

# Molekulák

## Kötő- és lazítópályák

Az elektronok Schrödinger-egyenlete molekulák esetén is felírható. A megoldás azonban jóval bonyolultabb, mint az atomok esetén, hiszen akkor az elektronok már egyszerre több vonzócentrum potenciáletterében mozognak és az atommagok távolsága is függ az elektronok viselkedésétől.

A Schrödinger-egyenlet több magot, ill. több elektront tartalmazó rendszerekre – a  $H_2^+$ -iont kivéve – nem oldható meg egzakt módon. Két elektronra és két egyforma atommagra az egyenlet kissé leegyszerűsödik:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_{1+2+A+B}\varphi - kZe^2\left(\frac{1}{r_{A1}} + \frac{1}{r_{B1}} + \frac{1}{r_{A2}} + \frac{1}{r_{B2}}\right)\varphi + k\frac{e^2}{r_{12}}\varphi + k\frac{Z^2e^2}{r_{AB}}\varphi = E\varphi$$

A közelítő eljárások lényege az, hogy megfelelő egyszerűsítések és elhanyagolások útján olyan hullámfüggvényt keresünk, amely az adott rendszerre vonatkozó kísérleti tapasztalatokat viszonylag jól tükrözi. A következőkben a legegyszerűbb olyan közelítő módszer lényegét mutatjuk be, amely még képes megmagyarázni a kovalens kötés létrejöttét.

A több mag terében megvalósuló molekulapályákat a molekulát alkotó atomok **atomi elektronpályáinak lineáris szuperpozíciójával** közelíthetjük. Matematikailag ez azt jelenti, hogy a molekula-állapotfüggvényeket az atomi állapotfüggvények lineáris kombinációjával adjuk meg.

Az eljárás azt a feltételezést fejezi ki, hogy a két közeli atom atomi elektronpályái változás nélkül egyszerűen átfedésbe kerülnek. Eszerint az elektronok taszító kölcsönhatásától eltekintünk, valamint figyelmen kívül hagyjuk azt, hogy a közeli magok kölcsönösen módosíthatják a szomszéd elektronpályáit. A molekulapályákon ugyanannyi elektron számára kell helyet biztosítani, mint ahány elektron az eredeti atompályákat elfoglalhatta. Így pl. az A és B hidrogénatom  $\varphi_A$  és  $\varphi_B$  elektronpályáiból olyan molekulapályákat kell kikombinálni, amelyeken négy elektron helyezkedhet el. A matematikailag legegyszerűbb

$$\varphi = C(\varphi_A + \varphi_B)$$

állapotfüggvénnyel jellemezhető pályán a Pauli-elvnek megfelelően két ellentétes spinű elektron tartózkodhat.

A  $\varphi$  állapotfüggvénnyel jellemzett molekulapályán az elektron megtalálási valószínűsége:

$$|\varphi|^2 = C^2|\varphi_A + \varphi_B|^2 = C^2(|\varphi_A|^2 + |\varphi_B|^2 + 2|\varphi_A\varphi_B|).$$

A kifejezésből látható, hogy a két mag közti tartományban az elektron megtalálási valószínűség-sűrűsége  $C^2 \cdot 2\varphi_A\varphi_B$ -vel nagyobb, mint ami a két eredeti atom elektronsűrűségének egyszerű összegzése esetén adódna. Ez a többlet elektronsűrűség **leárnyékolja a magok taszítását** és döntően hozzájárul a kötés kialakulásához. Az ilyen molekulapályát **kötőpályának** nevezik. A korábban tanultak alapján a Pauli-elv értelmében két ellentétes spinű elektron tartózkodhat minden molekulapályán. A fenti molekulapálya így akkor alakulhat ki, ha a két kapcsolódó hidrogénatom elektronjának **spinje ellentétes**.

A C normálási tényezőre azért van szükség, mert a hullámfüggvények szuperpozíciója következtében nem változhat az összes töltésmennyiség. A magok közötti térrészben a

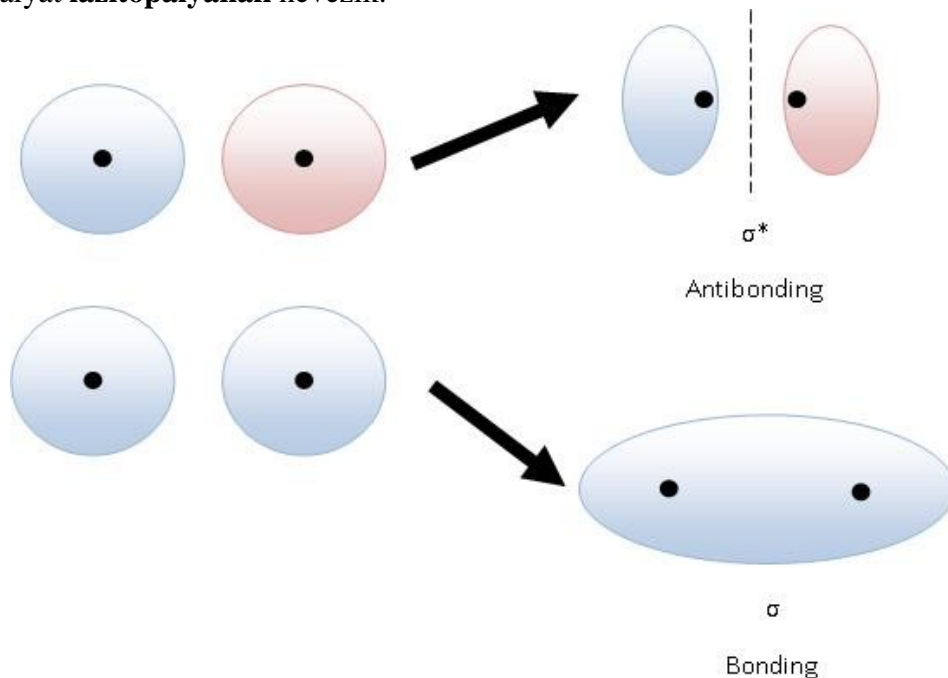
jelentkező „többeltöltés” tehát nem tényleges töltésnövekedést jelent, csupán a töltéeloszlás változását. A lokális töltésnövekedés úgy kompenzálódik, hogy a külső tartományok átlagos elektronsűrűsége lecsökken.

Mivel az eredeti H-atombeli atompályákon összesen négy elektron helyezkedhet el, ezért a  $\varphi_A$  és  $\varphi_B$  hullámfüggvényből további molekulapályákat is fel kell építeni. Ez fizikailag a H-molekula gerjesztett állapotának felel meg.

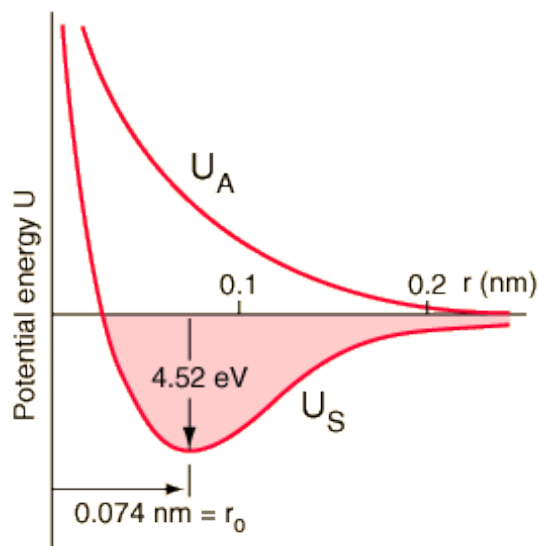
Ezt a pályát az eredeti  $\varphi_A$  és  $\varphi_B$  állapotfüggvényekből pl. a

$$\varphi = C(\varphi_A - \varphi_B)$$

összefüggéssel képezhetjük. Az így meghatározott molekulapályán az elektron megtalálási valószínűsége a két mag között a négyzetre emelés során adódó  $-2 \cdot |\varphi_A \varphi_B|$  tag miatt **csökken**. Ennek a molekulapályának a két proton között alacsony a valószínűség-sűrűsége. Ez az elektroneloszlás vonzó hatásával nem ellensúlyozza a protonok erős tasztítását, ezért az elektronok energiája ebben az állapotban **magasabb**, mint a hidrogénatomban. Az ilyen elektronpályát **lazítópályának** nevezik.



A hidrogénmolekula esetén a lazító elektronpályák nem töltődnek be, ha az elektronokat ezekre a pályákra gerjesztjük, a molekula felbomlik.



Ha a többelektronos atomok kapcsolódásakor létrejövő molekulák külső pályáit az atompályák szuperpozíciójával közelítjük, akkor mindig egyenlő számú kötő- és lazítópálya keletkezik. Általában, ha a kötőpályák energiája  $\Delta E$ -vel kisebb, akkor a lazítópályáké ugyanennyivel nagyobb, mint az eredeti atompályák energiája. Az azonos atomokból álló kétatomos molekulák létrejöttét úgy képzelhetjük, hogy az elektronok először mindig az alacsony energiájú kötőpályákat töltik be, s csak akkor lépnek lazítópályára, ha a kötőállapotok már mind foglaltak.

Két atom akkor kapcsolódik össze molekulává, ha a kötőállapotok száma nagyobb, mint a betöltött lazítópályák száma. A telítődött kötő- és lazítópályák számának különbsége megadja, hogy a kapcsolódó atomok hány „vegyértékkel” kötődnek egymáshoz. Ha a kötő- és lazítópályák száma azonos, nem jön létre molekula, hiszen ennek az állapotnak az energiája nem alacsonyabb a magányos atomok állapotainak energiájánál. Az oxigénmolekulában a kötő- és a betöltött lazítópályák különbsége kettő, a nitrogénmolekulában három, ami megfelel annak, hogy az oxigénatomok két vegyértékkel kapcsolódnak össze, míg a nitrogénmolekulában három vegyértékű a kötés. A héliumatomok nem kapcsolódnak He<sub>2</sub>-molekulává, mert a képzeletbeli héliummolekulában a kötő- és lazítópályák száma megegyezik.

## A molekulák spektruma

### **Három féle:**

1. Elektron átmenetek (elektronhéjak között)
2. Vibráció (az atommagok rezegnek egymáshoz képest)
3. Rotáció (a molekula forog a saját tengelye körül)

Mindhárom spektrumtípus kvantált szinteket mutat. (Ugyanis mindenféle kötött állapotban diszkrét energia szintek vannak.)

### **Az energiák arányai:**

Közelítőleg érvényes, hogy

$$\begin{array}{ccc} 1000 & : & 100 & : & 1 \\ 1\text{eV} & : & 0,1\text{eV} & : & 0,001\text{eV} \end{array}$$

Szobahőmérsékleten az egy szabadsági fokra jutó energia az ekvipartíció tétele szerint

$$E = \frac{1}{2}kT \approx 0,013eV$$

Ez azt jelenti, hogy a rotáció általában megvan, de nincs vibráció. A rezgési szabadsági fokok be vannak fagyva.

A forgási szabadsági fokok bejönnek, a rezgésiek nem. (2 atom + 2 forgási f., 3 vagy több + 3 forgási sz.f.)

Az elektron-átmeneteket közelítőleg a látható fény gerjeszti, a rezgési szabadsági fokokat az infravörös, a forgásokat a mikrohullám.

Példa.: CO<sub>2</sub>, a középső atom szénatom, a két szélső oxigén.

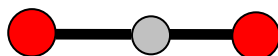


**Ebben az esetben három féle vibráció lehetséges:**

**1. Torzió:** a két oxigén egy irányba mozog, ellentétesen a szén,  $E_T \approx 0,1eV$



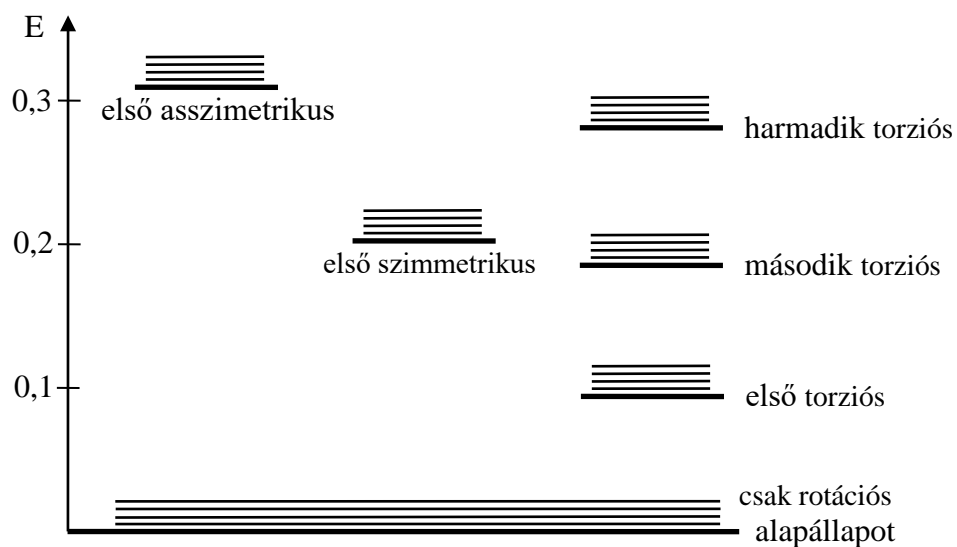
**2. Szimmetrikus rezgés:** egy irányba mozognak,  $E_S \approx 0,2eV$ . Itt nem keletkezik dipólusmomentum.



**3. Asszimmetrikus rezgés:** ellentétesen mozognak,  $E_A \approx 0,3eV$



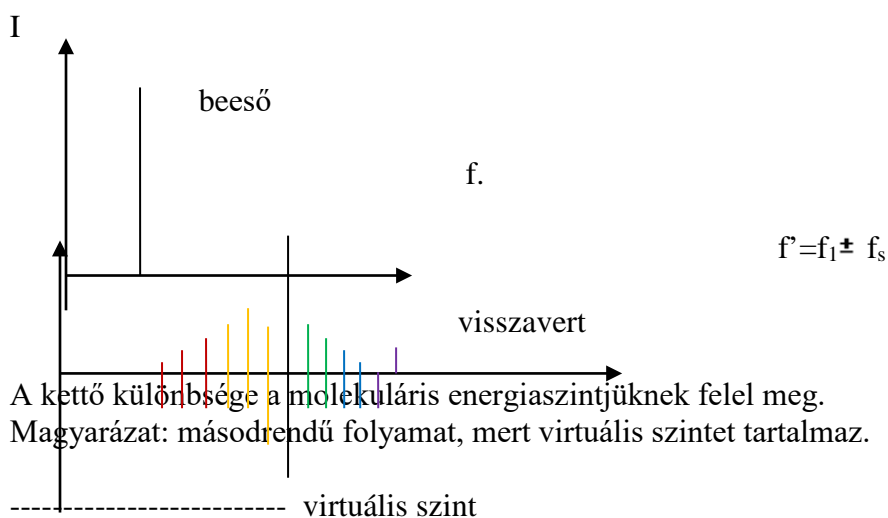
A vibrációs szintekre a rotációs szintek szuperponálódnak



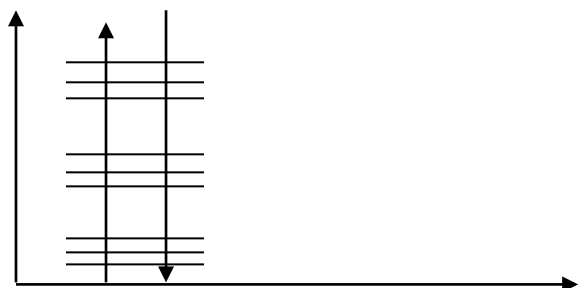
**(2016-ban kimaradt: )**  
**A Raman-szórás (1928)**

- Indiai fizikus volt

A molekula által visszazórt fényen igen kis frekvencia eltéréssel és intenzitással másféle frekvenciák is előfordulnak. Ezek ezrelékes nagyságrendűek, a fény szórása alatt a molekula gerjesztettsége megváltozik.



A kettő különbsége a molekuláris energiaszintjüknek felel meg.  
 Magyarázat: másodrendű folyamat, mert virtuális szintet tartalmaz.



Igen kicsi az  $f_1'$  intenzitás, ha  $I(f_1)$  igen nagy (lézer), akkor  $f_1'$  jól mérhető. (lézeres Raman effektus alapja)

Legalulról gerjesztődik, de picit magasabbra esik vissza, nem talál pont vissza a helyére.

Pl: lézeres távolságmérésnél alkalmazzák.