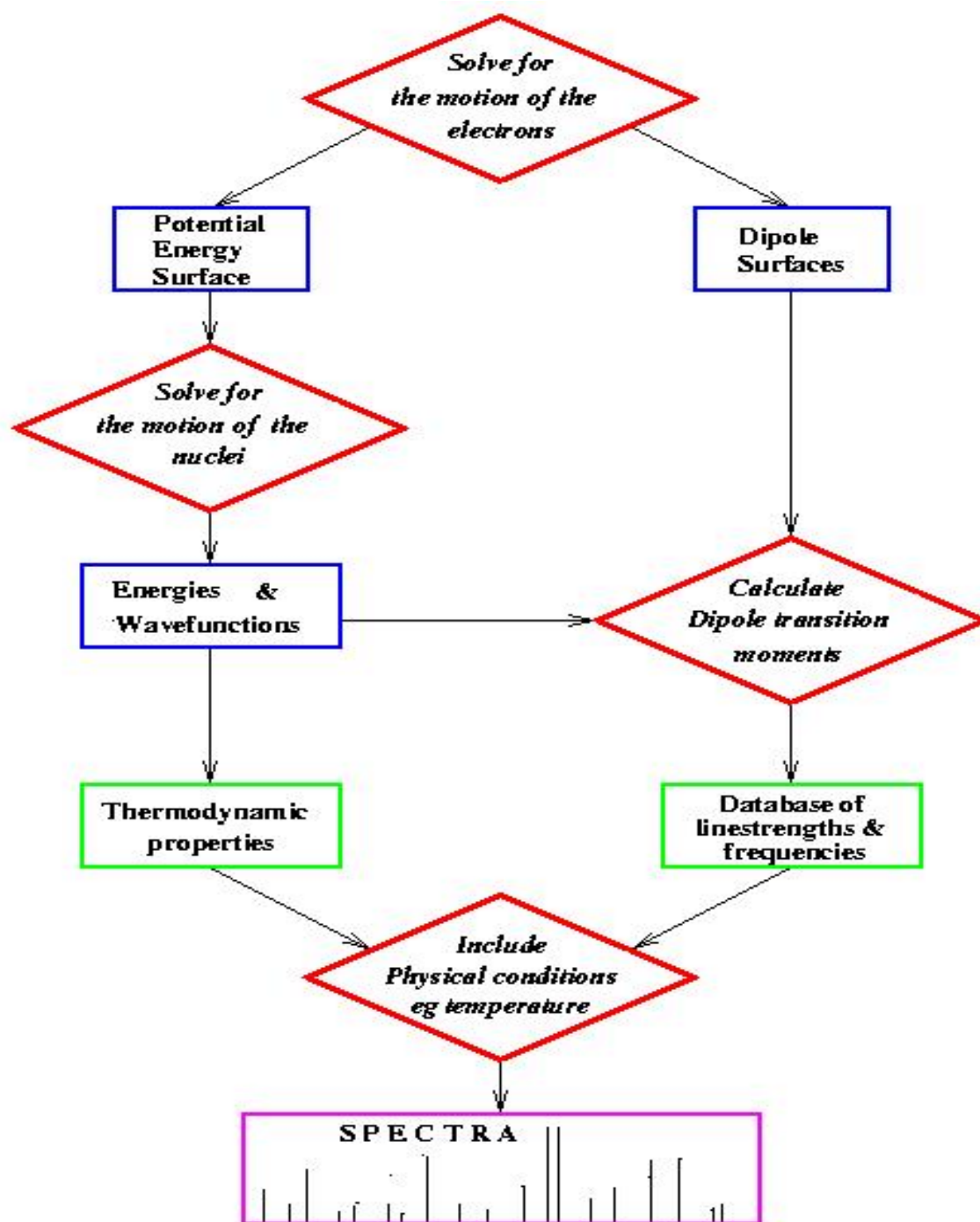
$$E' - E'' = h\nu$$

↓ *interpretáció; színek asszignáció; modell*

molekulaparaméterek és tulajdonságok

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

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



***Ab initio* (elektronszerkezet + magmozgás) kvantumkémiai
módszerekkel meghatározható molekulatulajdonságok**

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

Rezgési-forgási színeképekből származó információ három fő hasznosítási területe:

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