

Molekulák elektronszerkezete, kémiai kötés

Klasszikus kötéseleméletek: vegyérték- és elektronelmélet
 • A tapasztalat jól rendszerezhető.

Lewis-elmélet

- **Vegyérték-elektron:** alapvető szerepe van a kémiai kötés kialakításában.
- Elektronátvitel → ionos kötés,
- elektronok megosztása → kovalens kötés.
- Ezek során az atomok nemesgáz konfigurációra törekszenek – *oktett szabály*.



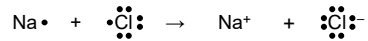
Gilbert Newton Lewis (1875-1946)

Molekulák elektronszerkezete, kémiai kötés

Klasszikus kötéseleméletek: vegyérték- és elektronelmélet
 • A tapasztalat jól rendszerezhető.

Lewis szimbólumok

- Egy vegyjel jelenti az atomot és a törzs-elektronokat.
- A vegyjel körüli pontok a **vegyértékelektronok**



Molekulák elektronszerkezete, kémiai kötés

Klasszikus kötéseleméletek: vegyérték- és elektronelmélet
 • A tapasztalat jól rendszerezhető.

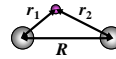
Kvantummechanika:

- A molekulák atomokból és elektronokból álló kvantummechanikai rendszernek tekinthetők,
- lehetséges energiaállapotokat a stacionárius Schrödinger-egyenletből határozhatjuk meg.
- A molekulák és a molekulaionok egyformán tárgyalhatók.
- A teljes leírás a magok mozgására is kiterjed,
- de az elektronszerkezet vizsgálatakor a magokat rögzítettnek tekintjük (Born-Oppenheimer-közelítés).
- Az egynél több elektront tartalmazó rendszerek stacionárius Schrödinger-egyenlete nem oldható meg egzaktul.

Kvantumkémia:

- Közelítő megoldási módszerek kidolgozása,
- számítások végrehajtása,
- eredmények kémiai értelmezése.

Molekulák elektronszerkezete, a hidrogénmolekula-ion (H₂⁺)

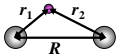


- A legegyszerűbb olyan kvantummechanikai rendszer, amelyben kémiai kötés van.
- A Born-Oppenheimer-közelítésben egyetlen vizsgálandó részecskét (e⁻) tartalmaz.
- Stacionárius Schrödinger-egyenlete:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \right] \Psi = E\Psi \quad \text{és} \quad \Psi = \varphi\sigma$$

Térbeli hullámfüggvény
Spinfüggvény

Molekulák elektronszerkezete, a hidrogénmolekula-ion (H₂⁺)



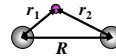
- A legegyszerűbb olyan kvantummechanikai rendszer, amelyben kémiai kötés van.
- A Born-Oppenheimer-közelítésben egyetlen vizsgálandó részecskét (e⁻) tartalmaz.
- Stacionárius Schrödinger-egyenlete:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \right] \Psi = E\Psi \quad \text{és} \quad \Psi = \varphi\sigma$$

Térbeli hullámfüggvény
Spinfüggvény

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \right] \varphi = E\varphi$$

Molekulák elektronszerkezete, a hidrogénmolekula-ion (H₂⁺)



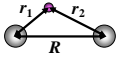
- Analitikus úton is megoldható.
- **Variációs közelítő módszerrel** egyszerűbb megoldani:
- Az alapállapot próbafüggvénye előállítható az egyes magokhoz tartozó 1s pályák lineáris kombinációjával (**LCAO**: Linear Combination of Atomic Orbitals):

$$\varphi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2$$

Valós együtthatók

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \right] \varphi = E\varphi \quad \text{vagy} \quad H\varphi = E\varphi$$

Molekulák elektronszerkezete, a hidrogénmolekula-ion (H_2^+)



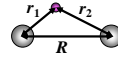
- Analitikus úton is megoldható.
- **Variációs közelítő módszerrel** egyszerűbb megoldani:
- Az alapállapot próbafüggvénye előállítható az egyes magokhoz tartozó 1s pályák lineáris kombinációjával (LCAO: Linear Combination of Atomic Orbitals):

$$E = \frac{\int \varphi^* H \varphi dV}{\int \varphi^* \varphi dV} \quad \varphi = c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2$$

és $H(c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2) = c_1 H \varphi_1 + c_2 H \varphi_2$

$H \varphi = E \varphi$

Molekulák elektronszerkezete, a hidrogénmolekula-ion (H_2^+)



- Analitikus úton is megoldható.
- **Variációs közelítő módszerrel** egyszerűbb megoldani:
- Az alapállapot próbafüggvénye előállítható az egyes magokhoz tartozó 1s pályák lineáris kombinációjával (LCAO: Linear Combination of Atomic Orbitals):

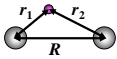
$$E = \frac{\int \varphi^* H \varphi dV}{\int \varphi^* \varphi dV}$$

$$H_{ij} = \int \varphi_i^* H \varphi_j dV$$

$$S_{ij} = \int \varphi_i^* \varphi_j dV$$

$$E = \frac{H_{11}c_1^2 + H_{12}c_1c_2 + H_{21}c_2c_1 + H_{22}c_2^2}{S_{11}c_1^2 + S_{12}c_1c_2 + S_{21}c_2c_1 + S_{22}c_2^2}$$

Molekulák elektronszerkezete, a hidrogénmolekula-ion (H_2^+)

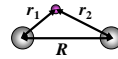


- Analitikus úton is megoldható.
- **Variációs közelítő módszerrel** egyszerűbb megoldani:
- Az alapállapot próbafüggvénye előállítható az egyes magokhoz tartozó 1s pályák lineáris kombinációjával (LCAO: Linear Combination of Atomic Orbitals):

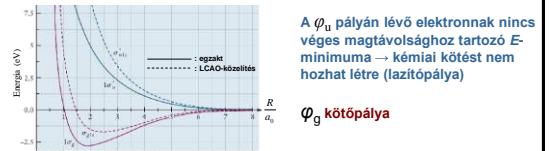
- Az 1s pályák normált volta miatt $S_{11} = S_{22} = 1$,
- a rendszer szimmetriája miatt $H_{11} = H_{22}$, $H_{12} = H_{21}$
- valamint $S_{12} = S_{21} = S$
- A lehetséges energiaértékek:

$$E_g = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S} \quad E_u = \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S}$$

Molekulák elektronszerkezete, a hidrogénmolekula-ion (H_2^+)

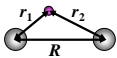


- Az energiaértékek az R magtávolság függvényei.
- Ezeket ábrázolva felrajzolhatjuk a H_2^+ energia-magtávolság görbéit:

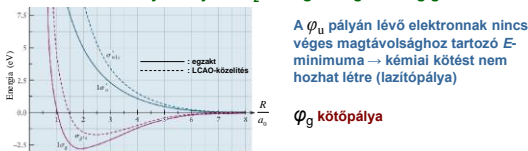


$$E_g = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S} \quad E_u = \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S}$$

Molekulák elektronszerkezete, a hidrogénmolekula-ion (H_2^+)

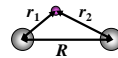


- Az energiaértékek az R magtávolság függvényei.
- Ezeket ábrázolva felrajzolhatjuk a H_2^+ energia-magtávolság görbéit:

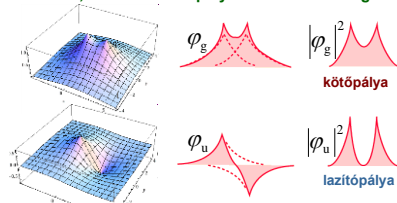


	egzakt	LCAO
Egyensúlyi magtávolság /pm	106	132
Disszociációs energia /eV	2,79	1,78

Molekulák elektronszerkezete, a hidrogénmolekula-ion (H_2^+)



- Az energiaértékek az R magtávolság függvényei.
- Ezeket ábrázolva felrajzolhatjuk a H_2^+ energia-magtávolság görbéit és a kötő-, valamint lazítópályák elektronsűrűségét:



Molekulák elektronszerkezete, a molekulapálya (MO)-módszer

• Az M számú magot és N elektront tartalmazó molekula stacionárius Schrödinger-egyenlete:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_{i=1}^N \Delta_i + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(-\sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{\rho_{ij}} + \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M \frac{Z_i Z_j}{R_{ij}} \right) \right] \Psi = E\Psi$$

r_{ij} ρ_{ij} R_{ij}
i-edik elektron távolsága *a j*-edik magtól *i*-edik és *j*-edik elektron távolsága *i*-edik és *j*-edik mag távolsága

- Ha ezt a függetlenrészecske-közelítéssel oldjuk meg \rightarrow MO módszer
- A molekula elektronjainak teljes többelektron-hullámfüggvénye az egész molekulára kiterjedő egyelektron-pályafüggvényekből (azaz molekulapályákból) épül fel.
- Az elektron-elektron kölcsönhatást átlagolt formában vesszük figyelembe.
- Pauli-elv kiterjesztése: egy molekulapályán max. 2 elektron, ezek hullámfüggvénye a spinfüggvényben különbözik egymástól.

Molekulák elektronszerkezete, a molekulapálya (MO)-módszer



Robert Sanderson Mulliken
(1897-1986)



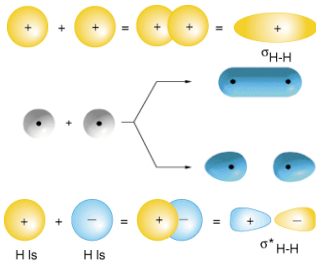
Friedrich Hund
(1896-1997)

A molekula teljes E -jét jó közelítéssel adó molekulapályák a [Hartree-Fock-módszerrel](#) határozhatók meg.

- Ha ezt a függetlenrészecske-közelítéssel oldjuk meg \rightarrow MO módszer
- A molekula elektronjainak teljes többelektron-hullámfüggvénye az egész molekulára kiterjedő egyelektron-pályafüggvényekből (azaz molekulapályákból) épül fel.
- Az elektron-elektron kölcsönhatást átlagolt formában vesszük figyelembe.
- Pauli-elv kiterjesztése: egy molekulapályán max. 2 elektron, ezek hullámfüggvénye a spinfüggvényben különbözik egymástól.

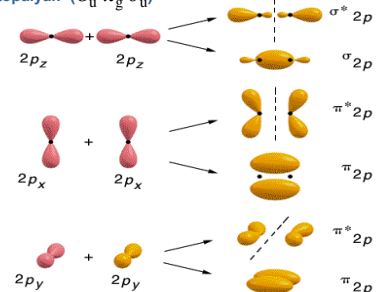
Molekulák elektronszerkezete, kétatomos molekulák molekulapályái

- Ha nő a két mag közötti elektronsűrűség: **kötőpályák** ($\sigma_g, \pi_u, \delta_g$)
- Ha csökken: **lazítópályák*** ($\sigma_u, \pi_g, \delta_u$)



Molekulák elektronszerkezete, kétatomos molekulák molekulapályái

- Ha nő a két mag közötti elektronsűrűség: **kötőpályák** ($\sigma_g, \pi_u, \delta_g$)
- Ha csökken: **lazítópályák*** ($\sigma_u, \pi_g, \delta_u$)



Molekulák elektronszerkezete, kétatomos molekulák molekulapályái

- Ha nő a két mag közötti elektronsűrűség: **kötőpályák** ($\sigma_g, \pi_u, \delta_g$)
- Ha csökken: **lazítópályák*** ($\sigma_u, \pi_g, \delta_u$)
- A molekulapályákat a molekula atomjainak azonos pályárpárjaiból képezhetjük.
- A molekulapályák energetikai sorrendje (spektroszkópiail tapasztalatok alapján):

$$1\sigma_g < 1\sigma_u < 2\sigma_g < 2\sigma_u < 3\sigma_g < 1\pi_u < 1\pi_g < 3\sigma_u$$

Az adott típuson belül
hánnyadik pályáról van szó.

- A σ_g és σ_u pályákon 2-2 eltérő spinű elektron helyezkedhet el,
- a π_g és π_u pályákon 4-4 elektron.
- Az energiaminimum elve alapján felírható az egyes molekulák elektronkonfigurációja.

Molekulák elektronszerkezete, kétatomos homonukleáris molekulák molekulapályái

részecske	elektronszám	konfiguráció	kötésrend
H_2^+	1	$1\sigma_g^1$	1/2
H_2	2	$1\sigma_g^2$	1
He_2^+	3	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^1$	1/2
He_2	4	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2$	0
Li_2	6	$[He_2] 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2$	1
Be_2	8	$[He_2] 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2$	0
B_2	10	$[Be_2] 1\pi_u^2$	1
C_2	12	$[Be_2] 1\pi_u^4$	2
N_2	14	$[Be_2] 1\pi_u^4 3\sigma_g^2$	3
O_2	16	$[N_2] 1\pi_g^2$	2
F_2	18	$[N_2] 1\pi_g^4$	1
Ne_2	20	$[N_2] 1\pi_g^4 3\sigma_u^2$	0

A kötő- és lazítópályán lévő elektronpárok számának különbsége

- A σ_g és σ_u pályákon 2-2 eltérő spinű elektron helyezkedhet el,
- a π_g és π_u pályákon 4-4 elektron.
- Az energiaminimum elve alapján felírható az egyes molekulák elektronkonfigurációja.

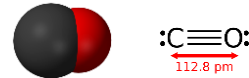
Molekulák elektronszerkezete, kétatomos homonukleáris molekulák molekulapályái

részecske	elektronszám	konfiguráció	kötésrend	D_0 /eV
H_2^+	1	$1\sigma_g^1$	$\frac{1}{2}$	2,793
H_2	2	$1\sigma_g^2$	1	4,748
He_2^+	3	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^1$	$\frac{1}{2}$	2,5
He_2	4	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2$	0	-
Li_2	6	$[He_2]2\sigma_g^2$	1	1,14
Be_2	8	$[He_2]2\sigma_g^2 2\sigma_u^2$	0	-
B_2	10	$[Be_2]1\pi_u^2$	1	3,0
C_2	12	$[Be_2]1\pi_u^4$	2	6,36
N_2	14	$[Be_2]1\pi_u^4 3\sigma_g^2$	3	9,902
O_2	16	$[N_2]1\pi_g^2$	2	5,213
F_2	18	$[N_2]1\pi_g^4$	1	1,34
Ne_2	20	$[N_2]1\pi_g^4 3\sigma_u^2$	0	-

- A disszociációs energia (D_0) arányos a kötésrenddel:
 - O-ás kötésrendnél a molekula (ion) nem stabilis.
 - Nagyobb kötésrendű molekula D_0 értéke nagyobb.
- A teljes energia nagy bázist használó Hartree-Fock-módszerrel 1% hibán belül számolható; D_0 hibája jóval nagyobb, magtávolság hibája néhány %.

Molekulák elektronszerkezete, kétatomos heteronukleáris molekulák molekulapályái

- A hagyományos kémiai szemlélet és a kvantummechanika közötti hidat a nemkötő pályák teremtik meg.



- Alapállapotú molekulapályák: $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^2$
- Nemkötő pályák
- Bázis (atomi pályák): $1s, 2s, 2p$ szénatom; $1s, 2s, 2p$ oxigénatom

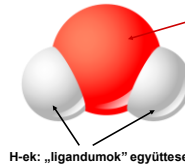
Molekulák elektronszerkezete, kétatomos heteronukleáris molekulák molekulapályái

- A hagyományos kémiai szemlélet és a kvantummechanika közötti hidat a nemkötő pályák teremtik meg.
- A Hartree-Fock-közelítéssel általában jó tájékoztató értékek nyerhetők.
- Az eredmények minősége függ az alkalmazott bázistól.
- Heteronukleáris molekulák elektronfelhője nem szimmetrikus,
- a molekula egyik része a másikhoz képest viszonylag pozitív, ill. negatív lehet → poláris kötés létrejötte.

Molekula	r /pm		D_0 /eV	
	számolt (HF)	mért	számolt (HF)	mért
CO	100,18	112,82	7,89	11,24
LiF	152,83	156,37	4,03	5,987
HF	89,75	91,65	4,38	6,12

Molekulák elektronszerkezete, többatomos molekulák molekulapályái

- A megfelelő szimmetriájú molekulapályák atomi pályákból való előállítására nem nyilvánvaló feladat.
- Ehhez a csoportelmélet jól használható módszert szolgáltat.



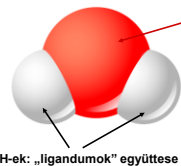
- A hidrogénatomok $1s$ -pályáiból csoportorbitálokat képezünk.
- A C_{2v} pontcsoportban ezt a bázist a következő redukálható reprezentáció írja le:

$$\frac{C_{2v}}{\Gamma} \begin{array}{c|c} E & C_2 \\ \hline 2 & 0 \end{array} \quad \begin{array}{c|c} \sigma_v(xy) & \sigma_v(yz) \\ \hline 2 & 0 \end{array}$$

- Redukcióval $\Gamma = A_1 + B_1$ alakba írható:
 $\chi_1 = \frac{1s_{H1} + 1s_{H2}}{\sqrt{2}}$ és $\chi_2 = \frac{1s_{H1} - 1s_{H2}}{\sqrt{2}}$
- Az oxigén atomi pályáinak szimmetriája a karaktertáblázatból közvetlenül kiolvasható.

Molekulák elektronszerkezete, többatomos molekulák molekulapályái

- A megfelelő szimmetriájú molekulapályák atomi pályákból való előállítására nem nyilvánvaló feladat.
- Ehhez a csoportelmélet jól használható módszert szolgáltat.

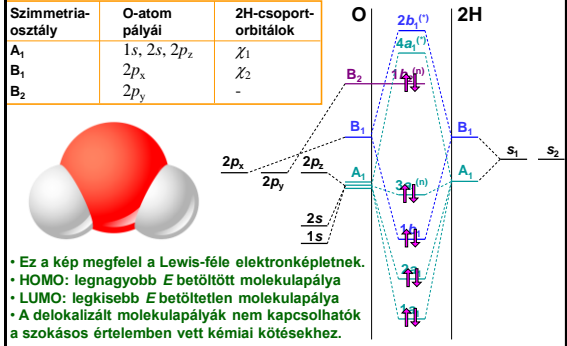


- A víz molekulapályáinak előállításához szükséges minimális bázis:

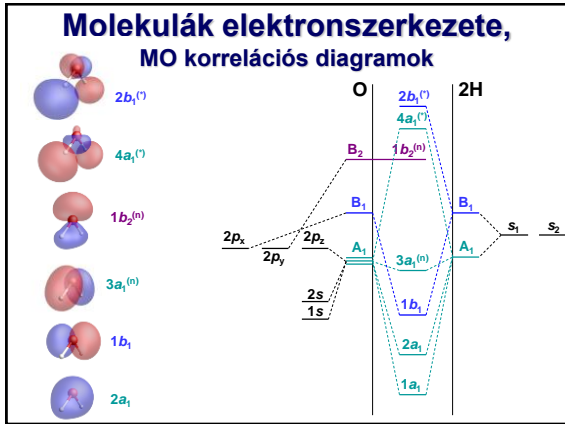
Szimmetriaosztály	O-atom pályái	2H-csoport-orbitálok
A_1	$1s, 2s, 2p_z$	χ_1
B_1	$2p_x$	χ_2
B_2	$2p_y$	-

- A molekulapályák előállításához az azonos szimmetriájú atomi pályafüggvényeket kell kombinálni.
- Az egyes szimmetriaosztályokban annyi független molekulapályát képezhetünk, amennyi az ott szereplő pályák száma (H_2O : 4 A_1 , 2 B_1 , 1 B_2).
- MO korrelációs diagram (E sorrend számolásból vagy mérésből ismert).

Molekulák elektronszerkezete, MO korrelációs diagramok



- Ez a kép megfelel a Lewis-féle elektronképletnek.
- HOMO: legnagyobb E betöltött molekulapálya
- LUMO: legkisebb E betöltetlen molekulapálya
- A delokalizált molekulapályák nem kapcsolhatók a szokásos értelemben vett kémiai kötésekhez.



Molekulák elektronszerkezete, a Hückel-módszer

Erich Hückel (1896-1980)

- A π-elektronok kvantummechanikai tárgyalására szolgáló legrégebb és legegyszerűbb módszer.
- Eredményei mennyiségileg pontatlanok, de a π-elektronokkal kapcsolatos jelenségek egy részét jól értelmezi.
- Alapfeltevés: a π-elektronok minden molekula-pályája $H\psi = E\psi$ alakú.

Effektív operátor: magok és σ-elektronok hatását, valamint a π-elektronok kölcsönhatását egyszerre veszi figyelembe.

- A π-elektronrendszer összes E-ja: $E = \sum_{k=1}^K V_k E_k$
A k-adik pályán lévő elektronok száma
- A molekula-pályák az atomi pályák lineáris kombinációi. Az együttthatók a variációs módszer segítségével határozhatók meg.

Molekulák elektronszerkezete, a Hückel-módszer

- Példa: **etilén**
- A π-pályákat a szénatomok p_z-pályáiból képezzük.
- A pályák energiája a következő egyenletből határozható meg:

$$\begin{vmatrix} m & 1 \\ 1 & m \end{vmatrix} = m^2 - 1 = 0 \quad \text{ahol } m = \frac{\alpha - E}{\beta}$$

- A lehetséges energiák: $E_1 = \alpha + \beta$ és $E_2 = \alpha - \beta$ ahol $E_1 < E_2$
- A normált π-pályák kifejezése:

$$\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 + \chi_2) \quad \text{és} \quad \varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 - \chi_2)$$

kötőpálya lazítópálya

Az egyes C-atomok p_z pályái

- Alapállapotban a kötőpálya kétszeresen be van töltve, tehát a teljes π-energia: $E = 2\alpha + 2\beta$

Molekulák elektronszerkezete, a Hückel-módszer

- Az **etilén**nél bemutatott módszerrel az összes nyílt láncú és gyűrűs konjugált polién π-molekulapályái számolhatók.
- A π-pályák itt is az egyes C-atomok p_z-pályáiból épülnek fel.

$$\begin{vmatrix} m & 1 \\ 1 & m \end{vmatrix} = m^2 - 1 = 0 \quad \text{ahol } m = \frac{\alpha - E}{\beta}$$

butadién

$$\begin{vmatrix} m & 1 & 0 & 0 \\ 1 & m & 1 & 0 \\ 0 & 1 & m & 1 \\ 0 & 0 & 1 & m \end{vmatrix} = m^4 - 3m^2 + 1 = 0$$

benzol
A szénatomok p_z-pályáiból álló bázis:

Molekulák elektronszerkezete, a Hückel-módszer

- Az **etilén**nél bemutatott módszerrel az összes nyílt láncú és gyűrűs konjugált polién π-molekulapályái számolhatók.
- A π-pályák itt is az egyes C-atomok p_z-pályáiból épülnek fel.

$$\begin{vmatrix} m & 1 \\ 1 & m \end{vmatrix} = m^2 - 1 = 0 \quad \text{ahol } m = \frac{\alpha - E}{\beta}$$

butadién

$$\begin{vmatrix} m & 1 & 0 & 0 \\ 1 & m & 1 & 0 \\ 0 & 1 & m & 1 \\ 0 & 0 & 1 & m \end{vmatrix} = m^4 - 3m^2 + 1 = 0$$

benzol

$$\begin{vmatrix} m & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & m & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & m & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & m & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & m & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & m \end{vmatrix} = m^6 - 6m^4 + 9m^2 - 4 = 0$$

Molekulák elektronszerkezete, a vegyértékkötés (VB)-módszer

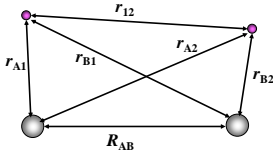
- Lényegében a Lewis-féle elektronpár-elmélet kvantummechanikai változata.
- Megalapozása: Heitler és London 1927-ben megjelent eredményei a H₂ kvantummechanikai leírására.
- Kifejlesztése: Slater és Pauling (HLSP-módszer)

Walter Heinrich Heitler (1904-1981) Fritz Wolfgang London (1900-1954) John Clarke Slater (1900-1976) Linus Carl Pauling (1901-1994)

Molekulák elektronszerkezete, a vegyértékkötés (VB)-módszer

- A H₂ molekula stacionárius Schrödinger-egyenlete:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}(\Delta_1 + \Delta_2) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R_{AB}} - \frac{1}{r_{A1}} - \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B1}} - \frac{1}{r_{B2}} \right) \right] \varphi = E\varphi$$

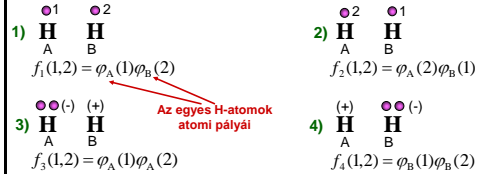


Molekulák elektronszerkezete, a vegyértékkötés (VB)-módszer

- A H₂ molekula stacionárius Schrödinger-egyenlete:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}(\Delta_1 + \Delta_2) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R_{AB}} - \frac{1}{r_{A1}} - \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B1}} - \frac{1}{r_{B2}} \right) \right] \varphi = E\varphi$$

- A kötést létesítő elektronpár teljes hullámfüggvényének leírásához négy situációt kell figyelembe venni. Az ezekhez tartozó hullámfüggvények:

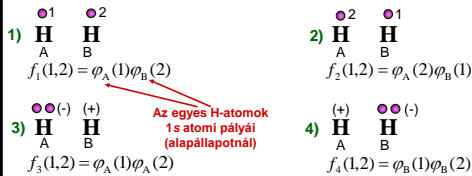


Molekulák elektronszerkezete, a vegyértékkötés (VB)-módszer

- Az elektronpár teljes hullámfüggvénye az egyes szerkezetekhez tartozó hullámfüggvények lineáris kombinációja:

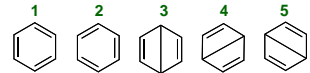
$$\varphi(1,2) = c_1f_1 + c_2f_2 + c_3f_3 + c_4f_4 = f_1 + f_2 + c(f_3 + f_4)$$

- A variációs módszerrel számolható c , $\varphi(1,2)$ és E .



Molekulák elektronszerkezete, a vegyértékkötés (VB)-módszer

- Bonyolultabb kötésű molekula: **benzol**
- A molekula teljes hullámfüggvényének leírásához azt is figyelembe kell venni, hogy melyik elektron melyikkel párosodik a kötés létrejöttékor.



- A benzolmolekula teljes hullámfüggvénye a VB-közelítésben:

$$\Psi = c_1(\Psi_1 + \Psi_2) + c_2(\Psi_3 + \Psi_4 + \Psi_5)$$

- A variációs módszerrel számolható c_1 , c_2 és alapállapotban az E .

Molekulák elektronszerkezete

MO-módszer

- Pályákat számol.
- Az eredetileg delokalizált pályákat lokalizáljuk.
- Egyszerűbben számítható-gepre vihető.

VB-módszer

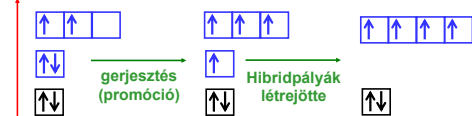
- Pálya, pályaenergia fogalmaknak nincs értelme.
- Lokalizált szerkezetek keverésével delokalizáljuk az elektronokat.
- Az egyelektronos kötések és a gerjesztett állapotok nehezen kezelhetők.
- Nagyobb molekuláknál a sokféle határszerkezet felírása és figyelembe vétele bonyolult.

→ A VB-módszer egy időben háttérbe szorult, ma viszont újra terjed (egyenértékű az MO-val).

Molekulák elektronszerkezete, a hibridizáció

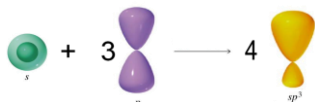
- Főleg a molekulageometriával kapcsolatos kvantitatív vizsgálatok szempontjából előnyös atomi pályák helyett **hibridpályákat** alkalmazni.
- Adott atom pályafüggvényeinek lineáris kombinációjával képezhetők.
- A molekula geometriáját tükröző hibridpálya-együtteseknek meghatározott szimmetriájuk van.
- Metán** térszerkezete: sp³-hibridpályákkal jól értelmezhető

Szénatom atomi pályái



Molekulák elektronszerkezete, a hibridizáció

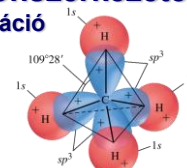
- A $2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ gerjesztett állapot létezésére nincs kísérleti bizonyíték.
- A hibridpályák ekvivalensek, a térbeli elhelyezkedéstől eltérő azonos töltésselölésűek.



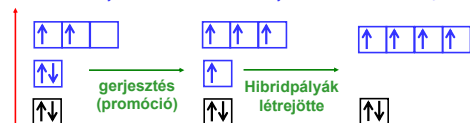
Szénatom atomi pályái $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$ $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ $1s^2 h_1^1 h_2^1 h_3^1 h_4^1$



Molekulák elektronszerkezete, a hibridizáció



Szénatom atomi pályái $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$ $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ $1s^2 h_1^1 h_2^1 h_3^1 h_4^1$



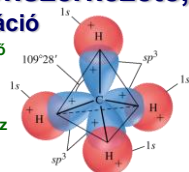
Molekulák elektronszerkezete, a hibridizáció

- A hibridpályák konstrukciójának alapvető kérdése, hogy adott geometriájú pályaelegyeshez milyen atomi pályákra van szükség
- A megfelelő atomi pályák kiválasztásához segít a csoportelmélet.
- Redukálható reprezentáció:

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
Γ	4	1	0	0	2

- Redukcióval $\Gamma = A_1 + T_2$ alakba írható.
- Karaktertáblázat: az A_1 szimmetriaosztályhoz az s-pálya, a T_2 osztályhoz a (p_x, p_y, p_z) vagy (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})-pályák tartoznak.

→ sp^3 vagy sd^2 hibridizáció lehet. Energetikailag metán esetén az előbbi a kedvezőbb.



Molekulák elektronszerkezete, a hibridizáció

Atomi pályák száma	alak	hibrid	példa
2	lineáris	sp	C_2H_2
3	háromszög	sp^2	C_2H_4, BF_3
4	tetraéder	sp^3, sd^3	CH_4, NH_3, MnO_4^-
4	négyzet	dsp^2	$PCl_4^+, Ni(CN)_4^{2-}$
5	trigonális piramis	dsp^3	$PCl_5, Fe(CO)_5$
6	oktaéder	d^2sp^3	PF_6^-, CoF_6^{2-}

- A hibridizáció – mint adott atom pályáinak keveredése – már eleve benne van az atomipálya-bázissal dolgozó MO-módszerekben.

