

## 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*.



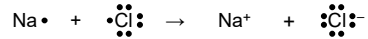
Gilbert Newton Lewis (1875-1946)

## 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.

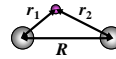
### Kvantummechanika:

- A molekulák atomokból és elektronokból álló kvantummechanikai rendszernek tekinthetők,
- lehetséges energiaállapotaikat 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 (H<sub>2</sub><sup>+</sup>)

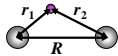


- A legegyszerűbb olyan kvantummechanikai rendszer, amelyben kémiai kötés van.
- A Born-Oppenheimer-közelítésben egyetlen vizsgálandó részecskét (e<sup>-</sup>) tartalmaz.
- Stacionárius Schrödinger-egyenlete:

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

Térbeli hullámfüggvény      Spinfüggvény

## Molekulák elektronszerkezete, a hidrogénmolekula-ion (H<sub>2</sub><sup>+</sup>)



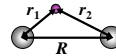
- A legegyszerűbb olyan kvantummechanikai rendszer, amelyben kémiai kötés van.
- A Born-Oppenheimer-közelítésben egyetlen vizsgálandó részecskét (e<sup>-</sup>) tartalmaz.
- Stacionárius Schrödinger-egyenlete:

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

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 (H<sub>2</sub><sup>+</sup>)



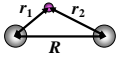
- Analitikus úton is megoldható.
- **Variációs közelítő módszerrel** egyszerűbb megoldani:
- Az alapállapot próbafüggvénye előállítható az egyes magokhoz tartozó 1s pályák lineáris kombinációjával (LCAO: Linear Combination of Atomic Orbitals):

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

Valós együtthatók

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

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



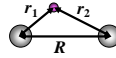
- Analitikus úton is megoldható.
- **Variációs közelítő módszerrel** egyszerűbb megoldani:
- Az alapállapot próbafüggvénye előállítható az egyes magokhoz tartozó 1s pályák lineáris kombinációjával (LCAO: Linear Combination of Atomic Orbitals):

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

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):

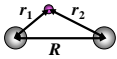
$$E = \frac{\int \varphi^* H \varphi dV}{\int \varphi^* \varphi dV}$$

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

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

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

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

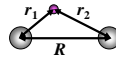


- Analitikus úton is megoldható.
- **Variációs közelítő módszerrel** egyszerűbb megoldani:
- Az alapállapot próbafüggvénye előállítható az egyes magokhoz tartozó 1s pályák lineáris kombinációjával (LCAO: Linear Combination of Atomic Orbitals):

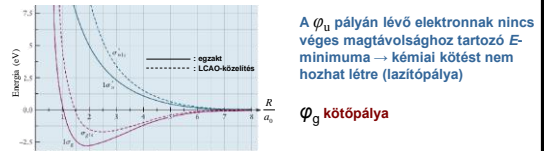
- Az 1s pályák normált volta miatt  $S_{11} = S_{22} = 1$ ,
- a rendszer szimmetriája miatt  $H_{11} = H_{22}$ ,  $H_{12} = H_{21}$
- valamint  $S_{12} = S_{21} = S$
- A lehetséges energiaértékek:

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

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

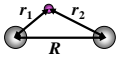


- Az energiaértékek az  $R$  magtávolság függvényei.
- Ezeket ábrázolva felrajzolhatjuk a  $H_2^+$  energia-magtávolság görbéit:

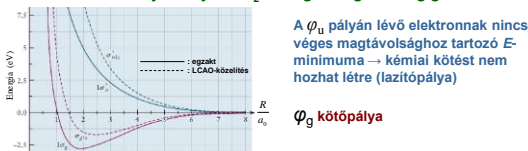


$$E_g = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S} \quad E_u = \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S}$$

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

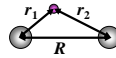


- Az energiaértékek az  $R$  magtávolság függvényei.
- Ezeket ábrázolva felrajzolhatjuk a  $H_2^+$  energia-magtávolság görbéit:

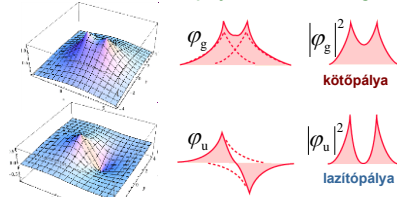


	egzakt	LCAO
Egyensúlyi magtávolság /pm	106	132
Disszociációs energia /eV	2,79	1,78

## 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:

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

$r_{ij}$   $\rho_{ij}$   $R_{ij}$   
*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)



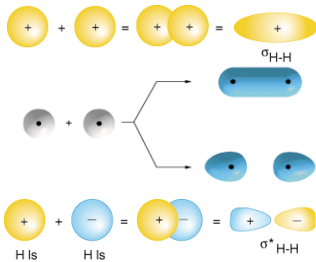
Friedrich Hund  
(1896-1997)

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.

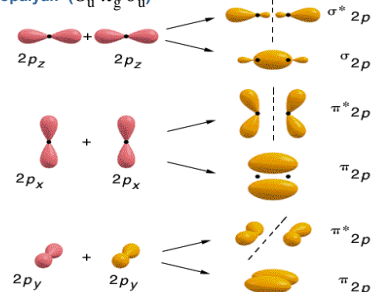
## Molekulák elektronszerkezete, kétatomos molekulák molekulapályái

- 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  $\sigma_g$  és  $\sigma_u$  pályákon 2-2 eltérő spinű elektron helyezkedhet el,
- a  $\pi_g$  és  $\pi_u$  pályákon 4-4 elektron.
- Az energiaminimum elve alapján felírható az egyes molekulák elektronkonfigurációja.

## Molekulák elektronszerkezete, kétatomos homonukleáris molekulák molekulapályái

részecske	elektronszám	konfiguráció	kötésrend
H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1	1σ <sub>g</sub> <sup>1</sup>	1/2
H <sub>2</sub>	2	1σ <sub>g</sub> <sup>2</sup>	1
He <sub>2</sub> <sup>+</sup>	3	1σ <sub>g</sub> <sup>2</sup> 1σ <sub>u</sub> <sup>1</sup>	1/2
He <sub>2</sub>	4	1σ <sub>g</sub> <sup>2</sup> 1σ <sub>u</sub> <sup>2</sup>	0
Li <sub>2</sub>	6	[He <sub>2</sub> ]2σ <sub>g</sub> <sup>2</sup> 2σ <sub>u</sub> <sup>2</sup>	1
Be <sub>2</sub>	8	[He <sub>2</sub> ]2σ <sub>g</sub> <sup>2</sup> 2σ <sub>u</sub> <sup>2</sup>	0
B <sub>2</sub>	10	[Be <sub>2</sub> ]1π <sub>u</sub> <sup>4</sup>	1
C <sub>2</sub>	12	[Be <sub>2</sub> ]1π <sub>u</sub> <sup>4</sup>	2
N <sub>2</sub>	14	[Be <sub>2</sub> ]1π <sub>u</sub> <sup>4</sup> 3σ <sub>g</sub> <sup>2</sup>	3
O <sub>2</sub>	16	[N <sub>2</sub> ]1π <sub>g</sub> <sup>2</sup>	2
F <sub>2</sub>	18	[N <sub>2</sub> ]1π <sub>g</sub> <sup>4</sup>	1
Ne <sub>2</sub>	20	[N <sub>2</sub> ]1π <sub>g</sub> <sup>4</sup> 3σ <sub>g</sub> <sup>2</sup>	0

A kötő- és lazítópályán lévő elektronpárok számának különbsége

- A  $\sigma_g$  és  $\sigma_u$  pályákon 2-2 eltérő spinű elektron helyezkedhet el,
- a  $\pi_g$  és  $\pi_u$  pályákon 4-4 elektron.
- Az energiaminimum elve alapján felírható az egyes molekulák elektronkonfigurációja.

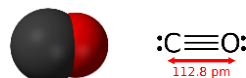
## Molekulák elektronszerkezete, kétatomos homonukleáris molekulák molekulapályái

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	$[N_2]1\pi_g^4$	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

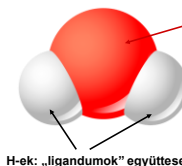
## Molekulák elektronszerkezete, kétatomos heteronukleáris molekulák molekulapályái

- 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:

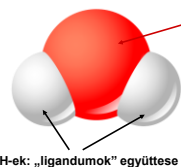
$$\frac{C_{2v}}{\Gamma} \begin{array}{c|c} E & C_2 \\ \hline 2 & 0 \end{array} \quad \frac{\sigma_v(xy)}{2} \quad \frac{\sigma_v(yz)}{0}$$

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.

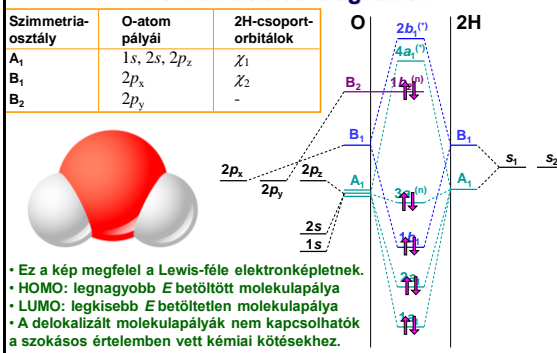


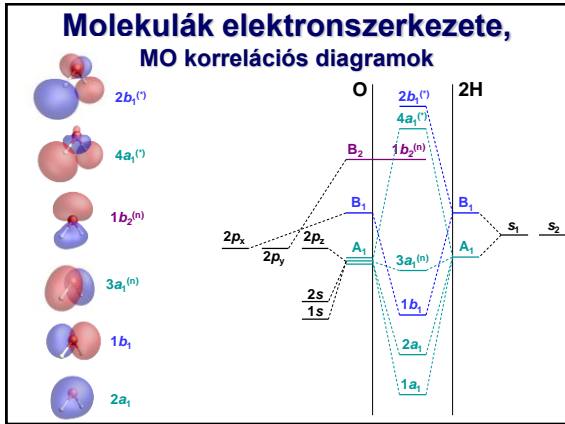
- A víz molekulapályáinak előállításához szükséges minimális bázis:

Szimmetriaosztály	O-atom pályái	2H-csoport-orbitálok
$A_1$	$1s, 2s, 2p_z$	$\chi_1$
$B_1$	$2p_x$	$\chi_2$
$B_2$	$2p_y$	-

- 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 mérésekből ismert).

## Molekulák elektronszerkezete, MO korrelációs diagramok





### Molekulák elektronszerkezete, a Hückel-módszer

Erich Hückel (1896-1980)

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

Effektív operátor: magok és  $\sigma$ -elektronok hatását, valamint a  $\pi$ -elektronok kölcsönhatását egyszerre veszi figyelembe.

- A  $\pi$ -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  $\pi$ -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  $\pi$ -pályák kifejezése:
 
$$\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 + \chi_2) \quad \text{és} \quad \varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 - \chi_2)$$
 kötélpálya      lazítópálya  
 Az egyes C-atomok  $p_z$  pályái
- Alapállapotban a kötélpálya kétszeresen be van töltve, tehát a teljes  $\pi$ -energia:  $E = 2\alpha + 2\beta$

### Molekulák elektronszerkezete, a Hückel-módszer

- Az **etilén**nél bemutatott módszerrel az összes nyílt láncú és gyűrűs konjugált polién  $\pi$ -molekulapályái számolhatók.
- A  $\pi$ -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  $\pi$ -molekulapályái számolhatók.
- A  $\pi$ -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

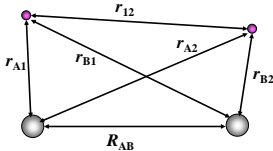
- Lényegében a Lewis-féle elektronpár-elmélet kvantummechanikai változata.
- Megalapozása: Heitler és London 1927-ben megjelent eredményei a  $H_2$  kvantummechanikai leírására.
- Kifejlesztése: Slater és Pauling (HLSP-módszer)

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 H<sub>2</sub> molekula stacionárius Schrödinger-egyenlete:

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

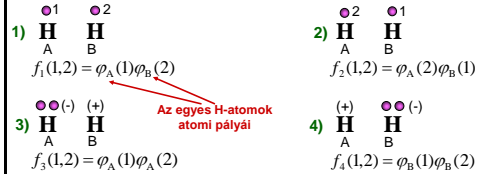


## Molekulák elektronszerkezete, a vegyértékkötés (VB)-módszer

• A H<sub>2</sub> 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 szituációt kell figyelembe venni. Az ezekhez tartozó hullámfüggvények:

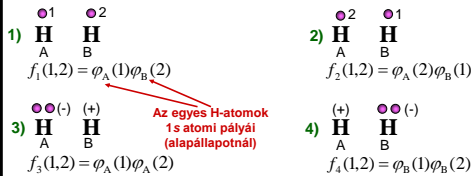


## Molekulák elektronszerkezete, a vegyértékkötés (VB)-módszer

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

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

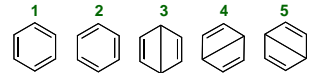
• A variációs módszerrel számolható  $c$ ,  $\varphi(1,2)$  és  $E$ .



## 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

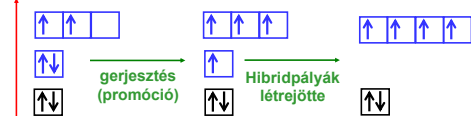
- Pálya, pályaenergia fogalmaknak nincs értelme.
- Lokalizált szerkezetek keverésével delokalizáljuk az elektronokat.
- Az egyelektronos kötések és a gerjesztett állapotok nehezen kezelhetők.
- Nagyobb molekuláknál a sokféle határszerkezet felírása és figyelembe vétele bonyolult.

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

## Molekulák elektronszerkezete, a hibridizáció

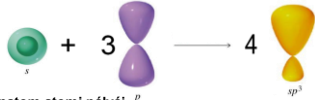
- Főleg a molekulageometriával kapcsolatos kvantitatív vizsgálatok szempontjából előnyös atomi pályák helyett **hibridpályákat** alkalmazni.
- Adott atom pályafüggvényeinek lineáris kombinációjával képezhetők.
- A molekula geometriáját tükröző hibridpálya-együtteseknek meghatározott szimmetriájuk van.
- **Metán** térszerkezete: sp<sup>3</sup>-hibridpályákkal jól értelmezhető

Szénatom atomi pályái



## Molekulák elektronszerkezete, a hibridizáció

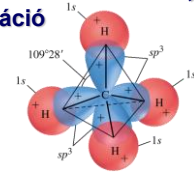
- A  $2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$  gerjesztett állapot létezésére nincs kísérleti bizonyíték.
- A hibridpályák ekvivalensek, a térbeli elhelyezkedéstől eltérő azonos töltésselészlásúak.



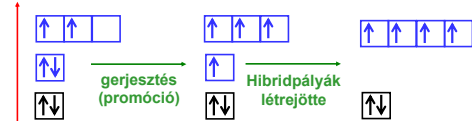
Szénatom atomi pályái  $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$   $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$   $1s^2 h_1^1 h_2^1 h_3^1 h_4^1$



## Molekulák elektronszerkezete, a hibridizáció



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



Kialakul a kémiai kötés

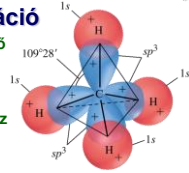
## Molekulák elektronszerkezete, a hibridizáció

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

$T_d$	$E$	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
$\Gamma$	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	$dsp^2$	$PCl_4^2-, Ni(CN)_4^2-$
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.

