

# Atom- és molekulaszervezet

A TételWiki wikiből

## Tartalomjegyzék

- 1 Perturbációs számítás
  - 1.1 Időfüggetlen, nem-degenerált eset
  - 1.2 Időfüggetlen, degenerált eset
  - 1.3 Időfüggő eset
  - 1.4 Fermi-féle arany szabály
- 2 Variációs módszer
  - 2.1 Ritz-féle variációs módszer (\*)
- 3 Problémák a kvantummechanika közelítő módszereivel
- 4 Azonos részecskék, Pauli-elv
- 5 Átlagtérközelítés
  - 5.1 Nem kölcsönható azonos részecskék
  - 5.2 Átlagtérközelítés
  - 5.3 Hartree-Fock módszer
- 6 A periódusos rendszer
- 7 Viriál-tétel(\*)
- 8 A Born-Oppenheimer közelítés
- 9 Hellmann-Feynman tétel (\*)
- 10 A kémiai kötés
- 11 A hidrogén atom
  - 11.1 A Schrödinger-egyenlet megoldása Coulomb-potenciálban
- 12 Atomi energianívók termjelölése
- 13 Mágneses momentumok
- 14 Finomfelhasadás
  - 14.1 Spin-pálya kölcsönhatás
- 15 Hiperfinom felhasadás
  - 15.1 A magmágneses dipólmomentum hatása
- 16 Lamb shift
- 17 A hélium atom
- 18 Stark-effektus
- 19 Zeeman-effektus
- 20 A molekulaion, kicserélődési kölcsönhatás(\*)
- 21 Kéttomos molekulák
  - 21.1 Általános megjegyzések
  - 21.2 A vegyérték
  - 21.3 A H<sub>2</sub> molekula(\*)
- 22 Molekulák rezgési és forgási spektruma
  - 22.1 IR- és Raman-spektroszkópia
- 23 Alagút-effektus

## Perturbációs számítás

A kvantummechanikában előbukkanó problémák általánosságban nem oldhatóak meg egzaktul. Sokszor van azonban, hogy a vizsgált rendszer Hamilton-operátora csak kicsit különbözik egy amúgy egzaktul megoldható problémától:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{K}$$

Azt várjuk, hogy ekkor a megoldás is csak kicsit fog különbözni az egzakt megoldástól. Az ilyen alakú problémák megoldási módszerét perturbációs számításnak nevezzük.

### Időfüggetlen, nem-degenerált eset

Ebben az esetben azokat a problémákat vizsgáljuk, amikor  $\mathbf{K}$  időfüggetlen és a perturbálatlan probléma nem elfajult, azaz minden sajátértékhez egyetlen sajátfüggvény tartozik. Feltesszük, hogy a perturbálatlan esethez ismerjük a megoldásokat, és a fentiek ismeretében keressük a perturbált megoldásokat:

$$\mathbf{H}_0 \psi_k = E_k^{(0)} \psi_k$$

Rayleigh-től eredő trükk a perturbáló operátor kicsinsységének figyelembevételére az, hogy egy kis  $\lambda$  paraméter szerint fejtünk sorba, amely majd később kapja vissza a  $\lambda = 1$  értéket:

$$\mathbf{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{K}$$

A  $\lambda$ -ban nulladrendet az ismert perturbálatlan megoldás adja. Bázisnak érdemes a perturbálatlan probléma sajátfüggvényeit használni:

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_0 \psi_n &= E_n^{(0)} \psi_n \\ (\mathbf{H}_0)_m n &= E_n^{(0)} \delta_{mn} \end{aligned}$$

Ezen a bázison a Schrödinger-egyenlet mátrixalakja

$$\begin{aligned} \sum_n H_{mn} c_n &= E c_n \\ E_m^{(0)} - E^{(0)} c_m + \lambda \sum_n K_{mn} c_n &= 0 \end{aligned}$$

A sorfejtések:

$$\begin{aligned} E &= E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots \\ c_m &= c_m^{(0)} + \lambda c_m^{(1)} + \lambda^2 c_m^{(2)} + \dots \end{aligned}$$

Ezt kell beírni az előző Schrödinger-egyenletbe. A különböző tagok együtthatóiról leolvashatók a különböző rendű korrekciók.

A nulladrend ezt adja:

$$\left( E_m^{(0)} - E^{(0)} \right) c_m^{(0)} = 0$$

Ennek megoldása  $E^{(0)} = E_i^{(0)}$  és  $c_0^{(0)} = \delta_{im}$ .

Az elsőrendű energiakorrekciók:

$$E^{(1)} = K_{ii}$$

Az állapotvektorok elsőrendű korrekciói:

$$c_m^{(1)} = \frac{K_{mi}}{E_i^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

Az energiák másodrendű korrekciói:

$$E^{(2)} = \sum_{n \neq i} \frac{|K_{in}|^2}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}}$$

A módszer alkalmazható, ha a kiszámolt korrekciók tényleg kicsik, vagyis a perturbáció átmeneti mátrixelemei sokkal kisebbek, mint a perturbálatlan energiaszintek különbségei:

$$\left| \frac{K_{mi}}{E_i^0 - E_m^0} \right| \ll 1$$

### Időfüggetlen, degenerált eset

Degenerált esetben egyetlen energiasajátértékhez több sajátfüggvény is tartozhat. A perturbáció hatására ezek az energiaszintek fel is hasadhatnak (gondoljunk a Zeeman-effektusra). Ekkor az előző módszer nem alkalmazható. A  $\lambda$  nulladrendjére kapott egyenlet nem határozza meg a nulladrendű sajátvektorokat, mert vannak olyan energiasajátértékek, amelyek megegyeznek. Fel kell használni a következő rendet is. A kapott egyenlet:

$$\sum_n K_{mn} c_n^{(0)} = E^{(1)} c_m^{(0)}$$

Ez így rendezhető át:

$$\sum_n (K_{mn} - E^{(1)} \delta_{mn}) c_n^{(0)} = 0$$

Ezen homogén egyenlet megoldási feltételéből kapjuk a **szekuláris egyenletet** amely megadja az elsőrendű energiakorrekciókat:

$$\det | \mathbf{K} - E^{(1)} \mathbf{I} | = 0$$

Az eredeti egyenletben az elsőrendű energiakorrekciókat visszahelyettesítve megkapjuk a  $c_n^{(0)}$  nulladrendű együtthatókat. Ezekután már használhatók a nem degenerált eset képletei.

### Időfüggő eset

Az időfüggő perturbációszámítás logikája az eddigiektől eltérő. Mivel kis hatások felhalmozódhatnak hosszú idő alatt, ezért fel szoktuk tenni, hogy a perturbáció csak rövid ideig tart. Most is hasonló sorfejtést alkalmazunk, mint az előbb a perturbálatlan feladat ( $\mathbf{H}_0 \psi_n = E_n \psi_n$ ) sajátfüggvényei szerint kifejtve a megoldást:

$$\psi(t) = \sum_n c_n(t) \psi_n$$

Így a Schrödinger-egyenlet:

$$\dot{c}_n = -\frac{i}{\hbar} E_m c_m(t) + \lambda \sum_n K_{mn} c_n(t)$$

A megoldást hatványsor alakban keressük:

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

A továbblépés a közönséges differenciálegyenleteknél ismert állandók variálásának módszere. (A kvantummechanikában ebből lett a kölcsönhatási kép.) Legyen:

$$b_m(t) = e^{\frac{i}{\hbar} E_m t} c_m(t)$$

Ez nulladrendben állandó. Ezt az állandót variálja a perturbáció jelenléte.

$$\dot{b}_m(t) = -\frac{i}{\hbar} \lambda \sum_n e^{i\omega_{mn} t} K_{mn}(t)$$

ahol  $\hbar\omega_m n = E_m - E_n$ . Az első rendet megkapjuk, ha a jobb oldalon  $b_n(t) = b_n(0) = c_n(0)$  közelítést alkalmazunk. A fenti differenciál egyenletről a b együtthatók kiszámolhatóak, segítségével meghatározható a végállapot hullámfüggvénye. Ismert tehát a kezdeti és a végállapot, ebből felírható a K mátrixeleme:

$$K_{mn} = \langle \phi_m | K | \phi_n \rangle$$

Legyen a kezdeti(i) állapot egy perturbálatlan sajátállapot:  $c_n(0) = \delta_{in}$ . Az átmeneti valószínűség:

$$P_{fi} = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t e^{i\omega_{fi}\tau} K_{fi}(\tau) d\tau \right|^2$$

## Fermi-féle arany szabály

A Fermi-féle arany szabály folytonos/kvázifolytonos spektrumban segít átmeneti valószínűségeket kiszámítani.  $\omega$  körfrekvenciájú periodikus perturbáció esetén az időegységre jutó átmeneti valószínűség:

$$W_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |\mathbf{K}_{fi}|^2 (\delta(E_f - E_i + \hbar\omega) + \delta(E_f - E_i - \hbar\omega))$$

Ez a formula megkapható az előző pontból kiindulva  $t \gg \omega^{-1}$  határérték elvégzésével. Állandó perturbáció esetén:

$$W_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |\mathbf{K}_{fi}|^2 \delta(E_f - E_i)$$

Ha több állapot valamelyikébe való átmeneti valószínűséget akarjuk tudni, akkor:

$$T_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |\mathbf{K}_{fi}|^2 \rho$$

ahol  $\rho$  a végső állapotok sűrűsége (állapotok száma energiaegységenként)

## Variációs módszer

Az energiasajátérték egyenlettel ekvivalens állítás az a variációs elv, amely szerint alapállapotban

$$\int \phi^* \mathbf{H} \phi = \langle \phi | \mathbf{H} | \phi \rangle = \min. = E_0$$

az n. gerjesztett állapot pedig úgy kaphatjuk, hogy az előző szélsőértékfeladatot azon mellékfeltételekkel oldjuk meg, hogy az  $\phi_n$  állapot ortogonális az alapállapotra és az előző n-1 gerjesztett állapotokra is. Természetesen a feladat általános megoldása általában lehetetlen, ezért gyakorlati alkalmazásokban csak a Hilbert-tér egy leszűkítésén oldjuk meg, valamilyen próbafüggvényt feltételezve, majd a paramétereit szerint elvégezve a szélsőértékproblémát.

## Ritz-féle variációs módszer (\*)

Akkor beszélünk Ritz-féle variációs módszerről, ha a próbafüggvény valamilyen bázisfüggvények lineáris kombinációja:

$$\phi = \sum_i c_i \phi_i$$

Ekkor az energia várható értéke:

$$\epsilon = \frac{\langle \sum_{i=1}^N c_i \phi_i | \mathbf{H} | \sum_{i=1}^N c_i \phi_i \rangle}{\langle \sum_{i=1}^N c_i \phi_i | \sum_{i=1}^N c_i \phi_i \rangle}$$

Ennek a c-k vagy c\*-ok szerinti deriválása egy lineáris egyenletrendszerhez vezet, melynek megoldási feltétele a következő **általánosított szekuláris egyenletet** adja:

$$\det|\mathbf{H} - \epsilon\mathbf{S}| = 0$$

ahol az **átfedési mátrix**:

$$S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle$$

## Problémák a kvantummechanika közelítő módszereivel

A perturbációszámítás gyakorlati(pl. molekulafizikai) alkalmazásakor néha problémák merülnek fel. Egyrészt előfordul, hogy az egyre újabb rendekben kapott energiák oszcillálnak, másrészt pedig előfordul, hogy úgy tűnik, mintha már bekonvergált volna a sor, de még néhány tag kiszámolása után ismét elindul. Ezek a problémák nem állnak fenn a variációs módszernél, ott legalább az irány mindig egyértelmű. De ott is előfordul, hogy az energia már nagyon közel van a jó(kísérleti) értékhez, de a hullámfüggvény még meglehetősen messze.

## Azonos részecskék, Pauli-elv

A Hamilton-operátor szimmetrikus két azonos részecske(elektron) felcserélésére. Ezért a Hamilton-operátor kommutál a részecskék felcserélésével. Következésképpen választható olyan energia sajátfüggvények, amelyek a felcserélés operátorának is sajátfüggvényei. Mivel kétszeri felcserélés után az eredeti állapotba jutunk vissza, a felcserélés sajátértéke csak  $\pm 1$  lehet, vagyis a felcseréléssel szemben a sajátállapot lehet szimmetrikus vagy antiszimmetrikus.

Ha áttérünk az időfüggő Schrödinger-egyenletre, akkor a permutáció operátora megmaradó mennyiség(mivel a Hamilton-operátorral felcserélhető), így a kezdeti szimmetria az időfejlődés során is megmarad.

Mint kiderült, a hullámfüggvény szimmetriája a részecske fajtájából következik:

- Feles spinű részecskék(**fermionok**) hullámfüggvénye antiszimmetrikus. Ebből az állításból rögtön következik, hogy az atom elektronjai közül semelyik kettő nem lehet azonos állapotban.
- Egész spinű részecskék(**bozonok**) hullámfüggvénye szimmetrikus.

Mivel nincsenek vegyes szimmetriájú részecskék, ezért minden részecskének tartozni kell valamelyik kategóriába. Azonos részecskék megcserélése az előzőtől megkülönböztethetetlen állapotot hoz létre. Az **azonos részecskék megkülönböztethetetlenek**.

## Átlagtérközelítés

### Nem kölcsönható azonos részecskék

Nem kölcsönható azonos részecskék esetében a Hamilton-operátor egyrészecske Hamilton-operátorok összege:

$$\mathbf{H} = \sum_{l=1}^N \mathbf{H}_l^{(1)}$$

Ezesetben a Schrödinger-egyenletnek mindig léteznek szorzatalakú megoldásai:

$$\phi(1, 2, 3, \dots) = \phi_a(1)\phi_b(2)\dots$$

ahol:

$$\mathbf{H}\phi_a(1) = E_a\phi_a(1)$$

Ezen szorzatok viszont még nem teljesítik a Pauli-elvet. Ennek kielégítésére az egyrészecske-állapotokból **Slater-determináns** képezhető:

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \dots & \phi_N(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \dots & \phi_N(2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_1(N) & \phi_2(N) & \dots & \phi_N(N) \end{vmatrix}.$$

Ennek látszanak a megfelelő tulajdonságai:

- Ha két részecskét(sort) felcserélünk akkor előjelet vált.
- Ha két oszlop azonos akkor nulla lesz, vagyis nem lehet két részecske azonos állapotban.

### Átlagtérközelítés

Továbbá a nemköölcsönható részekéktől a következő közelítést alkalmazhatjuk. Egy részecske helyén sok más részecskétől eredő erőt érez, ezt külső térnek tekintjük, és beírjuk az egyrészecske Schrödinger-egyenletbe. Ezt megoldva új egyrészecske sajátfüggvényeket kapunk, amelyek őt teret adnak, ezzel újraszámoljuk az egyenletet stb. Addig iterálunk, amíg a tér be nem konvergál, ezzel megkapjuk az **önkonzisztens teret**, vagy átlagteret.

### Hartree-Fock módszer

Azt az átlagtérközelítést, amikor egyetlen Slater-determináns alakjában keressük a megoldást, és ezzel végzünk önkonzisztens-tér közelítést Hartree-Fock módszernek hívjuk. Kicsit részletesebben is megnézzük.

A variációs elvből indulunk ki. Eszerint  $I = \langle \phi | \mathbf{H} | \phi \rangle$  minimális. Ha a megoldást szorzatalakban keressük:  $\phi = \phi_1(r_1)\phi_2(r_2)\dots$  akkor az I variációjának eltűnéséből az egyrészecske Schrödinger-egyenletek:

$$\left( \mathbf{H}_l + \sum_{k=1}^Z \langle \phi_k | \frac{e^2}{r_{lk}} | \phi_k \rangle - E_l \right) \phi_l = 0$$

Az egylenrendszert pedig szukcesszív aproximációval oldjuk meg, első közelítésben  $\phi_k$ -kat hidrogénszerűnek feltételezve, és innen indítva az önkonzisztens tér közelítést. Ez a **Hartree-módszer**. Itt még láthatóan nem vettük figyelembe a Pauli-elvet.

A Hartree-módszer továbbfejlesztése a **Hartree-Fock módszer**, amely Slater-determináns alakú megoldást keres:

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \dots & \phi_N(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \dots & \phi_N(2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_1(N) & \phi_2(N) & \dots & \phi_N(N) \end{vmatrix}.$$

Ekkor I variációjának eltűnése a következő egyenleteket adja:

$$\left( \mathbf{H}_l + \sum_{k=1}^Z \langle \phi_k | \frac{e^2}{r_{kl}} | \phi_k \rangle - E_l \right) \phi_l - \sum_{k=1}^Z \langle \phi_k | \frac{e^2}{r_{kl}} | \phi_l \rangle \phi_k = 0$$

Ezt ugyanúgy szukcesszív approximációval oldjuk meg.

## A periódusos rendszer

A kvantummechanika korai sikereinek egyike a periódusos rendszer megértése volt a Hartree-módszer alapján. Az eljárás a következő. A megoldásokat szorzat alakban keressük:  $\Psi = \prod_j u_j$ , és a Pauli-elv miatt nem engedjük meg,

hogy egy  $u_j$  elektronpályát kettőnél több elektron töltsön be (két ellentétes spinű elektron). Az egyrészecske Schrödinger-egyenletekben szereplő átlagos potenciál mindig radiális szimmetriájúvá átlagoljuk vissza, így a kapott egyrészecske állapotok jellemezhetők az  $n$  főkvantumszámmal és  $l$  mellékvantumszámmal. Az  $l$  főkvantumszámok hasgyománys jelölése: s,p,d,f,...

Az elektronok leányékolják a mag potenciáját, így ha egy elektron távolabb van a magtól, akkor kisebb potenciált érez. Az, hogy egy elektron milyen messze jár a magtól elsősorban a mellékvantumszámától függ, hiszen ahogy pl. a hidrogénatomnál látható, a radiális hullámfüggvény  $r^l$  hatvánnyal indul. Másképp megfogalmazva, nagy  $l$ -re az  $l(l+1)$ -el arányos centrifugális potenciál miatt az elektron kintebb lesz. Így a magasabb  $l$  kvantumszámú állapotok gyengébben kötöttek, és megszűnik a hidrogénatomnál még meglévő  $l$  szerinti degeneráció. Azonos főkvantumszámra az  $l=0$ -tól  $(n-1)$ -ig tartó állapotok energiasajátértéke monoton nő.

A Hartree-közelítés megadja az elektronpályák betöltésének sorrendjét:

1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, ...

Érdeemes megfigyelni, hogy a betöltött legmagasabb főkvantumszámú állapotok mindig s és p állapotok. Az atom külső határán a főkvantumszám határozza meg, hogy egy elektronpálya meddig terjed ki. Így azt találtuk, hogy a külső elektronpályák s és p pályák. Márpedig a külső pályák azok, amelyek meghatározzák a kémiai tulajdonságokat.  $n=1$  külső héjjal 2 elem létezhet.  $n=2$  külső héjjal  $2 + 3 \cdot 2 = 8$   $n=3$ -assal ismét 8 és így tovább. A kémiai tulajdonságok az s,p pályák fokozatos betöltésével változik, hogy aztán a következő főkvantumszámmal újra kezdje. Így megértettük a periódusos rendszert.

## Viriál-tétel(\*)

A kvantummechanikai viriáltétel mondja, hogy ha egy rendszer Hamilton-operátora:

$$\mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{V} = \sum \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \mathbf{V}$$

ahol a potenciális energia  $k$ -adredű homogén függvény:

$$V(\lambda \vec{r}) = \lambda^k V(\vec{r})$$

akkor fennáll a következő egyenlőség:

$$k \langle V \rangle = 2 \langle T \rangle$$

A leggyakoribb potenciálokra:

- Coulomb-potenciál  $k=-1$
- Harmonikus oszcillátor  $k=2$

## A Born-Oppenheimer közelítés

A molekulák elméletében kiemelt jelentőségű az a tény, hogy az atommagok tömege sokkal nagyobb az elektronokénál, ezért azok sokkal lomhábban mozognak, mint az elektronok. Ez teszi lehetővé, hogy a molekula elektronproblémáját rögzített magkoordinátákkal megoldva, azokat paraméternek tekintve, majd az így kapott energiafelület minimumát megkeresve megkapjuk a molekula alapállapot energiáját (és hullámfüggvényét). Ezt az eljárást nevezik Born-Oppenheimer közelítésnek. Az elektronprobléma megoldása több energiát ad, ezekből több potenciálfelületet kapunk. Akkor alkalmazható a közelítés, ha ezek a felületek szeparálva vannak egymástól.

Kicsit részletesebben, a Born-Oppenheimer közelítésben a hullámfüggvény:

$$\Psi = \Psi_{el}(\vec{r}, \vec{R}) \Psi_{mag}(\vec{R})$$

ahol  $\Psi_{el}(\vec{r}, \vec{R})$  a magkoordinátáktól is függő elektronállapot,  $\Psi_{mag}(\vec{R})$  pedig a magok közelítő állapota. A Hamilton-operátor:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_{el} + \mathbf{H}_{mag}$$

ahol az elektron Hamiltonja a kinetikus energiájuk, a magok vonzása és az elektronok egymás közti taszításának összege:

$$\mathbf{H}_{el}(\vec{R}) = \mathbf{T}_{el} + \mathbf{V}(\vec{r}, \vec{R})$$

és a magok Hamiltonja a kinetikus energiájuk és egymás közti taszításuk összege:

$$\mathbf{H}_{mag} = \mathbf{T}_{mag} + \mathbf{V}_{mag}(\vec{R})$$

A lassan változó magkoordinátáktól függő elektron sajátérték probléma:

$$\mathbf{H}_{el}(\vec{R}) \Psi_{el,j}(\vec{r}, \vec{R}) = U_j(\vec{R}) \Psi_{el,j}(\vec{r}, \vec{R})$$

Adiabatikus közelítésben az a közelítő potenciál, amelynek minimuma a kémiai kötött állapotot jelenti:

$$\mathbf{V}_{mag}(\vec{R}) + U_j(\vec{R})$$

Ezen minimum körül alakulnak ki a molekularezgések, amelyek kis gerjesztésnél harmonikusak, nagyobb gerjesztésnél anharmonikusak. Még nagyobb gerjesztés disszociációhoz, kémiai reakcióhoz vezet.

Formálisan úgy kapható meg a közelítés, mint az  $(m_e / m_{mag})^{1/4}$  kis paraméter szerinti sorfejtés vezető tagja. Akkor romlik el a közelítés, ha az elektronok is lassan mozognak. Ahol egy  $U_i(\vec{R})$  és  $U_j(\vec{R})$  szint keresztezi egymást, ott van lassú mozgás, ott keverednek a molekula különböző gerjesztései. Az ilyen levert gerjesztési módot **polaritonnak** hívják.

## Hellmann-Feynman tétel (\*)

A Hellmann-Feynman tétel szerint:

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \langle \phi | \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial \lambda} | \phi \rangle$$

ahol  $E$  a  $\phi$  hullámfüggvényhez tartozó energia,  $\lambda$  pedig valamilyen paraméter. Ezen tétel segítségével ki tudjuk számolni a molekulában a magokra ható erőket, amiből lehet egyensúlyi magtávolságokat számolni, ekkor  $\lambda$  helyére a magkoordinátákat kell írni és ekkor tulajdonképpen a potenciál helyszerinti deriváltja áll a képletben, ami mint tudjuk az erő (-1 szerese).

## A kémiai kötés

A kvantummechanika egyik nagy sikere volt a kovalens kötés megmagyarázása. A kötés azért jöhet létre, mert a kötött rendszer energiája alacsonyabb, mint az atomok energiájának összege. Ez azért van, mert az elektronok hullámfüggvénye besűrűsödik az atomok köze. Ekkor:

- Coulomb-potenciálban a viriál-tétel miatt:

$$E = \langle T \rangle + \langle V \rangle = -\frac{1}{2} \langle V \rangle$$

Ha a magok között az elektronok összesűrűsödnek, akkor a magok vonzó potenciálja összeadódik, ami mélyebb eredőt eredményez.

- Egy helyről lehet két magot egymás felé vonzani. (Hellmann-Feynmann tétel)

Vannak olyan effektusok is, amelyek a sűrűsödést akadályozzák:

- Kisebb helyre szorulás a kinetikus energia növekedésével jár.
- Az elektronok közötti Coulomb-taszítás
- Pauli-elv akadályozza sok azonos spinű elektron összegyülekezését kis helyre, emiatt egy-egy molekulapályán ellentétes spinű elektronokból párok alakulhatnak ki

Ez kvalitatív kép. A kvantitatív számolások nehezek.

## A hidrogén atom

### A Schrödinger-egyenlet megoldása Coulomb-potenciálban

A szögfüggő tagok leválasztása után:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2Mr^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) R_l(r) = E \cdot R_l(r)$$

Bevezetve  $u = rR$ -t:

$$-\frac{\hbar^2}{2M} u''(r) + \left( \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2Mr^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} - E \right) u(r) = 0$$

Ezek után dimenziótlanítunk. Legyen  $\rho = r / r_B$  és  $\epsilon = E / Ry$ , ahol a Bohr-sugár  $r_B = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{M_e e^2}$  és a Rydberg-

állandó  $Ry = \frac{e^4 M_e}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2}$ . Ekkor:

$$-\frac{d^2 u}{d\rho^2} + \left( \frac{l(l+1)}{\rho^2} - \frac{2}{\rho} - \epsilon \right) u = 0$$

A szükséges határfeltételek:

- $\rho \rightarrow \infty$ -ben  $u=0$ .
- $\rho \rightarrow 0$ -ban?

Ha  $\rho \rightarrow a \neq 0$  akkor  $R \propto \rho^{-1}$ , erre hajtva a Laplace operátort az origóban Dirac-deltát kapunk, vagyis nem elégtjük ki a Schrödinger-egyenletet. Ezért itt is  $u=0$  lesz a határfeltétel.

Az egyenlet megoldási módszere **Sommerfeld féle polinom módszer**:

- Megoldjuk az egyenletet aszimptotikusan.

Az aszimptotikus megoldás  $\rho \rightarrow \infty$ -ben  $e^{\pm\alpha\rho}$  ahol  $\alpha = \sqrt{|\epsilon|}$ . A norma miatt csak a negatív előjel jó.

- A megoldást  $f(\rho) \cdot \psi_a(\rho)$  alakban keressük, ahol  $f(\rho) = \sum a_n \rho^n$  hatványsor. Az  $f(\rho)$  eredeti egyenletbe való visszahelyettesítése után kapunk egy rekurziót az  $a_n$ -ekre.
- A rekurzió megoldása elrontja az aszimptotikát, az egyetlen megoldás, ha a hatványsorunk véges, vagyis

valamilyen  $n$ -re  $a_n = 0$ . Ebből a feltételből közvetlenül kapjuk az energiaszinteket. Az együtthatók kiszámolásával pedig a sajátfüggvényeket.

Az energiaszintek:

$$\epsilon = -\frac{1}{n^2}$$

Minden energiaszint  $\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$ -szeresen degenerált.

## Atomi energianívók termjelölése

Az atomi energianívókat jellemző kvantumszámok:

$n$  - főkvantumszám (1,2,3,4,... vagy K,L,M,N,...)

$l$  - mellékkvantumszám, az eredő pályaimpulzusmomentum kvantumszáma (0,1,2,3... vagy S,P,D,F,...)

$s$  - eredő spinquantumszám

$j$  - összes impulzusmomentum, értéke  $|l-s|$ -től  $l+s$ -ig változhat

$m_j$  - mágneses kvantumszám:  $j, j-1, \dots, -j$

A hagyományos jelölés:

$$n^{2s+1}l_j$$

Pl.: a nátrium alapállapota  $3^2S_{1/2}$

## Mágneses momentumok

Az elektron pályaimpulzusához tartozó mágneses momentum:

$$\vec{\mu}_l = -\frac{g_l \mu_B}{\hbar} \vec{L}$$

Az elektronspinhez tartozó mágneses momentum:

$$\vec{\mu}_s = -\frac{g_s \mu_B}{\hbar} \vec{S}$$

A magspinhez tartozó mágneses momentum:

$$\vec{\mu}_I = -\frac{g_I \mu_n}{\hbar} \vec{I}$$

Itt  $L$  az elektron pályamomentuma,  $S$  a spinje,  $I$  a magspin. A Bohr-magneton:

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{m_e}$$

A magmagneton:

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{m_p}$$

A különböző g-faktorok értéke elektronpályára 1, elektronspinre 2(pontosabban 2,00232). Ez első adódik a klasszikus kvantummechanikából, a második a Dirac-egyenletből. A különböző atommagok g-faktorai, vagy giromágneses faktorai táblázatban megtalálhatóak. A mag-giromágneses faktor:

$$\gamma = \frac{g\mu_n}{\hbar}$$

## Finomfelhasadás

A spektrumvonalak első korrekciója a relativisztikus hatások figyelembevételé miatt keletkezik. Ez a hidrogén esetében az egyébként csak a főkvantumszámtól függő energiaszintek szeparációját hozza magával. Az effektus nagyságrendje:  $(Z\alpha)^2$ , ahol Z a rendszám,  $\alpha$  a finomszerkezeti-állandó, így a nagyságrend kb.  $\propto 10^{-5}$ . Ez az effektus több hatás összegése, tartalmazza a spin-pálya kölcsönhatást, a relativisztikus energiakorrekciót és egy kiátlagolt elektronmozgási potenciált.

### Spin-pálya kölcsönhatás

A finomfelhasadást részben okozó spin-pálya kölcsönhatás úgy tekinthető, mint a spin mágneses momentumának energiája az atom belső mágneses terébe, mely az elektronok mozgásából ered. A belső tér a pályaimpulzus-momentummal, a spin mágneses momentuma a spinnel arányos, ezért:

$$H' = \zeta(r)\vec{L}\vec{S}$$

Mivel:

$$LS = \frac{1}{2}(J^2 - L^2 - S^2)$$

és  $S=1/2$ , ezért két energiaszint lesz, az  $j=l+1/2$  energiája nagyobb mint a  $j=l-1/2$  szinté. A felhasadás nem szimmetrikus.

## Hiperfinom felhasadás

A spektrumvonalak az elektronok maggal való mágneses kölcsönhatásának és az atommag helyén levő elektromos tér hatására kialakuló mágnektromos kvadrupól momentum hatásának következtében további felhasadásoknak lesznek kitéve. Általánosságban ezek a finomszerkezethöz még legalább egy nagyságrenddel kisebb effektusok.

### A magmágneses dipólmomentum hatása

A magmágneses dipólmomentum kölcsönhatása a valenciaelektronok által a mag helyén keltett mágneses térrel egy nagyon kis mértékű felhasadást okoz az atomi spektrumokban. Hasonlóan a spin-pálya kölcsönhatáshoz, a hozzá tartozó Hamilton felírható ilyen alakban:

$$\hat{H}_F = A_j \hat{I} \hat{J}$$

Ahol a teljes impulzumomentum  $F=I+J$ . A felhasadás innen:

$$E_F = E_j + A_j (F(F+1) - I(I+1) - j(j+1))$$

## Lamb shift

A Dirac-egyenlet szerint az azonos j-khez és különböző l-ekhez tartozó nívók a hidrogén spektrumában elfajultak. Lamb és Retherford(1947) kísérletileg kimutatta, hogy a hidrogén  $2^2S_{1/2}$  és  $2^2P_{1/2}$  nívói 1058MHz frekvenciával elkülönülnek. A felhasadás máshol is jelen van, de jóval kisebb. A Lamb-shift az elektromágneses tér zéruspontri energiájának fluktuációjával kapcsolatos, kvantumelektrodinamikával pontosan számolható.

## A hélium atom

A legegyszerűbb elméleti módszer a héliumatom kezelésére a következő. A Hamilton-operátorban a két elektron taszítását  $H'$  perturbációnak tekintjük, így a Hamilton-operátor két H-atom Hamilton-operátor és egy perturbáció összege:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_1 + \mathbf{H}_2 + \mathbf{H}'$$

a két H-atom operátor összegének sajátértékproblémája:

$$(\mathbf{H}_1 + \mathbf{H}_2) \phi_k(\vec{r}_1) \phi_l(\vec{r}_2) = (E_k + E_l) \phi_k(\vec{r}_1) \phi_l(\vec{r}_2)$$

ahol a  $\phi_i$ -k H-atom sajátállapotok. Ezekután a degenerált perturbációszámítás képleteit használva a szekuláris egyenlet:

$$\begin{vmatrix} C - E^{(1)} & K \\ K & C - E^{(1)} \end{vmatrix} = 0$$

Ami alapján az energiaszintek:

$$E = E_k + E_l + C \pm K$$

**Coulomb-integrál:**

$$C = \int |\phi_k(\vec{r}_1)|^2 |\phi_l(\vec{r}_2)|^2 \frac{e^2}{r_{12}} d^3 r_1 d^3 r_2$$

**Kicszerelődségi integrál:**

$$K = \int \phi_k^*(\vec{r}_1) \phi_k(\vec{r}_2) \phi_l^*(\vec{r}_2) \phi_l(\vec{r}_1) \frac{e^2}{r_{12}} d^3 r_1 d^3 r_2$$

Ilyen alakú integrálok folyton előjönnek atom- és molekulafizikai számításoknál. A nulladrendű közelítés hullámfüggvényeire pedig rendre:

$$\begin{aligned} \phi_+^{(0)} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_k(1) \phi_l(2) + \phi_l(1) \phi_k(2)) \\ \phi_-^{(0)} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_k(1) \phi_l(2) - \phi_l(1) \phi_k(2)) \end{aligned}$$

adódik. A spint és a Pauli-elvet figyelembe véve a következőt mondhatjuk. A szimmetrikus térbeli hullámfüggvény antiszimmetrikus spinhullámfüggvénnyel (szinglet) szorzódik:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (|+-\rangle - |-+\rangle)$$

Az antiszimmetrikus térbeli hullámfüggvény szimmetrikus spinhullámfüggvények valamelyikével (triplet) szorzódik:

$$\begin{aligned} & \left\{ \begin{array}{l} |++\rangle \\ |--\rangle \end{array} \right\} \\ & \frac{1}{\sqrt{2}} (|+-\rangle + |-+\rangle) \end{aligned}$$

Alapállapotban csak a szinglet valósul meg, hiszen  $k=l$  miatt a másik esetben a helyfüggő hullámfüggvény azonosan nulla.

## Stark-effektus

Az atom energiájának elektromos tér által bekövetkezett felhasadását Stark-effektusnak nevezzük. Az első gerjesztett állapot Stark-effektusa a perturbáció számítás első közelítésében arányos az elektromos térerősséggel, ezért lineáris Stark-effektusnak nevezzük. A lineáris Stark-effektus szimmetrikus felhasadást eredményez. A négyszeres degeneráció kétszeresre csökken. A H-atom esetében:

$$E_2^{(1)} = \pm 3eEr_B, 0, 0$$

A lineáris Stark-effektus csak hidrogénszerű állapotokra lép fel, vagyis akkor, ha az energia csak az  $n$  főkvantumszámtól függ, és az állapotok  $l$  szerint elfajultak. Az energia megváltozása a perturbációszámítás második rendjében jelenik meg:

$$E_{nlm} = E_n l^{(0)} + E^2(\alpha + \beta \cdot m^2)$$

ahol  $\alpha, \beta$  állandók,  $m$  a mágneses kvantumszám.

## Zeeman-effektus

A Zeeman-effektus az aránylag kis mágneses tér hatására bekövetkező, egyébként degenerált energiaszintek felhasadása. A mágneses térnek olyan értelemben kell kicsinek lennie, hogy az az alapállapot Hamilton-hoz perturbációként járuljon hozzá:

$$H = H_0 + K$$

Ahol a perturbáció az atomi mágneses momentum és a mágneses tér szorzata:

$$K = -\mu B$$

Az atomi mágneses momentumhoz a mag is hozzájárul, azonban ez több nagyságrenddel kisebb az elektron járuléknál, így elhanyagolható. A mágnesesmomentum a teljes impulzusmomentumot tartalmazza. Ha a spin-pálya csatolás erős, akkor csak a teljes impulzusmomentum marad állandó, szemléletesen a pálya- és spin momentumok precesszálnak az állandó teljes impulzusmomentum körül. Kiátlagolva időben a két nemmegmaradó momentumot:

$$\bar{S} = \frac{(S \cdot J)}{J^2} J$$

$$\bar{L} = \frac{(L \cdot J)}{J^2} J$$

Ezeket beírhatjuk a mágnesesmomentum kifejezésébe, megszorozva a megfelelő giromágneses faktorokkal, és így megkapjuk az időátlagolt perturbációt. Behelyettesítve, és a  $z$ -vetületet véve a perturbáció:

$$K = -\mu_B B m_j g_j$$

Ahol  $\mu_B$  a Bohr-magnetron, és  $g_j$  a felhasadást a kvantumszámok függvényében megadó Landé-faktor:

$$g_J = g_L \frac{J(J+1) - S(S+1) + L(L+1)}{2J(J+1)} + g_S \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

## A $H_2^+$ molekulaion, kicserélődési kölcsönhatás(\*)

### Kéttomos molekulák

#### Általános megjegyzések

- A tér szimmetrikus a két atommagon átmenő tengelyre, ezért az impulzusmomentum ezen tengelyre vett vetülete megmarad. Ezt a vetületet  $\Lambda$ -val szokás jelölni, és 0,1,2 értékei esetén rendre  $\Sigma$ -,  $\Pi$ -,  $\delta$ -termről beszélünk.
- A molekula tengelyét tartalmazó síkre való tükrözés az impulzusmomentum előjelét megfordítja (axiálvektor). Következik, hogy a  $\Sigma$ -termek kivételével a többi kétszeresen elfajult (ezek a sajátfüggvények az impulzusmomentum előjelében különböznek). Egy  $\Sigma$ -term tükrözés esetén egy állandóval szorozódhat, mivel kétszeres tükrözés azidentitással egyenlő ez az állandó  $\pm 1$ , ezek alapján szokás  $\Sigma^+$  és  $\Sigma^-$  termekről beszélni.
- Két azonos atomból álló molekula szimmetrikus az atommagokat összekötő szakasz felezőpontjára is. Az erre való tükrözés szerint beszélhetünk páros(h) és páratlan(u) állapotokról. Ez utóbbi az elektronkoordináták előjelének megváltoztatásakor előjelet vált. Jelölés pl.:  $\Pi_u$
- Empirikus szabály: kémiailag stabil kétatomos molekulák túlnyomó többségének alapállapota teljesen szimmetrikus (a molekula minden szimmetriájára invariáns)
- Termeket ábrázolhatjuk grafikusan a magtávolság függvényében. **Tétel:** Csak különböző szimmetriájú termek metszhetik egymást.

## A vegyérték

Tekintsük a  $H_2$  molekulát. Ennek a legalacsonyabb impulzusmomentumú lehetséges termjei az  $^1\Sigma$  spinszinglett állapot és a  $^3\Sigma$  spintriplett állapot. A spintriplett szimmetrikus spinhullámfüggvényt jelent, ami a Pauli-elv miatt antiszimmetrikus helyhullámfüggvényt. Azonban egy antiszimmetrikus helyhullámfüggvény  $|\vec{r}_1| = |\vec{r}_2|$ -nél eltűnik, így nem lehet az alapállapot. Kémiaiban szokásos kifejezés szerint **csomósíkja** van az elektronpályának. Részletes számolás szerint valóban a  $^1\Sigma$  termnek a magtávolságfüggvényében minimuma van, míg a  $^3\Sigma$  termnek nincs (**lazító állapot**), így az alapállapot a  $^1\Sigma$  term. Vagyis alapállapotban a spin 0. Mind kiderül, a főcsoport elemeinek majdnem minden kémiailag stabil molekulája rendelkezik ezzel a tulajdonsággal. Azt, hogy az ilyen típusú, tisztán kvantummechanikai kötés (**kovalens kötés**, azaz mindkét atomra kiterjedő molekulapályák által alkotott kötés) a spinnel kapcsolatos, Heitler és London felfedezése volt. Ez teszi lehetővé a **vegyérték** fogalmának bevezetését. Egy atom vegyértéke egy atom spinjének kétszerese, ami a körülötte található elektronok spinjének összege. Atomok egyesülése során pedig a vegyértékeknek kölcsönösen telítődnie kell, vagyis egy atom minden vegyértékkötésének meg kell feleljen egy másik atom vegyértékkötése.

## A $H_2$ molekula(\*)

## Molekulák rezgési és forgási spektruma

Az eddigi leírások az átlós molekulákra vonatkoztak. Egy molekula azonban végezhet forgó mozgást is, amely szintén kvantált, azaz csak diszkrét energiákat vehet fel, és csak diszkrét kvantumokban gerjeszthető. Ezenfelül a molekulákban, ha megfelelő a potenciálfelület és az molekula geometriájához képesti alapállapotbeli eltérések harmonikus oszcillátorként közelíthetőek, akkor ezek a kötések is gerjeszthetőek a rezgés módusának megfelelő energiájú fotonokkal. Tipikusan a rezgési gerjesztési hullámhossz a közép-infravörös (30–2.5  $\mu\text{m}$ ) tartományába esik, az ennél kisebb energiájú forgási gerjesztések kisebb energián, a távoli-infravörösben (1000–30  $\mu\text{m}$ ) vannak. Mivel ezek a kisenergiájú gerjesztések igen érzékenyek és specifikusak a molekula geometriájára, illetve az elektronok potenciálfelületeire, ezért egyedülállóan pontos szerkezet- és anyagmeghatározási lehetőségeket biztosítanak. Ez vezetett a megfelelő spektroszkópiák kialakulásához.

Kis gerjesztések esetén a rezgési spektrum közelíthető harmonikus oszcillátorként, kétatomos molekulákra:

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

ahol

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

ahol  $\mu$  a molekulatömeg,  $k$  a kémiai kötés erősségére jellemző erőállandó. Többatomos molekulákra a rezgési spektrum első körben több független oszcillátorral közelíthető:

$$E_{\text{rezg}} = \sum_i \hbar \omega_i \left( n_i + \frac{1}{2} \right)$$

A forgási energia pedig első körben merev rotátorként képzelhető el. Mivel a forgási energia lényegesen kisebb a rezgésinél, ezért első körben a kettő tekinthető függetlennek.

## IR- és Raman-spektroszkópia

Az IR (infravörös) spektroszkópia összefoglaló neve a forgási és rezgési spektrumok tanulmányozására szolgáló spektroszkópiai módszereknek. Az egyes rezgések igen határozottan specifikusak az egyes molekuláris csoportokra, illetve kötésekre, sőt a spektrumvonalak finomszerkezete az izotópokra is érzékeny. Az elméleti számolások itt igen elbonyolodnak sokszor nem élhetünk az energiaszintek adiabatikus közelítéssel sem. A forgásispektroszkópiának további hátránya, hogy csak gázfázisban használható, mert folyadékokban és gázokban az ütközések elnyomják a hatását. Továbbá szükséges hozzá (első közelítésben), hogy legyen a molekulának eredő dipólmomentuma.

Az fenti módusok gerjesztésének egyik más módszere a Raman-spektroszkópia, ez a fotonok rugalmatlan szórása a különböző gerjeszhető részekben (fononokon, molekuláris elektronfelhőn, kémiai kötésekben), aminek következtében energiát ad át az adott módusnak, amiáltal megváltozik a besugárzott foton frekvenciája és az észlelt spektrumban vonalak jelentkeznek. Ezzel párhuzamosan a felgerjesztett módus egy idő után visszatér az alapállapothoz közeli, de gerjesztett szintre. Az alapvető különbség az infravörös és a Raman-spektroszkópia között, hogy az infravörösnél beugárzott foton elnyelődik, és közvetlenül csak a rezgést gerjeszti, míg a Raman spektroszkópiánál egy jóval magasabb szintre történő gerjesztés utáni visszaállítás vezet ugyanarra az energiaszintre.

Ha az alapállapotból történő gerjesztés után a visszatérés az alapállapotba történik, az a klasszikus Rayleigh folyamat. Ha a visszatérés magasabb szintre történik, például az előbb részletezett esetben, akkor Stokes-folyamatról, ha kicsit gerjesztett állapotból mélyebb állapotba térünk vissza, akkor anti-Stokes folyamatról beszélünk.

## Alagút-effektus

Tekintsünk egy rendszert, ahol a hullámfüggvénynek az egyik közegben exponenciálisan lecsengő megoldása van, de a közeg két végén oszcilláló megoldása. Ha a közeg egyik oldalán például felvesszünk egy hullámcsomagot, ami adott sebességgel halad az exponenciálisan lecsengő régió felé, akkor véges valószínűsége lesz annak, hogy a hullámcsomag átjut a közegen, és a másik oldalon folytatja útját. Ilyen jelenség van például az atommagban az alfarészecskékkel.

### Záróvizsga tematika

<b>Tételek</b>	A klasszikus mechanika alapjai   A klasszikus mechanika elméleti tárgyalása   A relativitás elmélet alapjai   Egzaktnál megoldható fizika problémák   Folytonos közegek mechanikája   Fenomenológikus termodinamika   Elektro- és magnetosztatika, áramkörök   Elektrodinamika   Hullámegyenlet és hullámoptika   Geometriai optika és alkalmazásai   A kvantumelmélet alapvető kísérletei   A kvantummechanika elméleti háttere   <b>Atom- és molekulaszervezet</b>   A magfizika alapjai   A termodinamika statisztikus alapozása   Kvantumstatisztikák   Kölcsönható rendszerek, mágneses anyagok   Kristályos anyagok fizikája   Nemegegyensúlyi folyamatok leírása   Az asztrofizika alapjai
----------------	---

A lap eredeti címe: „[http://mafihe.hu/~wiki/wiki/index.php/Atom-\\_%C3%A9s\\_molekulaszervezet](http://mafihe.hu/~wiki/wiki/index.php/Atom-_%C3%A9s_molekulaszervezet)”

- A lap utolsó módosítása: 2009. augusztus 19., 20:29