

IChO felkészítő (2021): Molekulaszerkezet és rezgések

Mátyus Edit

2021. május 26.

Tartalomjegyzék

1. Bevezető gondolatok	1
2. Potenciális energia felület—molekulák szerkezete és reaktivitása	3
2.1. A PES bevezetése	3
2.2. A PES tulajdonságai	4
2.3. A PES ábrázolása és jellemzése	6
2.3.1. Többváltozós függvények ábrázolása	9
2.3.2. PES lokális és globális minimumai: egyensúlyi szerkezetek	11
2.4. Nyeregpont: átmeneti állapot	13
2.5. Nevezetes útvonalak a PES-en	14
2.6. A PES közelítései	16
3. Magok kinetikus energiája, mozgástípusok: transláció, forgás, rezgés	18
3.1. Transzlációs szabadsági fokok szeparációja	19
3.2. Rezgési energia	23
3.3. Kanonikus sokaság	26

1. Bevezető gondolatok

[Erre a bevezetésre NEM lesz közvetlenül szükségük a diákolimpiai feladatok megoldásához, de szeretném elmesélni azt a kontextust, amelyben a feladatokban szereplő fogalmak és számolások előkerülnek a kutatómunka során.]

Kémiai folyamatok megértéséhez atomokról és molekulákról mint adott számú atommag és elektron halmazáról szoktunk gondolkodni. Az elektronokat, de leggyakrabban az atommagokat is mint elektromos töltéssel (és esetleg egyéb elektromágneses tulajdonságokkal, pl. mágneses momentum, ld. NMR!) rendelkező pontszerű részecskéként írjuk le. Gyakrabban előfordul a periódusos rendszer negyedik sorától, hogy az atommag véges kiterjedését is figyelembe vesszük valamilyen közelítő modellel. Persze a legnagyobb energiafelbontású molekulaszpektroszkópiai kísérletekben még a proton véges méretét is

„látni” lehet! (Az ilyen megfigyelések vezettek az elmúlt évtizedben híressé vált „proton-size puzzle”-höz, mivel a müonos kísérletekben más méretűnek látszott a proton, mint az elektronos kísérletekben, ami mérési-értelmezési hibára vagy a tudásunk hiányosságaira utal.)

Jóllehet a kémiai folyamatok hétköznapijainkat alapvetően meghatározzák és tervezésüknek van egy sajátos, belső szisztémája (pl. szerves kémiai szabályrendszer) a múlt században kiderült, hogy nem léteznek külön, speciális „kémiai erők”, hanem itt is az elektromágneses kölcsönhatások játszanak szerepet.

Az anyag kémiai tartományába tartozó rendszerek és folyamatok kvantitatív leírásához és alapvető megértéséhez a megfelelő fizikai egyenletek megoldásával juthatunk. A kémiai rendszerekben az elektrosztatikus (azaz, Coulomb-) kölcsönhatás játszik elsődleges szerepet, a mágneses kölcsönhatás leggyakrabban mint „korrekció” jelenik meg legfeljebb. A kölcsönhatás ismeretében felírhatjuk a mechanikai egyenleteket. Igen, ám, de az anyag mikroszkópikus tartományában a szokásos mechanika már nem lesz jó. Legáltalánosabban azt mondhatjuk, hogy a mechanika kommutatív (felcserélhető) algebrája helyett egy nem-kommutatív algebrára lesz szükségünk. Ez azt jelenti, hogy az egyenleteinkben bizonyos mennyiségeket nem írhatunk tetszőleges sorrendben. Míg a klasszikus mechanikában teljesen mindegy, hogy a hely és az lendület szorzatát rp vagy pr alakba írjuk, hiszen számok szorzása felcserélhető művelet, azaz $rp = pr$. A mikroszkópikus tartomány leírásánál a hely és a lendület szorzatát, érdekes módon, már nem mindegy, hogy milyen sorrendbe írjuk, van egy kis eltérés az $\hat{r}\hat{p}$ és $\hat{p}\hat{r}$ között (ezt mutatják a kísérletek): $\hat{r}\hat{p} - \hat{p}\hat{r} = i\hbar$, ahol $i = \sqrt{-1}$ az imaginárius egység és $\hbar = h/(2\pi)$, ahol $h = 6.62607015 \cdot 10^{-34}$ Js a Planck-állandó, makroszkópikus szinten nézve egy nagyon kicsi szám.

Megjegyzés: Az SI mértékegységrendszer 2019-es revíziójának egy fontos lépése, hogy a Plank-állandó értékét lerögzítette és ebből számítható a kilogramm egysége. Korábban a kilogramm egysége volt lerögzítve. A 2019-es revízióig a tömeg volt az utolsó olyan fontos mennyiség, amely mértékegységének a definícióját nem egy, a világ bármely pontján elvileg elvégezhető jelenség megfigyelése-mérése, hanem egy „prototípus” rögzített. Ez a prototípus egy platina-irídium ötvözetből készült test volt, amit a Párizs melletti sévres-i mértékügyi hivatalban őriztek. Hosszas előkészítés után ezt, az 1875 óta használt etalont sikerült egy általános, elvileg „megsemmisíthetetlen” definícióval helyettesíteni.

A kalap azt jelöli, hogy itt már nem lehet egy valamilyen szokásos valós számról szó (hiszen számok szorzása felcserélhető művelet), hanem valamilyen más matematikai objektumra lesz szükségünk. Ez a gondolatmenet már a kvantummechanika tárgykörébe vezet bennünket. Az érdeklődők számára ajánlom Hans Primas és Ulrich Müller-Herold bevezető könyvét ¹ (illetve egy részének magyar nyelvű [szabadfordítását](#)). A könyvben (mint a legtöbb kvantummechanikai témájú könyvben) természetesen bevezetésre kerül a Schrödinger-egyenlet is, a nem-relativisztikus kvantummechanika egyik központi egyenlete, amely a rendszer energiáját írja le meg. Napjainkban a kémiai kutatásban is központi szerepet játszik ez az egyenlet, és ennek közelítő analitikus és numerikus megoldásai. A kvantummechanika sokmindenben hasonlít a klasszikus mechanikára (téridő szerkezete),

¹H. Primas, U. Müller-Herold, Elementare Quantenchemie, Teubner Studienbücher, 1990.

a nem-kommutatív algebra miatt azonban egészen alapvető különbségek is jelentkeznek. Egy ilyen alapvető különbség, hogy a „kvantumlogika” alapvető újdonságokat rejt a „klasszikus logikához” képest, és napjainkban ennek a technológiai felhasználása történik a kvantumtitkosítás, a kvantuminternet, és a kvantumszámítástechnika területén.

Visszatérve az atomokra és molekulákra, érdekes megjegyezni, hogy a Schrödinger-egyenlet, népszerűsége ellenére, valójában nem az atomi-molekuláris tartomány legalapvetőbb egyenlete. A legalapvetőbb leírást a „kvantum”(mechanika) és az elektromágnességtan, azaz az elektrodinamika (amelyben az elektromos és mágneses kölcsönhatások már „egyenrangúan” szerepelnek) kombinációja, a kvantum-elektrodinamika (quantum electrodynamics, QED) jelenti. Ebben az elméletben azonban egyelőre nem tudjuk felírni azt a teljes egyenletet, amit lehetne használni az atomi-molekuláris rendszerekre. Közelítő egyenleteket lehet felírni, amelyeket nem könnyű megoldani, de az ilyen kutatások teszik láthatóvá például a bevezető elején említett véges protonméretet a molekulaspektroszkópiai mérésekben. Ez a terület jelenleg is aktív kutatás tárgya.

Szó esett a kémiai rendszerek mögött rejlő alapvetőbb és legalapvetőbb elméletekről és ezek izgalmairól és nehézségeiről. A nyelvezet, amellyel ezt röviden bemutattam lehet, hogy kicsit idegenül csengett a kémiás fogalmakhoz szokott olvasónak. Érdekes, hogy a kémia számára egy effektív, magasabb szintű, de mégis kvantitatív elméletet, amellyel nem szükséges az elemi folyamatok szintjére „lemenni”, hanem a szokásos kémiai fogalmakkal (molekulaszerkezet, kémiai kötés, stb.) lehet dolgozni nem sikerült még megfogalmazni, pedig sokan dolgoztak rajta. A szokásos példa szokott lenni (Surján Péter nyomán...), hogy amikor tervezték az Erzsébet-hidat, akkor sem oldották meg az összes vasatom Schrödinger-egyenletét, hanem elegendő volt a rugalmasságtan szempontjából tökéletesen megfelelő Hooke-törvényt használni. Na, most ilyen Hooke-törvénye a kémiának (egyelőre még) nincsen. Marad az elemi kép, amiből nem is mindig olyan könnyű rekonstruálni a szokásos kémiás fogalmakat (pl. kémiai kötés, kötésrend, stb.). Mindez azt jelzi, hogy két nagy tudományterület, a fizika és a kémia határán mozgunk. Jó okkal alakult ki a két nagy tudományterület, de jól tesszük, hogy ha megpróbáljuk összefésülni a kialakult fogalmakat, mert ebből tanulhatunk.

2. Potenciális energia felület–molekulák szerkezete és reaktivitása

A kémiában egy nagyon hasznos leírást kapunk, ha kihasználjuk, hogy az atommagok (sokkal) több, mint 1800-szor nehezebbek, mint az elektronok. Ezen „skálaszeparációnak” köszönhetően, jó közelítéssel külön írhatjuk le az elektronok és atommagok mozgását.

2.1. A PES bevezetése

Első lépésben megoldjuk az elektronok mozgásegyenleteit (erről most nem lesz szó) rögzített magkonfigurációk mellett. A magok mint R_i ($i = 1, \dots, N_{\text{mag}}$) helykoordinátákban rögzített, külső elektromos (pont)töltések szerepelnek az egyenletben, amelyből most ennyit tudok megmutatni az eddigi bevezető alapján (akit érdekelnek a további részletek,

ld. ajánlott irodalom):

$$F \left[\left\{ \hat{T}_{r_k^2}, \frac{1}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_l|}, \frac{Z_i}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{R}_i|}, \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \right\} \right] = 0, \quad (2.1)$$

$$\Rightarrow \text{egyenlet megoldása: } V_n(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{\text{mag}}), \quad n = 0, 1, \dots \quad (2.2)$$

ahol \mathbf{r}_k ($k = 1, \dots, n_{\text{el}}$) az elektronok koordinátái, $\hat{T}_{r_k^2}$ az elektronkoordináták valamilyen kvadratikus kifejezése; \mathbf{R}_i és Z_i ($i = 1, \dots, N_{\text{mag}}$) pedig a magok helyvektora és elektromos töltése. Az egyenletnek több „gyöke” van, ezeket V_n -nel jelöljük, és leggyakrabban a megoldás \mathbf{R}_i függése érdekes számunkra (a Z_i függést nem írjuk ki, mert ezt a kémiai kompozíció rögzíti). A továbbiakban (egy kivétellel) a legalacsonyabb energiájú megoldásról lesz szó (elektron alapállapot), és ezért röviden csak $V(= V_0)$ -t írunk (az n index nélkül).

V -t szokás elektronenergiának is nevezni, mivel az elektronok egyenletének megoldásaként kaptuk, de ez már tartalmazza a magok Coulomb-kölcsönhatását is! A magmozgás leírásához V -t mint a magok között ható effektív potenciális energiát fogjuk tudni használni. Ezért V -t potenciális energiának vagy potenciális energia felületnek (angolul: potential energy surface, PES) is szokás nevezni, amely a magok mozgásának leírásához szolgáltatja a potenciális energiát. A molekula teljes energiájának a kiszámításához még a magok kinetikus energiáját kell majd figyelembe vennünk:

$$E = T_{\text{mag}} + V, \quad (2.3)$$

ahol T_{mag} az atommagok kinetikus energiája, és erről a következő fejezetben lesz több szó.

Fontos megjegyezni, hogy V egy tisztán matematikai mennyiség (közvetlenül nem mérhető külön az elektronok energiája egy molekulán belül!), amelyet az a döntésünk „hoz létre”, hogy az elektronok és atommagok mozgását szeparáltan (külön) írjuk le. Ez egy nagyon jó közelítés általában, amely Born és Oppenheimer kutatópárosról lett elnevezve (Born–Oppenheimer közelítés), akik elsők között használták sikerrel molekulák leírására a 20. század elején. Ami pontosan mérhető, az a molekula teljes energiája. Ennek ellenére a PES tulajdonságai egy sor fontos kémiai fogalomhoz biztosítanak matematikai hátteret, amelyeket nem is olyan könnyű a teljes rendszer (elektron+atommagok együttese) tulajdonságaiból rekonstruálni!

2.2. A PES tulajdonságai

Először gondoljuk meg közelebbről a V potenciális energia (PES) tulajdonságait! Most részletes egyenletek nélkül (akit érdekel ld. ajánlott irodalom) gondolkozzunk el a V függvényen egy izolált molekula esetére, gyűjtsük össze minél több tulajdonságát a fenti leírás alapján!

- (a) Vajon függhet-e a V attól, hogy a molekulát hol helyezem el a térben? Itt vagy a szomszéd szobában? $V(\{\mathbf{R}_i\})$ vs. $V(\{\mathbf{R}_i + \mathbf{d}\})$? Nem (=)
- (b) Vajon függhet-e a V attól, ha a molekulát elforgatom a térben? $V(\{\mathbf{R}_i\})$ vs. $V(\{\mathbf{R}_i^{\text{rot}}\})$? Nem (=)

(c) Vajon függhet-e a V attól, ha megváltoztatom két atommag távolságát?
 $V(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_{N_{\text{mag}}})$ vs. $V(\mathbf{R}_1 + \mathbf{d}, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_{N_{\text{mag}}})$? igen (=)

Azaz, a PES csak az atommagok relatív helyzetétől függ, amit így jelölhetünk:

$$V(|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|, |\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_3|, \dots) \quad \text{vagy, röviden:} \quad V(\{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|\}), \quad (2.4)$$

és $|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j| = R_{ij}$ fogja röviden jelölni az i -edik és j -edik atommagok távolsága.

Mivel a PES nem függ a translációs és rotációs (forgási) szabadsági fokoktól, csak az atommagok relatív helyzetétől, érdemes olyan koordinátákat bevezetni az eredeti \mathbf{R}_i Descartes-koordináták valamilyen függvényeként, amelyek ezt a tulajdonságot tükrözik!

- (a) Hány darab translációs szabadsági foka van egy atomnak, egy kétatomos molekulának, illetve egy poliatomos molekulának? 3,3,3
- (b) Hány darab rotációs szabadsági foka van egy atomnak, egy kétatomos molekulának, illetve egy általános poliatomos molekulának? 0,2,3
- (c) Hány darab szabadsági foka van egy általános N_{mag} -atomos molekulának? $3N_{\text{mag}}$
- (d) Hány darab *belső* szabadsági foka (azaz, a transláció és a rotáció nélkül) van egy kétatomos, illetve általános N_{mag} -atomos molekulának? $3N_{\text{mag}} - 5 = 2, 3N_{\text{mag}} - 6$
- (e) Hány darab atompárt találunk, az $R_{ij} = |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|$ mag-mag távolságok kiszámolásához, egy N_{mag} atomos molekulában? $N_{\text{mag}}(N_{\text{mag}} - 1)/2$
- (f) Egyezik a mag-mag távolságok (P) és a belső szabadsági fokok (D) száma? Értelmezze a megfigyelését! $N_{\text{mag}} = 2 : P = 1, D = 1; N_{\text{mag}} = 3 : P = 3, D = 3; N_{\text{mag}} = 4 : P = 6, D = 6; N_{\text{mag}} = 5 : P = 10, D = 9; N_{\text{mag}} > 4$ esetén $P > D$.
- (g) Ebből az eredményből következik, hogy míg a PES-eket legkényelmesebb mag-mag távolságok függvényeként meghatározni, a „dinamikai” egyenletek felírásához (ld. később) jobb lesz valamilyen más koordinátarendszert választani (távolságok, szögek és torziós vagy diéderes szögek), amelyekre teljesül, hogy a $D = 3N - 6$ változóval leírhatják a magok „minden” lehetséges konfigurációját.

Az szerepelt a feladatban, hogy praktikus, „kényelmes” a PES-t mag-mag távolságfüggvényként megadni. Gondolkodjunk el ezen, vajon miért van ez így? Képzeljük el egy a metánmolekula, CH_4 , potenciális energia függvényét. Soroljuk fel a függvény változóit!

$$V = V(R_{\text{CH}_a}, R_{\text{CH}_b}, R_{\text{CH}_c}, R_{\text{CH}_d}, R_{\text{H}_a\text{H}_b}, R_{\text{H}_a\text{H}_c}, R_{\text{H}_a\text{H}_d}, R_{\text{H}_b\text{H}_c}, R_{\text{H}_b\text{H}_d}, R_{\text{H}_c\text{H}_d}) \quad (2.5)$$

Vajon változhat-e a potenciális energia értéke, ha megcseréljük az R_{CH_a} és R_{CH_b} értékeket? Természetesen nem, hiszen az elektronprobléma megoldása során az atommagoknak csak a rögzített helyzete és elektromos töltése szerepelt az egyenletekben.

Mit gondol változik-e a potenciális energia értéke, ha az egyik protont deuteronra cseréljük?

Ezért, ha felcserélünk két azonos elektromos töltésű atommagot, akkor a potenciális energia értéke nem változhat, azaz:

$$V' = V(R_{\text{CH}_b}, R_{\text{CH}_a}, R_{\text{CH}_c}, R_{\text{CH}_d}, R_{\text{H}_b\text{H}_a}, R_{\text{H}_b\text{H}_c}, R_{\text{H}_b\text{H}_d}, R_{\text{H}_a\text{H}_c}, R_{\text{H}_a\text{H}_d}, R_{\text{H}_c\text{H}_d}) \quad (2.6)$$

$$V' = V \quad (2.7)$$

Potenciális energia felületek matematikai leírásához olyan függvényeket szoktak alkalmazni, amelyek eleve „tudják” ezt a felcserélési szimmetriát (ún. permutációsan invariáns polinomokat). Ezt a permutációs szimmetriát kényelmesen figyelembe lehet venni akkor, ha az összes mag-mag távolság függvényeként fejezzük ki a potenciális energia függvényt (PES-t).

- Hány lehetséges permutációt kell figyelembe (ekvivalens mag-mag távolságok permutációi) venni a CH_4 metánmolekula esetén?
- És az C_2H_6 esetén?
- És a H_5^+ esetén (létezik!)?
- És a CH_5^+ esetén? Ez a legegyszerűbb karbokation, ez is létezik!
- *Érdekesség:* A felsorolt rendszerekre mind számoltak már viszonylag pontos, teljes dimenziós, permutációsan invariáns PES-t!

Ellenőrizze a metánmolekula példájára, hogy 9 mag-mag távolság felhasználásával nem lehetséges egyértelműen definiálni a magok térbeli elrendeződését, és ehhez szükségünk van a 10. mag-mag távolság felhasználására is! (Viszont ez már meghaladja a dinamikailag független változók számát!)

2.3. A PES ábrázolása és jellemzése

Kétatomos molekula esetén (egyetlen mag-mag távolságunk van) a potenciális energia függvény egy egyváltozós függvény, $V(R)$, ezért nem is felületnek, hanem csak potenciális energia görbének szoktuk nevezni (potential energy curve, PEC). Ezt az egy-dimenziós függvényt, az R mag-mag távolság függvényében, könnyen ábrázolhatjuk (ld. 1. ábra).

A H_2 molekula alapállapota ($X^1\Sigma_g^+$ jelű görbe) a molekulák szokványos potenciális energia görbéinek jellegzetességeit mutatja:

- Van egy minimuma: a minimumhely, R_{eq} , az a mag-mag távolság, amelyhez a legkisebb potenciális energia érték tartozik. Ezt a minimum helyet nevezzük a molekula **egyensúlyi szerkezetének**.
- Nagy R mag-mag távolság értékekre a görbe „ellaposodik”, az energia egyre kevésbé függ a két mag távolságától, ez a molekula disszociációjához tartozik. A H_2 molekula elektron alapállapotából két alapállapotú hidrogénatomot kapunk. A disszociációs limit energiájának, $V(\infty)$ és a minimumban vett energiának, $V(R_{\text{eq}})$ különbsége adja az ún. **egyensúlyi disszociációs energiát**:

$$D_{\text{eq}} = V(\infty) - V(R_{\text{eq}}) \quad (2.8)$$

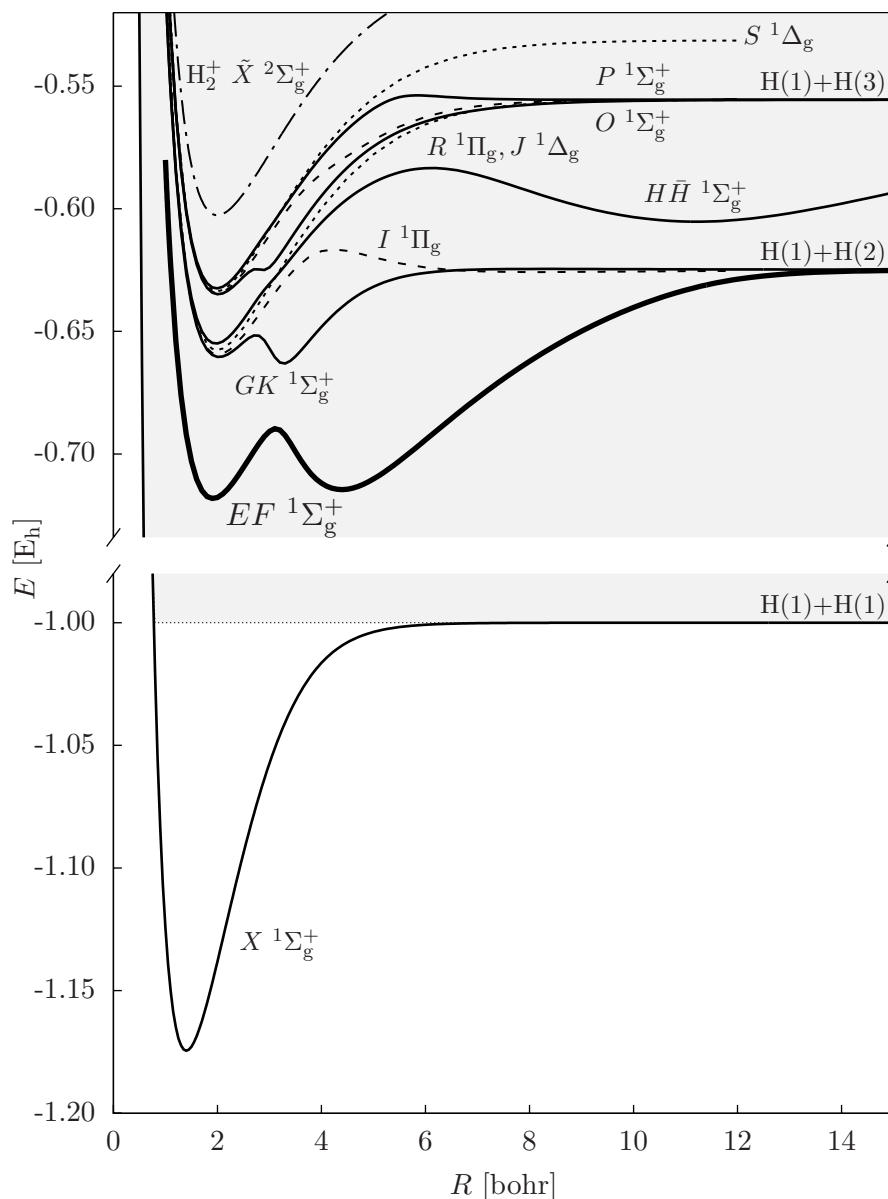
az „eq” azt jelzi, hogy az egyensúlyi ponttól mérjük az energiakülönbséget.

- Kis R mag-mag távolságra a görbe minden határon túl növekszik. Formálisan a $V_{\text{He}} + 1/R$ -t kapuk nagyon kis R értékeknél, ahol V_{He} a hélium atommag energiája (egyesített atommag limit), viszont $1/R$ végtelenhez tart, ahogy R egyre kisebbé válik.

Az egyensúlyi szerkezet (R_{eq}) és az egyensúlyi disszociációs energia, D_{eq} , nagyon jó közelítést jelentenek ezekhez a fontos fogalmakhoz. Vegyük észre, hogy ezek továbbra is pusztán a matematikai konstrukció (PES) eredményei (nem mérhető mennyiségek, mert hiányzik T_{mag}), de a kémiai szemlélet szempontjából nagyon fontosak.

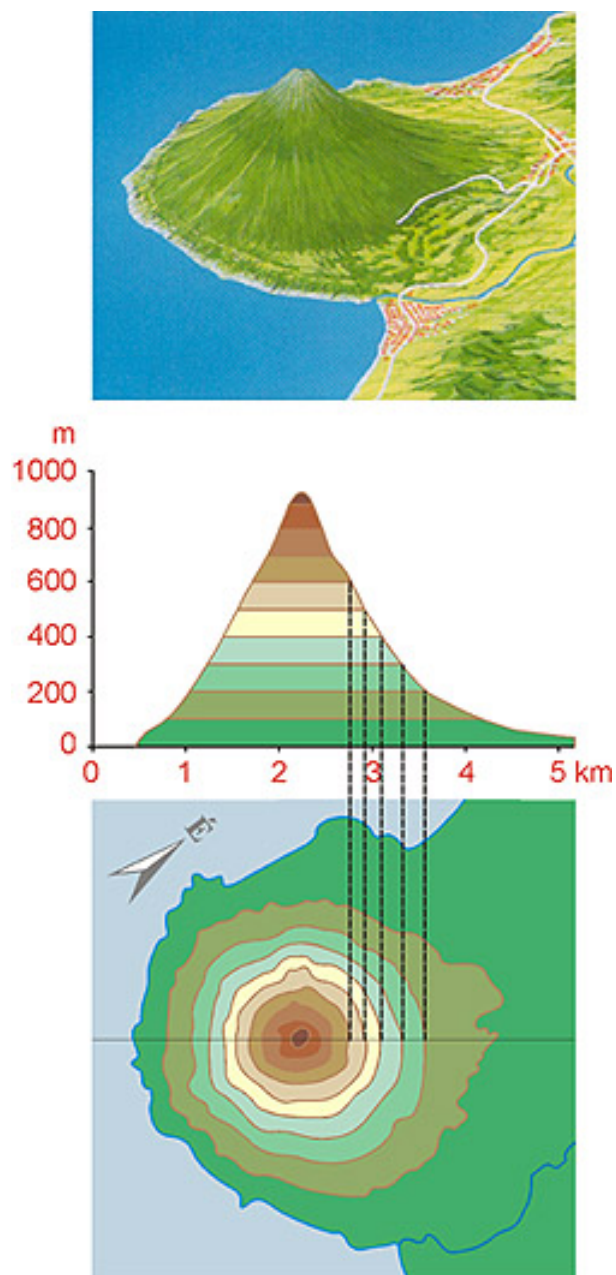
Érdeemes egy pillantást vetni az 1. ábrán látható többi görbére. Ezek a a H_2 molekula néhány gerjesztett állapotát ábrázolják. Ebben a tartományban már nem működik igazán jól az elektronok és atommagok szeparációján alapuló leírás. Ezt csak érdekességként mutatom, mert a legtöbb molekula alapállapota a H_2 alapállapotára hasonlít. Molekulák gerjesztett elektronállapotaiban azonban gyakran a H_2 gerjesztett állapotaihoz hasonló furcsaságok jelennek meg, amely kihívást jelent a fotokémiai folyamatok megértésében.

Többatomos molekulák esetén a molekulának több belső szabadsági foka van, azaz a PES egy többváltozós függvény (pl. az összes lehetséges mag-mag távolság függvényeként írható). Egy ilyen többváltozós függvénynek csak 1- vagy 2-dimenziós metszeteit tudjuk ábrázolni.

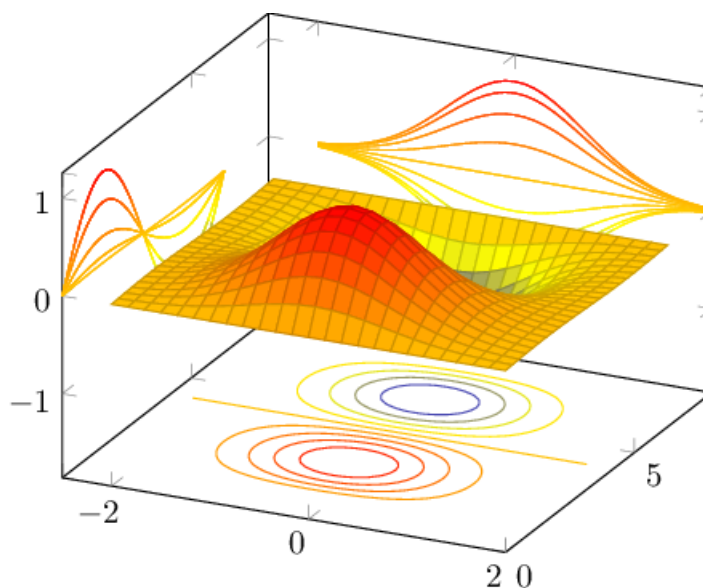


1. ábra. A hidrogénmolekula alap elektronállapotának ($X \ ^1\Sigma_g^+$ jelzéssel ellátott görbe) potenciális energia görbéje. Az ábrán érdekességgként néhány gerjesztett állapotot is megmutatunk. Ezek a mostani tárgyalás szempontjából sokkal egzotikusabbnak számítanak, mert itt már az elektron- és magmozgás szeparációja nem lesz jó közelítés. [D. Ferenc and E. Mátyus, Phys. Rev. A 100, 020501(R) (2019), szemléltető ábra L. Wolniewicz számításai alapján.]

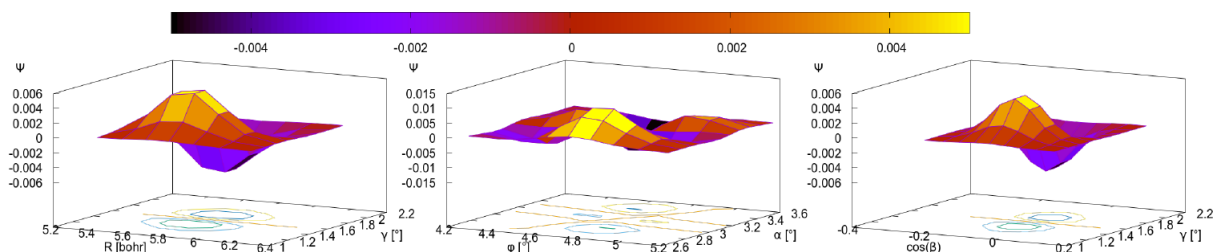
2.3.1. Többváltozós függvények ábrázolása



2. ábra. Szintvonalas ábrázolás szemléltetése. [Forrás: Térképészeti alapismeretek c. tárgy (ELTE)]



3. ábra. Egy 2-változós függvény 1-dimenziós metszetei és szintvonalas ábrázolása (contour plot).

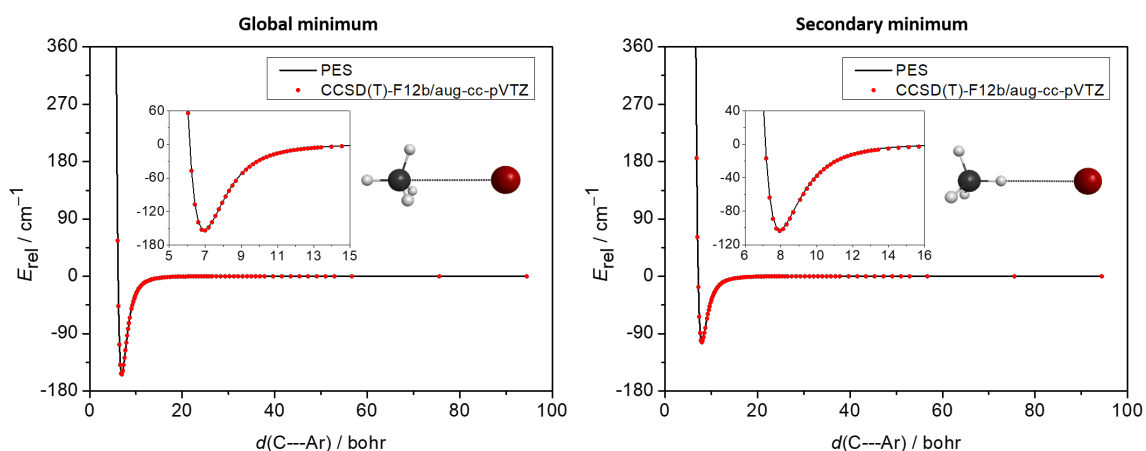


4. ábra. Hangyasav dimer, $(\text{HCOOH})_2$ rezgési hullámfüggvénye egy 24-változós függvény. Az egyik gerjesztett rezgési állapot három metszeti ábrája látható a képen. A minimumok, maximumok, csomósíkok (0 függvényérték) azonosítását segíti a 2-dimenziós metszetek és a szintvonalas ábrázolás. [A. Martín Santa Daría, G. Avila, E. Mátyus, PCCP (2021)]

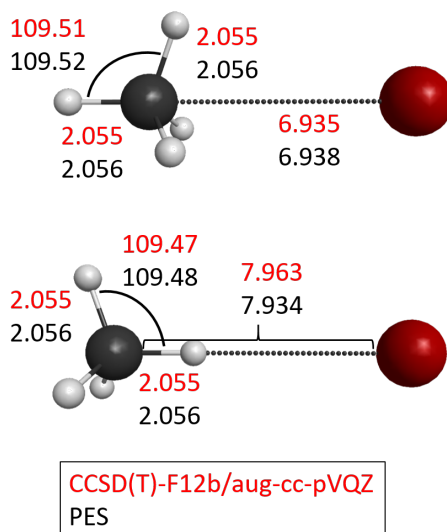
2.3.2. PES lokális és globális minimumai: egyensúlyi szerkezetek

- Lokális minimum: egy véges tartományon minimum, de a függvénynek létezik nála kisebb függvényértéke is.
- Globális minimum: adott környezetben a legkisebb függvényérték, és a függvénynek nem létezik nála kisebb értéke.
- Megjegyzés: több ekvivalens (azonos energiájú) lokális és globális minimum is létezhet. Ezen szerkezetek között általában valamilyen szimmetriatulajdonság teremt kapcsolatot (azonos részecskék felcserélése, pl. metilcsoport belső forgása)

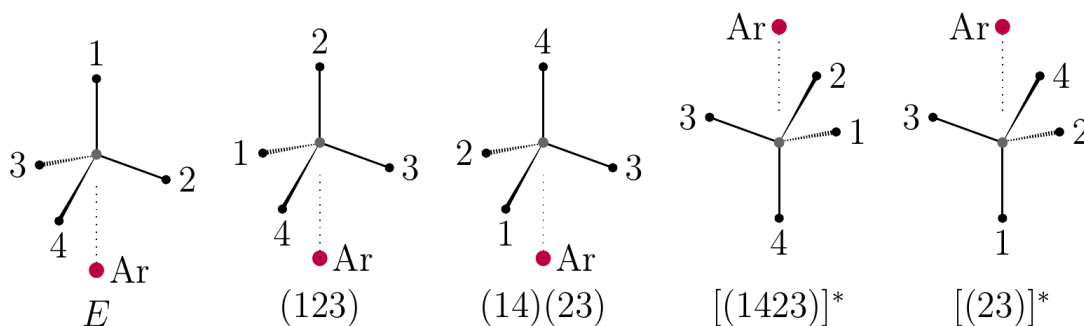
Összesen hány darab minimum található a CH_4Ar van der Waals komplex PES-én? Ebből hány ekvivalens? Milyen kapcsolat van a minimumok között?



5. ábra. A CH_4Ar PES-ének 1-dimenziós metszetei a globális és szekunder szerkezeteken keresztül az C–Ar távolság függvényében. [G. Avila, D. Papp, G. Czako, and E. Mátyus, PCCP (2020)]



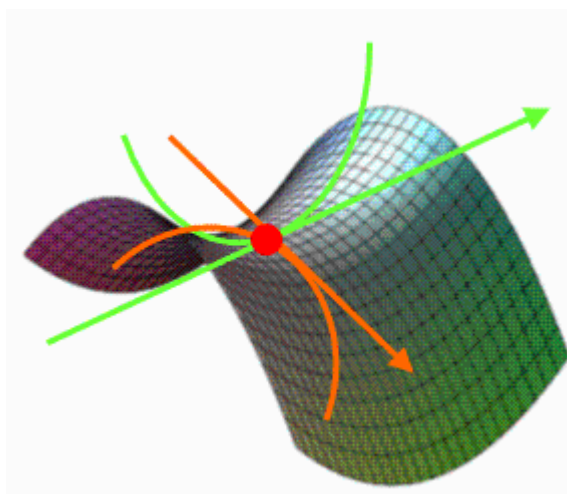
6. ábra. A CH_4Ar egyensúlyi szerkezetei. [G. Avila, D. Papp, G. Czako, and E. Mátyus, PCCP (2020)]



7. ábra. A CH_4Ar ekvivalens globális minimumai. [D. Ferenc, E. Mátyus, Mol. Phys. (2018)]

Avagy: hányféleképpen lehetséges beszámolni a tetraéder csúcspontjait? Mely „verziók” közötti átalakulás valósulhat meg kis energiával (kovalens kötések felszakítása nélkül)?

Érdekesség: Az ilyen típusú „megvalósuló átalakulások” a rezgési(-forgási) spektrumvonalak észlelhető felhasadását eredményezik.



8. ábra. Nyeregpont [Forrás: G. Bánkuti, Gy. Kövér, Operációkutatás alapjai (2014).]

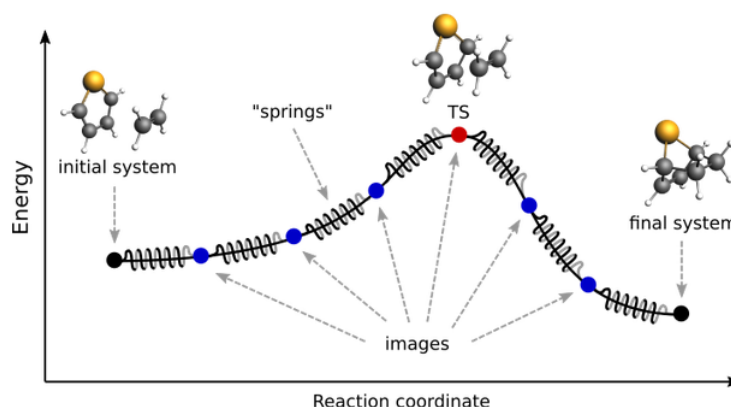
2.4. Nyeregpont: átmeneti állapot

- Szemléletesen: „egyik irányban minimum, másik irányban maximum”, többváltozós függvény esetén ahány független irányban maximum annyiad rendű (n -edrendű) nyeregpont. (Pontos definícióhoz ld. többváltozós függvények analízise.)
- Kémiai folyamatok PES-en: reaktáns és termék közötti „átmeneti szerkezet” szemléltetése és ebből különböző közelítések egy reakció sebességének számolására. (Vigyázat: még itt is hiányzik a T_{mag} !)

2.5. Nevezetes útvonalak a PES-en

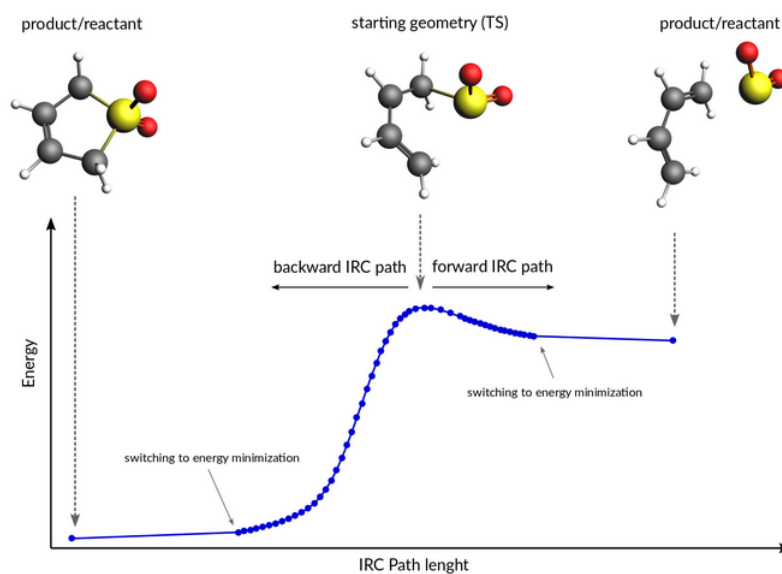
Szeretnénk egyetlen útvonalat berajzolni a PES-en, amelyre azt mondhatjuk, hogy ennek mentén játszódik le a reakció. Így változnak az atommagok koordinátái (relatív helyzetük) mialatt a reakció eljut a kiindulási molekulá(k)ból a termékhez. Mindezt úgy, hogy (hozzá gondoljuk, hogy) a molekula „többi része” legfeljebb az reakcióútra „merőlegesen” kis amplitúdójú rezgéseket végez. Miután ez az elgondolás közvetlenül nem mérhető mennyiség (T_{mag} itt is hiányzik), többféle lehetséges választással élhetünk.

- MEP: minimum energy pathway, minimum energiájú útvonal. A reaktánsok és termékek (minimumok) összekötése az átmeneti állapottal (elsőrendű nyeregpont) a legkisebb (potenciális) energiájú út mentén. A PES-en ez az út (1-dimenziós objektum) definiálja a reakciókoordinátát. Ez a lehető legegyszerűbb berajzolható útvonal, de ahogy a neve is mutatja csak a magokra ható potenciális energiát veszi figyelembe, T_{mag} hiányzik.

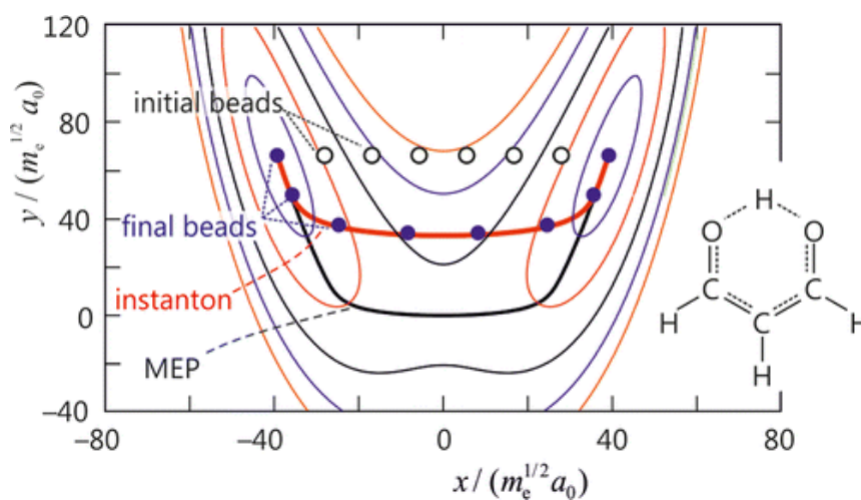


9. ábra. Minimális energiájú út (MEP). [Forrás: www.scm.com/doc]

- IRC: intrinsic reaction coordinate, hasonló a MEP-hez, de a reakciókoordinátát tömegsúlyozott Descartes-koordináták segítségével írja fel.
- Instanton: a reaktánsok és termékek között vezető nem minimális energia, hanem a maximális ún. „hatás” mentén definiálja az utat. Ebben az ún. hatásban benne van a magok (közelítő) kvantum kinetikus energiája. Számottevően különbözhet a MEP-től. Bizonyos értelemben ezt tekinthetjük a helyes útnak, amennyiben csak egyetlen utat választhatunk ki. Nagyon szemléletes, de megvannak a korlátai (csak magas gátak, mély, ún. harmonikus PES völgyek esetén ad értelmes közelítést). Figyeljük meg a 11. ábrán, hogy a MEP (fekete) és az instanton (piros) útvonalak jelentősen különböznek a malonaldehid „protonátugrásának” leírásában.
- Összegzés az összes útvonalra (pályára): a kvantummechanika ún. pályaintegrál formalizmusában, az összes lehetséges pályát figyelembe vesszük (itt: a reaktáns és a termék között), de súlyozzuk a pályákat a hozzájuk tartozó „hatás” szerint. A maximális hatású útnak (ha van egy ilyen) van a legnagyobb súlya, és ez lesz a klasszikus pálya megfelelője, a többi pályát kvantum fluktuációként szokás értelmezni. Nagyon szemléletes megközelítés.



10. ábra. Intrinsic reaction coordinate (IRC). [Forrás: www.scm.com/doc]



11. ábra. Instanton [Forrás: M. Cvitas, S. Althorpe, JCTC (2016)]



12. ábra. Minden pálya figyelembe vétele megfelelő súllyal.

Sajnos a pályaintegrál-formalizmus numerikusan jól használható alakjából nehéz pontos energiaértékeket (és általában pontos dinamikai információt) kinyerni, mert

egy ilyen jellegű egyenletrendszer megoldani E_i -re:

$$f_1 = a_0 e^{-\beta_1 E_0} + a_1 e^{-\beta_1 E_1} + a_2 e^{-\beta_1 E_2} + a_3 e^{-\beta_1 E_3} + \dots \quad (2.9)$$

$$f_2 = a_0 e^{-\beta_2 E_0} + a_1 e^{-\beta_2 E_1} + a_2 e^{-\beta_2 E_2} + a_3 e^{-\beta_2 E_3} + \dots \quad (2.10)$$

$$f_3 = a_0 e^{-\beta_3 E_0} + a_1 e^{-\beta_3 E_1} + a_2 e^{-\beta_3 E_2} + a_3 e^{-\beta_3 E_3} + \dots \quad (2.11)$$

$$\dots \quad (2.12)$$

ahol $f_i = f(\beta_i)$ csak véges pontosan ismert, és az exponenciális függvény miatt E_0, E_1, \dots csak nagy bizonytalansággal határozható meg. (A feladatot inverz Laplace-transzformációnak nevezzük, ami papíron-ceruzával „gond nélkül”, de véges pontosságú numerikus adatok esetén csak nagy numerikus hibával végezhető el.)

Próbáld ki!

2.6. A PES közelítései

Vizsgáljuk meg jobban a PES tulajdonságait a minimumhelyek kis környezetében!

Az egyszerűség kedvéért először gondoljunk egy kétatomos molekula PEC-ére (pl. H_2 molekula elektron alapállapota)! Ekkor az egyensúlyi szerkezet (minimum) kis környezetében a PEC (kék görbe a 13. ábrán), jól közelíthető egy parabolával (piros görbe a 13. ábrán), amit más néven harmonikus közelítésnek nevezünk:

$$V(R) - V(R_{\text{eq}}) \approx V_{\text{harm}}(R) = \frac{1}{2} f (R - R_{\text{eq}})^2 = \frac{1}{2} m \omega^2 (R - R_{\text{eq}})^2 = \frac{1}{2} m (2\pi \nu)^2 (R - R_{\text{eq}})^2, \quad (2.13)$$

ahol $f = m\omega^2$ az erőállandó (vagy rugóállandó), R_{eq} pedig az egyensúlyi szerkezet. Erőállandó helyett használhatjuk az ω rezgési körfrekvenciát vagy a ν frekvenciát:

$$2\pi \nu = \omega = \sqrt{\frac{k}{m}}. \quad (2.14)$$

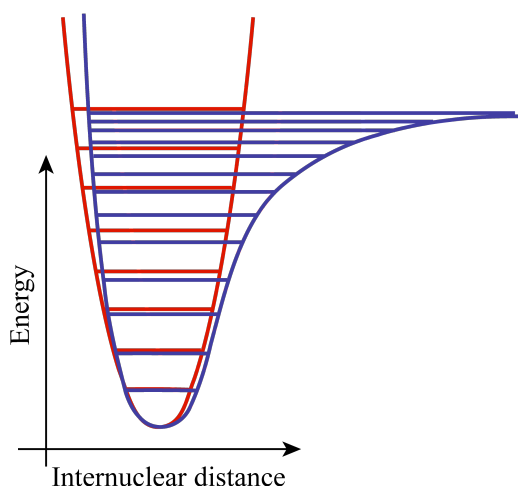
R_{eq} kis környezetében ez jó közelítést adhat, ha nem túl kicsi az erőállandó (nagyon laza rugó, extrém gyengén kötött molekula). Ahogyan az ábráról is látszik (13. ábra) a harmonikus oszcillátor közelítésben lehetetlen leírni egy molekula disszociációját.

Jól figyelje meg a piros és kék görbék értékeit egymáshoz képest kis $R < R_{\text{eq}}$, illetve nagy $R \gg R_{\text{eq}}$ értékeknél! Melyik kisebb, melyik nagyobb?

Ennél lényegesen jobb közelítést kaphatunk az ún. Morse-potenciál közelítéssel:

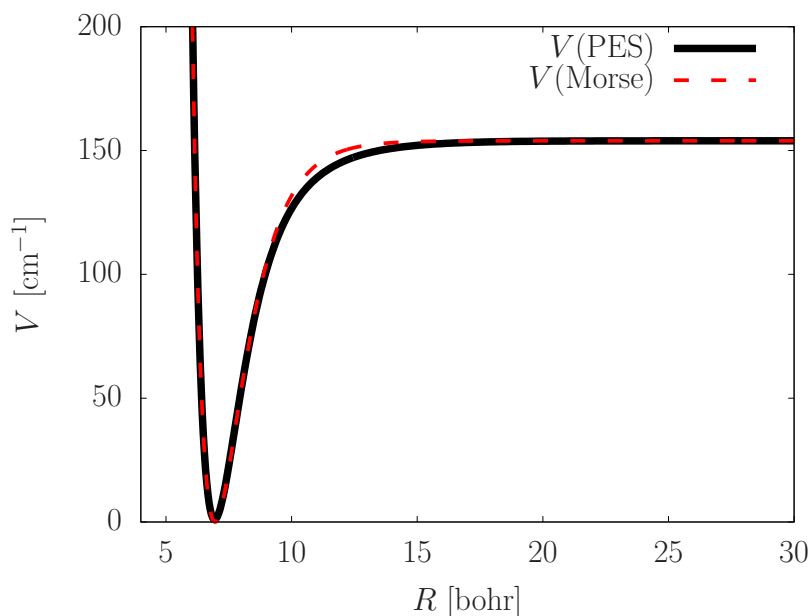
$$V_M = D_{\text{eq}} \left[1 - e^{-a(R - R_{\text{eq}})^2} \right], \quad (2.15)$$

ahol D_{eq} az egyensúlyi disszociációs energia, és $a = \sqrt{\frac{k_{\text{eq}}}{2D_{\text{eq}}}}$. A Morse-függvényalak már kvalitatíve (fél-quantitatíve) jól leírja a disszociációt is. A 14. ábrán látható a számított

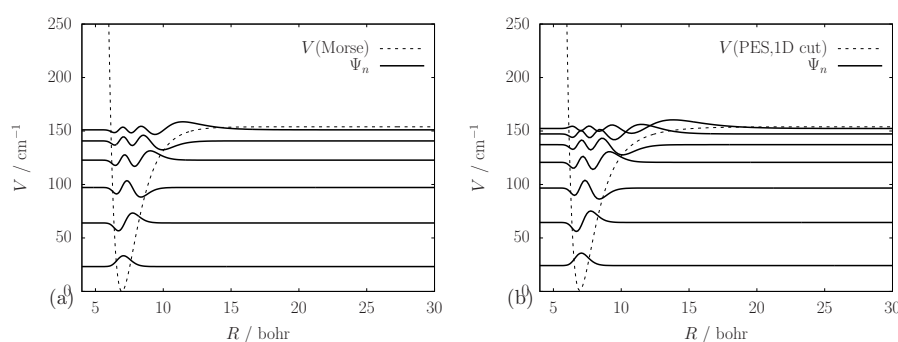


13. ábra. Harmonikus oszcillátor közelítés a PES-hez. (A vízszintes vonalokról ld. a következő fejezetet.)

PES és az illesztett Morse-függvény eltérése. Érdekes megjegyezni, hogy ennek a kis eltérésnek az eredményeként eggyel több kötött rezgési állapota (ld. következő fejezet) van a számolt PES-nek, mint a Morse-modellnek a CH_4Ar disszociációs koordinátája mentén (15. ábra).



14. ábra. CH_4Ar PES-e, illetve PES pontokhoz illesztett Morse-függvénye a C–Ar távolság mentén (disszociációs koordináta). [G. Avila, D. Papp, G. Czakó, and E. Mátyus, PCCP (2020)]



15. ábra. Kötött rezgési állapotok (hullámfüggvénye) a Morse-függvénnyel, illetve a számolt PES-sel. [G. Avila, D. Papp, G. Czako, and E. Mátyus, PCCP (2020)]

3. Magok kinetikus energiája, mozgástípusok: transláció, forgás, rezgés

Ahhoz, hogy kísérletileg megfigyelhető mennyiségeket kapjunk, a molekula (elektronok és atommagok) teljes energiáját kell ismernünk:

$$E = V + T_{\text{mag}} , \quad (3.1)$$

amely tartalmazza a magok kinetikus energiáját is.

N_{mag} atommag a 3-dimenziós térben $3N_{\text{mag}}$ szabadsági fokkal rendelkezik. Ha az atommagok relatív térbeli helyzetét lerögzítjük, akkor egy merev testtel van dolgunk.

- Transzlációs szabadsági fokok: egy kiterjedt merev test térbeli pozíciójának megadására 3 független változót használhatunk:
 \Rightarrow merev test esetén megadhatjuk a test egy (bármely) pontjának a 3 Descartes-koordinátáját.
- Rotációs szabadsági fokok: egy kiterjedt merev test térbeli orientációját vagy elforgatását 3 független változóval tudjuk megadni:
 \Rightarrow egy forgástengely irányánk megadásával (2 szög) + a tengely körüli forgatás szöge (1 szög), vagy
 \Rightarrow 3 ún. Euler-szög segítségével;
 (és vannak további lehetőségek) ...
- Kivételt jelentenek a lineáris merev testek, mert azoknak a térbeli elforgatását 2 szöggel írhatjuk le (a 3 helyett).

Ezek alapján az atommagok belső (nem translációs és nem rotációs) mozgásának leírására $3N_{\text{mag}} - 6$ darab független változónk marad.

3.1. Transzlációs szabadsági fokok szeparációja

A forgó-rezgő molekula esetén a transzlációs mozgás leírására célszerű bevezetni a rendszer tömegközéppontjának koordinátáját:

$$\mathbf{R}_{\text{tkp}} = \sum_{i=1}^{N_{\text{mag}}} \frac{m_i}{m_{12\dots N_{\text{mag}}}} \mathbf{R}_i, \quad \text{ahol} \quad m_{12\dots N_{\text{mag}}} = \sum_{i=1}^{N_{\text{mag}}} m_i. \quad (3.2)$$

A transzláció nélküli (transzlációsan invariáns) mozgás leírására a magok Descartes-koordinátáinak bármilyen olyan kombinációját választhatjuk, amely invariáns marad az összes atommag egyszerre történő eltolására (transzlációjára). Ezt az előírást fogalmazzuk meg a matematika nyelvén!

Keressük az olyan lehetséges \mathbf{x}_i valós, háromdimenziós vektorokat ($i = 1, \dots, N_{\text{mag}} - 1$) az atommagok \mathbf{R}_i ($i = 1, \dots, N_{\text{mag}}$) Descartes-koordinátáinak lineáris kombinációjaként,

$$\mathbf{x}_i = \mathbf{x}_i(\{\mathbf{R}_k\}) = \sum_{k=1}^{N_{\text{mag}}} U_{ik} \mathbf{R}_k, \quad (3.3)$$

amelyekre igaz, hogy az \mathbf{R}_i vektorok tetszőleges \mathbf{d} valós 3-dimenziós vektorral történő eltolása esetén változatlanok maradnak, azaz:

$$\mathbf{x}_i(\{\mathbf{R}_k\}) = \mathbf{x}_i(\{\mathbf{R}_k + \mathbf{d}\}) \quad (3.4)$$

A 3.3. és 3.4. egyenletek kombinációjából a következő feltételt találjuk az U_{ik} koefficiensre:

$$\begin{aligned} \sum_{k=1}^{N_{\text{mag}}} U_{ik} \mathbf{R}_k &= \sum_{k=1}^{N_{\text{mag}}} U_{ik} (\mathbf{R}_k + \mathbf{d}) \\ &= \sum_{k=1}^{N_{\text{mag}}} U_{ik} \mathbf{R}_k + \sum_{k=1}^{N_{\text{mag}}} U_{ik} \mathbf{d} \\ &= \sum_{k=1}^{N_{\text{mag}}} U_{ik} \mathbf{R}_k + \mathbf{d} \left(\sum_{k=1}^{N_{\text{mag}}} U_{ik} \right). \end{aligned} \quad (3.5)$$

Az \mathbf{x}_i vektorok akkor maradnak invariánsak bármely eltolásra nézve, ha az utolsó egyenletben a \mathbf{d} koefficiense nulla, azaz, bármilyen olyan U_{ik} együtthatókat használhatunk a 3.3. egyenletben, amelyekre teljesül, hogy

$$\sum_{k=1}^{N_{\text{mag}}} U_{ik} = 0 \quad i = 1, \dots, N_{\text{mag}} - 1. \quad (3.6)$$

Példák relatív koordinátavektorokra:

- 2-atomos esetben egyféle választás lehetséges (és ennek számszorosai): $\mathbf{x} = \mathbf{R}_{21} = \mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1$
- 3-atomos esetben már végtelen sokféle választás lehetséges, néhány példa:

- vegyérték-koordinátavektorok: célszerű választás pl. ha a 3-as mag jóval nehezebb, mint az 1-es és a 2-es

$$\mathbf{x}_1 = \mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_3 \quad (3.7)$$

$$\mathbf{x}_2 = \mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_3 \quad (3.8)$$

illetve ennek permutációi is elképzelhetők, pl.

$$\mathbf{x}_1 = \mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2 \quad (3.9)$$

$$(3.10)$$

- tömegközéppontból mért helyvektorok, pl.

$$\mathbf{x}_1 = \mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_{\text{tkp}} \quad (3.11)$$

$$\mathbf{x}_2 = \mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_{\text{tkp}} \quad (3.12)$$

Emlékezzünk arra, hogy csak két független vektorunk lehet (6 független szabadsági fok) a relatív mozgás leírására!

- Jacobi-vektorok:

$$\mathbf{x}_1 = \mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1 \quad (3.13)$$

$$\mathbf{x}_2 = \mathbf{R}_3 - \frac{1}{m_{12}}(m_1\mathbf{R}_1 + m_2\mathbf{R}_2), \quad (3.14)$$

illetve ezzel analóg definíciók, a részecskék más sorrendjére.

Megjegyzés: ez egy hasznos koordinátarendszer-család $A+BC \rightarrow AB+C$ típusú reakciók leírására.

Javasoljunk relatív koordinátákat az $A + BC \rightarrow AB + C$ reakció (a) $A+BC$ termékoldali, illetve (b) az $AB+C$ reaktánsoldali csatornájának dinamikai leírására! Azonos koordinátákat javasoltunk?

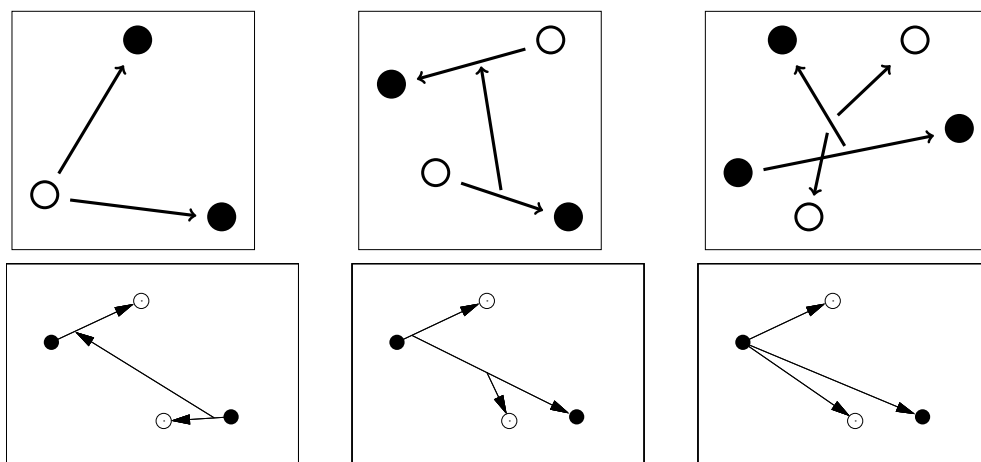
Érdekesség: A válasz a kérdésre az lesz, hogy nem. Ez okozza az ún. koordináta-dilemmát. A gyakorlatban koordinátarendszert kell váltani a számítás során, ami elvégezhető, de plusz számítási feladatot jelent.

Ellenőrizzük, hogy a felsorolt példák valóban megfelelnek a 3.6. feltételnek! Rajzoljuk fel a vektorokat!

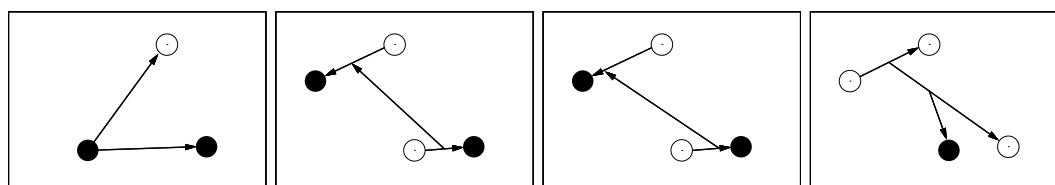
Írjuk fel a relatív koordinátavektorokat a Descartes-koordináták segítségével a 16. és a 17. ábrákon szereplő példákra. Tegyük javaslatot konkrét rendszerekre, amelyekre az egyes ábrák a rendszer belső mozgástípusaihoz jól illeszkedő (hatékony) koordinátaválasztást jelenthetnek!

Vegyük észre, hogy a $3N_{\text{mag}}$ Descartes-koordináta és a $3N_{\text{mag}}$ tömegközépponti és relatív Descartes-koordináta kölcsönösen megfeleltethető egymásnak (oda-vissza kifejezhetőek egymással):

$$\{\mathbf{R}_i, i = 1, \dots, N_{\text{mag}}\} \Rightarrow \{\mathbf{x}_i, i = 1, \dots, N_{\text{mag}} - 1\} \& \mathbf{R}_{\text{tkp}} \quad (3.15)$$



16. ábra. Néhány példa lehetséges relatív koordinátavektorok választására 3- és 4-részecske rendszerekben. [E. Mátyus and M. Reiher, JCP (2012)]



17. ábra. Érdekeség: Atomok és molekulák a BO szeparáció nélkül. [E. Mátyus and M. Reiher, JCP (2012)]

De vajon sikerült-e szeparálni a relatív és tömegközépponti mozgást az energiafüggvényben? Az előző fejezetben megbeszéltük, hogy a potenciális energia független a translációtól.

Most ellenőrizzük ezt a (klasszikus) kinetikus energia esetére kétatomos molekulák példájára. A relatív és tömegközépponti koordináták, illetve Descartes koordináták kapcsolata:

$$\mathbf{x} = \mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1 \quad \text{és} \quad \mathbf{R}_{\text{tkp}} = \frac{1}{m_{12}}(m_1\mathbf{R}_1 + m_2\mathbf{R}_2), \quad (3.16)$$

és ebből kifejezhetjük a fordított kapcsolatot:

$$\mathbf{x} + \frac{m_{12}}{m_1}\mathbf{R}_{\text{tkp}} = \mathbf{R}_2 + \frac{m_2}{m_1}\mathbf{R}_2, \quad (3.17)$$

amiből adódik, hogy

$$\mathbf{R}_2 = \frac{m_1}{m_{12}} \left(\mathbf{x} + \frac{m_{12}}{m_1}\mathbf{R}_{\text{tkp}} \right) = \frac{m_1}{m_{12}}\mathbf{x} + \mathbf{R}_{\text{tkp}} \quad (3.18)$$

és hasonlóan:

$$\mathbf{R}_1 = \mathbf{R}_2 - \mathbf{x} = -\frac{m_2}{m_{12}}\mathbf{x} + \mathbf{R}_{\text{tkp}}. \quad (3.19)$$

Ábrán szemléltessük a számolt helyvektorokat azonos és különböző m_1 és m_2 értékekre! ($\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_{\text{tkp}}, \mathbf{x}$)

Ezzel átírhatjuk a kinetikus energiát a kétatomos molekula esetére:

$$\begin{aligned} T_{\text{mag}} &= \frac{m_1}{2}\mathbf{v}_1^2 + \frac{m_2}{2}\mathbf{v}_2^2 \\ &= \frac{m_1}{2} \left[\frac{d}{dt}\mathbf{R}_1 \right]^2 + \frac{m_2}{2} \left[\frac{d}{dt}\mathbf{R}_2 \right]^2 \\ &= \frac{m_1}{2} \left[\frac{d}{dt} \left(-\frac{m_2}{m_{12}}\mathbf{x} + \mathbf{R}_{\text{tkp}} \right) \right]^2 + \frac{m_2}{2} \left[\frac{d}{dt} \left(\frac{m_1}{m_{12}}\mathbf{x} + \mathbf{R}_{\text{tkp}} \right) \right]^2 \\ &= \frac{m_1}{2} \left[-\frac{m_2}{m_{12}}\mathbf{w} + \mathbf{V}_{\text{tkp}} \right]^2 + \frac{m_2}{2} \left[\frac{m_1}{m_{12}}\mathbf{w} + \mathbf{V}_{\text{tkp}} \right]^2, \quad \text{ahol} \quad \mathbf{w} = \frac{d\mathbf{x}}{dt}, \mathbf{V}_{\text{tkp}} = \frac{d\mathbf{R}_{\text{tkp}}}{dt} \\ &= \frac{m_1}{2} \left[\frac{m_2^2}{m_{12}^2}\mathbf{w}^2 + \mathbf{V}_{\text{tkp}}^2 - 2\frac{m_2}{m_{12}}\mathbf{w} \cdot \mathbf{V}_{\text{tkp}} \right] + \frac{m_2}{2} \left[\frac{m_1^2}{m_{12}^2}\mathbf{w}^2 + \mathbf{V}_{\text{tkp}}^2 + 2\frac{m_1}{m_{12}}\mathbf{w} \cdot \mathbf{V}_{\text{tkp}} \right] \\ &= \frac{m_1m_2^2 + m_1^2m_2}{2m_{12}^2}\mathbf{w}^2 + \frac{m_1 + m_2}{2}\mathbf{V}_{\text{tkp}}^2 - \frac{m_1m_2}{m_{12}}\mathbf{w} \cdot \mathbf{V}_{\text{tkp}} + \frac{m_2m_1}{m_{12}}\mathbf{w} \cdot \mathbf{V}_{\text{tkp}} \\ &= \frac{m_1m_2}{2m_{12}} \frac{m_2 + m_1}{m_{12}}\mathbf{w}^2 + \frac{m_{12}}{2}\mathbf{V}_{\text{tkp}}^2 \\ &= \frac{m_1m_2}{2m_{12}}\mathbf{w}^2 + \frac{m_{12}}{2}\mathbf{V}_{\text{tkp}}^2 \\ &= \frac{\mu}{2}\mathbf{w}^2 + \frac{m_{12}}{2}\mathbf{V}_{\text{tkp}}^2, \quad \text{ahol} \quad \mu = \frac{m_1m_2}{m_{12}} \end{aligned} \quad (3.20)$$

és bevezettük a $\mathbf{w} = d\mathbf{x}/dt$ relatív mozgáshoz tartozó sebességet, valamint a $\mathbf{V}_{\text{tkp}} = d\mathbf{R}_{\text{tkp}}/dt$ tömegközéppont sebességét.

A 3.20. egyenletben megfigyelhetjük, hogy a relatív és tömegközépponti sebességhez tartozó kereszttagok kiesnek, azaz a kinetikus energia szeparálódik. Ezért bevezethetjük a rezgési-forgási (klasszikus) kinetikus energiát (kétatomos molekulára)

$$T_{\text{mag}}^{\text{rv}} = \frac{\mu}{2} \mathbf{w}^2 \quad (3.21)$$

és a molekula (elektronok plusz atommagok) teljes, transláció mentes (rezgési-forgási) energiáját:

$$E^{\text{rv}} = \frac{1}{2} \mu \mathbf{w}^2 + V, \quad (3.22)$$

ahol V a potenciális energia felület. Eközben a molekula tömegközéppontja (m_{12} össztömeggel) szabad mozgást végez (nem hat külső potenciál):

$$E^{\text{tr}} = \frac{1}{2} m_{12} \mathbf{V}_{\text{tkp}}^2. \quad (3.23)$$

Az eredmények általánosíthatóak poliatomos molekulákra is. Ezzel meg is volnánk. Molekulák atommagjainak mozgását különben gyakran a klasszikus energiafüggvénnyel, 3.22. egyenlet, illetve az ehhez tartozó mozgásegyenlet megoldásával (Newton-egyenlet) írják le. Ez egy durva közelítés, de sokszor elegendően jó a megfigyelt jelenség szemléltetésére.

A klasszikus leírásban a molekula legalacsonyabb energiájú állapota az, amikor a magok koordinátái az egyensúlyi szerkezettel esnek egybe, és a molekula ebben a pontban nyugalomban van. Hamarosan látni fogjuk, hogy ez nem lehetséges a természetben!

3.2. Rezgési energia

Ahogy a bevezetőben megemlítettük a molekulákat alkotó elektronok és atommagok helyes, a kísérletekkel összhangban levő leíráshoz nem a klasszikus, hanem a kvantummechanikát kell használnunk. A kvantummechanika ismerete egyáltalán nem témája a kémiai diákolimpiai feladatoknak, de úgy tűnik, hogy egy-két dolgot mégis elvárnak idén a szervezők. Ez pedig a molekulák rezgési energiájával kapcsolatos.

Írjuk fel egy kétatomos molekula klasszikus rezgési energiáját a harmonikus közelítésben (ld. 2.13), és a relatív sebesség (1D-s, mert a relatív távolság megváltozásáról van szó a rezgés során) helyett írjunk relatív impulzust, $p = \mu w$:

$$\begin{aligned} E^{\text{v}} &= \frac{1}{2} \mu \omega^2 x^2 + \frac{1}{2} \mu w^2, \quad \text{ahol } x = R - R_{\text{eq}} \\ &= \frac{1}{2} \mu \omega^2 x^2 + \frac{1}{2\mu} p^2 \end{aligned} \quad (3.24)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{\mu \omega^2}{2} \left(x^2 + \frac{1}{\mu^2 \omega^2} p^2 \right) \\ &= \frac{\mu \omega^2}{2} \left(x - \frac{i}{\mu \omega} p \right) \left(x + \frac{i}{\mu \omega} p \right) \\ &= \omega a^- a^+, \end{aligned} \quad (3.25)$$

ahol bevezettük az első ránézésre talán furcsának tűnő mennyiségeket:

$$a^- = \sqrt{\frac{\mu\omega}{2}} \left(x - \frac{i}{\mu\omega} p \right) \quad (3.26)$$

$$a^+ = \sqrt{\frac{\mu\omega}{2}} \left(x + \frac{i}{\mu\omega} p \right), \quad (3.27)$$

és az ekvivalens átalakításokat a zárójelek felbontásával ellenőrizhetjük.

Az elején azt mondtuk, hogy a kvantummechanika és a klasszikus mechanika közötti legalapvetőbb különbség az, hogy az előbbihez egy nem-kommutatív algebra tartozik, amelyben például az $\hat{x}\hat{p} \neq \hat{p}\hat{x}$, egész pontosan $\hat{x}\hat{p} - \hat{p}\hat{x} = i\hbar$ a mérések alapján.

Vegyük át a klasszikus mechanikából a koordinátával és lendülettel kifejezett energiafüggvényt és számoljunk úgy, hogy figyelembe vesszük azt a furcsaságot, hogy a koordináta és a lendület szorzása nem felcserélhető. Ezeket az „új” mennyiségeket kalappal jelöljük, hogy meg tudjuk különböztetni a klasszikus megfelelőjüktől:

$$\hat{E}^{\text{vib}} = \frac{1}{2}\mu\omega^2 \hat{x}^2 + \frac{1}{2\mu} \hat{p}^2. \quad (3.28)$$

Próbáljuk meg ezt a kifejezést szorzat alakra hozni a korábbi gondolatmenet szerint az

$$\hat{a}^- = \sqrt{\frac{\mu\omega}{2\hbar}} \left(\hat{x} - \frac{i}{\mu\omega} \hat{p} \right) \quad (3.29)$$

$$\hat{a}^+ = \sqrt{\frac{\mu\omega}{2\hbar}} \left(\hat{x} + \frac{i}{\mu\omega} \hat{p} \right) \quad (3.30)$$

mennyiségek segítségével (beírtunk egy \hbar -t a kifejezésbe praktikus okokból, és ezzel $\hat{a}^- \hat{a}^+$ dimenziómentessé vált). Ekkor adódik, hogy

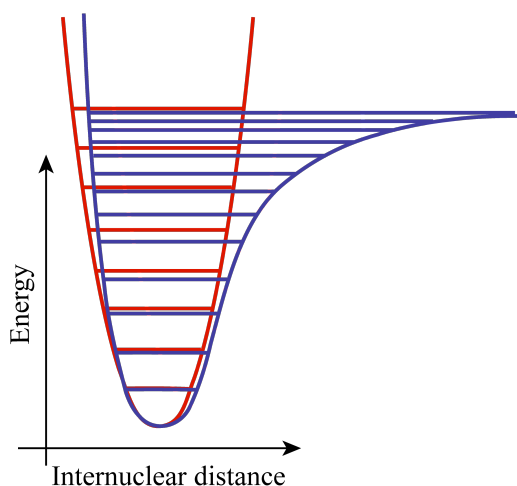
$$\begin{aligned} \hbar \hat{a}^- \hat{a}^+ &= \frac{\mu\omega}{2} \left(\hat{x} - \frac{i}{\mu\omega} \hat{p} \right) \left(\hat{x} + \frac{i}{\mu\omega} \hat{p} \right) \\ &= \frac{\mu\omega}{2} \hat{x}^2 + \frac{1}{2\mu\omega} \hat{p}^2 + \frac{i}{2} (\hat{x}\hat{p} - \hat{p}\hat{x}) \\ &= \frac{\mu\omega}{2} \hat{x}^2 + \frac{1}{2\mu\omega} \hat{p}^2 + \frac{i}{2} i\hbar \\ &= \frac{\mu\omega}{2} \hat{x}^2 + \frac{1}{2\mu\omega} \hat{p}^2 - \frac{1}{2} \hbar. \end{aligned} \quad (3.31)$$

Ebből adódik, hogy írhatjuk az energiát az \hat{a}^\pm mennyiségek segítségével:

$$\hat{E}^{\text{vib}} = \hbar\omega \left(\hat{a}^- \hat{a}^+ + \frac{1}{2} \right) \geq \frac{1}{2} \hbar\omega, \quad (3.32)$$

ahol kihasználtuk, hogy $\hat{a}^- \hat{a}^+ = |\hat{a}|^2 \geq 0$.

Azt az eredményt kaptuk, hogy a rendszer legkisebb (rezgési) energiája—a klasszikus esettel ellentétben—egy pozitív szám, nem lehet nulla. Ezt az energiát zérus ponti energiának (ZPE vagy ZPVE) nevezzük és ez egy tisztán kvantummechanikai mennyiség. Vegyük



18. ábra. Harmonikus oszcillátor (piros) és Morse oszcillátor (kék) potenciális energia görbéje és kvantummechanikai energiaszintjeinek szemléltetése.

észre, hogy a zérusponti energia nemnulla értéke pusztán azon múlik, hogy „előírtuk”, hogy a hely és az impulzus kvantummechanikai mennyiségének szorzása ne legyen felcserélhető művelet. Ezzel összefüggésben az atommagok ebben a legkisebb energiájú állapotban nem lehetnek „nyugalomban” a PES minimumában, hanem a minimumhely körül zérusponti rezgést végeznek.

Az $\hat{a}^- \hat{a}^+$, $\hat{a}^+ \hat{a}^-$, stb. mennyiségek tulajdonságainak további vizsgálatával **megmutatható**, hogy az $\hat{a}^+ \hat{a}^-$ mennyiség (dimenziómentes szám) azt fogja „megadni”, hogy az aktuális rezgési állapot éppen hány „kvantummal” gerjesztett. Ugyanebben a formalizmusban megmutatható, hogy ez csak egy nemnegatív egész szám lehet, azaz egy tetszőleges rezgési állapot energiája:

$$\varepsilon_v^{\text{vib}} = \hbar\omega \left(v + \frac{1}{2} \right) = h\nu \left(v + \frac{1}{2} \right), \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad (3.33)$$

ahol v -t szokás rezgési kvantumszámmak is nevezni. A zérus rezgési kvantummal rendelkező állapotnak sem nulla az energiája (zérusponti energia).

Vegyük észre azt is, hogy a rezgési energiaszintek ekvidisztánsan helyezkednek el (legalábbis a harmonikus oszcillátor közelítésben):

$$\varepsilon_{v+1}^{\text{vib}} - \varepsilon_v^{\text{vib}} = \hbar\omega = h\nu, \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad (3.34)$$

Ismét érdemes elgondolkozni a már korábban látott ábrán (18. ábra), most már talán érthető, ha azt mondom, hogy a (piros) vízszintes vonalak jelölik az rezgési energiaszinteket.

Vegyük észre, hogy a Morse-oszcillátor energiaszintjei (komplikáltabb számolásból kaphatóak) besűrűsödnek a disszociációs limithez közeledve (ami jelentős eltérés a harmonikus

oszillátor modellől), míg a legalsó energiaszintekre jó egyezést láthatunk a harmonikus és a Morse-modellek között (18. ábra).

Mérhető mennyiség a rezgési energiaszintek különbsége:

$$\varepsilon_{v'}^{\text{vib}} - \varepsilon_v^{\text{vib}}, \quad (3.35)$$

valamint a disszociációs energia:

$$D_0 = V(\infty) - (V_{\text{eq}} + \varepsilon_0^{\text{vib}}) = V(\infty) - \left(V_{\text{eq}} + \frac{1}{2} h\nu \right). \quad (3.36)$$

Miben különbözik D_{eq} és D_0 ? Melyik a nagyobb? Mennyivel? Vajon melyik a mérhető mennyiség és melyik nem az? Miért?

3.3. Kanonikus sokaság

Ha van egy molekula-sokaság adott hőmérsékleten (ún. kanonikus sokaság), akkor az alábbi arányban találunk v -edik állapotban levő molekulákat a halmazban:

$$\eta_v = \frac{1}{Q_{\text{vib}}} e^{-\frac{\varepsilon_v^{\text{vib}}}{k_B T}} \quad v = 0, 1, \dots, \quad (3.37)$$

ahol $\varepsilon_v^{\text{vib}}$ a rezgési energia, $k_B = 1.380649 \cdot 10^{23} \text{ J K}^{-1}$ a Boltzmann-állandó, T a termodinamikai hőmérséklet, Q_{vib} pedig az ún. rezgési partíciós függvény:

$$Q_{\text{vib}}(T) = \sum_{v=0}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon_v^{\text{vib}}}{k_B T}}. \quad (3.38)$$

Vegyük észre, hogy harmonikus oszcillátor közelítésben, az energiaszintek 3.33. egyenletben szereplő kifejezése segítségével, ki tudjuk számolni a rezgési partíciós függvény értékét:

$$\begin{aligned} Q_{\text{vib}}^{\text{HO}}(T) &= \sum_{v=0}^{\infty} e^{-\frac{1}{k_B T} (h\nu v + \frac{1}{2} h\nu)} \\ &= e^{-\frac{1}{2} \frac{h\nu}{k_B T}} \sum_{v=0}^{\infty} e^{-\frac{h\nu}{k_B T} v} \\ &= e^{-\frac{1}{2} \frac{\theta}{T}} \sum_{v=0}^{\infty} e^{-\frac{\theta}{T} v} \quad \text{ahol} \quad \theta = \frac{h\nu}{k_B} \\ &= e^{-\frac{1}{2} \frac{\theta}{T}} \sum_{v=0}^{\infty} (e^{-\frac{\theta}{T}})^v \\ &= \frac{e^{-\frac{1}{2} \frac{\theta}{T}}}{1 - e^{-\frac{\theta}{T}}}, \end{aligned} \quad (3.39)$$

ahol szokás rezgési hőmérsékletnek is hívni a $\theta = \frac{h\nu}{k_B}$ mennyiséget. Vegyük észre, hogy a mértékegysége $[\theta] = \text{K}$!

Morse-oszcillátor vagy a teljes PES figyelembe vétele esetén nem áll rendelkezésre ilyen egyszerű képlet, de az energiaszintek numerikus ismerete esetében elvégezhető a felösszegzés (elegendő azt a véges sok energiaszintek kiszámítani, amelyre az $e^{-\epsilon_v^{\text{vib}}/k_B T}$ nem elhanyagolható járulékot ad).

Érdekesség: Valamennyi rezgési(-forgási) állapot ismerete esetén a rezgési(-forgás) partíciós függvény (és ebből minden fontos termodinamikai mennyiség) előállítható az állapotokra való direkt felösszegzéssel.

Ha csupán néhány hőmérsékleten érdekel bennünket egy-két mennyiség „termikusan átlagolt” értéke, akkor nem biztos, hogy „érdemes” a sok köztes részletet kiszámítani, érdekesebb lehet közvetlenül annak az egy-két termikus mennyiségnek az értékét megkapni. Ezen korábban már sokan gondolkoztak, és megmutatták, hogy ilyen esetben hatékony numerikus leírást szolgáltat a pályaintegrál módszer, mert az közvetlenül (esetleg bizonyos közelítésekkel) a termikus mennyiséget tudja szolgáltatni.

Ezzel szemben, ha a molekuláris rendszerről részletes információkra van szükségünk, a molekula teljes (kvantum)dinamikai jellemzése a célunk, akár egy kvantumdinamikai adatbázis felépítése, akkor szükséges kiszámítani a sok (összes) költött állapotot. Ha ezt egyszer megtettük, akkor ezen adatbázis segítségével bármilyen mennyiséget ki tudunk számolni nagy pontossággal, szimulációkat tudunk végezni a molekuláris rendszerre akár egy időfüggő, külső tér jelenlétében is. Ehhez, úgy tűnik, hogy nem lesz jó a pályaintegrál formalizmus, a „hullámfüggvényes” formalizmusra lesz szükségünk.

Formálisan a pályaintegrál és a hullámfüggvény-formalizmus ekvivalens, de a gyakorlatban nagyon nehéz a pontos energiákat kinyerni egy pályaintegrál számolásból kapható termikusan átlagolt értékekből (ld. a 2.12. egyenletrendszer).

A kémiai rendszerek leírásánál kényelmes helyzetben vagyunk, mert választhatunk, hogy melyik formalizmust szeretnénk használni. Atommagok szerkezetének megértéséhez az atommagokat alkotó kvarkok kölcsönhatására azonban jelenleg a pályaintegrálformalizmussal lehetséges szimulációkat végezni (kvantum-kromodinamika), amelyből végül néhány értékes jegyre lehetséges kinyerni az állapotokhoz tartozó energia (tömeg) értékeket és ebből rekonstruálni a kvarkspektrumot.