

## 1. Bevezetés

1993-ban védtem meg a Magyar Tudományos Akadémián a kandidátusi dolgozatomat, amely alapján később a Budapesti Műszaki Egyetem doktor (Ph.D.) fokozatot ítelt oda. Ez a doktori értekezés a kandidátusi dolgozatom megvédése óta eltelt évek munkájának eredményét foglalja össze 22 kiválasztott közlemény és egy meghívásra tartott előadás alapján. Az értekezés fejezetcímei után római számmal jelölve sorolom fel az adott fejezethez tartozó közleményeket. Ezeket külön is felsorolom az értekezés elején. Általában az adott közleményben használt mértékegységeket használom az értekezésben is. Az adott fejezethez tartozó hivatkozások a fejezet végén találhatóak. Munkámat a Budapesti Műszaki Egyetem Szervetlen Kémia Tanszékén és a Henri Poincaré, Nancy 1 Tudományegyetem Elméleti Kémia Tanszékén végeztem.

A dolgozat három alapvető elméleti kémiai fogalmat tárgyal, az elektron korrelációt, az energia hiperfelület minimumait és az elektronsűrűséget. Mivel a dolgozat a kis energiájú, gyenge intramolekuláris kölcsönhatásokra koncentrál, ezért a jelenleg alkalmazható lehetőleg legpontosabb elméleti kémiai módszereket kellett használnom. A hangsúly itt a lehetőleg szón van, hiszen minden elméleti számítás kompromisszum. A legpontosabb, a teljes konfigurációs kölcsönhatás módszer ismert, de ezek a számítások kémiai szempontból is érdekes molekulák esetében jelenleg kivitelezhetetlenek. A fő cél annak az elméleti szintnek a megtalálása, amely kísérleti szempontból is hasznos. Itt nem egyszerűen a kísérleti eredmények reprodukálásáról van szó, hiszen számtalan, biztosan létező jelenség marad a kísérleti technikák számára láthatatlan. Ebben a tekintetben egy koherens, jól működő elmélet képes a hiányzó láncszemek megtalálására. Gondoljunk itt a kémiai reakciók megértésében döntő szerepet játszó átmeneti komplexekre. Ezzel összefüggésben a legújabb kísérleti módszerek és molekuladinamikai számítások rendkívül tanulságos eredményeket adnak az atomi és molekuláris mozgásokkal kapcsolatban.<sup>1</sup>

A kísérleti módszerek sok esetben csak egy statisztikai átlagot képesek visszaadni, ezzel szemben egyes, kiválasztott molekulák pályáinak követése a lehető legegyszerűbben megvalósítható egy elméleti módszer segítségével. És itt eljutottunk egy az angol nyelvben nemrég megjelent kifejezéshez: ez a *computer experiment*, amit számítógéppel végzett kísérletnek lehet fordítani. Ennek a célja nem kizárólag valamely kísérleti eredmény reprodukálása, hanem a rendszer vagy molekula tulajdonságainak megértése. Ebben az értelemben a számítógép egy kísérleti eszköz a sorban, amely azon kívül, hogy kísérletileg mérhető eredményeket is adhat (pl. IR, NMR, UV spektrumok, molekulák geometriája, energia, reakcióhő, elektronsűrűség, dipól, kvadrupól momentum stb.), ad egy sor kísérletileg nem, vagy alig mérhető eredményt (kötésrend, atomi töltés, delokalizáció, átmeneti komplex energiája és szerkezete, energia és elektronsűrűség particionálások).

Fontos megjegyezni, hogy a kísérleti és elméleti eredmények összehasonlítását nagyon körültekintően kell végezni. Ismert, hogy más geometriát mérnek a különböző kísérleti módszerek, és ezeket csak alkalmas transzformáció után szabad a számított,  $r_e$ , szerkezettel összehasonlítani.<sup>2</sup> A közvetlen összehasonlítás hibás. Ugyanígy hibát követ el az, aki anharmonikus kísérleti IR frekvenciát hasonlít össze harmonikus számított frekvenciával. Figyelembe kell venni az oldószerek hatását és a halmazállapotot is. A másik fontos szempont a kísérleti hibák körültekintő analízise. Amikor Pople és munkatársai<sup>3</sup> egy reakcióhőket tartalmazó adatbázis (G2 adatbázis) kialakításához gyűjtötték a megbízható kísérleti adatokat, csak kevés olyan kísérleti eredmény maradt, amely kiállta a kritikus analízist. Megjegyzendő, hogy a reakcióhők számítógéppel történő megjósolása óriási jelentőségű és az elméleti módszerek fejlesztésének egyik fő hajtóereje. Jelenleg számos, kvantitatív eredményeket adó

módszer létezik és a sűrűség funkcionál módszerek elfogadottsága nagyot javult, miután Becke<sup>4</sup> egy olyan módszert javasolt, amely a legdrágább hagyományos módszerekhez hasonlóan jó eredményt adott. Ezen a ponton eljutottunk egy másik nagyon fontos szemponthoz. Minden kísérlet pénzbe és időbe kerül és ez a számítógépes kísérletekre is vonatkozik. A kvantumkémiai egyenletek számítógéppel történő megoldása óriási erőforrást igényelhet (memória, lemez és műveleti sebesség), amely a rendszer méretének növekedésével, a hagyományos algoritmusok alkalmazása mellett olyan gyorsan nőhet, hogy a szükséges számítások még viszonylag kis molekulák esetében is elvégezhetetlenné válnak (pl. G2,<sup>3</sup> CBS-Q és CBS-4<sup>5</sup> képződéshő számításra alkalmas módszerek). A gépidő a full-CI (teljes konfigurációs kölcsönhatás) módszer esetében faktoriálisan nő a molekula méretének növekedésével. Ezzel módszerrel jelenleg maximum 2-5 atomos molekulák számításait lehet elvégezni a bázis méretétől függően. A nagyon jó eredményeket szolgáltatató CCSD(T) módszer számításigénye a 7. hatvány szerint nő a bázis méretének növelésekor, és jelenleg 10-12 atomot tartalmazó molekulákat lehet ezzel a módszerrel kiszámolni. A CCSD módszerrel valamivel több, durván 15 atomot, míg az MP2 módszerrel jelenleg már 30-50 atomot tartalmazó nem szimmetrikus molekulát is ki lehet számolni. A HF és a műveletigény szempontjából a HF-hoz közelálló KS-DFT módszerek méretfüggését a legújabb algoritmusok már a lineárishoz közelítik és akár 200 atomot tartalmazó molekulákra is el lehet végezni ezeket a számításokat. Az új algoritmusok megjelenése és a számítógépek gyors fejlődése egyre kedvezőbb helyzetet teremt az elmélet gyakorlati, rutinszerű alkalmazásához.

Ez a dolgozat azokat a tudományos közleményekben is megfogalmazott eredményeimet foglalja össze, amelyekben kezdeményező szerepet játszottam. Szisztematikusan tárgyalom az elektronkorreláció kémiai következményeit és a sűrűség funkcionál elmélet alkalmazhatósági területeit.

## 2. Számítási módszerek

Az elmélet célja az időtől független Schrödinger-egyenlet megoldása

$$H(\mathbf{r},\mathbf{R}) \Psi(\mathbf{r},\mathbf{R}) = E(\mathbf{R}) \Psi(\mathbf{r},\mathbf{R}), \quad (2.1)$$

ahol  $\Psi(\mathbf{r},\mathbf{R})$  az állapotfüggvény, amely explicit módon függ a molekulát alkotó  $n$  elektron  $3n$  koordinátáitól, amelyet  $\mathbf{r}$ -rel jelölünk és implicit módon függ a molekulát alkotó  $N$  atom koordinátáitól, amelyet  $\mathbf{R}$ -rel jelölünk. Az explicit és implicit megkülönböztetést, a magok és az elektronok koordinátáinak szeparálását a Born-Oppenheimer közelítés<sup>6</sup> érvényessége teszi lehetővé. Ebben a közelítésben az energia a magok  $3N$  koordinátájától mint egyszerű paraméterektől függ. Így az  $E(\mathbf{R})$  egy ún. potenciális energia hiperfelületet (PEH) definiál, amelyet a Schrödinger-egyenlet Born-Oppenheimer közelítéséből lehet megkapni. A  $H(\mathbf{r},\mathbf{R})$  Hamilton-operátort az  $\mathbf{R}$  magpozíciók rögzítése után írjuk fel, és tartalmazza az elektron kinetikus energia, az elektron-mag vonzás, az elektron-elektron és a mag-mag taszítás operátorát. A Schrödinger-egyenlet Born-Oppenheimer közelítés felhasználásával történő megoldása  $3n$  változót tartalmazó parciális differenciálegyenletre vezet. Ennek megoldása nagyon nehéz, ezért célszerű közelítéseket bevezetni.

### A megszorított Hartree-Fock-módszer hibái

Az első közelítés szerint  $3n$  változó helyett  $n$  molekulapályát (MO) vezetünk be, amelyek mindegyike 3 koordinátától függ csupán. Minden egyes MO egyetlen elektron valószínűségi eloszlását írja le a többi  $n-1$  elektron átlagos terében. A fermion antiszimetria korrekt figyelembevétele érdekében a hullámfüggvényt determináns alakban kell felvennünk. Egy iteratív eljárás során a kezdeti, próba MO-kból önkonzisztens (angolul self-consistent, SCF) MO-kat konstruálunk az energia variációs elven történő minimalizálásával. Ezt a módszert hívják ab iníció Hartree-Fock-módszernek,<sup>7,8</sup> amely a fenti közelítés ellenére sok esetben kémiai szempontból hasznos eredményt adott és meglehetősen népszerűvé vált. Ebben a dolgozatban ezt a módszert tekintem kiindulási alapnak.

A HF módszer az egyes elektron-elektron kölcsönhatásokat kiátlagolja, ezért bármely módszer, amely ennél pontosabb leírást kíván adni, szükséges hogy pontosabban kezelje az elektron-elektron kölcsönhatást (korrelációt). A jobb megértés érdekében tekintsük át röviden, milyen jellegű hiba adódik a HF közelítésből. Egy kiválasztott, a többi elektron terében mozgó elektron közvetlen környezetében a többi elektron sűrűsége lecsökken, egy lyuk képződik. A lyukat integrálva pontosan  $-1$ -et fogunk kapni. Ez a lyuk két komponensre bontható: a Fermi-lyuk (cserélődési lyuk), amely az azonos spinű elektronokra vonatkozik, pontosan nulla elektronsűrűséget eredményez a kiválasztott elektron helyén és integrálásakor  $-1$ -et ad. A Coulomb-lyuk az elektronok Coulomb-taszításából adódik, és a többi elektron sűrűségét spintől függetlenül csökkenti a kiválasztott elektron körül, integrálásakor nullát kapunk. A HF módszer a determináns alakú hullámfüggvény segítségével a Fermi-lyukat jól leírja - pontosan nulla a valószínűsége két azonos spinű elektron egybeesésének - de a Coulomb lyukat nem, mivel bármely pontban a többi elektron átlagos sűrűségével számol, ezért nem tudja az elektron helyén bekövetkező sűrűség csökkenést figyelembe venni.

A Fermi-lyuk szemléltetésére egy két elektronos tripllett állapotú rendszer megfelelő. Helyezzük két különböző pályára ( $\phi_1$ -re és  $\phi_2$ -re) a két elektront azonos,  $\alpha$  spinnel. A HF determináns hullámfüggvény,  $\Psi(\mathbf{r}_1s_1, \mathbf{r}_2s_2)$ , a következő alakú lesz:

$$\Psi(\mathbf{r}_1s_1, \mathbf{r}_2s_2) = 2^{-1/2} \alpha(s_1) \alpha(s_2) [\phi_1(\mathbf{r}_1) \phi_2(\mathbf{r}_2) - \phi_1(\mathbf{r}_2) \phi_2(\mathbf{r}_1)]. \quad (2.2)$$

Annak valószínűsége, hogy az egyik elektront az  $\mathbf{r}_1$  pontban (1) a másik elektront az  $\mathbf{r}_2$  pontban (2) találjuk, a  $|\Psi|^2$ -ből kiszámítható:

$$|\Psi|^2 = |\alpha(s_1)|^2 |\alpha(s_2)|^2 [|\phi_1(\mathbf{1})|^2 |\phi_2(\mathbf{2})|^2 - 2 \phi_1(\mathbf{1}) \phi_2(\mathbf{2}) \phi_1(\mathbf{2}) \phi_2(\mathbf{1}) + |\phi_1(\mathbf{2})|^2 |\phi_2(\mathbf{1})|^2]. \quad (2.3)$$

Megjegyzés: a képletben a pályákat valósnak tekintettük, komplex pályák esetén a komplex konjugáltakat jelölni kell. Ha  $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$ , akkor könnyen belátható, hogy  $|\Psi|^2 = 0$ , vagyis a két elektron azonos térbeli pontban való megtalálásának valószínűsége nulla. Ehhez a hullámfüggvény antiszimetriája elegendő volt, a Coulomb-taszítás sehol nem jelent meg. A valóságban a Coulomb-taszítást is figyelembe kellene venni, de párhuzamos spinű elektronok esetében ennek hiánya kevésbé zavaró, mivel a cserélődési lyuk a meghatározó.

Most vizsgáljuk meg azt az esetet, amikor egyetlen pályán,  $\phi_1$ , két ellentétes spinű elektron található,  $\alpha(s_1)$  és  $\beta(s_2)$ . A HF determináns hullámfüggvény,  $\Psi(\mathbf{r}_1s_1, \mathbf{r}_2s_2)$ , a következő alakú lesz:

$$\Psi(\mathbf{r}_1s_1, \mathbf{r}_2s_2) = 2^{-1/2} \phi_1(\mathbf{r}_1) \phi_1(\mathbf{r}_2) [\alpha(s_1) \beta(s_2) - \alpha(s_2) \beta(s_1)]. \quad (2.4)$$

A  $|\Psi|^2$ -ből ismét kiszámítható annak valószínűsége, hogy az egyik elektront az  $\mathbf{r}_1$  pontban (1) a másik elektront az  $\mathbf{r}_2$  pontban (2) találjuk  $s_1 = +1/2$  és  $s_2 = -1/2$  spinnel:

$$|\Psi|^2 = |\varphi_1(\mathbf{1})|^2 |\varphi_1(\mathbf{2})|^2 / 2. \quad (2.5)$$

Az összetett esemény valószínűsége a két egyedi esemény valószínűségének szorzata. Ez alapján egyértelmű, hogy az ellentétes spinű elektronok mozgása egymástól független, más kifejezéssel élve nem korrelált. A valóságban ezzel szemben a Coulomb-korreláció megakadályozza, hogy két ellentétes spinű elektron túl közel kerüljön egymáshoz. A szakirodalomban ezt a jelenséget hívják elektronkorrelációnak. Ebben az értekezésben is ilyen értelemben használom az elektronkorreláció kifejezést.

A HF módszer a hiányzó Coulomb-korreláció miatt túl közel engedti egymáshoz az ellentétes spinű elektronokat. A hidrogén molekula HF módszerrel számított elektronsűrűsége túl kicsi a magokban és túl nagy a kötés középpontjában. Általában megfigyelhető HF számítások során, hogy kovalens kötések esetében a két atom közötti túlzott elektron koncentráció a kötések rövidüléséhez, a molekula összezsugorodásához vezet. Disszociációkor pedig a HF módszer túl ionossá teszi a molekulákat, ami a módszert ilyen jellegű vizsgálatokra alkalmatlanná teszi. Az értekezésben használt, a Coulomb-korrelációt leíró módszereket később mutatom be.

### Bázis függvények

A második közelítés bevezetésének oka az, hogy a számítógépekkel sokkal jobban lehet lineáris egyenletrendszereket megoldani, mint parciális differenciálegyenlet-rendszereket. A HF egyenleteket egy alkalmasan megválasztott bázison kifejtve alakítják lineáris egyenletrendszerre. A bázis egy ügyesen kiválasztott 3 dimenziós függvényhalmaz. Bővítésével, a kifejtéshez használt függvények számának növelésével a MO-k egyre pontosabban írhatók le. Bázisként leggyakrabban az atommagokra helyezett atompályákat (AO) használják a kifejtéshez. Az alkalmazott AO-k a megfelelő atomok HF megoldásából kapott pályákra hasonlítanak. A számításokhoz gyakran a jól ismert ún. standard bázisokat használják, amelyeknek kiterjedt irodalma van.<sup>9</sup> Az AO bázis függvények többnyire Gauss függvények, vagy azok lineáris kombinációi, mert az ilyen alakú függvények használata lehetővé teszi a HF mátrix-elemekhez szükséges integrálok analitikus kiszámítását. A legegyszerűbb bázis a minimális bázis, ami minden pályához egy AO-t rendel.

Jobb minőségű bázist nyerünk az AO-k alkalmasan választott megduplázásával (dupla-zéta bázis), megháromszorozásával (tripla-zéta bázis), vagy esetleg további többszörözésével. Az elméleti magyarázat szerint több különböző exponensú - sugár irányban eltérő módon lefutó - pálya rugalmasabbá teszi az atom leírását, így eltérő kémiai környezetben is jó leírást kaphatunk, anélkül, hogy a pálya exponenseket külön variálnánk.

A bázis minősége tovább javítható polarizációs függvények alkalmazásával. A polarizációs függvények d, f és magasabb rendű függvények, amelyek az adott atom vegyértékpályái felett helyezkednek el és alapállapotban betöltetlenek. A később tárgyalandó korrelációs módszerek lényegesen jobb eredményt adnak, ha a bázis polarizációs függvényeket is tartalmaz.

A kis exponensú, nagy kiterjedésű diffúz függvények nélkülözhetetlenek anionok helyes leírásakor, de a korrelációs energia számításakor is előnyt jelent használatuk. Jelölésük: +.

Az értekezésben használt standard bázisok felsorolása (csak abban az esetben adok meg külön irodalmi hivatkozást, ha az adott bázis nem szerepel a 9. irodalomban):

- **3-21G bázis:** Szimpla-zéta törzs, dupla-zéta vegyértékhéj bázis. A törzs atompályáit 3 Gauss függvény lineáris kombinációjaként építik fel, a vegyértékhéj atompályáit 2 ill. 1 Gauss függvényből építik fel. Az s és p pályák exponense megegyezik. Ehhez a bázishoz csak a 3. periódustól kezdve alkalmaznak d polarizációs függvényt. Jelölése diffúz pályákkal és polarizációs függvényrel kiegészítve: **3-21+G(d)**.
- **6-31G(d,p) bázis:** Szimpla-zéta törzs, dupla-zéta vegyértékhéj bázis. A törzs atompályáit 6 Gauss függvény lineáris kombinációjaként építik fel, a vegyértékhéj atompályáit 3 ill. 1 Gauss függvényből építik fel. Az s és p pályák exponense megegyezik. A hidrogénatomhoz p polarizációs függvényt alkalmaznak. Az 2. periódustól kezdve alkalmaznak hozzá d polarizációs függvényt. Jelölése diffúz pályákkal kiegészítve: **6-31+G(d,p)**.
- **6-311G(d,p) bázis:** Szimpla-zéta törzs, tripla-zéta vegyértékhéj bázis. A törzs atompályáit 6 Gauss függvény lineáris kombinációjaként építik fel, a vegyértékhéj atompályáit 3 ill. 1, 1 Gauss függvényből építik fel. Az s és p pályák exponense megegyezik. A hidrogénatomhoz p polarizációs függvényt alkalmaznak. Az 2. periódustól kezdve alkalmaznak esetleg több - 2 vagy 3 - d és f polarizációs függvényt. Jelölése diffúz pályákkal kiegészítve: **6-311+G(3df,3pd)**.
- **cc-pVDZ, pVTZ bázisok:** Dunning<sup>10-12</sup> által újabban kifejlesztett korreláció-konzisztens dupla- (**D**) és tripla- (**T**) zéta polarizált vegyértékhéj bázisok. Jelölése diffúz pályákkal kiegészítve: **aug-cc-pVxZ**, ahol x=D, T, Q, 5.

A HF módszert egyre jobb bázisokkal használva, megközelíthető a HF limit, a végtelen nagy bázissal számítható energia. Ez a határérték megfelel a HF parciális differenciálegyenlet-rendszer megoldásával kapható energiának. Megjegyzendő, hogy a kis bázissal számított energia nagyon távol esik a HF limittől, de a molekula más számított tulajdonságai pl. az egyensúlyi geometria - az energia hiperfelület minimumának helye - lehet viszonylag jó. Ez a gyakorlati megfigyelés - amely elméletileg is megalapozott - a háttere annak, hogy pl. HF/3-21G(d) geometriát használnak sokkal nagyobb bázissal történő energia számítás céljából. Az ilyen számítások esetében elkülönítve jelölik az energia számítási és a geometria optimalizálási módszert pl. a következő módon: HF/6-311+G(d)//HF/3-21G(d), ahol 6-311+G(d) bázissal számítják az energiát és 3-21G(d) bázissal számítják a geometriát. Mint korábban láthattuk, a HF módszer hibája túlzottan rövid kovalens kötésekhez kell hogy vezessen, mivel a kötés középpontjában túlzott az elektron koncentráció. Ez a hiba a 3-21G(d) bázis használata esetén a bázis gyenge minősége miatt nem érvényesül, így a HF limitnél lényegesen hosszabbak az ezzel a bázissal számított egyensúlyi kovalens kötéstávolságok, és sokkal jobb egyezést mutatnak a kísérleti eredményekkel.

### Elektronkorreláció

A HF limit teljes energia és az egzakt nem relativisztikus teljes energia közötti különbség a korrelációs energia. Ez az energia a teljes energia csupán egy százaléka alatti érték, de gyakorlati kémiai szempontból nagyon fontos szerepet játszik. A kémiai reakciók energiája csak töredéke a molekulák teljes energiájának, mert a kötés kialakításában csak néhány lazán kötött vegyértékelektron vesz részt. Az egy elektronnál jutó korrelációs energia 50-100 kJ/mol, ami éppen a kémiai reakciók energia tartománya. Ha a HF módszer szisztematikusan tévedne minden esetben, akkor a HF közelítés nem okozna nagy hibát a reakcióhők számításakor, de ez nem teljesül. A korrelációs energia jelentősen változhat a kémiai reakciók során.

Ezért a HF módszer sikeresen csak olyan esetben alkalmazható, amelyekben a hibák kölcsönösen kiejtik egymást. Ez az oka annak, hogy az izodezmikus reakciók<sup>13</sup> - amelyekben az elektronpárok száma nem változik - energiája sokkal megbízhatóbban határozható meg HF módszerrel. A HF módszert általában nem célszerű energia számításra használni. A kémiai szempontból is hasznos módszereknek kvantitatív módon kell az elektronkorrelációt figyelembe venni és a hibát megbízhatóan 4 kJ/mol (1 kcal/mol) körüli értékre kell leszorítani.

A teljes konfigurációs kölcsönhatás (angolul full-CI) módszer a HF módszer megoldásakor kapott, az adott AO bázison értelmezett betöltött és üres molekulapályákból indul ki. Az egzakt hullámfüggvénynek ugyanúgy antiszimmetrikusnak kell lennie, mint a HF hullámfüggvénynek, így a HF pályákból képzett determinánsok lineáris kombinációja segítségével kifejezhető. A determinánsokat úgy képzik, hogy a betöltött pályákat minden lehetséges módon üres pályákkal helyettesítik (gerjesztett állapotok), ezután a variációs elv segítségével meghatározzák a determinánsok legmélyebb energiát adó kombinációját. Ennek alapján belátható, hogy egy ilyen módszer műveletigénye faktoriális függést mutat a pályák számától, és legfeljebb néhány atomot tartalmazó molekulák kiszámítását teszi lehetővé.<sup>14</sup> A full-CI számítás az adott bázison végezhető legjobb számítás, ezért referenciaként használható a bázis minősítésére, ill. más korrelációs módszerek minősítésére az adott bázison. A végtelen nagy bázison végzett full-CI számítást tökéletes CI-nek (angolul complete-CI) nevezhetjük, ez a lehető legjobb megoldás, de csak elvi jelentősége van.

A számításigény csökkentését a CISD módszer úgy oldja meg, hogy a HF determinánsban csak az egyszeres (Single) és kétszeres (Double) cseréket hajtják végre (egyszeres és kétszeres gerjesztések) és az így képzett determinánsok lineáris kombinációját variációsan optimalizálják. Ez a módszer ugyan számítástechnikai szempontból sokkal előnyösebb, de súlyos hibája, hogy nem méretkonzisztens. Ez nagyon egyszerűen belátható, mert egy 2 elektronos rendszer esetében a CISD ekvivalens a full-CI-vel, viszont 2 kölcsönható 2 elektronos rendszer esetében ez nem igaz. A CISD módszert a nála hatékonyabb és méretkonzisztens módszerek nagyrészt kiszorították. A CISD módszer alapproblémája úgy is megfogalmazható hogy két fragmens CISD hullámfüggvényének szorzata nem CISD hullámfüggvény, mivel tartalmaz háromszoros és négyszeres gerjesztéseket. Ezt a problémát elegánsan meg lehet oldani, ha a hullámfüggvénybe a gerjesztéseket exponenciális operátorként vezetik be, ez a csatolt cluster<sup>15</sup> (CC) módszer. Ha csak az egyszeres és kétszeres gerjesztéseket vesszük figyelembe, a CCSD módszer<sup>16</sup> keretében a következő alakú hullámfüggvényt kapjuk:

$$\Psi_{\text{CCSD}} = \exp(T_1 + T_2)\Psi_{\text{HF}}$$

A CCSD módszer a rendszer méretének növekedéséből adódó korrelációs effektusokat korrektil kezeli, de a  $T_1$  és  $T_2$  operátorokat iteratív módon, nem variációsan lehet meghatározni. A molekulák egyensúlyi helyzetében a CCSD módszer az alapállapot korrelációs energiájának 95 %-át képes visszaadni, ami közelít a kémiailag szükséges pontossághoz. Műveletigénye a 6. hatvány szerint nő a rendszer méretének növekedésével. Ha mennyiségi szempontból is kielégítően kívánjuk kezelni az elektron korrelációt, szükség van a háromszoros gerjesztések figyelembe vételére. Ilyen a CCSDT módszer,<sup>17</sup> melynek operátorát  $T_1 + T_2 + T_3$  alakban lehet felírni. Ez a módszer nagyon pontos, de a gyakorlati alkalmazhatósága csekély mert az iterációk műveletigénye a 8. hatvány szerint nő a rendszer méretének növekedésével. Ezért kifejlesztették a CCSD(T) módszert,<sup>18</sup> amely nem iteratív módon számítja a háromszoros gerjesztéseket, és lépés műveletigénye a 7. hatvány szerint, míg az iteratív CCSD lépés műveletigénye a 6. hatvány szerint nő a rendszer méretének

növekedésével. A CCSD(T) módszerhez hasonló a QCISD(T) módszer,<sup>19</sup> ez utóbbi azonban levezetési hibákat is tartalmaz, amelyek ugyan az esetek döntő többségében nem okoznak észrevehető különbséget a két módszer között, de a QCISD(T) módszerrel lehetnek problémák. Létezik a CCSD-vel analóg QCISD módszer is.

Az értekezésben gyakran előfordul a hagyományos módszerek között legegyszerűbbnek és leggyorsabbnak tekinthető másodrendű Møller-Plesset perturbációs módszer,<sup>20</sup> amit MP2-nek rövidítenek. A módszer a HF determináns hullámfüggvényből indul ki, így sikere erősen függ attól, mennyire jó ez a kiindulás. Olyan esetekben, amikor a HF módszer rossz, nem várható jó eredmény a perturbáció számításától. A korábban említett G2 adatbázisra alkalmazva a HF/6-31G(d) módszert, durván 160 kJ/mol korrigált empirikus szórást kapunk. Az MP2/6-31G(d) módszer ezt 30 kJ/mol-ra csökkenti, amely meglehetősen távol esik a kémiai pontosságtól. A tapasztalat szerint az MP2 módszer a korrelációs energia 50-80 %-át képes figyelembe venni. A perturbációs módszerekkel egyre magasabb rendű korrekcióig lehet elmenni, ismert az MP3, MP4, MP5, stb. egyre nagyobb számításigényű módszer, de ez a sorozat nagyon lassan és sok esetben megbízhatatlanul konvergál a full-CI energia felé. Az MP4 módszer egyszerűsített, gyorsabb változatában csak az egyszeres, kétszeres és négyszeres gerjesztéseket veszik figyelembe, jelölése: MP4(SDQ).<sup>21</sup>

Az MP2, CCSD és CCSD(T) módszerek méretkonzisztens korrelációs módszerek, amelyek egyre magasabb költség árán ugyan, de egyre pontosabban veszik figyelembe az elektronkorrelációt. Megfelelően nagy bázis alkalmazása esetén a CCSD(T) módszerrel elérhető a kémiai pontosság is. Míg a HF módszer esetében már a dupla-zéta polarizált bázisok elég jó eredménnyel használhatók (a bázis tekintetében vett konvergencia viszonylag gyors), a korrelációs módszerek ennél nagyobb bázist igényelnek. A korrelációs módszereknek a bázis méretével gyorsan növekvő műveletigénye gyakorlati szempontból komoly probléma. Ennek áthidalására a bázis kibővítési effektusokat a viszonylag gyors MP2 szinten számítják és később ezekkel az értékekkel korrigálják a kisebb bázison végzett nagyon drága MP4, CCSD(T) vagy QCISD(T) számításokat.

Vizsgáljuk meg hogyan alkalmazzák ezt az elvet a G2 elméletben. A legmagasabb szintű számítás egy QCISD(T)/6-311G(d,p) számítás. Az sp diffúz pályák és a (2df) polarizációs függvények hatását MP4 szinten számolják ki. A még nagyobb bázis hatását egy MP2/6-311+G(3df,2p) számítással becslik. Feltételezik, hogy a korrekciók additívek és ugyanakkorak QCISD(T) szinten mint MP2 és MP4 szinten. A fennmaradó korrelációs effektusokat az elektronpárok és a párosítatlan elektronok számának függvényében határozzák meg additív módon. Valamennyi számítást MP2(full)/6-31G(d) módszerrel meghatározott geometriával végzik. A zéruspont korrekciót 0.9829-es faktorializált HF/6-31G(d) frekvenciák alapján határozzák meg. A G2 adatbázis molekuláin a G2 módszer hiba abszolút értékének átlaga 4 kJ/mol körüli (3,8 kJ/mol korrigált empirikus szórás). A G2 módszer egyszerűsített, gyorsított változata a G2(MP2) módszer,<sup>22</sup> hiba abszolút értékének átlaga 6 kJ/mol körüli (5,0 kJ/mol korrigált empirikus szórás).

A CBS-Q módszer,<sup>23</sup> amely gyorsabb és 10 %-kal pontosabb a G2-höz hasonlóan MP2/6-31G(d) bázison meghatározott geometriát és skálázott HF/6-31G(d) zéruspont energiát használ. A korrelációt egy teljes bázisra történő extrapoláció segítségével becslik MP2 szinten, ezt rövidítik angolul CBS-nek. A magasabb szintű korrelációt egy QCISD(T)/6-31+G(d') számítás segítségével veszik figyelembe. A módszer csak 4-5 nehéz atomot tartalmazó molekulák esetében használható. Ennél nagyobb molekulák esetében a CBS-4 módszer a legpontosabb hagyományos módszer. Ez HF/3-21G(d) szinten optimalizált geometriát és zéruspont energiát használ. A magasabb szintű korrelációt egy MP4(SDQ)/6-

31G számítás segítségével veszik figyelembe, továbbá egy csökkentett műveletigényű CBS extrapoláció sémát alkalmaznak. A módszer hiba abszolút értékének átlaga 8 kJ/mol körüli érték.

Az MP és CC módszerek az elektronkorreláció leírásához a HF determináns hullámfüggvényét használják kiindulásként. Ebből fakad ezen módszerek legnagyobb hiányossága. Az egyensúlyi geometria közelében ugyan megfelelő, a legjobb módszerek esetében akár kémiai pontosságot elérő eredményeket kaphatunk segítségükkel, de az energia hiperfelületen az egyensúlyi geometriától távolodva a HF determináns egyre rosszabb kiindulás. Mint korábban említettem, disszociáló hidrogén molekula esetében a HF módszer hibás, ionos szerkezetekhez vezet. Ha ugyanezt a folyamatot két determináns segítségével írjuk le, megkaphatjuk a helyes, gyökös disszociáció görbéjét. Ezt a fajta korrelációs hatást hívják statikus, vagy nem dinamikus korrelációnak. A dinamikus korreláció rövid távú kölcsönhatás és egy determináns segítségével meghatározható.<sup>24</sup> A He és a Ne atom tekinthető tiszta dinamikus (közeli) korrelációt tartalmazónak, míg a csaknem teljesen disszociált H<sub>2</sub> molekula csak nem dinamikus (távoli) korrelációt tartalmaz. Ez a nem dinamikus korreláció biztosítja, hogy mindkét elektron a saját atomja közelében maradjon. A több determinánst alkalmazó MCSCF és MRCI módszerek nagy kiterjedésű potenciális energiafelületek leírására sokkal alkalmasabbak a HF, MP2 és CCSD(T) módszereknél, de az előbbieket alkalmazása meglehetősen problematikus, mivel a bázison, a magok koordinátáján és az elektronok számán kívül más bemenő adatokra is szükség van. A referencia konfigurációk kiválasztása nem automatikus és a nem megfelelően választott referencia konfigurációk méret konzisztencia hibákhoz valamint szakadásokat tartalmazó hiperfelületekhez vezetnek. Az automatikus teljes aktív tér CAS módszerek nagyobb rendszerek esetén a kombinatorikus robbanás miatt nem használhatók, így az aktív tér jelentős csökkentésére van szükség. Az értekezésben több-determináns módszereket nem használok, csupán azért említettem meg őket, mert az általam is használt egydetermináns módszerek lényeges hibáira világítanak rá.

### Sűrűség funkcionál elmélet

Az eddig tárgyalt klasszikusnak, vagy hagyományosnak nevezhető módszerek a Schrödinger által bevezetett  $n$ -elektronos  $3n$  dimenziós hullámfüggvényen alapulnak. A hullámfüggvénynek nincs közvetlen fizikai értelme, viszont a belőle származtatható 3 dimenziós elektronsűrűség függvénynek van. A sűrűség funkcionál elméletben (angolul density functional theory, rövidítve DFT) elvileg nincs szükség a hullámfüggvényre és az energia, valamint az elektronsűrűség meghatározása közvetlenül is történhet (ennek ellenére, mint később látni fogjuk, a jelenleg legnépszerűbb DFT módszer használ hullámfüggvényt). Az áttérés  $3n$  változóról 3-ra potenciálisan nagy egyszerűsödést jelent. A DFT alapja a Hohenberg-Kohn tétel (1964),<sup>25</sup> amely kimondja, hogy az alapállapot elektronsűrűsége,  $\rho(\mathbf{r})$ , egyértelműen meghatározza a külső potenciált,  $v(\mathbf{r})$ -t (egy additív konstansától eltekintve). Mivel  $\rho(\mathbf{r})$  integrálásakor megkapjuk az elektronok számát és  $\rho(\mathbf{r})$  meghatározza a teljes Hamilton-operátort, így közvetve meghatározza az összes tulajdonságot, amit a Hamilton-operátor meghatároz. Például az  $n$  elektronos alapállapotú hullámfüggvényt,  $\Psi$ -t, és a potenciális energia hiperfelületet.

Az energia,  $E$ , az elektronsűrűség,  $\rho(\mathbf{r})$ , alábbi funkcionáljaként írható fel a  $v(\mathbf{r})$  külső potenciál jelenlétében (külső potenciál lehet az atommagok potenciálja, de lehet más is):

$$E_{v(\mathbf{r})}[\rho(\mathbf{r})] = \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + T_s[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})], \quad (2.6)$$



ahol  $T_s$  a kölcsönhatásban nem lévő rendszer kinetikus energiája,  $J$  az elektron-elektron Coulomb-taszítás és  $V_{xc}$  a cserélődési és korrelációs funkcionál. Megjegyzendő, hogy a  $J$  kiszámítása,  $J = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'$ , nem okoz nehézséget, viszont a  $T_s$  és a  $E_{xc}$  kiszámítása további megfontolásokat igényel. Kohn és Sham (KS)<sup>26</sup> 1965-ben a HF egyenletekhez hasonló alakra hozta a DFT egyenleteket, az egyetlen különbséget a cserélődési korrelációs potenciál bevezetése jelentette ( $v_{xc}(\mathbf{r}) = \delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] / \delta \rho(\mathbf{r})$ ), amely a cserélődési korrelációs energia funkcionál deriváltja. Ezzel az elektronkorrelációt is magában foglaló KS potenciállal a HF módszerhez hasonlóan önkonzisztens módon meghatározzák a KS pályákat. Minden iterációs lépésben újraszámítják a  $v_{xc}(\mathbf{r})$  potenciált egy alkalmasan megválasztott  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  funkcionál segítségével. A KS-DFT számítási igénye alig nagyobb mint a HF módszeré. De nagyon fontos különbség a két módszer között, hogy a KS egyenletek elvileg egzaktak, ha az egzakt  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  funkcionált használjuk.

Két elektronos rendszerre viszonylag egyszerűen bemutatatható a KS potenciál,  $v^{KS}$ , alakja. Induljunk ki a KS egyenletekből:

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + v^{KS}[\rho(\mathbf{r})] \right) \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (2.7)$$

Alapállapotban csupán egyetlen kétszeresen betöltött pálya van, amely az elektronsűrűségből kifejezhető:  $\varphi(\mathbf{r}) = \sqrt{\rho(\mathbf{r})/2}$ . Ezt behelyettesítve a fenti egyenletbe a KS potenciál is kifejezhetővé válik:

$$v^{KS}(\mathbf{r}) = \frac{\nabla^2 \rho(\mathbf{r})}{4\rho(\mathbf{r})} - \frac{(\nabla \rho(\mathbf{r}))^2}{8\rho(\mathbf{r})} + \varepsilon, \quad (2.8)$$

ahol  $\varepsilon$  az ionizációs energia. A KS egyenletek sajátértékeinek,  $\varepsilon_i$ , és sajátfüggvényeinek,  $\varphi_i$ , nincs fizikai értelme egyetlen kivétellel. Izolált rendszerek esetében, ahol  $v(\infty) = 0$ , belátható, hogy a legfelső pálya ionizációs energiája megegyezik a negatív egzakt ionizációs energiával. A másik nagyon érdekes tulajdonság, hogy a KS pályákból az egzakt alapállapotú elektronsűrűséget is meg lehet kapni, mert tükrözik a korrelációs hatásokat is.

A gyakorlati alkalmazások során minden azon múlik, hogy hogyan közelítjük az  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  funkcionált. A lokális sűrűség közelítés (angolul local density approximation, amit LDA-nak rövidítenek) a  $\rho$  sűrűségű homogén kölcsönható elektrongáz egy elektronra jutó cserélődési-korrelációs energiáját használja erre a célra. Ennek értéke nagyon pontosan ismert. Az LDA lassan változó sűrűségű elektrongáz esetén ad jó megoldást, de a tapasztalat szerint más esetekben is viszonylag jól alkalmazható, de a kémiai pontosságtól messze elmarad, különösen kovalens kötések esetében. A közelítés következő szintjét általánosított gradiens közelítésnek nevezték el (angol rövidítése GGA). Ebben a módszerben az elektronsűrűség gradiensét is felhasználják a cserélődési-korrelációs funkcionál felépítésekor.

Az értekezésben az alábbi GGA-DFT és hibrid funkcionálokat használom:

- (i) **BP**: a funkcionál cserélődési tagját 1988-ban Becke<sup>27</sup> a korrelációs tagját 1986-ban Perdew fejlesztette ki.<sup>28</sup> Mindkét funkcionál az LDA közelítésből indul ki és azokhoz illeszt gradiens korrekciót.

- (ii) **BPW**: a Becke cserélődési funkcionál és a Perdew-Wang 91 korrelációs funkcionál<sup>29</sup> kombinációja.
- (iii) **BLYP**: a Becke cserélődési funkcionál és a Lee, Yang, Parr korrelációs funkcionál<sup>30</sup> kombinációja.
- (iv) **B3P és B3PW**: ezek az ú.n. hibrid módszerek, több cserélődési és korrelációs funkcionál lineáris kombinációi az alábbi formában:

$$A \cdot E_x[\text{Egzakt}] + (1-A) \cdot E_x[\text{S}] + B \cdot \Delta E_x[\text{B}] + E_c[\text{VWN5}] + C \cdot \Delta E_c[\text{P}], \quad (2.9)$$

ahol  $E_x[\text{Egzakt}]$  a KS pályákból a HF módszerben alkalmazott képlet szerint, egzakt módon, közelítés nélkül számított cserélődési energia,  $E_x[\text{S}]$  a Slater által javasolt cserélődési funkcionálból számított energia,  $\Delta E_x[\text{B}]$  a Becke által javasolt GGA cserélődési energia korrekció,  $E_c[\text{VWN5}]$  a Vosko, Wilk és Nussair<sup>31</sup> által javasolt korrelációs funkcionálból számított energia,  $\Delta E_c[\text{P}]$  a Perdew vagy a Perdew-Wang GGA korrelációs korrekció. Az  $A$ ,  $B$  és  $C$  lineárkoefficienseket Becke határozta meg<sup>4</sup> úgy, hogy a G2 adatbázis képződéshőjéhez illesztette a számított képződéshőket ( $A=0.2$ ,  $B=0.72$ ,  $C=0.81$ ). Becke eredetileg a PW korrelációs funkcionált használta, de ugyanazok az  $A$ ,  $B$  és  $C$  lineárkoefficiensek jó eredményt adnak a régebbi P korrelációs funkcionállal is.

- (v) **B3LYP**: ezt a hibrid funkcionált a GAUSSIAN 92/DFT<sup>32</sup> programban publikálták először a Becke által javasolt B3PW hibrid módszer mintájára az alábbi alakban:

$$A \cdot E_x[\text{Egzakt}] + (1-A) \cdot E_x[\text{S}] + B \cdot E_x[\text{B}] + (1-C) \cdot E_c[\text{VWN3}] + C \cdot E_c[\text{LYP}], \quad (2.10)$$

ahol a jelölések megfelelnek az előző egyenlet jelöléseinek. A korrelációs részt azért kellett erősen átalakítani, mert a LYP korrelációs funkcionál nem a VWN3 LDA korrelációs funkcionál korrekciója így ez utóbbi súlyát csökkenteni kell, nehogy túlzott korrelációt vezessünk be. Érdekes módon a Becke által eredetileg ajánlott  $A$ ,  $B$  és  $C$  lineárkoefficiensek jó eredményt adnak ezzel a módszerrel is. Itt meg kell említeni, hogy a LYP funkcionál súlyosan hibás eredményt ad homogén elektrongázra, mivel határértékben nem az LDA-hoz tart. A P és PW korrelációs funkcionál az LDA korrekciója, ezért ez a probléma fel sem merülhet. Az elvi hibák ellenére a BLYP és különösen a B3LYP módszer népszerű.

A számításokat a GAUSSIAN 92/DFT és a GAUSSIAN 94<sup>33</sup> programokkal végeztem. Ezek a programok a funkcionálok integrálásához kétféle rácsot alkalmaznak, a standard SG1 rácsot, amely durván 3000, és a finom rácsot, amely durván 7000 pontot használ atomonként az integráláshoz. Megjegyzendő, hogy ezeket a rácsokat egy speciális algoritmussal ritkítják, a 7000 pont 22000 ponttal ekvivalens eredményt ad (75x302 pont). Ez a GAUSSIAN DFT programok gyorsaságának egyik titka.

A módszer műveletigénye a tradicionális korrelációs módszereknél sokkal kedvezőbb, a jelenlegi algoritmusok használata mellett a rendszer méretének növekedésével a köbös függésnél lényegesen kevésbé nő. Emiatt nagyobb molekulák (200 atom) esetében a DFT az egyetlen módszer, amellyel korrelációs energiát lehet számolni, mert - mint már említettem - a hagyományos korrelációs módszerek műveletigénye az 5.-7. hatvány szerint nő a mérettel. A DFT módszerek műveletigényének méretfüggését tovább lehet csökkenteni a hagyományos algoritmusok lineáris méretfüggést mutató algoritmusokra történő lecserélésével.

Fontos azonban felhívni a figyelmet arra, hogy a GGA-DFT csak formalizmusában hasonlít a KS egyenletekre a közelítő funkcionálok - bármilyen szilárd elvi alapon is konstruálták azokat - nem rendelkeznek az egzakt KS funkcionál tulajdonságaival. Ennek következménye, hogy

pl. a GGA-DFT legfelső betöltött pályájának sajátértéke nem lesz egyenlő a pontos ionizációs energiával hanem az ionizációs energia és az elektronaffinitás átlagát fogja adni. A GGA-DFT pályákból kapott elektronsűrűség nem fog megegyezni az egzakt elektronsűrűséggel. Az energia kifejezésben megjelenhet az önkölcsönhatási hiba, azaz a GGA-DFT funkcionálok egy egy-elektronos rendszer (pl. H atom) esetében nem adnak nulla cserélődési vagy korrelációs energiát. Ez a hiba különösen zavaró lehet hidrogén absztrakciós reakciók energiagátjának (égés) leírásakor. Jelenleg a GGA-DFT elvi, áthághatatlan hibáinak feltárása folyik, eközben új funkcionálok keletkeznek. Ennek legsikeresebb példája a hibrid funkcionál család vagy más néven ACM (adiabatikus csatolási módszer, angolul adiabatic connection method). Az ACM egy olyan integrál képlet, amelyben az elektron-elektron kölcsönhatást a kölcsönhatásban nem lévő rendszertől (nulla elektron-elektron csatolás) a teljes kölcsönhatásban lévő rendszerig integrálva írják fel. Az egzakt cserélődés bevezetésének gondolatmenete a következő: Az ACM szerinti analízis azt mutatja, hogy az egzaktul, a KS pályákból számított cserélődés bevezetése hatékonyan kompenzálja az LSDA és GGA-DFT funkcionálok által kis vagy nulla elektron-elektron csatolás esetén elkövetett hibáját.<sup>34,35,36</sup> Ez a hiba abból fakad, hogy az LSDA és GGA-DFT funkcionálok lokálisak abban az értelemben, hogy minden pontban csak az ott érvényes elektronsűrűség és gradiens értékét használják fel, és teljesen függetlenek a szomszédos pontban levő értékektől. Az ezekkel a módszerekkel kapott jó eredmények miatt feltételezhető hogy a molekulákban a valódi cserélődési korreláció kellőképpen lokális. De ez nem általánosan érvényes, hiszen nagyon könnyű olyan példát konstruálni, amelyet a lokális elektron lyuk nem tud leírni (pl.  $H_2^+$  disszociációja). A cserélődési-korrelációs lyuknak más kémiai kötések esetében is van egy kis, nem-lokális komponense. Ebben az értelemben a hibrid módszerekben az egzakt cserélődés bevezetése a nem lokális komponens bevezetését jelenti a GGA-DFT egyenletekbe. A tapasztalat szerint is az eredmények 20-28%-nyi egzakt cserélődés bevezetése után sok területen jól érzékelhetően megjavultak. Például míg a tiszta GGA funkcionálok mintegy 16-20 kJ/mol átlagos hibával számítják ki a G2 adatbázisban található kémiai reakcióhőket, a hibrid funkcionálok esetében ez a hiba 8-10 kJ/mol-ra csökken.

Megjegyzendő, hogy a DFT megtermékenyítően visszahat a hagyományos módszerekre, mivel példaként szolgál arra, hogy - legalábbis elvben - lehetséges olyan módszert konstruálni, amely a korrelációt figyelembe veszi, de műveletigénye a méret növekedésével nem nő gyorsabban mint HF módszeré, amely esetében akár lineáris függés is elérhető. A hagyományos korrelációs módszerek kedvezőtlen viselkedése mögött nem valamilyen áthághatatlan fizikai törvény áll, hanem inkább az alkalmazott matematikai apparátus kedvezőtlen tulajdonságai. Ebben a tekintetben figyelemre méltó a Sæbø és Pulay által kifejlesztett lokális MP2 módszer,<sup>37</sup> amely a kanonikus MP2 módszernél sokkal gyorsabb.

Kis molekulák esetén (5 nehézatom alatt), a hagyományos korrelációs módszerek konvergenciája elérhető, ezért célszerűbb azokat használni. A kis molekulákra vonatkozó DFT számítások elsősorban a DFT teljesítőképességének megítélése szempontjából fontosak. Azonban egy bizonyos mérettől kezdve a hagyományos módszerek nem alkalmazhatók és a DFT módszerek jó szolgálatot tehetnek körültekintő alkalmazás mellett.

## Az elektronsűrűség analízise

Az elektronsűrűség gradiens vektorterének tulajdonságait ( $\nabla\rho(\mathbf{r})$ ) az általunk módosított AIMPAC program<sup>38</sup> segítségével számítottuk ki a G92/DFT és G94 programokkal előállított hullámfüggvényekből. A molekulákra egy rácsot illesztettünk és ezekben a rácpontokban kiszámítottuk az elektronsűrűséget, a gradienst és a Laplace-értéket ( $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ ). Az így előállított

térbeli függvény megjelenítéséhez és kémiai értelmezéséhez szintfelületek megjelenítésére alkalmas programot készítettünk az Explorer grafikus programfejlesztő rendszer segítségével. Eredményeinket virtuális valóság modellezési nyelven (VRML) is közöltük.

Az elektronsűrűség vizsgálatát a gradiens vektortér alkalmazásával Bader vezette be.<sup>39,40</sup> Ennek segítségével a molekulák a nulla fluxusú felületek mentén atomjaikra vágatók szét, ezért ezt a módszert atomok a molekulában (AIM) módszernek hívják. További analízis azt mutatja, hogy két kölcsönhatásban lévő atomot egy maximális elektronsűrűségű vonal köt össze (MEV). A MEV-et kötésvonalnak is nevezik. Egy kötés létrejöttének szükséges feltétele az, hogy legyen kötésvonal a két atommag között. Ebben a felfogásban a molekula gráfok a kötésvonalak hálózatából állnak. Megjegyzendő, hogy ez a kémiai kötés szigorú, matematikai megalapozását jelenti, mivel itt a kötések behúzásának egyértelmű matematikai feltételei vannak. Minden kötésvonal mentén létezik egy kritikus pont, ahol az elektronsűrűség gradiense nulla,  $\nabla\rho(\mathbf{r}) = 0$ . Ezt a kritikus pontot kötés kritikus pontnak hívják (KKP), és ez az a pont, ahol a MEV mentén haladva a  $\rho(\mathbf{r})$ -nek minimuma és a MEV-re merőleges irányokban  $\rho(\mathbf{r})$ -nek maximuma van. Ezért ez a pont az elektronsűrűség többszörös nyeregpontja, amely a második derivált Hess mátrix három sajátértékével jellemezhető. A kötés kritikus pontban az első két sajátérték ( $\lambda_1$  és  $\lambda_2$ ) negatív, a harmadik ( $\lambda_3$ ) pozitív. Sigma kötés esetében a két negatív sajátérték egyenlő, a kötés hengersizmetrikus. A kettős kötésekben és gyűrűben lévő kötésekben a negatív sajátértékek különböznek egymástól, a kötés elliptikus. Az elliptikusság a következőképpen határozható meg:  $\varepsilon = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - 1$ . Gyűrűs molekula esetében a maximális elektronsűrűségű vonalak

által határolt gyűrűn belül van egy gyűrű kritikus pont (GYKP). Ennél a típusú nyeregpontnál az első sajátérték negatív, a másik kettő pozitív, ami azt jelenti, hogy az elektronsűrűségnek a gyűrű síkjában két irányban van minimuma ebben a pontban. A harmadik, a gyűrű síkjára merőleges irányban az elektronsűrűségnek maximuma van. Szimmetrikus gyűrűk esetén a két pozitív sajátérték egyenlő. Gyűrűképződés közben egy konfliktuspont jelenik meg először, mivel ekkor még a KKP és a GYKP nem válik szét és emiatt egy elliptikus kritikus pont keletkezik, amelynek egyik sajátértéke csaknem nulla. A Hess mátrix nyoma, az elektronsűrűség  $\rho(\mathbf{r})$  Laplace-értéke  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ , alapvető fizikai jelentőségű. Részletes vizsgálat azt mutatja, hogy a  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  tükrözi a potenciális és kinetikus energia sűrűség viszonyát. Azokon a helyeken, ahol a  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  negatív, a potenciális energia dominál, az elektronsűrűség konvex. Azokon a helyeken pedig, ahol a  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  pozitív, a kinetikus energia sűrűség dominál és az elektronsűrűség konkáv. Erős, kovalens kötések a KKP-ban található nagy elektronsűrűség és nagy negatív Laplace-érték jellemzi. A kötés gyengülésével az elektronsűrűség csökken és a Laplace-érték közeledik nullához a KKP-ban.

## Irodalomjegyzék

- <sup>1</sup> A. H. Zewail, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 12701.
- <sup>2</sup> K. Kuchitsu, in *IUCr Monographs on Crystallography 1*, Ed. A. Domenicano, I. Hargittai, Oxford University Press, New York, 1992, p. 14.  
I. Hargittai, in *IUCr Monographs on Crystallography 1*, Ed. A. Domenicano, I. Hargittai, Oxford University Press, New York, 1992, p. 95.
- <sup>3</sup> L. A. Curtiss, K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 94 (1991) 7221.
- <sup>4</sup> A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648.
- <sup>5</sup> J. W. Ochterski, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, Jr., *J. Chem. Phys.* 104 (1996) 2598.
- <sup>6</sup> M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 79 (1927) 361.

- 
- <sup>7</sup> D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24 (1928) 328.
- <sup>8</sup> V. A. Fock, Z. Phys. 15 (1930) 126.
- <sup>9</sup> E. R. Davidson, D. Feller, Chem. Rev. 86 (1986) 681.
- <sup>10</sup> T. H. Dunning, Jr., J. Chem. Phys. 90 (1989) 1007.
- <sup>11</sup> R. A. Kendall, T. H. Dunning, Jr., R. J. Harrison, J. Chem. Phys. 96 (1992) 6796.
- <sup>12</sup> D. E. Woon, T. H. Dunning, Jr., J. Chem. Phys. 98 (1993) 1358.
- <sup>13</sup> W. J. Hehre, L. Radom, P.v.R. Schleyer, J. A. Pople, Ab initio Molecular Orbital Theory, Wiley, New York, 1986.
- <sup>14</sup> Például lásd: C. W. Bauschlicher, S. R. Langhoff, P. R. Taylor, Adv. Chem. Phys. 77 (1990) 103.
- <sup>15</sup> J. Cizek, Adv. Chem. Phys. 14 (1969) 35.
- <sup>16</sup> R. J. Bartlett, J. Phys. Chem. 93 (1989) 1697.
- <sup>17</sup> J. Noga, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. 86 (1987) 7041, 89 (1988) 3401.  
J. D. Watts, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. 93 (1990) 6104.
- <sup>18</sup> K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, Chem. Phys. Lett. 157 (1989) 479.
- <sup>19</sup> J. A. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari, J. Chem. Phys. 87 (1987) 5968.
- <sup>20</sup> C. Moller, M. S. Plesset, Phys. Rev. 46 (1934) 618.
- <sup>21</sup> R. Krishnan, J. A. Pople, Int. J. Quant. Chem. 14 (1978) 91.
- <sup>22</sup> L. A. Curtis, K. Raghavachari, J. A. Pople, J. Chem. Phys. 98 (1993) 1293.
- <sup>23</sup> J. W. Ochterski, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, J. Chem. Phys. 104 (1996) 2598.
- <sup>24</sup> E. A. Hylleraas, Z. Phys. 54 (1929) 347.
- <sup>25</sup> P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
- <sup>26</sup> W. Kohn, L. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965) 1133.
- <sup>27</sup> A.D. Becke, Phys. Rev. A, 1988, 38, 3098.
- <sup>28</sup> J.P. Perdew, Phys. Rev. B, 1986, 33, 8822.
- <sup>29</sup> J.P. Perdew, in Electronic Structure of Solids '91, Ed. P. Ziesche ; H. Eschrig, Akademie Verlag, Berlin, 1991, p 11.
- <sup>30</sup> C. Lee, W. Yang ; R. G. Parr, Phys. Rev. B, 37, 785 (1988).
- <sup>31</sup> S. H. Vosko, L. Wilk ; M. Nussair, Can. J. Phys. 58, 1200 (1980).
- <sup>32</sup> M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. DeFrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian 92/DFT, Revision F, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1993.
- <sup>33</sup> M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. DeFrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, ; J. A. Pople, Gaussian 94, Revision B, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995.
- <sup>34</sup> A.D. Becke, J. Chem. Phys. 104 (1996) 1040.
- <sup>35</sup> M. Ernzerhof, Chem. Phys. Lett. 263 (1996) 499.
- <sup>36</sup> a) J. P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, J. Chem. Phys. 105 (1996) 9982. b) A Görling, M. Levy, J. Chem. Phys. 106 (1997) 2675.
- <sup>37</sup> a) S. Sæbø, P. Pulay, Theor. Chim. Acta, 69 (1986) 357. b) S. Sæbø, P. Pulay, Ann. Rev. Phys. Chem. 44 (1993) 213.

<sup>38</sup> R. W. F. Bader's laboratory, AIMPAC, McMaster University, Hamilton. ON L8S 4M1, Canada

<sup>39</sup> R.F.W. Bader, Chem. Rev. 1991, 91, 993

<sup>40</sup> R.F.W. Bader, Atoms in Molecules-A Quantum Theory; University of Oxford Press: Oxford, 1990