



**Energiapartíciós módszerek
molekuláris rendszerek vizsgálatára**
doktori (PhD) értekezés

Hamza Andrea

Debreceni Egyetem Elméleti Fizika Tanszék
MTA Kémiai Kutató Központ Kémiai Intézet

2002

Ezen értekezést a Debreceni Egyetem TTK Fizika Doktori Iskola Atom- és molekulafizika programja keretében készítettem 1997 - 2001 között és ezúton benyújtom a Debreceni Egyetem TTK doktori (PhD) fokozatának elnyerése céljából.

Debrecen, 2002. március

Hamza Andrea

Tanusítom, hogy Hamza Andrea doktorjelölt 1997 - 2001 között a fent megnevezett Doktori Iskola Atom- és molekulafizika programjának keretében irányításommal végezte munkáját. Az értekezésben foglaltak a jelölt önálló munkáján alapulnak, az eredményekhez önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult. Az értekezés elfogadását javaslom.

Debrecen, 2002. március

Vibók Ágnes
témavezető

Tanusítom, hogy Hamza Andrea doktorjelölt 1999 - 2001 között a fent megnevezett Doktori Iskola Atom- és molekulafizika programjának keretében irányításommal végezte munkáját. Az értekezésben foglaltak a jelölt önálló munkáján alapulnak, az eredményekhez önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult. Az értekezés elfogadását javaslom.

Budapest, 2002. március

Mayer István
témavezető

Az értekezésben alkalmazott rövidítések jegyzéke

- HL** Heitler-London
HF Hartree-Fock
RHF Restricted Hartree-Fock
UHF Unrestricted Hartree-Fock
SCF Self Consistent Field
SCF-MO Self Consistent Field with Molecular Orbitals
SCF/MI Self Consistent Field with Molecular Interactions
PT Perturbation Theory
BSSE Basis Set Superposition Error
BB Boys Bernardi
CP Counterpoise Correction
CHA Chemical Hamiltonian Approach
CHA/F Chemical Hamiltonian Approach - Fockian
CHA/CE Chemical Hamiltonian Approach with Conventional Energy
CHA-PT2 Chemical Hamiltonian Approach - Second Order Perturbation Theory
SAPT Symmetry Adapted Perturbation Theory
AMO Alternant Molecular Orbital
CT Charge-Transfer
AIM Atoms in Molecules
CECA Chemical Energy Component Analysis
PIE Projective Integral Expansion
LCAO Linear Combination of Atomic Orbitals
ZDO Zero Differential Overlap
CNDO Complete Neglect of Differential Overlap
INDO Intermediate Neglect of Differential Overlap
NDDO Neglect of Diatomic Differential Overlap
MNDO Modified NDDO

Az értekezésben alkalmazott báziskészletek:

N-M1G „split valence shell” bázisok, ahol $M=3,4,6$ és $N=2,3$ – a belső héjakon N számú GTO-val (gaussian type orbitals) közelített minimál bázist veszünk fel, a vegyértékhéjakon pedig $M+1$ GTO-ból álló dupla zéta bázist.

DZV a belső héjakon a „split valence shell” bázisok, a vegyérték héjakon, pedig a Dunning-féle dupla zéta bázist vesszük fel.

TZV a belső héjakon a „split valence shell” bázisok, a vegyérték héjakon, pedig a Dunning-féle tripla zéta bázist vesszük fel.

A bázis neve után:

****** polarizációs függvények hozzáadását,

++ diffúz függvények hozzáadását,

(2p,2d) 2 polarizációs és 2 diffúz függvény hozzáadását jelenti.

Tartalomjegyzék

Bevezetés	1
1. Intermolekuláris kölcsönhatások	4
1.1. A perturbációs elmélet első rendje	5
1.1.1. A Löwdin féle párosítási tétel	6
1.1.2. A Löwdin féle párosítási tétel alkalmazása intermolekuláris kölcsönhatásokra	8
1.1.3. Energiakomponensek kifejezése	11
1.1.4. Modellszámítások	15
1.1.5. A „domináns tag” közelítés	18
1.1.6. Az energia komponensek a „domináns tag” közelítésben	21
1.1.7. A kölcsönható pályák	24
1.2. A BSSE probléma	26
1.2.1. Az energia kifejezése a BB módszerben	27
1.2.2. A BSSE-mentes CHA módszer	28
1.2.3. A különböző módszerek összehasonlítása	31
1.3. Energiapartíció a másodrendű intermolekuláris perturbációs elméletben	35
1.3.1. Az elsőrendű hullámfüggvények komponensei	36
1.3.2. A másodrendű energia komponensei	38
1.3.3. Ortogonális közelítés	51
2. Intramolekuláris kölcsönhatások	56
2.1. Energiafelbontás az LCAO formalizmusban (CECA)	56

2.1.1.	Az APOST program	63
2.1.2.	A kétatomos energijárulékok fizikai komponensei . . .	66
2.2.	Intramolekuláris energiafelbontás az AIM topológiai elméletben és kapcsolata az CECA formalizmussal	75
2.2.1.	Energiakomponensek az AIM módszerben	75
2.2.2.	Az AIM és CECA kapcsolata	78
2.2.3.	A CECA energiakomponensek származtatása az AIM képletekből	80
3.	Összefoglaló	83
	Summary	85
	Köszönetnyilvánítás	92
	Publikációs jegyzék	93
	Irodalomjegyzék	94

Bevezetés

Számos elméleti módszer létezik molekuláris rendszerek szerkezetének, kötési tulajdonságainak és kölcsönhatásainak tanulmányozására. Ahhoz, hogy a vizsgált rendszer természetét megismerjük és elemezzük, nagy segítséget adhatnak az olyan módszerek, amelyek a számítások során kapott teljes energiát különböző fizikai effektusokat leíró tagok összegére bontják. Gazdagabb történelme van az energiapartíciónak intermolekuláris kölcsönhatások vizsgálata esetén, mint az egyes molekulákon belüli kölcsönhatások tanulmányozásának a területén. Ennek oka egyrészt a hidrogénkötés – mint az intermolekuláris kölcsönhatások sajátos esete – különböző értelmezései közötti elhúzódó vita volt, másrészt a perturbációs elméletek természetéből adódott, mivel a perturbációs formalizmussal a különböző fizikai jelenségek viszonylag könnyen szétválaszthatók. A korai vizsgálatokban a különböző egyszerű, elektrosztatikus kölcsönhatásokon alapuló modellek aránylag jól leírták a hidrogénkötéses rendszereket, ezért elterjedt az a feltételezés, hogy a hidrogénhidat alapvetően az elektrosztatikus kölcsönhatás határozza meg. Később inkább más (kicszerélődési, delokalizációs, stb.) effektusokat vélték meghatározónak.

Variációs hullámfüggvényekkel leírt molekularendszerek esetében is végezhető ilyen jellegű analízis, de az intermolekuláris kölcsönhatási energia felbontása csak „a posteriori” úton vezethet hasonló eredményekre mint a perturbációs elméletek.

A Morokuma-féle SCF-MO [1],[2] módszer jól használható a kölcsönhatások analizésére. Az SCF („Self Consistent Field”) energiát úgy bontották fel, hogy a HF („Hartree-Fock”) számolás során a Fock operátor egyes blokkjait kihagyva jutottak el különböző részleges hullámfüggvényekhez, majd ezek használatával a különböző fizikai kölcsönhatásoknak megfelelő energiategokat kaptak. Az energiafelbontás során különböző tagok írják le az elektrosztatikus, polarizációs, kicszerélődési kölcsönhatásokat, a töltésátvitel effektust és ezeknek az interferenciáját. Az SCF módszer nem tud számot adni a diszperziós effektusokról, ezt csak egy az elektronkorrelációt is figyelembe vevő elmélet keretén belül kidolgozott energiafelbontás tenné lehetővé.

A másik irányadó módszer a „szimmetria adaptált perturbációs elmélet” („Symmetry Adapted Perturbation Theory”, SAPT) amely a hullámfüggvényekből természetesen adódó tagok felismerését használja ki [3]. A „polarizációs közelítés”-nek azt a hiányosságát, hogy nem tartalmazza a hullámfüggvénynek a kölcsönható molekulák között való antiszimmetrizálását úgy küszöbölik ki, hogy az antiszimmetrizáló operátort az energia kifejezésében alkalmazzák. Az így felépített perturbációs elmélet második rendjével bezárólag könnyen értelmezhető fizikai energiataagok adódnak: elektrosztatikus, kicserélődési kölcsönhatás, indukciós, diszperziós energia, valamint a kombinált kicserélődés-indukció és kicserélődés-diszperzió tagok. Magasabb rendben viszont a tagok fizikai jelentése már nem értelmezhető.

A molekulán belüli kölcsönhatások esetében a kölcsönhatási energia kifejezése nem esik szét ennyire egyértelműen „fizikai” tagok összegére, ezért jóval kevesebb ismert módszer létezik. Az egyik legegyszerűbb séma az aromás és konjugált molekulákra kifejlesztett Hückel módszer [4], amely gyakran hasznos kvalitatív információkkal szolgál akár még kiterjedt szénhidrogénekre is. A Hückel módszer effektív egyelektron módszer, s a teljes energia (a pályae energiák összege) felírható a Coulson-féle \mathbf{P} töltés-kötésrend mátrix segítségével mint egy- és kétcentrumú komponensek összege:

$$E = \sum_i \alpha_i P_{ii} + \sum_{i < j} \beta_{ij} P_{ij} \quad (1)$$

ahol α_i és β_{ij} az egyes atomok, illetve szomszédos atompárok Hückel paraméterei.

A szemiempirikus elméletekben már az elektron-elektron kölcsönhatást is figyelembe vették, csak az olyan integrálokat hanyagolták el, amelyek differenciális átfedést is tartalmaznak („Complete Neglect of Differential Overlap”, CNDO, stb.) [5,6]. Ezeknek a módszereknek egyik előnye az, hogy mivel az SCF energia kifejezése nem tartalmazott három- illetve négycentrumú komponenseket, explicite egy- és kétcentrumú tagok összegére lehetett bontani. Ez lehetővé tette a különböző kölcsönhatások analízisét.

Clementi ab initio SCF energia analízist végzett, amelyben úgy az egy- mint a kételektronos kölcsönhatási energiataagokat is egy-, kettő-, három- illetve négycentrumú komponensekre bontja [7,8]. Az így felírt három- és négycentrumú energiakomponensek nem elhanyagolhatók, viszont kémiai szempontból csak az egy- és kétcentrumúaknak van jelentőségük. Ezen az

úton haladva, az ab initio intramolekuláris energia analízisek zsákutcahoz vezettek.

A jelen értekezés célja új energiapartíciós módszerek kidolgozása az inter- és intramolekuláris kölcsönhatások tanulmányozása végett illetve numerikus, példaszámítások eredményeinek bemutatása. Ennek megfelelően az értekezés két részre tagolódik: a molekulák között valamint az egyes molekulákon belüli kölcsönhatások vizsgálatára.

Az első rész a molekulák között létrejövő effektusokat tanulmányozó perturbációs módszereket mutatja be. Az 1.1. fejezet a perturbációs elmélet első rendjében számítható kölcsönhatási effektusokat írja le. Ebben a Löwdin-féle párosítási tételt használtam fel ahhoz, hogy a kölcsönhatási energiára egydetermináns szinten explicit analitikus képletet vezessenek le úgy, hogy az intermolekuláris átfedéseket is figyelembe vettem. Az így felírt energiaki-fejezést különböző, jól definiált fizikai értelemmel bíró tagokra is felbontottam, ezeknek a kifejezéseit az 1.1.3. pontban ismertetem. A modellszámításokhoz készítettem egy programot, amely a fizikai tagokat kiszámolja. A következő fejezetben a BSSE problémát és ennek a kiküszöbölésére alkalmazható CHA („Chemical Hamiltonian Approach”) módszert [9] ismerttettem és szembeállítom a Raimondi által javasolt SCF/MI BSSE-mentes sémával [10]. Az 1.3. fejezetben a CHA másodrendű perturbációs elméletre alapozott energiajáruléknak fizikai komponensekre való felbontását vázolom. Ebben az esetben a CHA-PT2 programot megfelelően átalakítottam, hogy a különböző fizikai komponenseket kinyerjük.

A második részben az intramolekuláris effektusokat vizsgáljuk. Ismertetem az általunk készített önálló, „APOST”-nevű programot, amely a molekulák SCF energiáját bontja fel egy- és kétcentrumú tagokra, alkalmazva a „kémiai energiakomponens analízist” („Chemical Energy Component Analysis”, CECA) [11]. A kétatomos energiajárulékot további fizikai komponensekre (elektrosztatikus, kicserélődési, átfedési és véges bázis effektusok) bontottam fel. Itt is bemutatom a modellrendszerekre végzett számítások eredményeit. Ez a módszer rendkívül ígéretesnek látszik a molekulákon belüli finomabb effektusok azonosítására és értelmezésére.

1. Intermolekuláris kölcsönhatások

Intermolekuláris kölcsönhatásokról akkor beszélhetünk, ha a vizsgált rendszer több olyan különálló rendszerre bontható, amelyek önmaguk is stabil molekulák. A teljes rendszer energiája és az alrendszerek energiáinak összege között a különbség nagyon kicsi, viszont ez a kicsi mennyiség írja le a vizsgált effektusokat. A kölcsönhatási energiának nagy jelentősége van a fizika, kémia és biológia területén, ezért szükségessé válik az értelmezése és tanulmányozása. Ehhez egy pontos, de lehetőleg minél egyszerűbb módszer kidolgozására van szükségünk.

Ahhoz, hogy a kölcsönhatásra magyarázatot tudjunk adni, az intermolekuláris kölcsönhatási energia numerikus értékén túl, betekintést kell nyerjünk a számok mögé; ez úgy érhető el, hogy a kölcsönhatási energiát különböző fizikai effektusok összegére bontjuk fel.

Mivel az intermolekuláris kölcsönhatások nem erősek, tekinthetjük őket kicsiny perturbációnak. Így a kölcsönhatások számolására kézenfekvő egy olyan perturbációs elméletet kidolgozni, amelyben a perturbálatlan problémát a különálló, kölcsön nem ható molekulák adják, a kölcsönhatást pedig perturbációként kezeljük. Egy ilyen elmélet kidolgozása során számos problémába ütközünk. Az első már a hullámfüggvények szintjén megjelenik, és azzal függ össze, hogy a rendszer hullámfüggvényétől egyidejűleg megköveteljük azt, hogy antiszimmetrikus legyen, és azt is, hogy a perturbálatlan Hamilton-operátornak sajátvektora legyen. Ha a másodkvantált formalizmust használjuk, akkor az antiszimmetria automatikusan teljesül.

Egy másik probléma, ami molekuláris kölcsönhatások számításánál felvetődik az alkalmazott báziskészlettel függ össze. A monomerek leírása energetikai szempontból jobb a szupermolekulán belül, mintha ugyanazzal a báziskészlettel a szabad monomert íránk le. A molekularendszeren belül az egyik monomer atompályáin kívül a partner monomer pályáit is felhasználjuk a monomer leírására, ezért mélyebb energiaértéket kapunk. Ezt az erősen bázisfüggő matematikai effektust, amelynek nincs fizikai tartalma, báziskiterjesztési hibának („Basis Set Superposition Error“, BSSE) nevezzük. Az egyik legkézenfekvőbb megoldás az effektus kiküszöbölésére a telített báziskészletek használata lenne, ami már relatíve kis rendszereknél is nagyon gépidőigényes. Mivel a BSSE a szabad monomerek, valamint a monomerek szupermolekulán belüli leírásának kiegyensúlyozatlansága miatt jelenik meg, alapvetően két különböző elven ala-

puló lehetőségünk van a hiba kiküszöbölésére. Az első esetben valamenyny geometriai elrendezésnél újraszámoljuk a monomereket úgy, hogy a teljes rendszer báziskészletét használjuk. Ezt az ún. *a posteriori* Boys-Bernardi (BB) módszerrel, másnéven „Counterpoise Correction” (CP)-el [12] valósíthatjuk meg, amit valójában először Jansen és Ross alkalmazott [13]. Egy másik lehetőség az *a priori* kémiai Hamilton-operátor közelítés („Chemical Hamiltonian Approach“, CHA) amelyet Mayer István vezetett be [14]. Ebben az esetben a szupermolekula energiáját „hozzáigazítjuk“ a szabad monomerekéhez úgy, hogy a Born-Oppenheimer Hamilton-operátorban szétválasztjuk a valódi fizikai effektusokat és a báziskiterjesztési effektusokért felelős tagokat. A szimmetria-adaptált (SAPT) elméletben egyszerre oldják meg a bázisfüggvények antiszimmetrizálását valamint a BSSE kiküszöbölését [15]. Azonban a SAPT eredeti programjainak végrehajtása – egészen kicsi rendszerek, pl. He_2 kivételével – gyakorlati nehézségekbe ütközik, és ezért különböző közelítéseket vezetnek be. A legfontosabb az, hogy a hullámfüggvényt nem antiszimmetrizálják explicite, az antiszimmetria követelményét csak az energia számítása során veszik figyelembe („weak symmetry forcing”). Gyakran egyéb közelítéseket is bevezetnek (pl. az „egyszeres kicserélődési közelítést ”), a báziskiterjesztési hiba kiküszöbölésére pedig egyes esetekben a szupermolekula Hartree-Fock hullámfüggvényének a CP korrigálásával történik.

1.1. A perturbációs elmélet első rendje [P1,P2]

Ha két monomert közelítünk egymáshoz, akkor a hullámfüggvényük nem változik meg számottevően, amennyiben nem érünk el nagyon kicsiny távolságokig. Ezért, a legjelentősebb kölcsönhatások kvalitatíve már anélkül is jól leírhatók, hogy a hullámfüggvény változásait vizsgálánánk, ha megfelelően figyelembe vesszük az intermolekuláris átfedést.

Hidrogénkötéses rendszereknél az elektronkorreláció általában csak egy kicsiny korrekció az intermolekuláris kölcsönhatásban, ezért a domináns kölcsönhatások az elméletnek már egydetermináns szintjén megjelennek. Ez azt jelenti, hogy a perturbálatlan monomerek pályáiból felépített egydeterminánsokkal számolt teljes energia már egészen jó elsőrendű közelítést ad a kiszámolandó intermolekuláris kölcsönhatási energiára. Ez a gyakran Heitler-London (HL) energiának is nevezett mennyiség megfelel minden olyan perturbációs elmélet elsőrendű korrekciójának, amelyben a pertur-

bálatlan problémát a szabad monomerek Hartree-Fock megoldása jelenti. Megemlítem, hogy a Morokuma-féle energiafelbontásban ez a tag megfelel az „ESX” -el jelölt komponensnek [1,2].

A HL energiának a kiszámítása általában nem ütközik különösebb nehézségekbe, legegyszerűbb ha a perturbálatlan monomer pályákat ortogonalizáljuk, majd alkalmazunk egy standard módszert amellyel meghatározható az ortogonális pályákból felépített egydetermináns hullámfüggvény energiája. Ez egyszerű módszer, de az ily módon kapott számok nem teszik lehetővé a konceptuális szempontok tanulmányozását, sem az adott energiaértékek fizikájába való betekintést. Az intermolekuláris átfedés miatt sajnos nem lehet explicit energiakifejezést megadni az eredeti (kanonikus) monomer pályák segítségével. Ez azt is jelenti, hogy a kanonikus pályák használata esetén a HL energia különböző fizikai járulékait tanulmányozni sem tudjuk.

A Löwdin féle párosítási tétel alkalmasnak bizonyult arra, hogy segítségével két zárthéjú, perturbálatlan molekula kölcsönhatási energiájára egydetermináns szinten explicit képletet adjunk meg. Némi átcsoportosítás után a kölcsönhatási energia felbontható volt különböző fizikai értelemmel bíró tagok összegére, úgy, hogy mindegyik tag, a párosítás végrehajtása után nyert „párosított pályákban” van kifejezve.

1.1.1. A Löwdin féle párosítási tétel

A párosítási tétel eredetileg az AMO („alternant molecular orbital“) elméletben volt érvényes [16], majd Löwdin sejtése nyomán [17] Amos és Hall [18] általánosan is bebizonyította. A fejezet célja, hogy a párosítási tételt megfogalmazza az intermolekuláris kölcsönhatások esetére is.

Tekintsünk két zárthéjú molekulát, A-t és B-t, úgy, hogy n_a illetve n_b a molekulákon lévő kétszeresen betöltött pályák száma. Mivel a két pályakészletet, $\{a_i\}; i = 1, \dots, n_a$; $\{b_j\}; j = 1, \dots, n_b$ a monomerek SCF számításából nyerjük, feltételezhetjük, hogy külön-külön már ortonormálva voltak:

$$\langle a_i | a_j \rangle = \langle b_i | b_j \rangle = \delta_{ij} \quad . \quad (2)$$

Továbbá tegyük fel, hogy $n_a \geq n_b$, ellenkező esetben a két molekulát felcseréljük.

Amikor a két molekulát közelítjük egymáshoz, megjelenik az intermolekuláris átfedés. Az $\langle a_i | b_i \rangle$ átfedési integrálokat nem lehet elhanyagolni,

aminek az a következménye, hogy a kölcsönhatási energiát nem lehet egy explicit képlet alakjában felírni. A Löwdin féle párosítási tétel segítségével biztosítani tudjuk a pályák részleges ortogonalitását, amivel lényegesen lecsökkentjük az átfedési integrálok számát és egy explicit energiaképlet levezetése is lehetségessé válik.

A párosítási tétel szerint a két pályakészletnek létezik egy-egy olyan különálló, de nem független unitér transzformációja, amelyek eredményeként a transzformált pályakészletek nemcsak ortogonalizáltak, de párosítottak is lesznek:

$$\langle a'_i | b'_j \rangle = s_j \delta_{ij} \quad (i = 1, \dots, n_a; j = 1, \dots, n_b) \quad (3)$$

vagyis minden pályának legfeljebb egy nem zérus intermolekuláris átfedése ($s_j = \langle a'_j | b'_j \rangle$) van. Azokat a pályákat, amelyek eleget tesznek a (2), (3) feltételeknek, párosított pályáknak nevezzük. A párosítás során a két pályakészlet között a legnagyobb lehetséges ortogonalitást tudjuk elérni. Eközben a szabad monomerek hullámfüggvényei nem változnak meg – a transzformációs mátrixok unitér tulajdonságának köszönhetően. Természetesen a transzformációk nem változtatják meg a sűrűségmátrixot sem, ugyanazt az átfedési taszítást kapjuk, mintha az eredeti pályákkal számoltunk volna.

Célszerű itt röviden bemutatni a párosítási tétel egy egyszerű bizonyítását [19]. A [16,20] hivatkozásoknak megfelelően azt az \mathbf{U} unitér mátrixot, amellyel az $\{a_i\}$ pályákat transzformáljuk, úgy kell megválasztani, hogy az diagonalizálja a \mathbf{Q}^b hermitikus mátrixot:

$$\mathbf{U}^\dagger \mathbf{Q}^b \mathbf{U} = \text{diag}\{\eta_i\} \quad (4)$$

ahol a \mathbf{Q}^b mátrix elemei $Q_{ij}^b = \langle a_i | \hat{P}^b | a_j \rangle$ és \hat{P}^b a $\{b_i\}$ pályák által kifeszített altérbe vetít ($\hat{P}^b = \sum_{l=1}^{n_b} |b_l\rangle \langle b_l|$). Kimutatható [19], hogy $\eta_i \geq 0$ és ezért írhatjuk η_i -t úgy is, mint $\eta_i = s_i^2$. A definíció értelmében $s_i \geq 0$. Ennek megfelelően az A molekula transzformált pályái a következőképpen írhatók fel:

$$|a'_i\rangle = \sum_{l=1}^{n_a} U_{li} |a_l\rangle \quad . \quad (5)$$

Az összes $\hat{P}^b |a'_i\rangle$ függvény pedig a másik molekula eredeti pályái által kifeszített altérben lesz, vagy ha $s_i = 0$, akkor eltűnik. Normálva a $\hat{P}^b |a'_i\rangle$

függvényeket, megkapjuk a B molekula transzformált pályáit:

$$|b'_i\rangle = \frac{1}{s_i} \hat{P}^b |a'_i\rangle \quad (6)$$

amelyek teljesítik az ortonormálás feltételét:

$$\langle b'_i | b'_j \rangle = \frac{1}{s_i s_j} \langle a'_i | \hat{P}^b \hat{P}^b | a'_j \rangle = \frac{1}{s_i s_j} \langle a'_i | \hat{P}^b | a'_j \rangle = \frac{s_i^2 \delta_{ij}}{s_i s_j} = \delta_{ij} \quad (7)$$

és az A molekula transzformált pályáival párosítottak is lesznek:

$$\langle a'_i | b'_j \rangle = \frac{1}{s_j} \langle a'_i | \hat{P}^b | a'_j \rangle = \frac{1}{s_j} s_i^2 \delta_{ij} = s_i \delta_{ij} \quad (8)$$

Mivel a $\{b_i\}$ pályák által kifeszített altér dimenziója n_b , ebben a térben nem tudunk ennél több lineárisan független pályát építeni, tehát $n_a - n_b$ számú η_i sajátérték nullával kell egyenlő legyen. Előfordulhat, hogy a nulla sajátértékek száma ennél nagyobb. Ebben az esetben a fent leírt módszerrel nem tudjuk azon $\{b_i\}$ pályákat meghatározni, amelyek nulla s_i -nek felelnek meg. Ekkor a transzformált pályák az $s_i \neq 0$ -nak megfelelő $\{b'_i\}$ pályák által kifeszített tér ortogonális komplementéből határozhatók meg, megfelelő számú egymásra ortogonális vektort kiválasztva ebben az altérben.

A következőkben feltételezzük, hogy a kanonikus pályákat már alávetettük a párosítási transzformációnak, és elhagyjuk a „jelzett” jelölést.

1.1.2. A Löwdin féle párosítási tétel alkalmazása intermolekuláris kölcsönhatásokra

Alkalmazva a párosítási tételt, a kölcsönható molekularendszer hullámfüggvénye felírható a párosított perturbálatlan monomer pályák segítségével:

$$\Psi = \hat{\mathcal{A}}[a_1^\alpha(1)a_1^\beta(2)a_2^\alpha(3)a_2^\beta(4)\dots b_1^\alpha(2n_a+1)b_1^\beta(2n_a+2)\dots] \quad (9)$$

A Ψ hullámfüggvény segítségével kiszámíthatjuk a kölcsönható rendszer teljes energiáját:

$$E = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (10)$$

majd ebből levonva a szabad monomerek energiáját megkapjuk a rendszer elsőrendű kölcsönhatási energiáját. Ahhoz, hogy az energia explicit

képletéhez eljussunk, előbb ki kell számítani külön-külön a normálási integrált $\langle \Psi | \Psi \rangle$ és a Hamilton-operátor egy, illetve kételektronos részeinek a mátrixelemeit: $\langle \Psi | \hat{H}_1 | \Psi \rangle$, $\langle \Psi | \hat{H}_2 | \Psi \rangle$ a párosított pályák segítségével. Ez megvalósítható, ha alkalmazzuk a nem-ortogonális pályákban felírt determináns hullámfüggvényekre vonatkozó mátrixelemek Löwdin féle általánosított kifejezéseit [21] és a Mayer István által kifejlesztett számolási eljárásokat (valamint az ellenőrzést végrehajtó programot) [22]:

$$\langle U | V \rangle = \mathcal{D} \langle u_i | v_j \rangle' = D \quad (11)$$

$$\langle U | \sum_i \hat{H}^N(i) | V \rangle = \sum_{k,l} \langle u_k | \hat{H}^N | v_l \rangle' \mathcal{D}(k|l) \quad (12)$$

$$\langle U | \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} | V \rangle = \frac{1}{2} \sum_{k,l,m,n} [u_k(1)u_l(2)|v_m(1)v_n(2)]' \mathcal{D}(kl|mn) \quad (13)$$

ahol U illetve V két Slater determináns, melyek az u_i és v_j spinpályákból épülnek fel. A vessző jelzi, hogy az integrálásba a spinfüggvények szerinti összegzés is beleértendő. D az u_i és v_j spinpályák átfedési integráljából felépített determináns, $\mathcal{D}(k|l)$ és $\mathcal{D}(kl|mn)$ pedig ennek első és másodrendű előjeles aldeterminánsai. A gyakorlatban a (13) kifejezésnek az alábbi alakját használjuk:

$$\langle U | \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} | V \rangle = \sum_{k < l, m < n} ([u_k u_l | v_m v_n]' - [u_k u_l | v_n v_m]') \mathcal{D}(kl|mn) \quad (14)$$

Elvégeztem a megfelelő hosszú levezetést, és a következő kifejezéseket kaptam:

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \prod_{i=1}^{n_b} (1 - |s_i|^2)^2 \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \frac{\langle \Psi | \hat{H}_1 | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = & \\ & \sum_{i=1}^{n_b} \frac{2}{1 - |s_i|^2} \{ \langle a_i | \hat{h} | a_i \rangle + \langle b_i | \hat{h} | b_i \rangle - s_i \langle b_i | \hat{h} | a_i \rangle - s_i^* \langle a_i | \hat{h} | b_i \rangle \} \\ + & \sum_{p=n_b+1}^{n_a} 2 \langle a_p | \hat{h} | a_p \rangle \end{aligned} \quad (16)$$

$$\begin{aligned}
& \frac{\langle \Psi | \hat{H}_2 | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \\
& \sum_{i=1}^{n_b} \frac{1}{(1 - |s_i|^2)^2} \{ [a_i a_i | a_i a_i] + [b_i b_i | b_i b_i] + 2(2[a_i b_i | a_i b_i] - [a_i b_i | b_i a_i]) \\
& - 2|s_i|^2([a_i b_i | a_i b_i] - [a_i b_i | b_i a_i]) + s_i^2 [b_i b_i | a_i a_i] + (s_i^*)^2 [a_i a_i | b_i b_i] \\
& - 2s_i ([b_i a_i | a_i a_i] + [b_i b_i | b_i a_i]) - 2s_i^* ([a_i a_i | a_i b_i] + [a_i b_i | b_i b_i]) \} \\
& + \sum_{i < j}^{n_b} \frac{2}{(1 - |s_i|^2)(1 - |s_j|^2)} \{ (2[a_i a_j | a_i a_j] - [a_i a_j | a_j a_i] + 2[b_i b_j | b_i b_j] \\
& - [b_i b_j | b_j b_i] + 2[a_i b_j | a_i b_j] - [a_i b_j | b_j a_i] + 2[b_i a_j | b_i a_j] - [b_i a_j | a_j b_i]) \\
& - s_i (2[b_i a_j | a_i a_j] - [b_i a_j | a_j a_i] + 2[b_i b_j | a_i b_j] - [b_i b_j | b_j a_i]) \\
& - s_i^* (2[a_i a_j | b_i a_j] - [a_i a_j | a_j b_i] + 2[a_i b_j | b_i b_j] - [a_i b_j | b_j b_i]) \\
& - s_j (2[a_i b_j | a_i a_j] - [a_i b_j | a_j a_i] + 2[b_i b_j | b_i a_j] - [b_i b_j | a_j b_i]) \\
& - s_j^* (2[a_i a_j | a_i b_j] - [a_i a_j | b_j a_i] + 2[b_i a_j | b_i b_j] - [b_i a_j | b_j b_i]) \\
& + s_i s_j (2[b_i b_j | a_i a_j] - [b_i b_j | a_j a_i]) + s_i^* s_j^* (2[a_i a_j | b_i b_j] - [a_i a_j | b_j b_i]) \\
& + s_i s_j^* (2[b_i a_j | a_i b_j] - [b_i a_j | b_j a_i]) + s_i^* s_j (2[a_i b_j | b_i a_j] - [a_i b_j | a_j b_i]) \} \\
& + \sum_{i=1}^{n_b} \sum_{p=n_b+1}^{n_a} \frac{2}{1 - |s_i|^2} \{ 2[a_i a_p | a_i a_p] - [a_i a_p | a_p a_i] + 2[b_i a_p | b_i a_p] - [b_i a_p | a_p b_i] \\
& - s_i (2[b_i a_p | a_i a_p] - [b_i a_p | a_p a_i]) - s_i^* (2[a_i a_p | b_i a_p] - [a_i a_p | a_p b_i]) \} \\
& + \sum_{\substack{p < q \\ p, q = n_b + 1}}^{n_a} 2 \{ 2[a_p a_q | a_p a_q] - [a_p a_q | a_q a_p] \} + \sum_{p=n_b+1}^{n_a} [a_p a_p | a_p a_p] \quad (17)
\end{aligned}$$

ahol \hat{h} a Hamilton-operátor egyelektronos része, a kételektronos integrálok felírására pedig az [12|12] konvenciót használok:

$$[ab|cd] = \int \int a^*(1)b^*(2) \frac{1}{r_{12}} c(1)d(2) dv_1 dv_2.$$

A fenti egyenleteket általános esetre írtam fel, komplex molekulapályákban.

Ellenőrzés végett egy ettől eltérő módszerrel is kiszámoltuk az energiát: a párosított pályák helyett ezeknek a normált összegéből, valamint a különbségéből felépített pályakészleteket helyettesítettük be a standard, ortogonális pályák esetére vonatkozó energiaképletbe (az így felépített hullámfüggvények csak normálásban különböznek). Majd némi átcsoportosítással ugyanazokat a tagokat kaptuk vissza, mint a párosított pályák használata esetében.

1.1.3. Az energiakomponensek kifejezése

A kölcsönhatási energiát megkapjuk, ha a teljes energiából kivonjuk a szabad monomerek energiáját:

$$\Delta E = E - E_A - E_B \quad (18)$$

A szabad monomerek energiájának kifejezése a párosított pályákban felírva:

$$E_A = 2 \sum_{i=1}^{n_a} \langle a_i | \hat{h}^A | a_i \rangle + \sum_{i=1}^{n_a} \sum_{j=1}^{n_a} (2[a_i a_j | a_i a_j] - [a_i a_j | a_j a_i]) \quad (19)$$

$$E_B = 2 \sum_{i=1}^{n_b} \langle b_i | \hat{h}^B | b_i \rangle + \sum_{i=1}^{n_b} \sum_{j=1}^{n_b} (2[b_i b_j | b_i b_j] - [b_i b_j | b_j b_i]) \quad (20)$$

Elvégezve a kivonást megkaptam két zárthéjú molekula HL kölcsönhatási energiáját egydetermináns szinten [P1] (innen kezdve csak valós pályákkal foglalkozunk):

$$\begin{aligned} \Delta E &= \sum_{i=1}^{n_a} 2 \langle a_i | \hat{U}^B | a_i \rangle + \sum_{i=1}^{n_b} 2 \langle b_i | \hat{U}^A | b_i \rangle + \sum_{p \in A} \sum_{q \in B} \frac{Z_p Z_q}{R_{pq}} \\ &- \sum_{i=1}^{n_b} \frac{4s_i}{1-s_i^2} \langle a_i | \hat{h} | b_i \rangle + \sum_{i=1}^{n_a} \frac{2s_i^2}{1-s_i^2} \langle a_i | \hat{h} | a_i \rangle + \sum_{i=1}^{n_b} \frac{2s_i^2}{1-s_i^2} \langle b_i | \hat{h} | b_i \rangle \\ &+ \sum_{i=1}^{n_b} \frac{s_i^2 + s_j^2 - s_i s_j}{(1-s_i^2)(1-s_j^2)} \{ 2[a_i a_j | a_i a_j] - [a_i a_j | a_j a_i] \\ &\quad + 2[b_i b_j | b_i b_j] - [b_i b_j | b_j b_i] \} \\ &+ \sum_{i,j=1}^{n_b} \frac{1}{(1-s_i^2)(1-s_j^2)} \{ 2(2[a_i b_j | a_i b_j] - [a_i b_j | b_j a_i]) \\ &\quad + 2s_i s_j (4[a_i b_j | b_i a_j] - [a_i b_j | a_j b_i] - [a_i a_j | b_j b_i]) \\ &\quad - 4s_i (2[a_i a_j | b_i a_j] - [a_i a_j | a_j b_i] + 2[a_i b_j | b_i b_j] - [a_i b_j | b_j b_i]) \} \\ &+ \sum_{i=1}^{n_b} \sum_{j=n_b+1}^{n_a} \frac{1}{1-s_i^2} \{ 2s_i^2 (2[a_i a_j | a_i a_j] - [a_i a_j | a_j a_i]) \\ &\quad - 4s_i (2[a_i a_j | b_i a_j] - [a_i a_j | a_j b_i]) \\ &\quad + 2(2[b_i a_j | b_i a_j] - [b_i a_j | a_j b_i]) \} \end{aligned} \quad (21)$$

ahol $\hat{U}^A = -\sum_{p \in A} \frac{Z_p}{r_p}$ az A molekula atommagjai által keltett elektrosztatikus tér potenciális energia operátora. (Hasonlóan van definiálva \hat{U}^B is

a B molekulára) Átcsoportosítva a (21) képletet, a kölcsönhatási energiát különböző fizikai értelemmel rendelkező tagok összegeként írtam fel, ezek: a „naív” elektrosztatikus kölcsönhatás, a Hartree-Fock kicserélődés, véges-bázis effektusok, az intramolekuláris, elektrosztatikus és kicserélődési kölcsönhatások megváltozása az átfedés hatására és a „valódi” átfedési effektusok:

$$\Delta E = \Delta E_{elst} + \Delta E_{exch} + \Delta E_{finite\ basis}^S + \Delta E_{intra}^S + \Delta E_{el-exch}^S + \Delta E_{direct}^S \quad (22)$$

A „S” felső index azt jelzi, hogy az illető tagokban valamilyen módon jelen vannak az átfedési integrálok. Felösszegezve az átfedési effektusokat a két molekula kölcsönhatási energiája felírható úgy is, mint az elektrosztatikus kölcsönhatás, a kicserélődés és az átfedési tagok összege:

$$\Delta E = \Delta E_{elst} + \Delta E_{exch} + \Delta E^S \quad (23)$$

A részletesebb (22) felbontás első tagja a klasszikus elektrosztatikus kölcsönhatás, amely a két molekula perturbálatlan töltéseloszlásának tulajdonítható:

$$\begin{aligned} \Delta E_{elst} &= 2 \sum_{i=1}^{n_a} \langle a_i | \hat{U}^B | a_i \rangle + 2 \sum_{i=1}^{n_b} \langle b_i | \hat{U}^A | b_i \rangle + 4 \sum_{i=1}^{n_a} \sum_{j=1}^{n_b} [a_i b_j | a_i b_j] \\ &+ \sum_{p \in A} \sum_{q \in B} \frac{Z_p Z_q}{R_{pq}} \end{aligned} \quad (24)$$

A kicserélődési tag az eredeti monomer pályákhoz tartozó Hartree-Fock típusú kicserélődés az átfedési integrálok figyelembevétele nélkül:

$$\Delta E_{exch} = -2 \sum_{i=1}^{n_a} \sum_{j=1}^{n_b} [a_i b_j | b_j a_i] \quad (25)$$

A kölcsönhatási energia összes többi tagja explicite tartalmaz átfedési integrálokat.

Már az elmélet HL szintjén is megmutatkozik az, hogy véges bázisok használatával még a szabad monomerekre sem értük el a Hartree-Fock limitet. Ezt „véges bázis” effektusnak nevezzük. A monomerek betöltött (kanonikus vagy párosított) pályái által kifeszített altér nem invariáns altére a szabad monomerek Fock-operátorának. Ez bizonyos, a véges bázis

használatából adódó tagok megjelenését eredményezi a kölcsönhatási energia kifejezésében, amelyek csak akkor tűnnek el, ha a szabad monomereknél elérjük a HF limitet. Ugyanis véges bázis használata esetén az intramolekuláris természetű $\hat{F}^A|a_i\rangle$ és $\hat{F}^B|b_i\rangle$ függvények nem fejthetők ki egzaktul a szabad monomerek báziskészletében. A Fock operátor és végesbázisú reprezentációjának különbségét \hat{B}^A -val jelöltem:

$$\hat{B}^A = \hat{F}^A - \hat{P}^A \hat{F}^A \hat{P}^A \quad (26)$$

ahol a $\hat{P}^A = \sum_{i=1}^{n_a} |a_i\rangle\langle a_i|$ projekciós operátor az A molekulán centrált betöltött pályák által kifizített térre vetít. Megvizsgálva a \hat{B}^A operátornak egy mátrixelemét:

$$\langle b_i | \hat{B}^A | a_i \rangle = \langle b_i | \hat{F}^A | a_i \rangle - s_i \langle a_i | \hat{F}^A | a_i \rangle$$

látható, hogy ha $|a_i\rangle$ a monomer Fock-operátorának egzakt sajátfüggvénye lenne ($\hat{F}^A|a_i\rangle \equiv \varepsilon_i^a|a_i\rangle$), akkor a fenti mátrixelem eltűnne. A véges bázis-tag kifejezése:

$$\begin{aligned} \Delta E_{finite\ basis}^S &= \sum_{i=1}^{n_b} \frac{2s_i^2}{1-s_i^2} \left\{ \langle a_i | \hat{F}^A | a_i \rangle + \langle b_i | \hat{F}^B | b_i \rangle \right\} \\ &- \sum_{i=1}^{n_b} \frac{2}{1-s_i^2} \left\{ s_i \langle b_i | \hat{F}^A | a_i \rangle + s_i^* \langle a_i | \hat{F}^B | b_i \rangle \right\} \end{aligned} \quad (27)$$

vagy a \hat{B}^A , illetve \hat{B}^B operátorokat használva:

$$\Delta E_{finite\ basis}^S = -2 \sum_{i=1}^{n_b} \frac{1}{1-s_i^2} \left(s_i \langle b_i | \hat{B}^A | a_i \rangle + s_i^* \langle a_i | \hat{B}^B | b_i \rangle \right) \quad (28)$$

Az intermolekuláris átfedés hatással van az intramolekuláris elektron-elektron kölcsönhatásra is, mivel a szabad (egymástól végtelen távolságra lévő) monomerek esetéhez képest megváltozik mind a hullámfüggvény normálása, mind az egyes integrálok mellett fellépő $\mathcal{D}(i|j)$ és $\mathcal{D}(ij|kl)$ alde-terminánsok. Ezért a kölcsönhatási energiában megjelenik a ΔE_{intra}^S tag is, amit az intramolekuláris kölcsönhatás változásának nevezünk:

$$\Delta E_{intra}^S = \sum_{i,j=1}^{n_b} \frac{s_i^2 s_j^2}{(1-s_i^2)(1-s_j^2)} \left(2[a_i a_j | a_i a_j] - [a_i a_j | a_j a_i] + 2[b_i b_j | b_i b_j] - [b_i b_j | b_j b_i] \right) \quad (29)$$

Mivel ΔE_{intra}^S -ben az intermolekuláris átfedési integrálok negyedrendben szerepelnek, arra számítunk, hogy a kis átfedések tartományában az intramolekuláris energia nem változik meg jelentősen az átfedés hatására. Ezzel a negyedrendű viselkedéssel magyarázható az, hogy miért beszélünk gyakran az intramolekuláris kölcsönhatásokról úgy, hogy közben a monomereket szinte változatlanoknak tekintjük.

Az átfedések befolyásolják az elektrosztatikus és a kicserélődési kölcsönhatásokat is, ezek megváltozásait egy kifejezésbe foglaltam össze:

$$\begin{aligned} \Delta E_{el-exch}^S &= 2 \sum_{i=1}^{n_b} \frac{s_i^2}{1-s_i^2} \left(\langle a_i | \hat{U}^B | a_i \rangle + \langle b_i | \hat{U}^A | b_i \rangle \right) \\ &+ 2 \sum_{i,j=1}^{n_b} \frac{s_i^2 + s_j^2 - s_i^2 s_j^2}{(1-s_i^2)(1-s_j^2)} \left(2[a_i b_j | a_i b_j] - [a_i b_j | b_j a_i] \right) \\ &+ 2 \sum_{i=1}^{n_b} \frac{s_i^2}{1-s_i^2} \sum_{p=n_b+1}^{n_a} \left(2[b_i a_p | b_i a_p] - [b_i a_p | a_p b_i] \right) \quad . \quad (30) \end{aligned}$$

A (22) kölcsönhatási energia utolsó tagja a valódi átfedési hatásokból adódik. Ez a tag olyan kifejezések összege, amelyek mindegyikében jelen van az átfedési integrál, valamint az egy- és kételektronos integrálok is tartalmazzanak differenciális átfedést:

$$\begin{aligned} \Delta E_{direct}^S &= -2 \sum_{i=1}^{n_b} \frac{1}{1-s_i^2} \left(s_i \langle b_i | \hat{V}^B | a_i \rangle + s_i^* \langle a_i | \hat{V}^A | b_i \rangle \right) \\ &+ \sum_{i,j=1}^{n_b} \frac{2s_i s_j}{(1-s_i^2)(1-s_j^2)} \left[2[a_i b_j | b_i a_j] - [a_i b_j | a_j b_i] \right] \\ &+ \sum_{i,j=1}^{n_b} 2 \left\{ \frac{2s_i s_j}{(1-s_i^2)(1-s_j^2)} \left[2[a_i a_j | b_i b_j] - [a_i a_j | b_j b_i] \right] \right. \\ &\left. - s_j \left(2[a_i b_j | b_i b_j] - [a_i b_j | b_j b_i] + 2[b_i a_j | a_i a_j] - [b_i a_j | a_j a_i] \right) \right\} \quad . \quad (31) \end{aligned}$$

Itt bevezettük az A molekula magjaihoz és elektronjaihoz rendelhető formális \hat{V}^A effektív potenciális energia operátort:

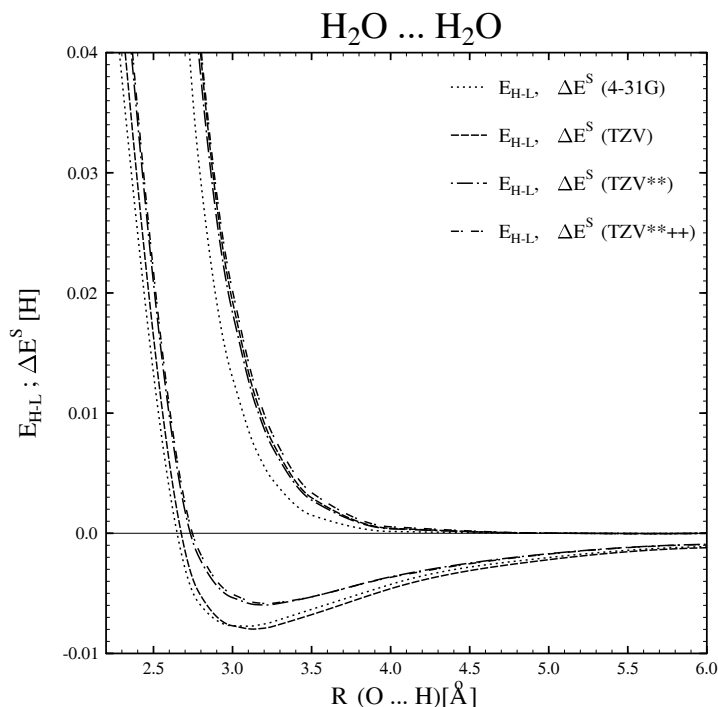
$$\hat{V}^A = \hat{U}^A + \sum_{j \in A} (2\hat{J}_j^A - \hat{K}_j^A) \quad (32)$$

ahol az \hat{U}^A operátor az A molekula magvonzását írja le, \hat{J}_j^A és \hat{K}_j^A az a_j molekulapálya Coulomb és kicserélődési operátorai. Hasonlóan van értelmezve a \hat{V}^B operátor is.

1.1.4. Modellszámítások

A tesztszámolásokhoz beprogramoztam a különböző energiategokat egy, a HONDO-8 [23] programcsomaghoz csatlakoztatott önnálló kis program formájában. A párosítás elvégzéséhez rekonstruáltam a [24] -ben használt párosítási szubrutint, és adaptáltam a mai számítógépekhez.

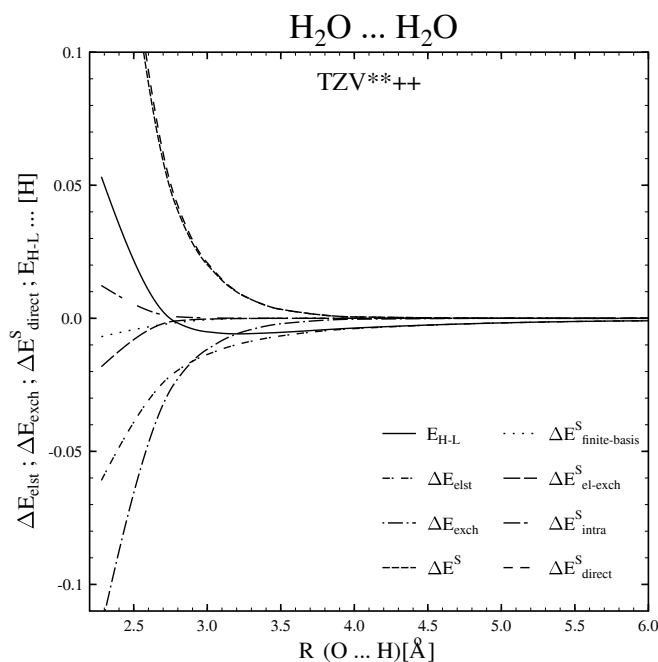
A több tesztrendszeren, különböző báziskészletekkel végzett számolások azt mutatják, hogy a különböző energiakomponensek valamint a HL energia csak mérsékelten függenek az alkalmazott báziskészlettől. Az energiakomponensek esetében ez azt jelenti, hogy ezek jól definiált mennyiségek.



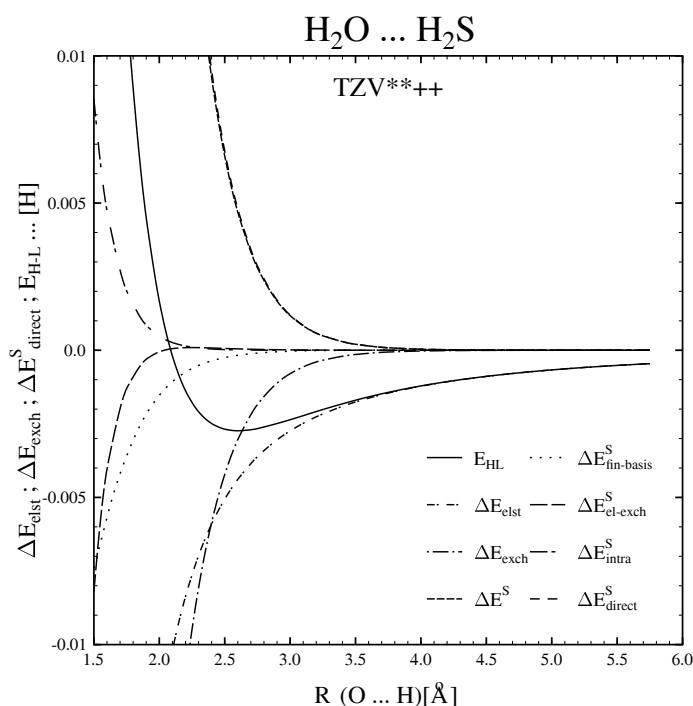
1. Ábra: A víz dimer HL energiája és az átfedési effektusok, négy különböző báziskészlettel számolva.

Az 1. ábrán látható a $\text{H}_2\text{O}\dots\text{H}_2\text{O}$ ($\text{H}_2\text{O}\dots\text{HOH}$) rendszer HL energiája, valamint a teljes átfedési effektusok négy báziskészlet esetében: 4-31G, TZV, TZV**, TZV**++. Annak ellenére, hogy a HL görbék enyhén függenek attól, hogy a bázis készlet tartalmaz-e vagy sem polarizációs függvényeket (ezek jelentősen befolyásolni tudják a monomerek dipólus momentumát) az átfedési effektusok szinte változatlanok, egyedül a 4-31G bázis esetében láthatunk eltérést, ami ezen bázis hiányosságának tulajdonítható.

A 2. és 3. ábrán ábrázoltam a különböző energiakomponenseket a $\text{H}_2\text{O}\dots\text{H}_2\text{O}$, valamint $\text{H}_2\text{O}\dots\text{H}_2\text{S}$ ($\text{H}_2\text{S}\dots\text{HSH}$) tesztrendszerre, TZV**++ báziskészlet alkalmazásával. Annak ellenére, hogy a két rendszer hidrogénkötése nagyon különböző erősségű, az energiakomponensek viselkedése szinte teljesen egyforma. Mint várható volt, kis intermolekuláris távolságoknál a ΔE_{direct}^S „valódi átfedési” tag játszik jelentős szerepet, hiszen ez írja le az átfedési taszítás jelenségét. A következő két jelentős tag az elektrosztatikus és kicserélődési kölcsönhatás, amelyek függetlenek az átfedéstől és sokkal nagyobbak mint a véges bázisú effektusok. Legkisebbek az intramolekuláris és elektrosztatikus-kicserélődési tagoknak az átfedés hatására történő megváltozásai.



2. Ábra: A $\text{H}_2\text{O}\dots\text{H}_2\text{O}$ rendszer energiakomponensei és HL energiája TZV**++ báziskészlettel számolva.



3. Ábra: A H₂O...H₂S rendszer energiakomponensei és HL energiája TZV**++ báziskészlettel számolva.

Nagyobb intermolekuláris távolságoknál a „naiv” elektrosztatika adja a legnagyobb járulékot a HL energiához, a kicserélődés és az átfedési effektusok a távolság növekedésével a nulla felé tartanak. Mivel a kicserélődési tag tartalmaz intermolekuláris differenciális átfedéseket, távolságfüggése az átfedési tagéval azonos jellegű kell legyen. E két tag azonban ellenkező előjelű, így egymást részben kompenzálják. Mint az ábrák is mutatják, a távolság csökkenésével minden energiakomponens gyorsan a nulla felé tart, kivéve az elektrosztatikust, amely összesimul az eredő HL görbével. Nem túl nagy távolságnál a HL energia gyakorlatilag már az elektrosztatikus kölcsönhatás energiájára redukálódik.

Az intermolekuláris távolságok teljes vizsgált tartományában szinte megkülönböztethetetlen, a „valódi” átfedési tag $\Delta E_{\text{direct}}^S$ valamint az összes átfedési effektus összege (ΔE^S), mivel a többi három tag, csupán más fizikai effektusok kicsiny átfedési korrekciója. Sőt az intramolekuláris, elektrosztatikus és kicserélődési tagokhoz tartozó átfedési korrekciók egymást szinte teljesen kioltják.

1.1.5. A „domináns tag” közelítés

Különböző hidrogénhidas rendszerek tanulmányozása során azt figyeltük meg, hogy mindig csak egy intermolekuláris átfedési integrál különbözik szignifikánsan nullától, míg az összes többi integrál értéke ennél egy vagy több nagyságrenddel kisebb. Ennek a megállapításnak fényében célszerű egy olyan közelítést bevezetni, amelyben a domináns átfedést megtartjuk, az összes többit elhanyagoljuk. Ily módon az intermolekuláris kölcsönhatási energia kifejezése, valamint a különböző energia komponensek képletei lényegesen leegyszerűsödnek. Legyen a domináns átfedési integrál a k -adik:

$$s_i = \delta_{ik} s_k \quad (33)$$

ezt behelyettesítve a (21) kifejezésbe, megkapjuk a kölcsönhatási energia „domináns” tagját, amely magába foglalja az átfedéstől független tagokat teljes egészében, az elektrosztatikus és kicserélődési kölcsönhatásokat, valamint az átfedési effektusokat csak a „domináns” átfedési integrál függvényében:

$$\begin{aligned} \Delta E_{LT} &= \sum_{i=1}^{n_a} 2 \langle a_i | \hat{U}^B | a_i \rangle + \sum_{i=1}^{n_b} 2 \langle b_i | \hat{U}^A | b_i \rangle + \sum_{p \in A} \sum_{q \in B} \frac{Z_p Z_q}{R_{pq}} \\ &+ 2 \sum_{i=1}^{n_a} \sum_{j=1}^{n_b} \{2 [a_i b_j | a_i b_j] - [a_i b_j | b_j a_i]\} \\ &+ \frac{1}{1 - s_k^2} \{2 s_k^2 (\langle a_k | \hat{h} | a_k \rangle + \langle b_k | \hat{h} | b_k \rangle) - 4 s_k \langle a_k | \hat{h} | b_k \rangle\} \\ &+ \sum_{i=1}^{n_a} \frac{2 s_k^2}{1 - s_k^2} \{2 [a_i a_k | a_i a_k] - [a_i a_k | a_k a_i] + 2 [a_i b_k | a_i b_k] - [a_i b_k | b_k a_i]\} \\ &+ \sum_{i=1}^{n_b} \frac{2 s_k^2}{1 - s_k^2} \{2 [b_i b_k | b_i b_k] - [b_i b_k | b_k b_i] + 2 [b_i a_k | b_i a_k] - [b_i a_k | a_k b_i]\} \quad (34) \\ &+ \frac{s_k^4}{(1 - s_k^2)^2} \{[a_k a_k | a_k a_k] + [b_k b_k | b_k b_k]\} \\ &+ \frac{2 s_k^2 (2 s_k^2 - 1)}{(1 - s_k^2)^2} [a_k b_k | a_k b_k] + \frac{2 s_k^2 (3 - s_k^2)}{(1 - s_k^2)^2} [a_k b_k | b_k a_k] \\ &- \sum_{i=1}^{n_a} \frac{4 s_k}{1 - s_k^2} \{2 [a_i b_k | a_i a_k] - [a_i b_k | a_k a_i]\} \\ &- \sum_{i=1}^{n_b} \frac{4 s_k}{1 - s_k^2} \{2 [b_i b_k | b_i a_k] - [b_i b_k | a_k b_i]\} - \frac{4 s_k^3}{(1 - s_k^2)^2} \{[a_k a_k | a_k b_k] + [b_k b_k | b_k a_k]\}. \end{aligned}$$

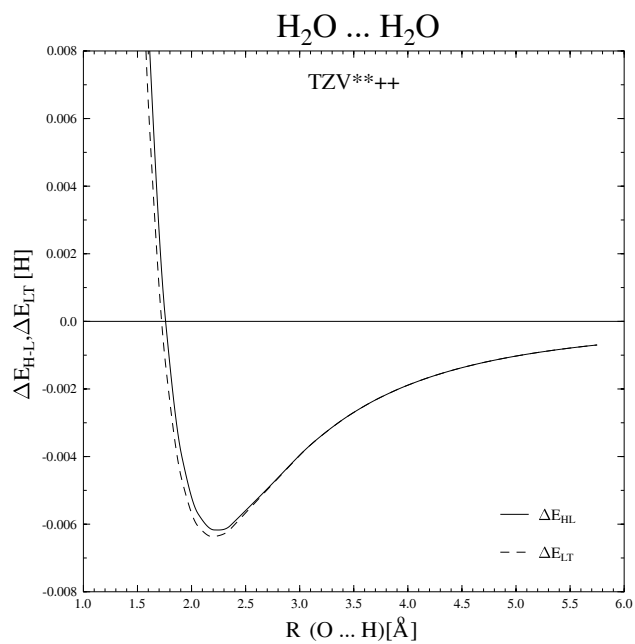
Ha bevezetjük az F_0 *formális* Fock-operátort úgy, hogy figyelembe vesszük a rendszer összes $\{a_i\}, \{b_i\}$ pályáit, de elhanyagoljuk az átfedésüket:

$$\hat{F}_0 = \hat{h} + \sum_{i=1}^{n_a} (2\hat{J}_i^a - \hat{K}_i^a) + \sum_{i=1}^{n_b} (2\hat{J}_i^b - \hat{K}_i^b) \quad (35)$$

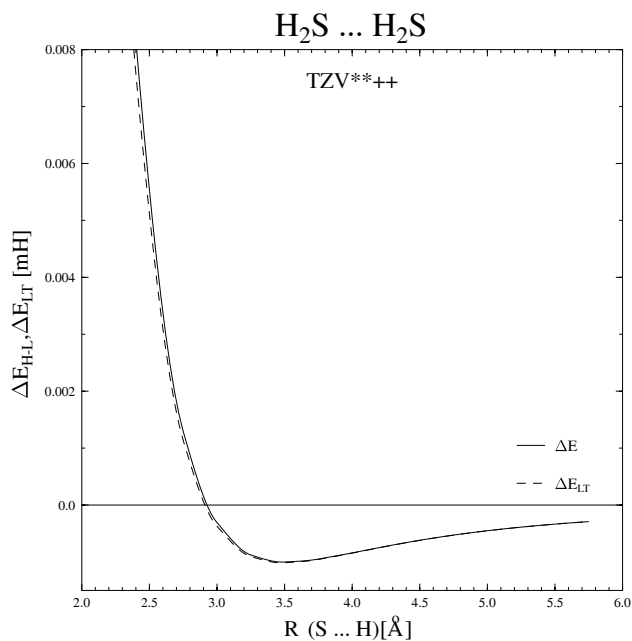
a (34) egyenlet még egyszerűbb alakra hozható:

$$\begin{aligned} \Delta E_{LT} &= \sum_{i=1}^{n_a} 2\langle a_i | \hat{U}^B | a_i \rangle + \sum_{i=1}^{n_b} 2\langle b_i | \hat{U}^A | b_i \rangle + \sum_{p \in A} \sum_{q \in B} \frac{Z_p Z_q}{R_{pq}} \\ &+ 2 \sum_{i=1}^{n_a} \sum_{j=1}^{n_b} \{2[a_i b_j | a_i b_j] - [a_i b_j | b_j a_i]\} \\ &+ \frac{1}{1 - s_k^2} \left\{ 2s_k^2 (\langle a_k | \hat{F}_0 | a_k \rangle + \langle b_k | \hat{F}_0 | b_k \rangle) - 4s_k \langle a_k | \hat{F}_0 | b_k \rangle \right\} \quad (36) \\ &+ \frac{s_k^4}{(1 - s_k^2)^2} \{[a_k a_k | a_k a_k] + [b_k b_k | b_k b_k]\} \\ &+ \frac{2s_k^2(2s_k^2 - 1)}{(1 - s_k^2)^2} [a_k b_k | a_k b_k] + \frac{2s_k^2(3 - s_k^2)}{(1 - s_k^2)^2} [a_k b_k | b_k a_k] \\ &- \frac{4s_k^3}{(1 - s_k^2)^2} \{[a_k a_k | a_k b_k] + [b_k b_k | b_k a_k]\} . \end{aligned}$$

Ha összehasonlítjuk a HL kölcsönhatási energiát és annak „domináns tag” közelítését különböző erősségű hidrogénkötésekre TZV**++ bázisban (4. 5. ábrák), láthatjuk, hogy az elméletnek ezen a szintjén ennek a közelítésnek alkalmazásával lényegében nem befolyásoljuk a számolások pontosságát. A közelítés még a rövid távolságoknál is jól működik, ott ahol az átfedésnek igen jelentős szerepe van.



4. Ábra: A H₂O...H₂O rendszer Heitler-London energiája és annak „domináns tag” közelítése TZV**++ báziskészlettel számolva.



5. Ábra: A H₂S...H₂S rendszer Heitler-London energiája és annak „domináns tag” közelítése TZV**++ báziskészlettel számolva.

1.1.6. Energiakomponensek a „domináns tag” közelítésben

A (36) energiakifejezés első tagjai az elektrosztatikus és Hartree-Fock kicserélődési tagok, a többi az átfedési effektusoknak köszönhető. A „domináns tag” közelítés pontossága azt mutatja, hogy az átfedési effektusok lényegében csak egy pár pályának tulajdoníthatók (egy-egy pálya a két kölcsönható molekuláról) a többi pálya nem járul hozzá számottevően az átfedési effektusokhoz. Az 1.1.3 ponthoz hasonlóan elvégezve a tagok átcsoportosítását, megkapjuk a különböző energiagtagokat a „domináns” tag közelítésben. (Vagy alkalmazhatjuk a közelítést egyenesen a különböző energiakomponensekre) Az „S,LT” felső index jelzi azt, hogy a tagok a „domináns tag” (leading term) közelítésben vannak kifejezve. A véges bázis effektusok, ebben a közelítésben:

$$\begin{aligned} \Delta E_{finite\ basis}^{S,LT} &= \frac{2s_k^2}{1-s_k^2} \left\{ \langle a_k | \hat{F}^A | a_k \rangle + \langle b_k | \hat{F}^B | b_k \rangle \right\} \\ &- \frac{2s_k}{1-s_k^2} \left\{ \langle b_k | \hat{F}^A | a_k \rangle + \langle a_k | \hat{F}^B | b_k \rangle \right\} \end{aligned} \quad (37)$$

ezt a következő alakba is írhatjuk:

$$\begin{aligned} \Delta E_{finite\ basis}^{S,LT} &= - \frac{2s_k}{1-s_k^2} \left\{ \langle b_k | \hat{F}^A | a_k \rangle - \langle b_k | a_k \rangle \langle a_k | \hat{F}^A | a_k \rangle \right. \\ &\quad \left. + \langle a_k | \hat{F}^B | b_k \rangle - \langle a_k | b_k \rangle \langle b_k | \hat{F}^B | a_k \rangle \right\}. \end{aligned} \quad (38)$$

Behelyettesítve az 1.1.3 pontban bevezetett \hat{B}^A , \hat{B}^B operátorokat, a (38) egyenletnek a következő alakja lesz:

$$\Delta E_{finite\ basis}^{S,LT} = - \frac{2s_k}{1-s_k^2} \left\{ \langle b_k | \hat{B}^A | a_k \rangle + \langle a_k | \hat{B}^B | a_k \rangle \right\}. \quad (39)$$

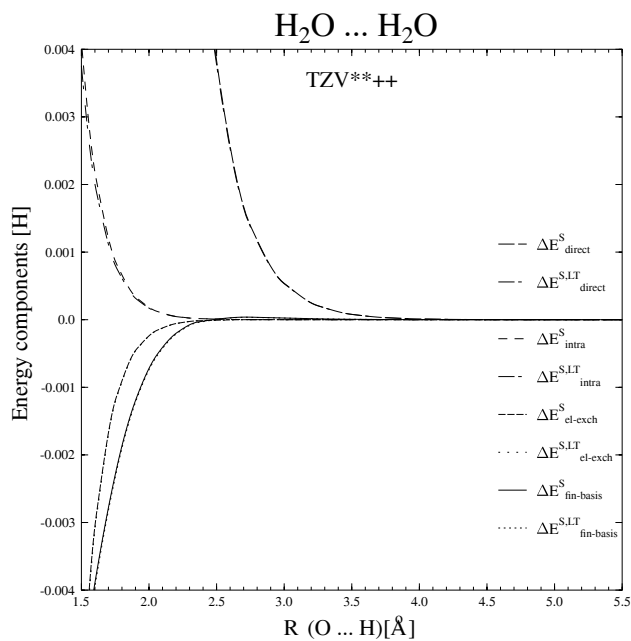
A többi komponens kifejezése a „domináns tag” közelítésben:

$$\Delta E_{intra}^{S,LT} = \frac{s_k^4}{(1-s_k^2)^2} \left\{ [a_k a_k | a_k a_k] + [b_k b_k | b_k b_k] \right\} \quad (40)$$

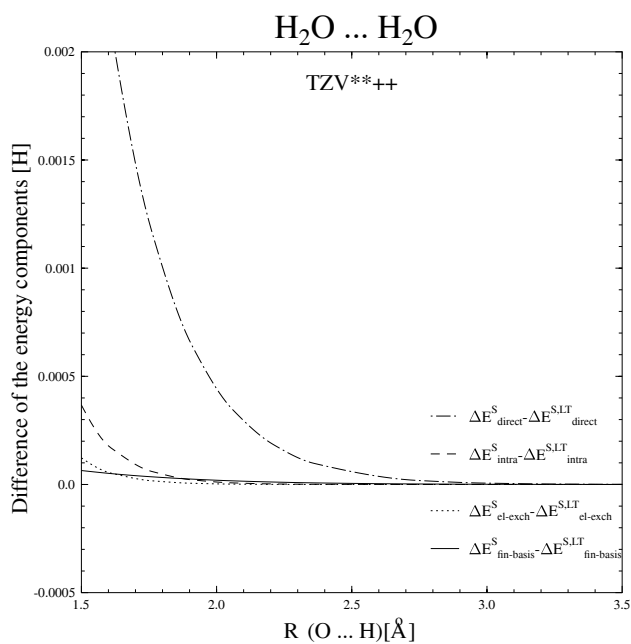
$$\begin{aligned}
\Delta E_{el-exch}^{S,LT} &= \frac{2s_k^2}{1-s_k^2} \left\{ \langle a_k | \hat{U}^B | a_k \rangle + \langle b_k | \hat{U}^A | b_k \rangle \right\} \\
&+ \frac{2s_k^2}{(1-s_k^2)^2} \left\{ 2[a_k b_k | a_k b_k] - [a_k b_k | b_k a_k] \right\} \\
&+ \frac{2s_k^2}{1-s_k^2} \left\{ \sum_{i=1}^{n_a} (2[a_i b_k | a_i b_k] - [a_i b_k | b_k a_i]) \right. \\
&\quad \left. + \sum_{i=1}^{n_b} (2[b_i a_k | b_i a_k] - [b_i a_k | a_k b_i]) \right\} \quad (41)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Delta E_{direct}^{S,LT} &= -\frac{2s_k}{1-s_k^2} \left\{ \langle a_k | \hat{U}^a | b_k \rangle + \langle b_k | \hat{U}^B | a_k \rangle \right\} \\
&+ \frac{2s_k^2}{(1-s_k^2)^2} \left\{ 3[a_k b_k | b_k a_k] - [a_k b_k | a_k b_k] \right\} \\
&- \frac{2s_k}{1-s_k^2} \left\{ \sum_{i=1}^{n_a} (2[a_i b_k | a_i a_k] - [a_i b_k | a_k a_i]) \right. \\
&\quad \left. - \sum_{i=1}^{n_b} (2[b_i b_k | b_i a_k] - [b_i b_k | a_k b_i]) \right\} \\
&- \frac{4s_k^3}{(1-s_k^2)^2} \left\{ [a_k a_k | a_k b_k] + [b_k b_k | b_k a_k] \right\} . \quad (42)
\end{aligned}$$

A 6. ábrán a víz dimer különböző energiakomponensei láthatók. Minden tagnak két görbe felel meg, az egyik az összes átfedési integrál figyelembevételével számolva, a másik pedig a „domináns tag” közelítés alkalmazásával. Ezek a görbe-párok azonban gyakorlatilag nem megkülönböztethetőek. A kapott görbék különbsége a 7. ábrán van bemutatva. Mindkét ábra azt mutatja, hogy a teljes HL kölcsönhatási energiához hasonlóan a különböző komponensek esetében sem veszítünk számottevően a számolások pontosságából, ha csak a legnagyobb átfedési integrált tartjuk meg, és a többit elhanyagoljuk. Mint várható volt, a legnagyobb eltérés a „valódi” átfedési tagnál jelentkezik, de még a fizikai szempontból érdekes legrövidebb távolságoknál sem haladja meg az 1-2 mHartree-t.



6. Ábra: A víz dimer energiakomponensei az összes átfedési integrál figyelembevételével számolva, valamint a „domináns tag” közelítésben.

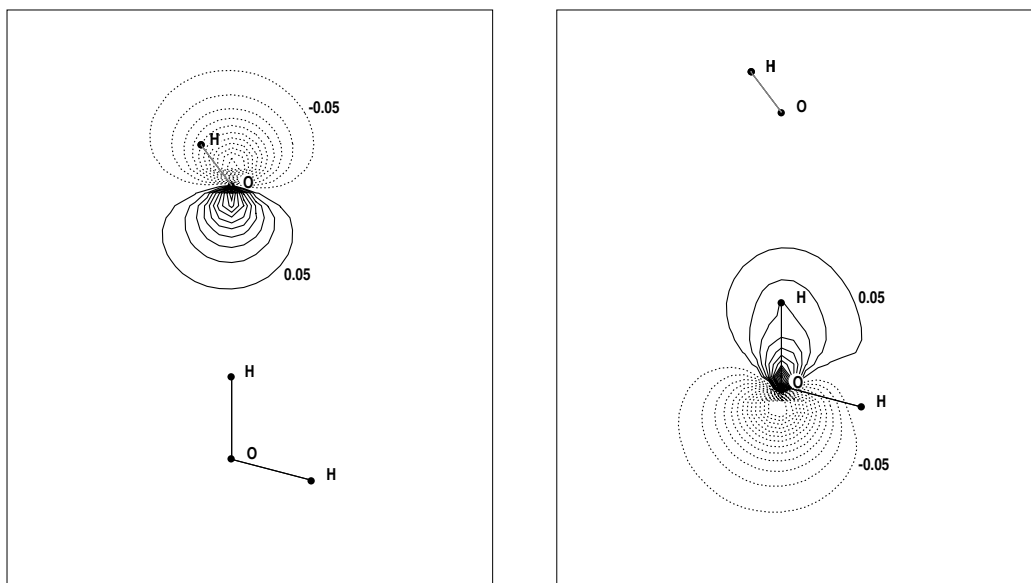


7. Ábra: A „domináns tag” közelítés bevezetésével okozott hiba a víz dimer esetében.

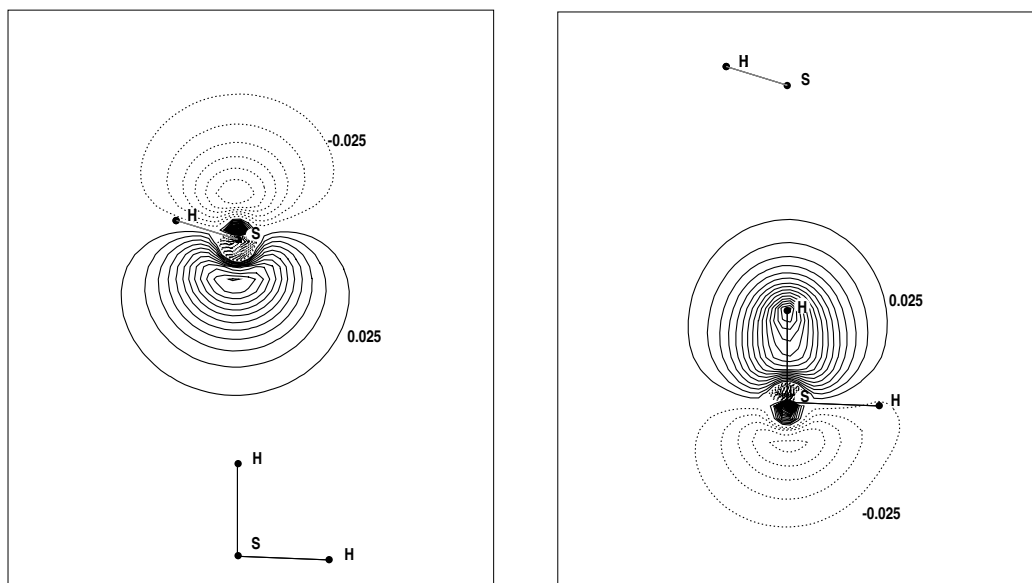
1.1.7. A kölcsönható pályák

A párosított pályákat egy olyan unitér transzformáció során nyerjük, amelynek eredményeképpen egy intermolekuláris átfedés jelentős lesz, a többi pedig elhanyagolható. A MOLDEN [25] programcsomag segítségével ábrázoltam azokat a párosított pályákat, amelyek a legnagyobb átfedéssel rendelkeznek. Mint az előző fejezetben láttuk, ezek a pályák – nevezzük őket „kölcsönható pályáknak” – felelősek lényegében az átfedési effektusokért. A 8. illetve 9. ábrán láthatjuk a $\text{H}_2\text{O}\dots\text{H}_2\text{O}$ valamint a $\text{H}_2\text{S}\dots\text{H}_2\text{S}$ rendszerek „kölcsönható pályáit”, az egyensúlyi intermolekuláris távolságnál. A pályák alakja arra utal, hogy a párosítást végrehajtó unitér transzformációt egy sajátos lokalizációs transzformációnak is tekinthetjük. Az így kapott párosított pályák lokalizáltságuk miatt fölöttébb alkalmasak az intermolekuláris kölcsönhatások tanulmányozására.

A „kölcsönható pályák” természetesen a két molekula között vannak lokalizálva. Az ábrák azt mutatják, hogy ha egy $\text{X-H}\dots\text{Y}$ hidrogénkötést tekintünk, a kölcsönható pálya jellege teljesen összhangban van a hidrogénkötés klasszikus képével: az egyik pálya az X proton donor X-H kötés kötőpályája, a másik az Y proton akceptor magános párját írja le.



8. Ábra: A $\text{H}_2\text{O}\dots\text{H}_2\text{O}$ rendszer „kölcsönható pályái” egyensúlyi távolságnál.



9. Ábra: A $\text{H}_2\text{S} \cdots \text{H}_2\text{S}$ rendszer „kölcsonható pályái” egyensúlyi távolságnál.

1.2. A BSSE probléma [P3]

Gyengén kötött kémiai rendszerek tanulmányozásánál visszatérő probléma a báziskiterjesztési hiba (BSSE – Basis Set Superposition Error). Két monomer kölcsönhatási energiájának számolásánál szembeütközünk azzal a ténnyel, hogy ugyanazzal a báziskészlettel számolva a monomerek leírása energetikai szempontból jobb a molekularendszeren belül, mint a szabad monomerek esetében. Ennek következtében a kapott kölcsönhatási energia a reálisnál negatívabb lesz. Ez az energiamélyülés csupán egy matematikai effektus, amely azzal magyarázható, hogy a molekularendszeren belül a monomer leírásánál a partner monomer pályáit is használjuk. Amennyiben a számolásnál használt báziskészletünk végtelen lenne, ez az effektus nem lépne fel, az energiaértékek egzaktak lennének. Telített bázisok használata már nagyon kis rendszereknél is költséges, ezért más megoldást kell találni.

Alapvetően két fő irányzat létezik az irodalomban, a BSSE kiküszöbölésére: az első a Boys-Bernardi [12] féle „a posteriori” módszer (először alkalmazta Jansen és Ross [13]), amely a monomer számolásokat igazítja a szupermolekulához, azaz minden egyes geometriai elrendezésre újraszámolják a monomer energiát a szupermolekula bázisában. A másik alternatíva a „kémiai Hamilton-operátor” formalizmus (CHA – Chemical Hamiltonian Approach) alkalmazása, amely a szupermolekula számolását teszi konzisztenssé a szabad monomerekével [14]. Ehhez először azonosítani kell azokat a tagokat, amelyek a BSSE-t okozzák, majd kiiktatni őket, oly módon, hogy a hasonló típusú, de fizikai kölcsönhatásokat leíró intermolekuláris tagok ne sérüljenek. Ezekon kívül másfajta elméletek és módszerek is léteznek, például a szimmetria-adaptált PT (SAPT – Symmetry Adapted PT) keretében a BSSE probléma fel sem lép.

Gianinetti és munkatársai [10] kifejlesztettek egy ún. „SCF-MI” eljárást, amely ugyan egyes matematikai formalizmussal kiiktatja a BSSE-t okozó tagokat, de megismétel egy az irodalomban [26] már többször elkövetett hibát: a BSSE-vel együtt a két monomer között fellépő valódi delokalizációt is elhagyják. Ugyanis ők minden molekulapályát csak az egyik monomer bázisfüggvényei szerint fejtenek sorba, ami által a fizikailag fontos töltésátvitelt leíró tagokat is elhanyagolják. Például a He + p kölcsönhatás esetében az „SCF-MI” módszer által adott eredmény teljesen független lesz a megválasztott hidrogén báziskészlettől: ugyanazt az eredményt kapnánk, ha a protonon egyetlen bázisfüggvényt sem vennénk fel, vagy ha a protonon fel-

vett báziskészlet akár teljes lenne. (Az összes elektron a He pályáin maradna, annak ellenére, hogy a valóságban kicsiny távolságoknál a proton közelében is lesz töltés.) Bizonyos hidrogénhidas rendszereknél a töltésátvitel (charge-transfer, CT) sokkal jelentősebb annál, mintsem csak egyszerűen el lehetne hagyni. Éppen ezért, a [10]-ban leírt módszer ezeknél a rendszereknél alkalmazhatatlan. Gianinettiéknél a töltésátvitel elhagyását az általuk vizsgált rendszerekben kapott jó Bader-féle töltésekkel igyekeztek igazolni. A Bader-féle populációs analízis azonban, nem alkalmas a töltésátviteli effektusok meghatározásához. Feltétlenül különbséget kell tenni a fizikai, valamint a Hilbert térben végzett populációs analízisek között [27]. A Bader populáció a fizikai térre vonatkozik, míg a BSSE a különböző alrendszerekhez rendelt bázisfüggvényekhez és molekulapályákhoz kötődik, tehát a kiküszöböléséhez csak a Hilbert térben végzett vizsgálatok relevánsak.

1.2.1. Az energia kifejezése a BB módszerben

A Boys-Bernardi módszer, mint fentebb már említettem, a monomerek számolását igazítja a szupermolekulához. Így a kölcsönhatási energia kifejezése felírható úgy, mint a szupermolekula és a szupermolekula bázisában számolt monomer energiák különbsége az adott geometriai elrendezésre:

$$\Delta E_{AB}^{CP} = E_{AB}(AB) - E_A(AB) - E_B(AB). \quad (43)$$

(Az alsó index a vizsgált rendszer neve, a zárójel pedig az alkalmazott báziskészletet jelöli.) Bár a CP módszer keretében csak a kölcsönhatási energiát szokták vizsgálni, be lehet látni, hogy a (43) kifejezés alapján definiálható a teljes energia CP korrekciója is [9]. A rendszer potenciális energiafelületét úgy kaphatjuk meg, ha a (43) képlet segítségével különböző geometriai elrendezésekre megismételjük a számolást. Végtelen távolságnál a monomerek már nem hatnak kölcsön, a kölcsönhatási energia értéke nulla lesz, a szupermolekula teljes energiája pedig, a szabad monomerek energiájának az összege. Sőt a végtelenben a BSSE sem léphet fel, így itt nincs is értelme a monomer energiát a szupermolekula bázisában számolni. A (43) képletből kiindulva és a fenti megfontolásokat figyelembe véve, belátható, hogy a rendszer teljesen energiája:

$$E_{tot}^{CP} = E_A(A) + E_B(B) + \Delta E_{AB}^{CP}. \quad (44)$$

Ha a monomer báziskészletét kiterjesztjük a szupermolekula bázisára, akkor a monomer energia értékében csökkenést észlelünk: $\delta E_A = E_A(AB) - E_A(A)$ (hasonlóan írható fel a B molekulára is). Ebből egyszerű levezetéssel azt kapjuk, hogy a teljes energia kifejezhető a monomerek energiaváltozásán keresztül is:

$$E_{tot}^{CP} = E_{AB}(AB) - \delta E_A - \delta E_B. \quad (45)$$

A fenti eredményből közvetlenül következik az, hogy a BB módszerben hallgatólagosan azt feltételezik, hogy a BSSE valamint a valódi kölcsönhatások aditív mennyiségek, a rendszer teljes energiájának a BSSE tartalma ugyanakkora, mint amennyivel a monomerek energiája változik, amikor a saját bázisuk helyett a szupermolekula báziskészletére térünk át.

1.2.2. A BSSE-mentes CHA módszer

A BB módszertől eltérően, a BSSE a priori kiküszöbölésére szolgáló CHA eljárás a szupermolekula energiáját igazítja a monomer számításokhoz: úgy szorítjuk meg a szupermolekula számolást, hogy az konzisztens maradjon a szabad monomerekre az eredeti monomer bázisban végzett számításokkal.

A szabad monomerek esetében csak intramolekuláris függvényekről és operátorokról beszélhetünk. Amikor a Hamilton-operátor különböző tagjai az intramolekuláris hullámfüggvényre hatnak, az így keletkező függvényt a monomer bázispályái szerint fejtjük ki. Ha a monomert a szupermolekula rendszerében vizsgáljuk, akkor a fenti sorbafejtést már a szupermolekula bázisában kell érteni. Belátható, hogy véges bázisok használata esetén, olyankor amikor egy intramolekuláris operátorral hatunk egy intramolekuláris hullámfüggvényre, akkor az így kapott függvény egy része az intramolekuláris függvények által kifizített altér ortogonális komplementjébe fog esni. A monomerek saját véges bázisában való tanulmányozásakor az ortogonális komplementbe tartozó tagokat nem vesszük figyelembe, míg a szupermolekula bázisára való áttéréskor ezek felelősek a CP módszerben történő energiacsökkenésért.

Tekintsük az A monomer egyelektron Hamilton-operátorát, amely a kinetikus energia operátornak és az A monomer magjai és elektronjai közötti kölcsönhatást leíró operátornak az összege:

$$\hat{h}_A = \hat{T} + \hat{U}_A \quad (46)$$

Mint fent említettem, ha a \hat{h}_A operátor hat az A monomer φ_i^A pályájára, akkor az eredő $\hat{h}_A\varphi_i^A$ függvénynek nemcsak a monomer pályák által kifeszített altérben lesznek komponensei, hanem ennek az altérnek az ortogonális komplementjében is. Bevezethetjük a monomer pályák alterére vetítő projekciós operátort:

$$\hat{P}^A = \sum_{\mu, \nu \in A} |\mu\rangle S_{(A)\mu\nu}^{-1} \langle \nu| \quad (47)$$

ahol $S_{(A)\mu\nu}^{-1}$ az A monomer $S_{(A)}$ átfedés mátrixelemeinek az inverze. Ezek után a $\hat{h}_A\varphi_i^A$ felírható, mint két tag összege:

$$\hat{h}_A\varphi_i^A \equiv \hat{P}^A\hat{h}_A\varphi_i^A + (1 - \hat{P}^A)\hat{h}_A\varphi_i^A. \quad (48)$$

Szabad monomerek esetén csak a (48) összefüggés első tagjának van szerepe, mivel ez a monomer bázisában van kifejtve, míg a második tag a monomer bázisának ortogonális komplementjéhez tartozik. A báziskészlet növelésével a (48) összefüggés második tagja csökken és teljesen eltűnik, amennyiben a báziskészlet matematikai értelemben teljessé válik (a \hat{P}^A egységoperátor lesz). Tényleges számítások esetében viszont végtelen bázisok nem alkalmazhatók, úgyhogy ezek a tagok nem tűnnek el, és ezek lesznek felelősek a báziskiterjesztési hibáért. Ha meg akarunk szabadulni a BSSE-től, ezeket a tagokat el kell hagyni. Ez azt jelenti, hogy a

$$\hat{h}_A|\varphi_i^A\rangle \Rightarrow \hat{P}^A\hat{h}_A|\varphi_i^A\rangle \quad (49)$$

helyettesítéssel elérhetjük azt, hogy a szupermolekula számítás konzisztens lesz a szabad monomerekével. Hasonlóan lehet eljárni a kételektronos tagok esetében is, azzal a különbséggel, hogy itt a projekciós operátort mindkét elektronra be kell vezetni:

$$\frac{1}{r_{12}}\varphi_i^A(1)\varphi_j^A(2) \Rightarrow \hat{P}^A(1)\hat{P}^A(2)\frac{1}{r_{12}}\varphi_i^A(1)\varphi_j^A(2). \quad (50)$$

Alkalmazva a (49) és (50) transzformációkat az összes monomer bázispályára, megkapjuk a BSSE-mentes CHA Hamilton-operátort, amellyel kiszámolható a BSSE-mentes hullámfüggvény mind SCF mind korrelációs szinten. A rendszer BSSE-mentes energiáját úgy kapjuk meg, hogy a CHA

hullámfüggvénnyel kiszámítjuk a szokásos Born-Oppenheimer Hamilton-operátor várható értékét – ezt az eljárást nevezik CHA/CE módszernek (CHA/CE = “CHA with conventional energy”).

Az elmélet legegyszerűbb, SCF szintű verziója a CHA/F módszer, amikor a (49) transzformációt egyenesen a Fock-operátorra alkalmazzuk, kételektronos tagok explicit módon nem lépnek fel. Az eredeti Fock operátort:

$$\mathbf{F} = \begin{pmatrix} \mathbf{F}^{AA} & \mathbf{F}^{AB} \\ \mathbf{F}^{BA} & \mathbf{F}^{BB} \end{pmatrix} \quad (51)$$

a CHA Fock-operátorral helyettesítve:

$$\mathbf{F}_{CHA} = \begin{pmatrix} \mathbf{F}^{AA} & \mathbf{F}^{AB} + \mathbf{S}^{AB}(\mathbf{S}_B)^{-1}\mathbf{F}_B^{BB} - \mathbf{F}_B^{AB} \\ \mathbf{F}^{BA} + \mathbf{S}^{BA}(\mathbf{S}_A)^{-1}\mathbf{F}_A^{AA} - \mathbf{F}_A^{BA} & \mathbf{F}^{BB} \end{pmatrix} \quad (52)$$

belátható, hogy a korrekciós tagok mátrixelemei a következő alakban írhatók fel

$$-\langle \chi_\mu^B | (1 - \hat{P}^A) \hat{F}^A \chi_\nu^A \rangle ,$$

ami teljesen összhangban van a fentebb leírt eljárással: elhagyjuk az $\hat{F}^A |\chi_\nu^A\rangle$ függvénynek a monomer bázis ortogonális komplementéhez tartozó részét (\hat{F}^A itt a Fock operátornál csak az A monomeren belüli kölcsönhatásokat tartalmazó része). Ha megoldjuk az \mathbf{F}_{CHA} nem hermitikus mátrixra felírt általánosított sajátérték feladatot, akkor megkapjuk annak sajátvektorait:

$$\mathbf{F}_{CHA} \mathbf{c}_i = \varepsilon \mathbf{S} \mathbf{c}_i . \quad (53)$$

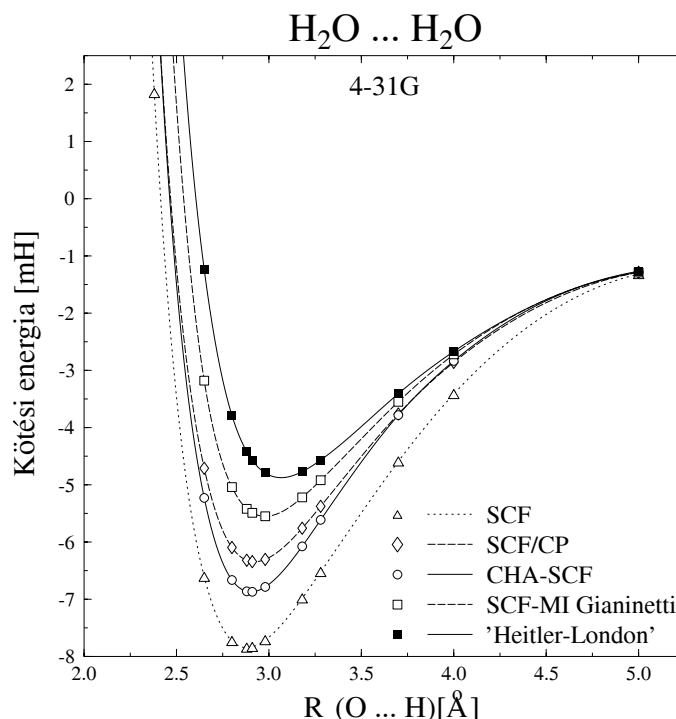
A feladat nem hermitikus volta miatt az így kapott sajátvektorok nem lesznek ortogonálisak, ezért még mielőtt a \mathbf{P} sűrűségmátrix elemeit kiszámolnánk egy ortogonalizációs eljárást kell alkalmaznunk. A rendszer energiáját a hagyományos Fock operátorral számoljuk, a jól ismert képlet szerint:

$$E = \frac{1}{2} \text{Tr}[(\mathbf{F} + \mathbf{h})\mathbf{P}] . \quad (54)$$

A CHA módszer alkalmazásával különbséget tehetünk azok között az intermolekuláris delokalizációs (töltésátviteli) effektusok között, amelyek a báziskiterjesztési hiba következményei és azok között, amelyek a monomerek valódi, fizikai kölcsönhatásából származnak.

1.2.3. A különböző módszerek összehasonlítása

Ebben a részben a víz dimerre, valamint a két DNS bázispárra végzett számítások segítségével bemutatom a különböző BSSE mentes elméletekkel kapott eredményeket. A $\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_2\text{O}$ rendszerre megismételtük a Gianinettiék által végzett számolásokat az SCF valamint a CP energiára. A geometriát az általuk megadott hivatkozásból vettük [28], a báziskészlet is azonos volt: 4-31G. Sikerült 0.01-0.02 kcal/mol pontossággal reprodukálni a [10]-ben megadott összes SCF és CP energiaértéket, egyetlen, a [10]-ben nyilvánvalóan pontatlan (az ott közölt ábrán is kiugró) adat kivételével, amelyre az eltérés kb. 0.15 kcal/mol volt. A 10 ábrán feltüntettem a [10] hivatkozás általunk rekonstruált görbéit, valamint az általunk számolt Heitler-London energiagörbét és a BSSE-mentes CHA/F -t.

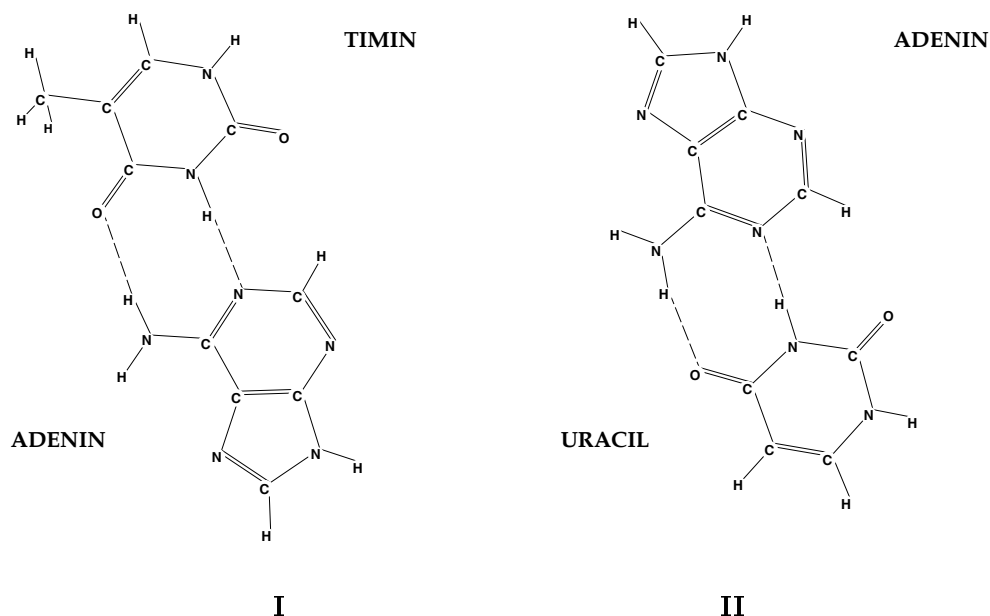


10. **Ábra:** A víz dimer SCF szintű potenciál görbéi.

Megvizsgálva a 10-es ábrát, látható, hogy a CP görbe a CHA/F-hez viszonyítva kicsit felülbecsüli az energiát, nagy távolságoknál alig észrevehetően

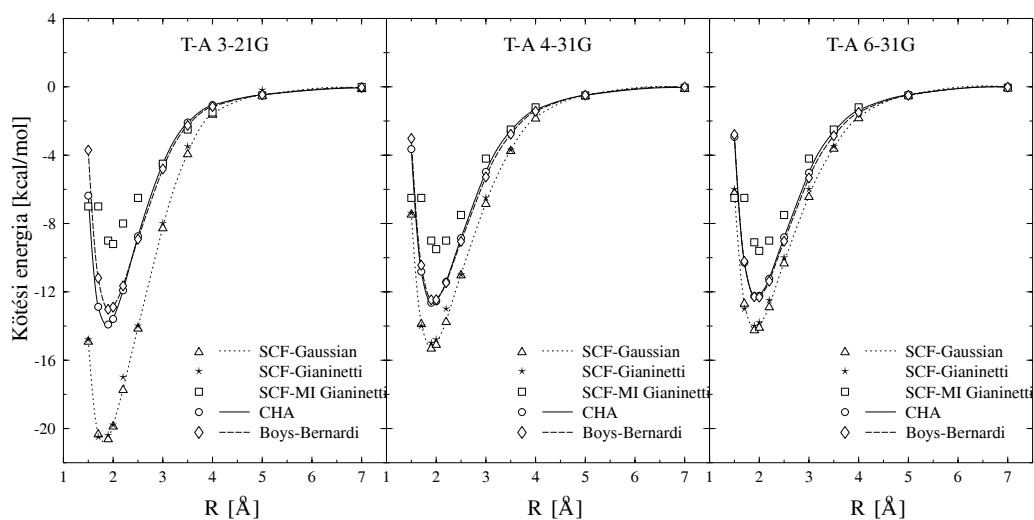
pedig alulbecsül. A Gianinettiék által javasolt SCF/MI módszer a Heitler-London energiához viszonyítva az energia változásnak csak egyharmadáról ad számot. Mindez azt mutatja, hogy azok a delokalizációs tagok, amelyeket elhagytak, sokkal fontosabbak ennél a rendszernél, mint az intramolekuláris polarizáció amit megtartanak.

A timin-adenin (I) és uracil-adenin (II) bázispárokra is megismételtem a [10] -ben szereplő számolásokat, mindhárom ott használt báziskészlettel, ezek egyike sem tartalmaz polarizációs függvényeket: 3-21G, 4-31G és 6-31G. [10]-hez hasonlóan a monomer geometriákat a legkisebb bázisban (3-21G) végzett SCF szintű optimálással határoztuk meg, a szupermolekula számolásoknál pedig a monomer geometriák be voltak fagyasztva. A részleges geometria optimálást a β szög függvényében minden egyes R (a központi hidrogénkötés hossz) értékre elvégeztem.

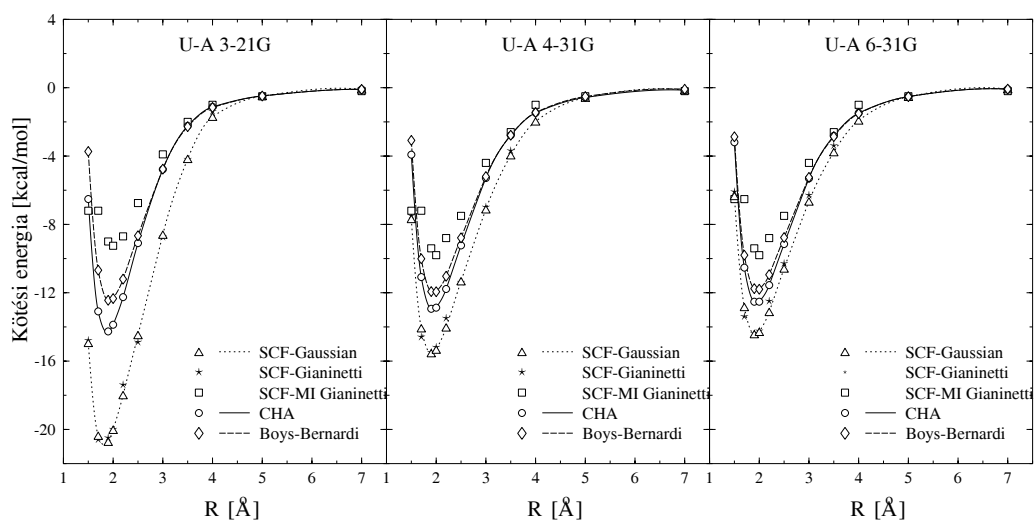


Háromféle számítást végeztem: korrigálatlan SCF, standard CP és a BSSE-mentes SCF/F. A monomer-számolásokhoz, valamint a geometria optimáláshoz a Gaussian-94 [29] programcsomagot használtam, míg a CHA/F számolásokhoz a [30,31] -ben leírt programot, amely a HONDO-8 [23] rendszerbe volt beépítve.

A [10]-ben közölt SCF és CP eredményeket többé kevésbé sikerült reprodukálni, habár, az általunk kapott görbék minimumai minden esetben mélyebbek voltak: a legnagyobb eltérés kb. 0.1 kcal/mol volt. Mivel az említett közleményben is a Gaussian-94 programmal számoltak, nem találtunk semmilyen magyarázatot ezekre a kisebb eltérésekre. Továbbá, a forrásprogram hiányában a [10]-ben leírt SCF-MI módszerrel számolt pontokat csak vizuális leolvasással tudtuk értékelni. Mindezek ellenére a levont következtetéseket relevánsnak tekintjük. A 11. és 12.-es ábrán a két bázispár potenciális energia görbéit tüntettem fel, három különböző bázis készlettel számolva. A folytonos és pontozott vonallal ábrázolt görbék saját számolásaim eredményei, míg a [10] hivatkozás eredményeit különálló pontokkal jelöltem. A CP és CHA módszerekkel korrigált görbék nem térnek el jelentősen egymástól, míg a BB (vagy CHA/F) módszer és az SCF-MI eredményei drasztikusan különböznek. Ez annak a következménye, hogy az SCF-MI módszerben elhanyagolták a töltésátviteli tagokat. Így levonhattuk azt a következtetést, hogy a Gianinetti-ék által javasolt SCF-MI módszer nem alkalmas intermolekuláris kölcsönhatások számítására.



11. **Ábra:** SCF szintű görbék a timin-adenin rendszerre.



12. **Ábra:** SCF szintű görbék az uracil-adenin rendszerre.

1.3. Energiapartíció a másodrendű intermolekuláris perturbációs elméletben [P6,P7]

Ebben a fejezetben a BSSE-mentes másodrendű PT-ről lesz szó, amelyben a BSSE-t *a priori* módon, a CHA módszerrel küszöböljük ki. Ebben a másodrendű PT-ben („CHA-PT2”) a nulladrendű Hamilton-operátor a szabad monomerek Fock-operátorainak összege, a rendszer teljes energiája, másodrenddel bezárólag pedig:

$$E^{(2)} = \frac{\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle} + J_2. \quad (55)$$

Itt az első tag, a Heitler-London energia, a teljes Hamilton-operátor várható értéke a nulladrendű hullámfüggvénnyel számolva [32] – ez a nullad- és elsőrendű energiakomponensek összege. A másodrendű energia járuléka J_2 egy Hylleraas-típusú funkcionál egy nem-Hermitikus perturbálatlan Hamilton-operátorra felírva [33]. Ezt az általánosított Hylleraas funkcionált úgy kapjuk meg, hogy az elsőrendű hullámfüggvénnyel számolt energia várható értékét sorbafejtjük és a tagokat másodrendig bezárólag tartjuk meg. Az intermolekuláris átfedés miatt a nem-hermiticitás már a nulladrendű Hamilton-operátor szintjén megjelenik; a BSSE-t okozó, nem fizikai effektust leíró tagok kiküszöbölése további nem-hermiticitást visz be a CHA Hamilton-operátorba. Ezt a CHA Hamilton-operátort fogjuk használni a továbbiakban a hullámfüggvények számolására. Levonva a teljes energiából a szabad monomerek MP2 energiáját megkapjuk a másodrendű intermolekuláris kölcsönhatási energiát. A CHA-PT2 elsőrendű hullámfüggvénye felbontható különböző fizikai értelemmel rendelkező tagokra: intramolekuláris korreláció, polarizáció, diszperzió, stb. Ennek ellenére ezzel a hullámfüggvénnyel számolt másodrendű energia (J_2) csak az asszimptotikus tartományban bontható additív tagokra, ott ahol a pályák ortogonálisnak tekinthetők. Ennél kisebb távolságoknál, beleértve az egyensúly környékét, a másodrendű kölcsönhatási energia szigorú értelemben nem bontható fizikai tagok összegére, ugyanis itt az intermolekuláris átfedés már nem hanyagolható el. A fejezet célja bemutatni egy olyan közelítő módszert, amely segítségével a közepes és nagyobb távolságoknál az energia majdnem additív lesz. Az elsőrendű hullámfüggvény különböző „fizikai” tagjainak megfelelően felépítünk egy-egy „parciális Hylleraas funkcionált”, majd megvizsgáljuk, hogy ezeknek az összege mely esetekben közelíti jól a teljes

másodrendű energiajárulékot. Természetesen abban az esetben, amikor az intermolekuláris átfedés által okozott interferencia a különböző fizikai tagok között túlságosan jelentős, már nem lehet az egyes tagoknak különösebb interpretatív jelentőséget tulajdonítani.

A jelen fejezet részletesen tárgyalja egy ilyen típusú felbontás lehetőségét, majd az eddig is vizsgált hidrogénkötést tartalmazó modellrendszereken végzett számolásokat is bemutatom.

1.3.1. Az elsőrendű hullámfüggvények komponensei

A perturbálatlan monomerek hullámfüggvényének antiszimmetrizált szorzatát képezve, meghagyjuk a rendszert nulladrendbe leíró egydetermináns hullámfüggvényt. Az energia ezzel számolt várható értéke – a (55) kifejezés első tagja – az előző fejezetben részletesen tárgyalt Heitler-London energia.

A CHA-PT2 elméletben bevezetett másodrendű energia járulékot az általánosított Hylleraas funkcionál adja [33]:

$$J_2 = \frac{1}{\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle} [2Re(\langle \hat{Q} \chi | \hat{V} | \Psi_0 \rangle) + Re(\langle \chi | \hat{H}^0 - E_0 | \chi \rangle)] \quad (56)$$

itt Ψ_0 a perturbálatlan hullámfüggvény, E_0 a nulladrendű energia, \hat{Q} a Ψ_0 ortogonális komplementjére vetítő projekciós operátor és χ az elsőrendű CHA hullámfüggvény.

Ahhoz, hogy a másodrendű energiajárulékot kiszámítsuk, előbb szükségünk van a $|\chi\rangle$ elsőrendű hullámfüggvény kifejezésére [33,34]:

$$\begin{aligned} |\chi\rangle &= \frac{1}{4} \sum_{i,j \in A}^{occ} \sum_{p,q \in A}^{virt} \frac{-[pq||ij]}{\varepsilon_p + \varepsilon_q - \varepsilon_i - \varepsilon_j} |\Psi_{ij}^{pq}\rangle \\ &+ \sum_{i \in A}^{occ} \sum_p^{virt} \frac{-\langle \tilde{p} | \hat{V}_B^{aux} | i \rangle}{\varepsilon_p - \varepsilon_i} |\Psi_i^p\rangle \\ &+ \frac{1}{4} \sum_{i \in A}^{occ} \sum_{j \in B}^{occ} \sum_{p,q}^{virt} \frac{-[\tilde{p}\tilde{q}||ij]}{\varepsilon_p + \varepsilon_q - \varepsilon_i - \varepsilon_j} |\Psi_{ij}^{pq}\rangle \\ &+ (A \leftrightarrow B). \end{aligned} \quad (57)$$

Az $(A \leftrightarrow B)$ azt jelöli, hogy a fenti kifejezéshez még hozzá kell adni valamennyi tagot úgy, hogy az A és B monomereket felcseréljük. $|\Psi_i^p\rangle$ és $|\Psi_{ij}^{pq}\rangle$ egyszerűen, illetve kétszeresen gerjesztett állapotokat írnak le, amelyek a szabad

monomerek eredeti φ_i, φ_p betöltött és virtuális pályái segítségével vannak kifejezve, \hat{V}_B^{aux} pedig egy segédoperátor, amelynek a mátrixelemei:

$$\langle \tilde{p} | \hat{V}_B^{aux} | i \rangle = \langle \tilde{p} | \sum_{a \in B} \frac{-Z_a}{r_a} | i \rangle + \sum_{j \in B}^{occ} [\tilde{p}j | |ij] . \quad (58)$$

Az $[ab||cd]$ alatt a kételektronos Coulomb és kicserélődési integrálok szokásos különbségét értjük, az $[12|12]$ konvenció szerint. A hullámvonallal jelölt pályák a monomerek molekulapályáinak biortogonális megfelelői.

Megvizsgálva az elsőrendű hullámfüggvény kifejezését (57), látható, hogy felírható mint az alábbi összeg:

$$|\chi\rangle = |\chi\rangle_{intra-corr.} + |\chi\rangle_{pol} + |\chi\rangle_{CT} + |\chi\rangle_{disp} + |\chi\rangle_{pol-CT} \quad (59)$$

ahol mindegyik tagnak jól meghatározott fizikai jelentése van. Az első tag a $|\chi\rangle_{intra-corr.}$ a szabad monomerek intramolekuláris korrelációját írja le:

$$|\chi\rangle_{intra-corr.} = \frac{1}{4} \sum_{i,j \in A}^{occ} \sum_{p,q \in A}^{virt} \frac{-[pq||ij]}{\varepsilon_p + \varepsilon_q - \varepsilon_i - \varepsilon_j} |\Psi_{ij}^{pq}\rangle + (A \leftrightarrow B) . \quad (60)$$

Mivel a perturbálatlan hullámfüggvény a monomerek HF egydeterminánsaiból épül fel, az intramolekuláris korreláció a másodrendű energia kifejezésében is megjelenik. Az intermolekuláris kölcsönhatási energiát kell meghatározni úgy, hogy a szabad monomerek korrelációs energiáját levonjuk, ezért elegendő csak az intramolekuláris korreláció megváltozását tanulmányozni. Annak ellenére, hogy a (60) egyenletben az összes együttható megegyezik a szabad monomerekével, a megfelelő másodrendű korrelációs energia megváltozhat az intermolekuláris átfedés hatására.

A (57) második tagjának a vizsgálatához külön kell választanunk két esetet: amikor a φ_p virtuális pálya ugyanazon a monomeren van mint a φ_i ($p \in A$) betöltött pálya, illetve amikor különböző monomereken vannak ($p \in B$). Az első a polarizáció típusú gerjesztéseknek felel meg, míg az utóbbi a két monomer közötti töltésátvitelt írja le:

$$|\chi\rangle_{pol} = \sum_{i \in A}^{occ} \sum_{p \in A}^{virt} \frac{-\langle \tilde{p} | \hat{V}_B^{aux} | i \rangle}{\varepsilon_p - \varepsilon_i} |\Psi_i^p\rangle + (A \leftrightarrow B) \quad (61)$$

$$|\chi\rangle_{CT} = \sum_{i \in A}^{occ} \sum_{p \in B}^{virt} \frac{-\langle \tilde{p} | \hat{V}_B^{aux} | i \rangle}{\varepsilon_p - \varepsilon_i} |\Psi_i^p\rangle + (A \leftrightarrow B) \quad (62)$$

Az elsőrendű hullámfüggvény harmadik összegében a hagyományos diszperzió típusú kölcsönhatásokat írják le azok a tagok, amelyekben mindkét gerjesztés lokálisan történik, és a két virtuális pálya különböző monomerekhez tartozik ($\varphi_p \in A; \varphi_q \in B$), ugyanúgy mint a betöltöttek, amelyekről ezeket gerjesztettük:

$$|\chi\rangle_{disp} = \frac{1}{2} \sum_{i \in A}^{occ} \sum_{j \in B}^{occ} \sum_{p \in A}^{virt} \sum_{q \in B}^{virt} \frac{-[\tilde{p}\tilde{q}||ij]}{\varepsilon_p + \varepsilon_q - \varepsilon_i - \varepsilon_j} |\Psi_{ij}^{pq}\rangle + (A \leftrightarrow B). \quad (63)$$

Amikor a két virtuális pálya ugyanazon a monomeren található ($\varphi_p, \varphi_q \in A$), akkor egy kombinált jelenségről beszélhetünk: az adott monomeren egyszerre történik polarizáció és töltésátvitel a másik monomerre. Ezt a jelenséget „polarizációs töltésátvitelnek” nevezzük. Az ennek megfelelő elsőrendű hullámfüggvény-komponens:

$$|\chi\rangle_{pol-CT} = \frac{1}{2} \sum_{i \in A}^{occ} \sum_{j \in B}^{occ} \sum_{p,q \in A}^{virt} \frac{-[\tilde{p}\tilde{q}||ij]}{\varepsilon_p + \varepsilon_q - \varepsilon_i - \varepsilon_j} |\Psi_{ij}^{pq}\rangle + (A \leftrightarrow B). \quad (64)$$

Annak ellenére, hogy a CT és a polarizáció külön-külön egyelektronos effektusok, az elsőrendű hullámfüggvény (64) tagja kételektronos gerjesztésekből ered, ezért az első fejezetben tárgyalt SCF szintű analízisben ezek a gerjesztések nem jelentek meg. A töltésátviteli effektusnak köszönhetően a rendszer aszimptotikus viselkedéséből ez a tag teljesen hiányzik – nagyon nagy távolságoknál már nem létezik töltésátvitel. Ennek ellenére úgy tűnik, hogy ezt a tagot nem lehet a töltésátvitel és a polarizáció valamilyen interferenciájának tulajdonítani, mivel a $|\chi\rangle$ elsőrendű hullámfüggvényben ez egy különálló $|\chi\rangle_{pol-CT}$ tagként jelenik meg. Ezt a típusú tagot sokszor nem is szokták vizsgálni, pedig a mi numerikus tapasztalatunk azt mutatja, hogy adott esetekben ennek a jelentősége akár összemérhetővé válik az egyszerű töltésátvitellel.

1.3.2. A másodrendű energia komponensei

Egy hagyományos perturbációs elmélet esetében az elsőrendű hullámfüggvény különböző tagjai additív hozzájárulásokat eredményeznek a másodrendű energiában. Az intermolekuláris átfedés a különböző gerjesztések interferenciáját eredményezi, ami megszünteti a másodrendű energia additívitasát. Sőt, egy olyan gerjesztett állapot, amely a szabad molekula esetén ortogonális

az alapállapotra, nemortogonálissá válhat, ha a molekula kölcsönhat egy olyan partner molekulával, amelynek az alapállapota az előzőnek sem az alapsem a gerjesztett állapotára nem ortogonális. Hasonlóan, olyan molekuláris állapotok, amelyek eddig nem hatottak kölcsön, most kölcsönhatásba léphetnek. Mindezek azt eredményezik, hogy a különböző intramolekuláris jellegű mennyiségek (beleértve magát az intramolekuláris korrelációt is) nem lesznek függetlenek a másik, kölcsönható molekula helyzetétől.

Figyelembe véve a fentieket, az (57) elsőrendű hullámfüggvénnyel számolt másodrendű energia nem lesz a hullámfüggvény különböző fizikai tagjainak megfelelő komponensek egyszerű összege. Ennek ellenére felírhatók olyan „parciális Hylleraas funkcionálok”, amelyeket úgy kapunk, hogy a hullámfüggvény (60)-(64) fizikai tagjait egyenként helyettesítjük be az (56) általánosított Hylleraas funkcionálba. Ily módon, a „parciális Hylleraas funkcionálok” jól értelmezett fizikai jelentéssel bírnak, mindegyik az őt származtató elsőrendű hullámfüggvény komponensnek felel meg: polarizáció, töltésátvitel, monomeren belüli korreláció, diszperzió és a kombinált polarizáció - töltésátviteli tag. Amennyiben a „parciális funkcionálok” összege jól közelíti a teljes Hylleraas funkcionált (amit a teljes $|\chi\rangle$ elsőrendű hullámfüggvénnyel számolunk) azt mondhatjuk, hogy a különböző tagoknak jól definiált fizikai jelentésük van, s a kölcsönhatási energia közelítően ezek összege.

A monomer-pályák nemortogonalitása miatt, nem végezhető el közvetlenül az (57) elsőrendű hullámfüggvénynek – vagy különböző komponenseinek – az általánosított Hylleraas funkcionálba való behelyettesítése, mivel nem tudjuk a fellépő mátrixelemeket meghatározni. Ezen nehézségek kiküszöbölésére a [33,34,35] munkákban bevezették a $\{\vartheta_i\}$ segédbázist, amely ugyanazt a teret feszíti ki, mint az eredeti pályák, azzal a különbséggel, hogy ezeket egy speciális ortogonalizálási eljárás útján kapjuk. Az új, ortogonális bázis első vektorait úgy határozzuk meg, hogy ortogonalizáljuk egymásra a nulladrendben betöltött pályákat. Ezt követően felépítjük a virtuális teret úgy, hogy ortogonális legyen az előbb meghatározott betöltött térre. A perturbálatlan hullámfüggvény egy fizikailag lényegtelen konstans tényező erejéig felírható a $\{\vartheta_i\}$ ortogonális függvényekkel felépített Slater-determináns alakjában is, és a gerjesztett hullámfüggvények is átszámolhatók ebbe a bázisba. Egyedül az okoz némi komplikációt, hogy a nemortogonális bázis kétszeresen gerjesztett állapotai az ortogonális bázisban felírva már nem gerjesztett és egyszeresen gerjesztett komponenseket is fognak tartalmazni.

A két bázist a \mathbf{K} transzformációs mátrix köti össze:

$$\varphi_p = \sum_l K_{lp} \vartheta_l. \quad (65)$$

Nagyon nagy intermolekuláris távolságoknál, ahol az intermolekuláris átfedés elhanyagolható, a \mathbf{K} mátrix az egységmátrixhoz tart. Az elsőrendű hullámfüggvény összes fizikai tagja kifejezhető az új pályakészlet segítségével, azonban a különböző tagok áttekinthetősége megszűnik. Az elsőrendű hullámfüggvény kifejezése a $\{\vartheta_i\}$ készlet segítségével a következő lesz [33]:

$$\begin{aligned} |\chi\rangle &= e^{-i\sigma} \langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle^{1/2} \left\{ \left[\sum_k^{occ} \mathcal{A}(k|k) + \frac{1}{2} \sum_{k,l}^{occ} (\mathcal{B}(kl||kl) + \mathcal{C}(kl||kl)) \right] |\Phi_0\rangle \right. \\ &+ \sum_k^{occ} \sum_t^{virt} \left[\mathcal{A}(t|k) + \sum_l^{occ} (\mathcal{B}(tl||kl) + \mathcal{C}(tl||kl)) \right] |\Phi_k^t\rangle \\ &\left. + \frac{1}{4} \sum_{k,l}^{occ} \sum_{r,t}^{virt} (\mathcal{B}(tr||kl) + \mathcal{C}(tr||kl)) |\Phi_{kl}^{tr}\rangle \right\} + (A \leftrightarrow B) \end{aligned} \quad (66)$$

ahol $|\Phi_0\rangle$ a perturbálatlan hullámfüggvény, $|\Phi_k^t\rangle$ és $|\Phi_{kl}^{tr}\rangle$ az új segédpályakészlet segítségével felírt egyszeresen, illetve kétszeresen gerjesztett konfigurációk. (σ egy lényegtelen fázisfaktor, amely eltűnik minden végképletből.) A (66) képletben szereplő $\mathcal{A}(t|k)$, $\mathcal{B}(tr||kl)$ és $\mathcal{C}(tr||kl)$ segédmenntiségeket a perturbálatlan monomer spin-pályák integráljain keresztül fejezzük ki:

$$\mathcal{A}(t|k) = \sum_{i \in A}^{occ} \sum_p^{virt} K_{tp} \frac{-\langle \tilde{p} | \hat{V}_B^{aux} | i \rangle}{\varepsilon_p - \varepsilon_i} K_{ik}^{-1} \quad (67)$$

$$\mathcal{B}(tr||kl) = \sum_{i,j \in A}^{occ} \sum_{p,q \in A}^{virt} K_{tp} K_{rq} \frac{-[pq||ij]}{\varepsilon_p + \varepsilon_q - \varepsilon_i - \varepsilon_j} K_{jl}^{-1} K_{ik}^{-1} \quad (68)$$

$$\mathcal{C}(tr||kl) = \sum_{i \in A}^{occ} \sum_{j \in B}^{occ} \sum_{p,q \in A}^{virt} K_{tp} K_{rq} \frac{-[\tilde{p}\tilde{q}||ij]}{\varepsilon_p + \varepsilon_q - \varepsilon_i - \varepsilon_j} K_{jl}^{-1} K_{ik}^{-1}. \quad (69)$$

Átalakítva ezen segédmenntiségek kifejezését, használhatóvá tettük őket a különböző energiakomponensek felírására. A $\mathcal{B}(tr||kl)$ mennyiséggel nem foglalkozunk, mert ez csupán az intramolekuláris korrelációt leíró tagokban lép fel. Az $\mathcal{A}(t|k)$ és $\mathcal{C}(tr||kl)$ kifejezéseket szétválasztottuk két-két

különálló tagra, amelyekben a virtuális pályákon való összegzés a különböző monomereken fut. Ennek megfelelően szét tudtuk választani a polarizációs tagot a töltésátviteltől, valamint a diszperzió és a kombinált polarizáció-CT tagokat:

$$\mathcal{A}(t|k)_{pol} = \sum_{i \in A} \sum_{p \in A}^{occ} \sum_{virt} K_{tp} \frac{-\langle \tilde{p} | \hat{V}_B^{aux} | i \rangle}{\varepsilon_p - \varepsilon_i} K_{ik}^{-1} \quad (70)$$

$$\mathcal{A}(t|k)_{CT} = \sum_{i \in A} \sum_{p \in B}^{occ} \sum_{virt} K_{tp} \frac{-\langle \tilde{p} | \hat{V}_B^{aux} | i \rangle}{\varepsilon_p - \varepsilon_i} K_{ik}^{-1} \quad (71)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{C}(tr||kl)_{disp} &= \sum_{i \in A} \sum_{j \in B}^{occ} \left(\sum_{p \in A, q \in B}^{virt} K_{tp} K_{rq} \frac{-[\tilde{p}\tilde{q}||ij]}{\varepsilon_p + \varepsilon_q - \varepsilon_i - \varepsilon_j} K_{jl}^{-1} K_{ik}^{-1} \right. \\ &+ \left. \sum_{p \in B, q \in A}^{virt} K_{tp} K_{rq} \frac{-[\tilde{p}\tilde{q}||ij]}{\varepsilon_p + \varepsilon_q - \varepsilon_i - \varepsilon_j} K_{jl}^{-1} K_{ik}^{-1} \right) \quad (72) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathcal{C}(tr||kl)_{pol-CT} &= \sum_{i \in A} \sum_{j \in B}^{occ} \left(\sum_{p \in A, q \in A}^{virt} K_{tp} K_{rq} \frac{-[\tilde{p}\tilde{q}||ij]}{\varepsilon_p + \varepsilon_q - \varepsilon_i - \varepsilon_j} K_{jl}^{-1} K_{ik}^{-1} \right. \\ &+ \left. \sum_{p \in B, q \in B}^{virt} K_{tp} K_{rq} \frac{-[\tilde{p}\tilde{q}||ij]}{\varepsilon_p + \varepsilon_q - \varepsilon_i - \varepsilon_j} K_{jl}^{-1} K_{ik}^{-1} \right). \quad (73) \end{aligned}$$

Ha a megfelelő \mathcal{A}_{pol} , \mathcal{A}_{CT} , \mathcal{C}_{disp} vagy \mathcal{C}_{pol-CT} segédmenyiségeket rendre behelyettesítjük az elsőrendű hullámfüggvény (66) kifejezésébe, úgy, hogy a többit közben kinullázzuk, visszakapjuk az elsőrendű hullámfüggvénynek a (61)-(64) egyenletekben felírt fizikai komponenseit, de már az ortonormált $\{\theta_i\}$ bázisban felírva. A monomeren belüli korrelációt leíró tagot pedig az eredeti $\mathcal{B}(tr||kl)$ behelyettesítéssel kapjuk meg. Az általánosított Hylleraas funkcionálba egyenként behelyettesítve a különböző elsőrendű hullámfüggvény-komponenseket, megkapjuk a fizikai értelemmel rendelkező „parciális Hylleraas-funkcionálokat”: polarizáció, töltésátvitel, monomeren belüli korreláció, diszperzió és a kombinált polarizáció-CT (J_2^{pol} , J_2^{CT} , $J_2^{intra-corr}$, J_2^{disp} , J_2^{pol-CT}). Kivonva a teljes másodrendű energiajárulékból a fizikai tagok összegét a „kereszttagot” kapjuk, ami nem más mint a fizikai tagok interferenciája. Feltételezve, hogy az intramonomer korreláció „fizikai”

értéke megegyezik a szabad monomerek másodrendű korrelációs energiáinak összegével: $E_A^{(2)} + E_B^{(2)}$, az intramolekuláris korrelációnak az intermolekuláris átfedés okozta megváltozását is interferencia típusú effektusnak tekinthetjük és a „kereszttagba” sorolhatjuk:

$$J_2^{cross-term} = J_2 - (J_2^{pol} + J_2^{CT} + J_2^{disp} + J_2^{pol-CT} + E_A^{(2)} + E_B^{(2)}). \quad (74)$$

A különböző parciális Hylleraas-funkcionálok kifejezései:

$$\begin{aligned} J_2^{pol} &= \sum_k^{occ} [\mathcal{A}(k|k)_{pol} + \bar{\mathcal{A}}(k|k)_{pol}] [\mathcal{D}(k|k)_{pol} + \bar{\mathcal{D}}(k|k)_{pol}] \\ &+ \sum_k^{occ} \sum_t^{virt} [\mathcal{A}(t|k)_{pol} + \bar{\mathcal{A}}(t|k)_{pol}] [2F_{tk} + (\mathcal{D}(t|k)_{pol} + \bar{\mathcal{D}}(t|k)_{pol})] \end{aligned} \quad (75)$$

$$\begin{aligned} J_2^{CT} &= \sum_k^{occ} [\mathcal{A}(k|k)_{CT} + \bar{\mathcal{A}}(k|k)_{CT}] [\mathcal{D}(k|k)_{CT} + \bar{\mathcal{D}}(k|k)_{CT}] \\ &+ \sum_k^{occ} \sum_t^{virt} [\mathcal{A}(t|k)_{CT} + \bar{\mathcal{A}}(t|k)_{CT}] [2F_{tk} + (\mathcal{D}(t|k)_{CT} + \bar{\mathcal{D}}(t|k)_{CT})] \end{aligned} \quad (76)$$

$$\begin{aligned} J_2^{disp} &= \sum_{k<l} [\mathcal{C}(kl||kl)_{disp} + \bar{\mathcal{C}}(kl||kl)_{disp}] \sum_{i<j} [\mathcal{F}(ij||ij)_{disp} + \bar{\mathcal{F}}(kl||kl)_{disp}] \\ &+ \sum_{k,l}^{occ} \sum_t^{virt} [\mathcal{C}(tl||kl)_{disp} + \bar{\mathcal{C}}(tl||kl)_{disp}] \\ &\times \left[2F_{tk} + \sum_j^{occ} (\mathcal{F}(tj||kj)_{disp} + \bar{\mathcal{F}}(tj||kj)_{disp}) \right] \\ &+ \sum_{k<l}^{occ} \sum_{t<r}^{virt} [\mathcal{C}(tr||kl)_{disp} + \bar{\mathcal{C}}(tr||kl)_{disp}] \\ &\times [2[\vartheta_t \vartheta_r || \vartheta_k \vartheta_l] + (\mathcal{F}(tr||kl)_{disp} + \bar{\mathcal{F}}(tr||kl)_{disp})] \end{aligned} \quad (77)$$

$$\begin{aligned} J_2^{pol-CT} &= \sum_{k<l} [\mathcal{C}(kl||kl)_{pol-CT} + \bar{\mathcal{C}}(kl||kl)_{pol-CT}] \\ &\times \sum_{i<j} [\mathcal{F}(ij||ij)_{pol-CT} + \bar{\mathcal{F}}(kl||kl)_{pol-CT}] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{k,l}^{occ} \sum_t^{virt} \left[\mathcal{C}(tl||kl)_{pol-CT} + \bar{\mathcal{C}}(tl||kl)_{pol-CT} \right] \\
& \times \left[2F_{ik} + \sum_j^{occ} \left(\mathcal{F}(tj||kj)_{pol-CT} + \bar{\mathcal{F}}(tj||kj)_{pol-CT} \right) \right] \\
& + \sum_{k<l}^{occ} \sum_{t<r}^{virt} \left[\mathcal{C}(tr||kl)_{pol-CT} + \bar{\mathcal{C}}(tr||kl)_{pol-CT} \right] \\
& \times \left[2[\vartheta_t \vartheta_r || \vartheta_k \vartheta_l] + \left(\mathcal{F}(tr||kl)_{pol-CT} + \bar{\mathcal{F}}(tr||kl)_{pol-CT} \right) \right] \quad (78)
\end{aligned}$$

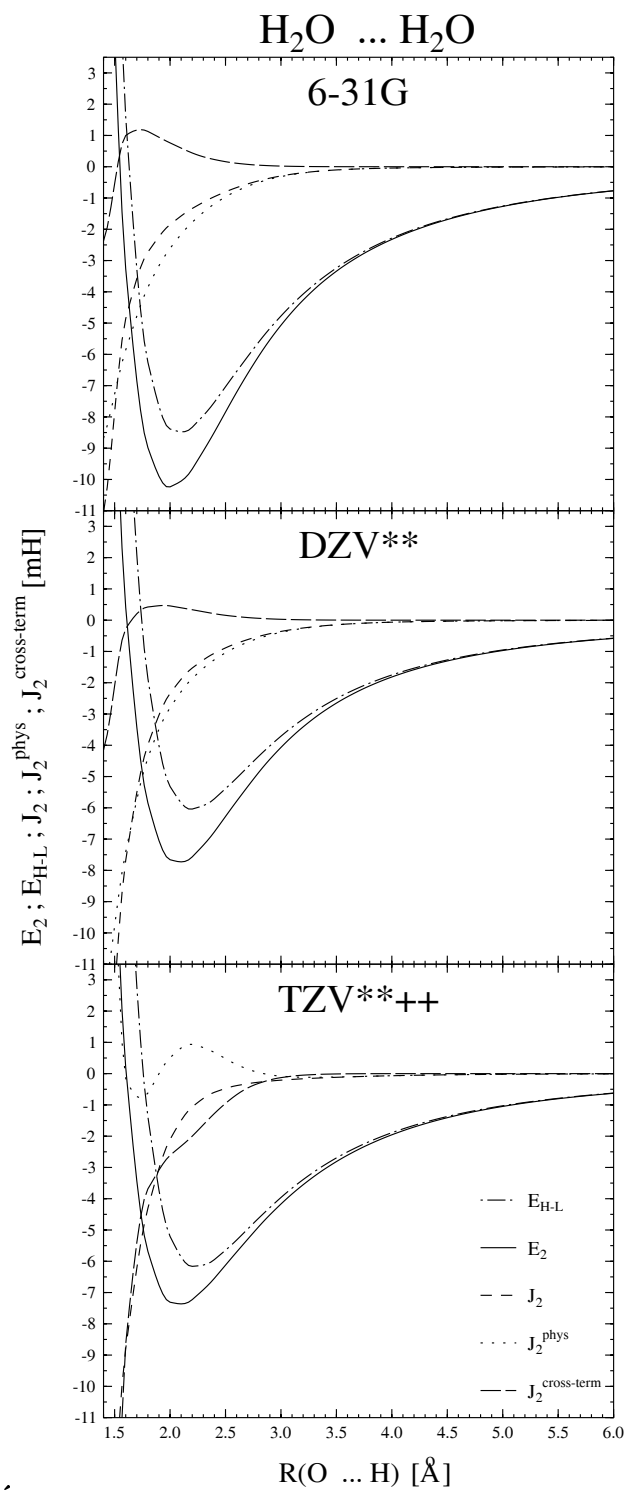
ahol

$$F_{ik} = \langle \vartheta_t | \hat{F} | \vartheta_k \rangle \quad (79)$$

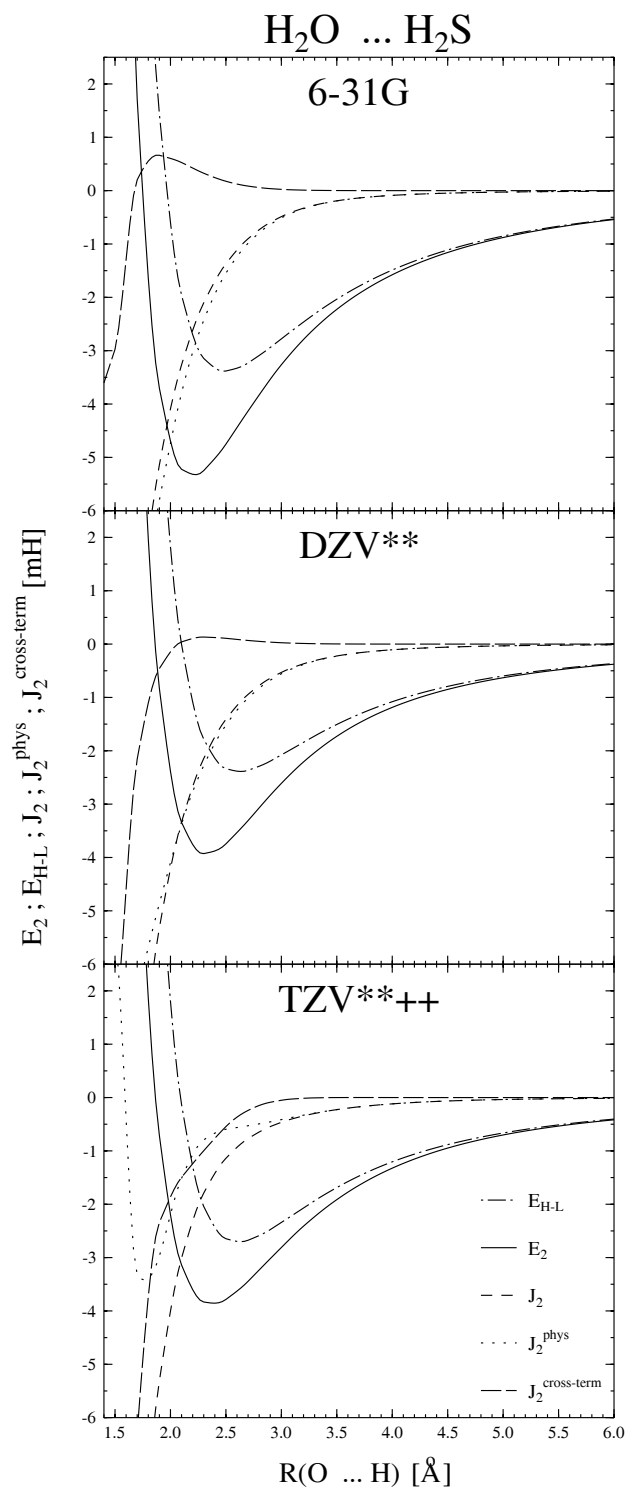
valamint \hat{F} a szokásos Fock operátor, amelyet úgy számolunk ki, hogy a perturbálatlan monomer pályákat ortogonalizáljuk. Az $\mathcal{A}(t|k)_{pol}$, $\mathcal{A}(t|k)_{CT}$, $\mathcal{C}(tr||kl)_{disp}$ és $\mathcal{C}(tr||kl)_{pol-CT}$ mennyiségekben elhagyva az energia nevezőket, megkapjuk a $\mathcal{D}(t|k)_{pol}$, $\mathcal{D}(t|k)_{CT}$, $\mathcal{F}(tr||kl)_{disp}$ és $\mathcal{F}(tr||kl)_{pol-CT}$ mennyiségek kifejezését. Az egyes tagok kifejezésében szereplő fölülvonás azt jelzi, hogy ezek a mennyiségek az A és B felcserélésével értendők.

A modell-számolásokat egy „SGI Power-station”-on végeztem. A monomerek SCF számítását, valamint az integrálokat a HONDO-8 [23] ab initio programcsomaggal számoltam, ehhez csatlakoztattam a CHA-PT2 program módosított verzióját, amely az energiafelbontást is tartalmazza.

A 13. illetve a 14. ábrákon a $\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_2\text{O}$ illetve a $\text{H}_2\text{S} \dots \text{H}_2\text{O}$ rendszerekre, három különböző minőségű báziskészlettel végzett számításokat mutatok be. Összehasonlítom a teljes másodrendű energiát a „Heitler-London” energiával, amely a nullad- és elsőrendű energiák összege. Az ábra tartalmazza továbbá a másodrendű energia-járulékot, valamint ennek a felbontását a fizikai és kereszttagokra.

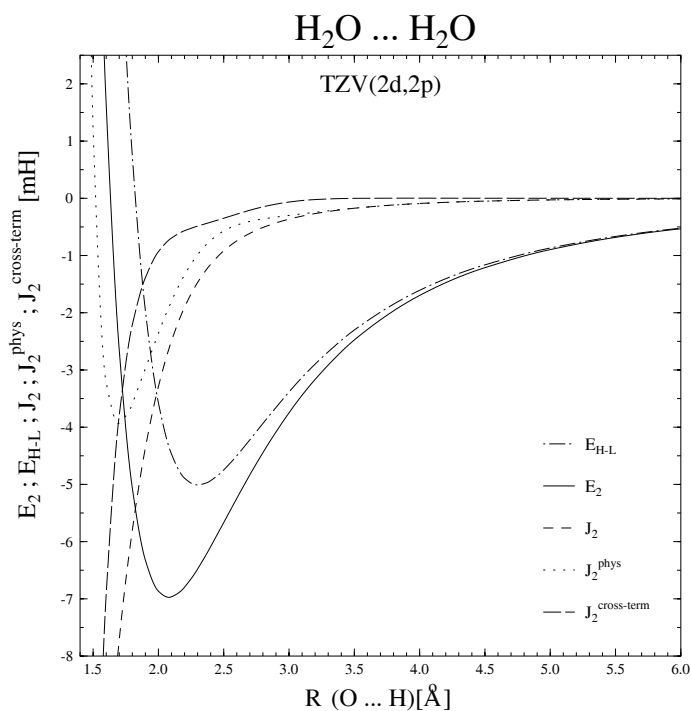


13. Ábra: A $\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_2\text{O}$ rendszer másodrendű energijáruléka ill. összenergiája.



14. **Ábra:** A $\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_2\text{S}$ rendszer másodrendű energiajáruléka ill. összenergiája.

Látható, hogy az elsőrendű „Heitler-London” energia kvalitatíve jó eredményeket ad, de a kölcsönhatási energiát kissé alulbecsli, valamint az egyensúlyi intermolekuláris kötéstávolságot a nagyobb távolságok felé tolja el. Az első- illetve a másodrendű eredmények közötti különbségek rendszer- és báziskészlet-függőek, ami nem meglepő, hiszen például a diszperzió is csak nagy báziskészlet használatával írható le. Nagyon nagy intermolekuláris távolságnál a \mathbf{K} mátrix az egységmátrixhoz tart. Ha a \mathbf{K} mátrix az egységmátrixszal lenne egyenlő, akkor a különböző másodrendű kölcsönhatási energiajárulékok szigorúan additívek lennének, a keresztagok pedig eltűnnének. Látható az ábrán, hogy nagy távolságoknál ez valóban teljesül, a különböző hidrogénhidas rendszerek viselkedése csak abban tér el, hogy ez az egyensúlyi távolságnál is észlelhető-e, vagy csak a nagyobb távolságoknál. Minden egyes alkalmazott báziskészletre a fizikai tagok összege nagyon jól közelíti a teljes másodrendű energiát egy bizonyos – a báziskészlet, valamint a rendszer által meghatározott – értéknél nagyobb távolságoknál.



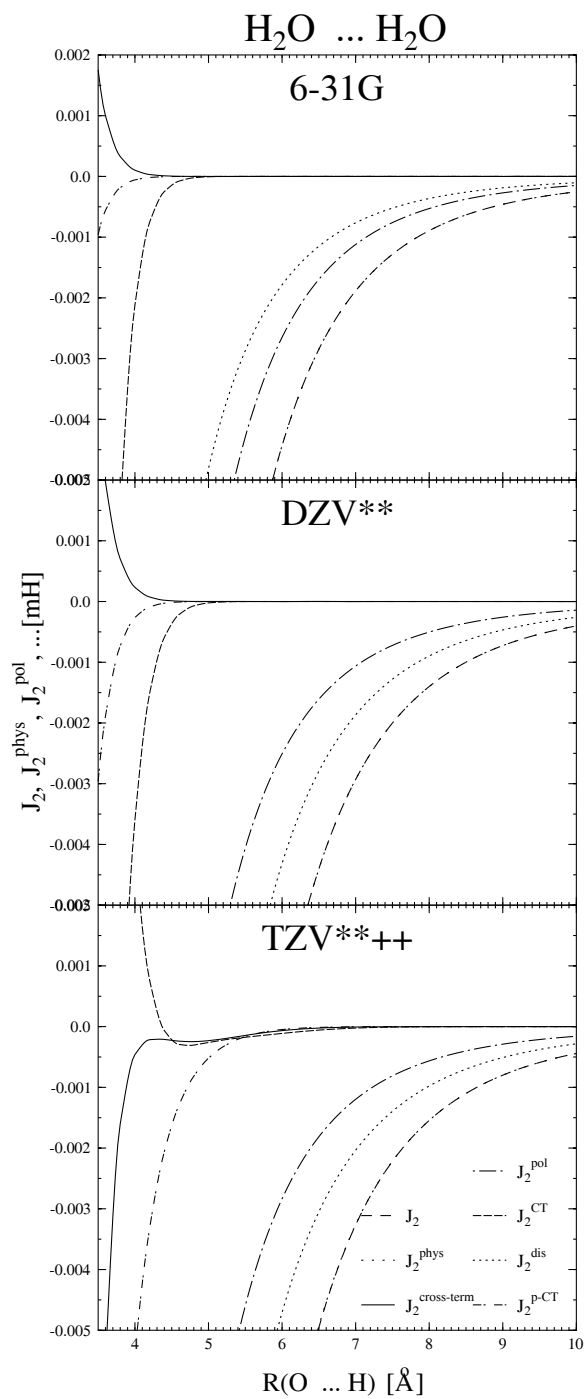
15. Ábra: A $\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_2\text{O}$ rendszer energia görbéi a TZV(2d,2p) bázisban számolva.

A teljes másodrendű energiajárulék (J_2) viselkedése sima az egész távolságtartományban, míg a fizikai tagok összegének görbéje és ennek következtében a kereszttag is nem monoton viselkedést mutathat a rövidebb távolságoknál, ott ahol a J_2^{phys} jelentősen eltér a J_2 -től. Ez a viselkedés leginkább az olyan báziskészletek alkalmazásánál észlelhető, amelyek diffúz függvényeket is tartalmaznak; ezek a térben nagyon szélesen ki vannak terjedve, tehát rövid távolságoknál értelmetlenné válik az, hogy ezeket a függvényeket formálisan az egyik vagy a másik monomerhez rendeljük. Úgy tűnik, hogy a báziskészlet minőségének a javítása nem von maga után monoton változást a különböző görbék viselkedésében. Ezt mutatják a TZV(2d,2p) bázisban végzett számolások a víz dimerre. Ebben az esetben (15. ábra) a teljes másodrendű járulék (J_2) és a fizikai tagok összegét leíró görbe, még az egyensúlyi állapotnál alig nagyobb intermolekuláris távolságoknál is szinte megkülönböztethetetlenek.

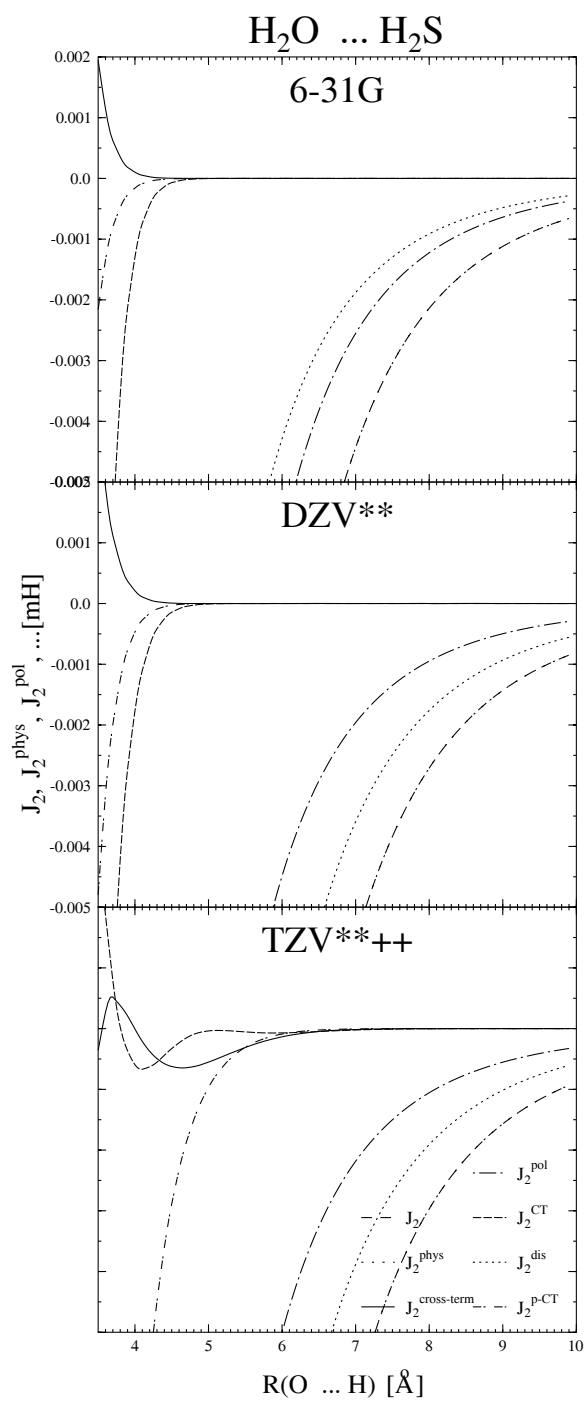
A 16. és 17. ábrák a különböző másodrendű komponensek aszimptotikus viselkedését mutatják be a két modell-rendszerre. 5-6 Ångströmnél nagyobb távolságoknál – a várakozásoknak megfelelően – a fizikai tagok összegét leíró görbét nem lehet megkülönböztetni a valódi másodrendű energiajáruléktól. Itt megint látható, hogy a diffúz függvényeket tartalmazó báziskészletekkel végzett számítások kvalitatíve eltérő viselkedést mutatnak.

Kis báziskészletek esetében nagyobb intermolekuláris távolságoknál a legjelentősebb másodrendű energiajárulékot a diszperzió és a polarizáció adja. Az általunk bevezetett kombinált polarizáció-töltésátvitel effektus csak kis jelentőséggel bír, inkább csak kis távolságoknál észlelhető. Ez magyarázatot ad arra is, hogy az ilyen típusú tagok miért maradnak általában ki az intermolekuláris kölcsönhatások tanulmányozásánál: azok az integrálok amelyek az elsőrendű hullámfüggvény ezen tagjában megjelennek, intermolekuláris „differenciális átfedést” tartalmaznak, ami elhanyagolható lesz olyan távolságoknál, ahol a valódi kételektronos diszperziós effektusok dominálnak. Ezek az integrálok ott válnak jelentőssé, ahol már a tipikus egyelektronos jelenségek, mint a polarizáció és töltésátvitel is jelen vannak.

Ha a szabad monomereken felvett báziskészlet olyan nagy lenne, hogy a partner molekula leírása is lehetővé válik az eredeti monomer báziskészletével, a töltésátviteli effektus formálisan értelmét veszítené. Ugyanakkor léteznek olyan többé-kevésbé stabil rendszerek, amelyeket töltésátviteli komplexeknek (charge transfer complexes) neveznek, amelyek kvalitatív leírásánál a töltésátviteli effektusnak van a legnagyobb jelentősége, úgyhogy



16. Ábra: A $\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_2\text{O}$ rendszer különböző energiajárulékaiknak aszimptótikus viselkedése.

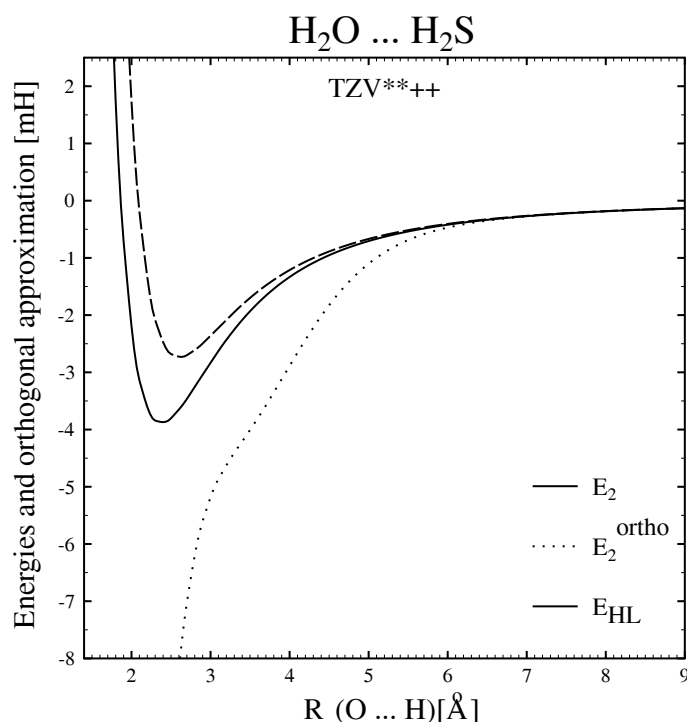


17. Ábra: A $\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_2\text{S}$ rendszer különböző energiajárulékaiknak aszimptótikus viselkedése.

(a definíció bizonytalansága ellenére) kölcsönható rendszerek vizsgálatánál nem szabad elhanyagolni a CT effektusokat. Mint az 1.2. fejezetben láttuk, Gianinetti és munkatársai ezt figyelmen kívül hagyták, és ezért az általuk bevezetett SCF-MI módszer meglehetősen alulbecsüli a kölcsönhatási energiákat.

1.3.3. Ortogonális közelítés

Mint már említettem, nagy intermolekuláris távolságoknál az intermolekuláris átfedés a nulla felé tart és ennek megfelelően a \mathbf{K} mátrix pedig az egységmátrixhoz közelít. Ebben az esetben a különböző másodrendű energiajárulékok szigorúan additívek lesznek, a kereszttagok eltűnnek és a különböző másodrendű kölcsönhatások (75)-(78) kifejezései leegyszerűsödnek. Ha a különböző energia-komponensek kifejezésében a \mathbf{K} mátrixot az egységmátrixszal helyettesítjük, akkor megkapjuk ezek ortogonális közelítését. Rövid távolságoknál azonban az intermolekuláris átfedés nagyon jelentős, ezért ebben az esetben nem megfelelő az ortogonális közelítés.

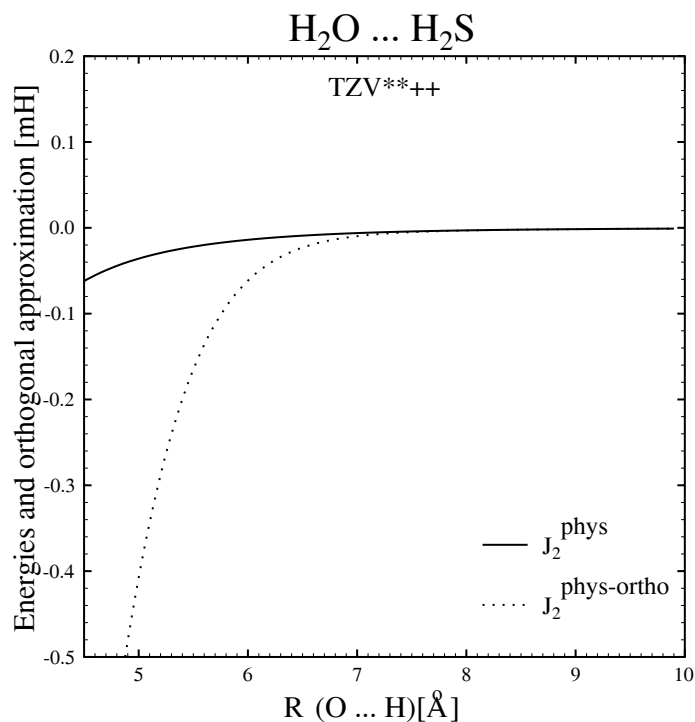


18. **Ábra:** A $\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_2\text{S}$ rendszer másodrendű energiagörbéi az ortogonális közelítésben.

Annak megbecslésére, hogy mely tartományokban lehet elhanyagolni az intermolekuláris átfedést, számításokat végeztem a $\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_2\text{S}$ rendszerre a TZV**++ báziskészlettel, úgy, hogy az ortogonális közelítést is alkalmaztam. Az ortogonális közelítést úgy valósítottam meg, hogy az összes intermolekuláris átfedési integrált elhanyagoltam.

A bemutatott számítások alapján levonhatjuk azt a következtetést, hogy amennyiben a másodrendű energiát egy olyan módszerrel akarjuk számolni, amely az elmélet minden lépésében biztosítja a hullámfüggvény antiszimmetriáját, nem tudjuk elkerülni a \mathbf{K} mátrixos transzformációt. Az eredmények még jobban kihangsúlyozzák az átfedés jelentőségét a másodrendű energiák meghatározásában.

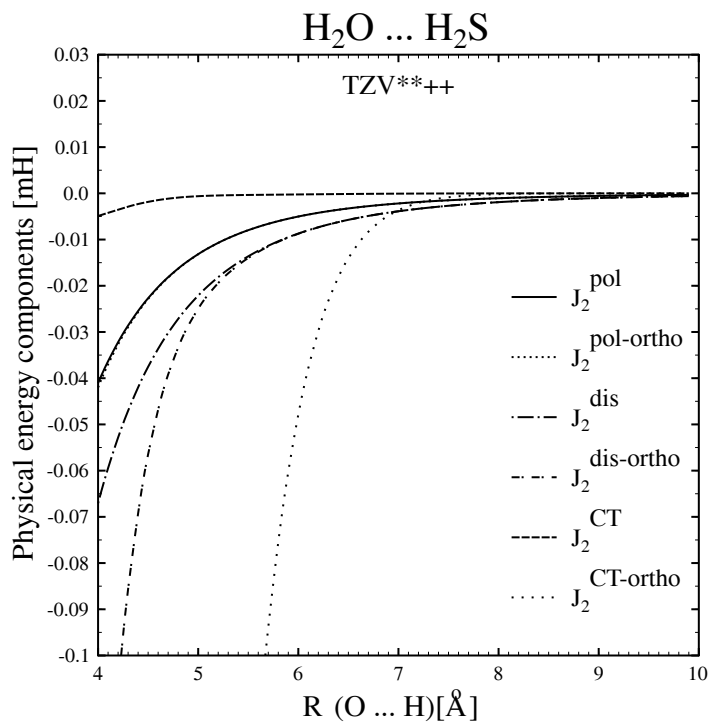
A 18. ábrán a Heitler-London energia (E_{HL}), a teljes másodrendű energia (E_2), amit az elsőrendű CHA hullámfüggvénnyel számoltunk és E_2 -nek ortogonális közelítése (E_2^{ortho}) látható. Az aszimptotikus tartományban ugyan az ortogonális közelítéssel számolt másodrendű energia tart a teljes másodrendű energia görbéjéhez, de ez csak olyan távolságoknál jelentkezik, ahol a másodrendű járulékok már szinte teljesen elhanyagolhatók és az E_2 görbe is összesimul a Heitler-London görbével. Ahogy a két molekula közötti intermolekuláris távolság csökken, a három energiagörbe különbsége egyre jelentősebb.



19. Ábra: A H₂O...H₂S rendszer másodrendű energiájának fizikai komponense és ennek ortogonális közelítése.

Az egyensúlyi távolság közelében, ahol az intermolekuláris átfedés jelentőssé válik, az ortogonális közelítés annyira eltávolodik a HL görbétől, hogy ennek a közelítésnek az alkalmazása értelmetlen ezeknél a távolságoknál.

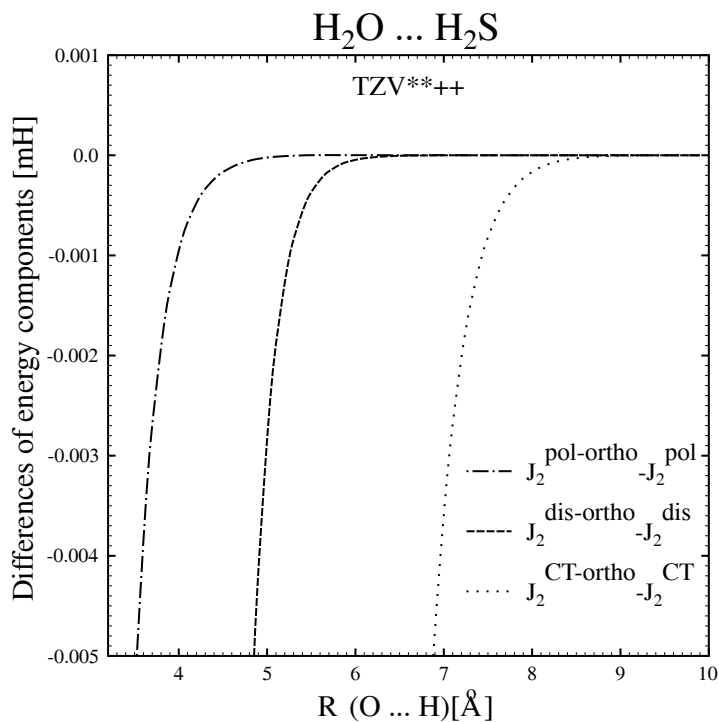
Hasonló viselkedést mutat a fizikai tagok összege is: az ortogonális közelítés csak nagy távolságoknál használható, ahol már gyakorlatilag nincs átfedés. Megvizsgáltam külön-külön a fizikai effektusokat, valamint ezek ortogonális közelítését, és a kettő közötti különbséget (20. illetve 21. ábrák) is. A különböző típusú másodrendű tagok eltérő viselkedést mutatnak az intermolekuláris átfedés megjelenésekor.



20. Ábra: A H₂O...H₂S rendszer másodrendű enegiakomponensei és ezeknek az ortogonális közelítésük.

Pl. a töltésátvitel esetében szinte nem is létezik olyan intermolekuláris távolság, amelynél az ortogonális közelítés jól adná vissza a J_2^{CT} görbét: az

ortogonális közelítésben a CT energiakomponens csak olyan távolságoknál (8.5 Å) elfogadható, ahol a valódi töltésátvitel már elhanyagolható. Ez részben azért van így, mert a delokalizációs effektusokat egy olyan mennyiség határozza meg, amely a Fock-mátrix egy nem diagonális elemének és a megfelelő átfedési integrálnak egy $F_{\mu\nu} - S_{\mu\nu}F_{\nu\nu}$ alakú kombinációja [36]. Mivel a Fock-mátrix nem-diagonális elemei közelítőleg arányosak az átfedéssel, ez a kombináció nagyobb intermolekuláris távolságoknál gyakorlatilag eltűnik; az ortogonális közelítés egy kiegyensúlyozatlanságot okoz azáltal, hogy csak az egyiket hanyagolja el két olyan tag közül, amelyek egymást kompenzálják.



21. Ábra: Az ortogonális közelítés hibája a $\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_2\text{S}$ rendszer másodrendű energiakomponensei esetén.

A diszperzió olyan jelenség, amely már megjelenik az aszimptotikus tartományban (az indukált dipólus-momentumok közötti kölcsönhatást írja le $1/R^6$ viselkedéssel) és konceptuálisan nem áll kapcsolatban az átfedéssel. Ezért az ortogonális közelítése nem mutat akkora eltérést, mint amelyet

a töltésátviteli effektus esetében tapasztaltunk. Ugyanakkor az átfedés megjelenése komoly változásokat okozhat a diszperziót meghatározó kis mátrixelemek esetében, ami – az 5.5 Å alatti távolságok tartományában – lecsökkenti a diszperziót.

A polarizáció definíciójában megjelenő és a második monomer által keltett V^{aux} effektív elektrosztatikus potenciál szinte teljesen független az átfedési integráloktól, így a $J_2^{pol-orto} - J_2^{pol}$ különbség csak jóval kisebb (kb. 4.5 Å) távolságoknál kezd eltérni nullától.

2. Intramolekuláris kölcsönhatások

Attól függően, hogy egy adott molekuláris rendszert milyen célból vizsgálunk, különböző tárgyalásmódot alkalmazunk. Kvantumkémiailag szempontról a molekulák magokból és elektronokból épülnek fel, míg a kémiában azt mondjuk, hogy atomokból és az ezeket összetartó kötésekkel állnak. A jobb megértés érdekében célszerű ezt a két szemléleti módot valahogy összekapcsolni és kihasználni azt is, hogy valójában egymást kiegészítik.

2.1. Energiafelbontás az LCAO formalizmusban (CECA)

Tekintsük az RHF („Restricted Hartree Fock”) esetben a rendszer teljes energiáját, amely az ismert egy- és kételektronos részekből áll:

$$E = \sum_i^{occ} \langle \varphi_i | \hat{h} | \varphi_i \rangle + \sum_{i,j}^{occ} \{ 2[\varphi_i \varphi_j | \varphi_i \varphi_j] - [\varphi_i \varphi_j | \varphi_j \varphi_i] \}. \quad (80)$$

Clementi [7] javasolta, hogy az energiát az egyes integrálokban szereplő atomi centrumoknak megfelelő komponensekre bontsuk fel. Például vizsgáljuk meg (80)-nak az egyelektronos részét:

$$\begin{aligned} \sum_i^{occ} \langle \varphi_i | \hat{h} | \varphi_i \rangle &= \sum_i^{occ} \sum_{\mu,\nu} \langle c_\mu^i \chi_\mu | \hat{h} | c_\nu^i \chi_\nu \rangle = \sum_{\mu,\nu} P_{\nu\mu} h_{\mu\nu} \\ &= \sum_{\mu,\nu} P_{\nu\mu} \langle \chi_\mu | -\frac{1}{2}\Delta + \sum_C \frac{Z_C}{r} | \chi_\nu \rangle = \\ &= \sum_{A,B} \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} (P_{\nu\mu} T_{\mu\nu} + \sum_C V_{\mu\nu}^C). \end{aligned} \quad (81)$$

A fenti képletben először atompályákra térünk át, $(\varphi_i = \sum_\mu c_\mu^i \chi_\mu)$, ahol kihasználtuk, hogy $P_{\mu\nu} = \sum_i^{occ} c_\mu^i c_\nu^{i*}$, majd felírtuk az egyelektronos Hamiltonoperátor kifejezését, mint a kinetikus és potenciális energia összegét. (81) utolsó egyenlőségénél jelöltük azt, hogy az összegzés különböző centrumokra történik. Látható, hogy a teljes energia egyelektronos része egy- két- és háromcentrumú integrálokból tevődik össze. Hasonló műveletek elvégzése

során az energia kételektronos része is felírható olyan formában, amely láthatóvá teszi azt, hogy négycentrumú integrálok is megjelennek:

$$\begin{aligned} \sum_{i,j}^{occ} (2J_{ij} - K_{ij}) &= \sum_{\mu,\nu,\lambda,\rho} P_{\mu\nu} P_{\lambda\rho} \{2[\chi_{\mu}\chi_{\nu}|\chi_{\lambda}\chi_{\rho}] - [\chi_{\mu}\chi_{\nu}|\chi_{\rho}\chi_{\lambda}]\} \\ &= \sum_{A,B,C,D} \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} \sum_{\lambda \in C} \sum_{\rho \in D} P_{\mu\nu} P_{\lambda\rho} \{2[\chi_{\mu}\chi_{\nu}|\chi_{\lambda}\chi_{\rho}] - [\chi_{\mu}\chi_{\nu}|\chi_{\rho}\chi_{\lambda}]\}. \end{aligned} \quad (82)$$

Clementi [8] figyelt fel arra, hogy a kétcentrumú tagok és a kötések között szoros kapcsolat van. Az általa javasolt ab initio energiafelbontás viszont nagy három- és négycentrumú komponenseket is eredményezett, amelyekhez semmilyen kémiai jelentést nem rendelhetünk. Ezért célszerű egy olyan elmélet kidolgozása, amely elkerüli ezeknek a megjelenését, és amelyben a teljes energia felbontható egy- és kétcentrumú tagokra. A szemiempirikus elméletekben a Hamilton-operátor csak egy- és kétcentrumú integrálokat tartalmaz. Különböző közelítések bevezetésével (ZDO) és a megfelelő parametrizálással jó eredményeket értek el a CNDO, INDO („Intermediate Neglect of Differential Overlap”), MNDO („Modified NDDO”, ahol NDDO „Neglect of Diatomic Differential Overlap”) módszerekkel. Pople [37] észrevette annak a lehetőségét, hogy a CNDO közelítésben az energia kifejezése egy- és kétcentrumú komponensek összegeként írható fel:

$$E = \sum_A E_A + \sum_{A<B} E_{AB}. \quad (83)$$

Fischer és Kollmar [5] a CNDO módszerrel felírt energiakifejezésnek további, fizikai tagokra való felbontását javasolták.

Ab initio elméletekben is léteztek különböző próbálkozások arra, hogy az energiát egy és kétcentrumú komponensek összegére bontsák fel. Kollmar [6] egy olyan energia felbontást javasolt, amely ortogonalizált bázisfüggvényekre alkalmazható. Az SCF energia felbontása során nyert kétcentrumú tagok szinte teljesen függetlenek voltak a báziskészlettől. A módszer hátránya az, hogy a három- és négycentrumú integrálok a Fock-mátrixon keresztül vannak az egy- illetve kétcentrumú tagokba beépítve, és minden esetben a báziskészletet egy speciális ortonormálási eljárásnak kell alávetni.

Ahhoz, hogy egy elmélet elfogadható legyen, az szükséges, hogy képes legyen számot adni nagyobb rendszerek esetében is a kötésekről- és a nem-kötött kölcsönhatásokról. A kötésekhez tartozó energiakomponensekre olyan

definíciót kell találni, amely teljesíti azt a követelményt, hogy áttérve egyik rendszerről egy másik, hasonló típusú rendszerre, a kötéshez tartozó energiakomponens is transzferábilis legyen, vagyis, tükrözze azt, hogy hasonló molekulákban hasonló típusú kötések léteznek.

A „kémiai Hamilton-operátor” módszer, amelyet Mayer István vezetett be [14] ab initio hullámfüggvényekre épül és a másodkvantálási formalizmus nem ortogonális pályákra való alkalmazásán alapul. Ebben az elméletben a Hamilton-operátor és az energia kifejezése különböző fizikai jelentéssel bíró – három- és négycentrumú integrálokat nem tartalmazó – tagokra bontható: az atomi energiák összegét leíró tag, az elektrosztatikus kölcsönhatás (ennek a ponttöltés közelítése illetve az adott töltéseloszlásnak a ponttöltéstől eltérő korrekciója), kétcentrumú átfedési effektusok és kétfajta véges-bázis használatából adódó korrekció: az atomi korrekciók és ennek a kétcentrumú megfelelői. A [14]-ban közölt kifejezések tényleges alkalmazására azonban nem került sor.

Később a CHA módszer szimmetrizált változataként létrejött a CECA („Chemical Energy Component Analysis”) séma [11], amely az integrálok projekciós kifejtésén („Projective Integrál Expansion”, PIE) alapszik. A módszer egyaránt alkalmas arra, hogy az SCF és korrelációs energiát jó közelítésben egy- és kétcentrumú tagok összegére bontsuk fel. Az egy- és kétcentrumú integrálokat tekintve semmilyen közelítést nem vezet be, a három- és négycentrumúak, pedig a lehető legnagyobb mértékben figyelembe vannak véve úgy, hogy a PIE integrálkifejtés segítségével az egy- és kétcentrumúakba projektáljuk őket. Kéttomos rendszerek esetében pedig a teljes energia egzaktul bontható fel egy- és kétcentrumú tagokra.

Az integrálok projekciós kifejtésének a megértése végett vizsgáljuk először egy adott A atom tulajdonságait. Ha egy az A-tól különböző atom χ_ν pályáján van egy elektron, akkor azt mondhatjuk, hogy ez is hozzájárul az A atom (atomi) tulajdonságaihoz. A hozzájárulás mértékét a χ_ν pályának az A atomon centrált függvények alterére vett projekciója adja meg. A továbbiakban X, Y -al általánosan az atomokat vagy atompárokat jelöljük.

Legyen \hat{L}^X egy általános egyelektronos operátor és vizsgáljuk meg az $\hat{L}^X|\chi_\nu^Y\rangle$ függvényt, ahol a felső indexek a megfelelő atomhoz való tartozást jelezik. Ha X megegyezik Y -al, azaz $X = Y = A$ akkor azt mondjuk, hogy ez a függvény atomi jellegű, ha pedig X és Y különböző atomokat jelöl, akkor

kétatomos függvényről beszélünk. Vezessük be az egységfelbontást:

$$1 \equiv \hat{P}^Y + (1 - \hat{P}^Y), \quad (84)$$

ahol a \hat{P}^Y az Y alegységen (atomon vagy atompáron) centrált bázisfüggvények által kifeszített altérbe vetítő projekciós operátor:

$$\hat{P}^Y = \sum_{\rho, \tau \in Y} |\chi_\rho^Y\rangle S_{(Y)\rho\tau}^{-1} \langle \chi_\tau^Y|. \quad (85)$$

Az $S_{(Y)\rho\tau}^{-1}$ akkor jelenik meg, amikor az Y atomon (atompáron) centrált pályák nem ortogonálisak egymásra. Bevezettük a $S_{(Y)\mu\nu}^{-1} = (\mathbf{S}_Y^{-1})_{\mu\nu}$ egyszerűsített jelölést, ahol Y lehet egy vagy két atomos molekulatöredék is.

Az \hat{L}^X operátor lehet például az egyelektronos Hamilton-operátor atomi része vagy akár az elektron-mag kölcsönhatást leíró operátor. Vizsgáljuk meg ennek az operátornak olyan hullámfüggvényekkel számolt integrálját, melyek az A , illetve B atomon vannak centrálva: $\langle \chi_\nu^B | \hat{L}^X | \chi_\mu^A \rangle$.

Ha $X = A = B$, akkor egy egycentrumú integrállal van dolgunk, ami nem igényel további vizsgálatot. Ellenkező esetben, beszúrva az egységfelbontás operátorát a $\langle \chi_\nu^B | \hat{L}^X | \chi_\mu^A \rangle$ integrálba, az két részre bomlik:

$$\begin{aligned} \langle \chi_\nu^B | \hat{L}^X | \chi_\mu^A \rangle &= \langle \chi_\nu^B | \hat{P}^Y \hat{L}^X | \chi_\mu^A \rangle + \langle \chi_\nu^B | (1 - \hat{P}^Y) \hat{L}^X | \chi_\mu^A \rangle \\ &= \sum_{\rho, \tau \in Y} S_{\nu\rho} S_{(Y)\rho\tau}^{-1} \langle \chi_\tau^Y | \hat{L}^X | \chi_\mu^A \rangle + \langle \chi_\nu^B | (1 - \hat{P}^Y) \hat{L}^X | \chi_\mu^A \rangle \end{aligned} \quad (86)$$

Az \mathbf{S} mátrix a vizsgált rendszer teljes bázisára vonatkozó átfedési integrálokat tartalmazza. Különböző Y -okat célszerű felvenni aszerint, hogy X megegyezik-e A -val, vagy sem. Ha $X = A$, akkor az $\hat{L}^X | \chi_\mu^A \rangle$ függvény egyatomos jellegű, és $Y = X = A$ -t választunk. Ekkor (86) jobboldalán az első összegben az \hat{L}^A operátor egyatomos integráljai lépnek csak fel, és ez a tag azt mutatja, hogy a különböző atomok átfedő pályái milyen mértékben projektálhatók be az A atomon centrált függvények alterébe. Ebben az esetben (86) első tagja effektív atomi kölcsönhatásokat ír le, a második tag pedig kétatomos jellegű lesz. Ebbe az esetbe sorolható például az egyelektronos Hamilton-operátor atomi része, $\hat{L}^X = \hat{h}^A$. Ha X nem egyezik meg A -val, hanem egy másik, C centrumot jelöl (pl. a C maggal való elektron-mag kölcsönhatást leíró $-\frac{Z_C}{r_C}$ operátor), akkor $Y = AC$, és az $\hat{L}^C | \chi_\mu^A \rangle$ függvényt

az A és C centrumokhoz tartozó egyesített altérbe vetítjük. Ekkor a (86) kifejezésben a B centrumtól függően osztályozhatjuk az integrálokat. Ha B megegyezik A -val vagy C -vel, akkor egy kétcentrumú integrállal van dolgunk. Ekkor (86) jobboldalán a második tag eltűnik, az első tag pedig egy triviális azonosságot eredményez. Ha viszont B nem egyezik meg sem A -val, sem B -vel, akkor (86) baloldalán egy háromcentrumú integrál szerepel. A jobboldal első tagja ennek az integrálnak egy és kétcentrumú integrálok segítségével való közelítő projekciós kifejtését adja meg, míg a második tag ezen közelítés maradéka, egy háromcentrumú korrekció, amit a továbbiakban elhanyagolunk.

Vizsgáljuk a $\hat{h} = -\frac{1}{2}\Delta - \sum_C \frac{Z_c}{r_c}$ Hamilton-operátor mátrixelemeit, úgy, hogy a pályák, amelyekkel az integrált képezzük, két különböző atomon vannak: $\langle \chi_\nu^B | \hat{h} | \chi_\mu^A \rangle$. Az integrál szimmetrikus alakja:

$$\begin{aligned} \langle \chi_\nu^B | \hat{h} | \chi_\mu^A \rangle &= \frac{1}{2} \left\{ \langle \chi_\nu^B | \hat{h}^A | \chi_\mu^A \rangle - \sum_{C \neq A} \langle \chi_\nu^B | \frac{Z_c}{r_C} | \chi_\mu^A \rangle \right. \\ &\quad \left. + \left(\langle \chi_\mu^A | \hat{h}^B | \chi_\nu^B \rangle - \sum_{C \neq B} \langle \chi_\mu^A | \frac{Z_c}{r_C} | \chi_\nu^B \rangle \right)^* \right\} \end{aligned} \quad (87)$$

ahol \hat{h}^A és \hat{h}^B az egyelektronos Hamilton-operátor atomi része, \hat{h} -t pedig a $\hat{h} = \hat{h}^A - \sum_{C \neq A} \frac{Z_C}{r_C}$ alakban írtuk fel. A (87) kifejezésében szerepelnek a fentebb tárgyalt (86)-os típusú integrálok, úgy hogy az \hat{L}^X operátort helyettesítjük rendre a \hat{h}^A , \hat{h}^B majd a $\frac{Z_C}{r_C}$ operátorokkal. A behelyettesítés után alkalmazva a PIE módszert, a $\langle \chi_\nu^B | \hat{h} | \chi_\mu^A \rangle$ közelítőleg felírható egy- és kétcentrumú integrálok összegeként.

Hasonlóan járhatunk el a kételektronos integrálok esetében is, azzal a különbséggel, hogy a projekciós operátorokat mindkét elektronra bevezetjük. A kételektronos integrál, amelyet vizsgálunk, szimmetrikus alakban felírva:

$$\begin{aligned} \langle \chi_\mu^A(1) \chi_\nu^X(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_\rho^C(1) \chi_\tau^D(2) \rangle &= \frac{1}{2} \left[\langle \chi_\mu^A(1) \chi_\nu^X(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_\rho^C(1) \chi_\tau^D(2) \rangle \right. \\ &\quad \left. + \langle \chi_\rho^C(1) \chi_\tau^D(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_\mu^A(1) \chi_\nu^X(2) \rangle^* \right] \end{aligned} \quad (88)$$

ahol X tetszőleges atomot jelölhet. Két eltérő esetet tárgyalunk, annak megfelelően, hogy az $\frac{1}{r_{12}}|\chi_\mu^A(1)\chi_\nu^X(2)\rangle$ függvény egy- illetve kétatomos jellegű: azt amikor X megegyezik az A atommal, és azt, amikor X valamely az A -tól különböző B -vel egyenlő. Alkalmazva a PIE módszert (88) szimmetrikus alakjának a második tagjára a következő közelítést kapjuk:

$$\begin{aligned} \langle \chi_\rho^C(1)\chi_\tau^D(2) | \frac{1}{r_{12}} |\chi_\mu^A(1)\chi_\nu^X(2)\rangle &\approx \langle \chi_\rho^C(1)\chi_\tau^D(2) | \hat{P}^Y(1)\hat{P}^Y(2) \frac{1}{r_{12}} |\chi_\mu^A(1)\chi_\nu^X(2)\rangle \\ &= \sum_{\kappa,\theta,\lambda,\sigma \in Y} S_{\rho\kappa} S_{(Y)\kappa\theta}^{-1} S_{\tau\lambda} S_{(Y)\lambda\sigma}^{-1} \langle \chi_\theta^Y(1)\chi_\sigma^Y(2) | \frac{1}{r_{12}} |\chi_\mu^A(1)\chi_\nu^X(2)\rangle. \end{aligned} \quad (89)$$

Ha $X = A$, akkor a \hat{P}^Y projekciós operátor az A atomon centrált bázisfüggvények alterére vetít, tehát $Y = A$. Ha viszont, $X = B \neq A$, akkor a kétatomos projekciós operátort alkalmazzuk, amely az A és B atomok bázisfüggvényeinek egyesített halmazára vetít: $Y = AB$. A (89) kifejtés egzakt, ha a C és D atomok összeesnek az A illetve X atomok valamelyikével. Minden más esetben elhanyagoltuk a kifejtés (egy- és kétcentrumossá be nem vetíthető) valódi három és négycentrumos komponenseket tartalmazó maradékát.

A következőkben egydetermináns hullámfüggvények esetét vizsgáljuk. Feltételezve, hogy a pályák valóságosak, és nyílthéjú (UHF) esetet is megengedve, vezessük be a következő jelöléseket: az olykor sűrűségmátrixnak is nevezett „ \mathbf{P} -mátrix” σ spinre:

$$P_{\mu\nu}^\sigma = \sum_i^{occ} C_{\mu i}^\sigma C_{\nu i}^\sigma; \quad (90)$$

a spintől független sűrűségmátrix:

$$\mathbf{D} = \mathbf{P}^\alpha + \mathbf{P}^\beta. \quad (91)$$

Az \mathbf{A}^X , \mathbf{B}^X , $\mathbf{C}^{\sigma X}$ segéd-mátrixok kifejezései:

$$A_{\lambda\mu}^X = \sum_{\sigma \in X} S_{\lambda\sigma} S_{(X)\sigma\mu}^{-1} \quad (\mu \in X), \quad (92)$$

$$B_{\mu\nu}^X = \sum_{\gamma} D_{\mu\gamma} A_{\gamma\nu}^X \quad (\nu \in X), \quad (93)$$

$$C_{\mu\nu}^{\sigma X} = \sum_{\gamma} P_{\mu\gamma}^\sigma A_{\gamma\nu}^X \quad (\nu \in X, \sigma = \alpha, \beta). \quad (94)$$

X jelölhet egy atomot, vagy egy atompárt: $X = A$, illetve AB .

Alkalmazva a integrálok projekciós kifejtését, a fenti jelölések behelyettesítése után a molekula teljes energiája közelítően egy- és kétcentrumú tagok összegére bontható fel:

$$E \approx \sum_A E_A + \sum_{A < B} E_{AB} \quad , \quad (95)$$

ahol az egycentrumú tag kifejezése:

$$E_A = \sum_{\nu, \tau \in A} B_{\nu\tau}^A h_{\tau\nu}^A + \frac{1}{2} \sum_{\kappa, \rho, \tau, \eta \in A} (\tau\kappa|\eta\rho) \left(B_{\kappa\tau}^A B_{\rho\eta}^A - C_{\kappa\eta}^{\alpha A} C_{\rho\tau}^{\alpha A} - C_{\kappa\eta}^{\beta A} C_{\rho\tau}^{\beta A} \right) \quad (96)$$

és a kétcentrumú tag:

$$\begin{aligned} E_{AB} = & \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{\substack{\nu \in A \\ \mu \in B}} D_{\mu\nu} \left(h_{\mu\nu}^A - \sum_{\tau \in A} A_{\mu\tau}^A h_{\tau\nu}^A + h_{\mu\nu}^B - \sum_{\tau \in B} A_{\nu\tau}^B h_{\tau\mu}^B \right) \\ & - \sum_{\tau \in AB} \left(\sum_{\mu \in A} B_{\mu\tau}^{AB} \langle \tau | \frac{Z_B}{r_B} | \mu \rangle + \sum_{\mu \in B} B_{\mu\tau}^{AB} \langle \tau | \frac{Z_A}{r_A} | \mu \rangle \right) \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\kappa, \rho \in A} \sum_{\substack{\gamma, \nu \in AB \\ (\gamma \notin A) \vee (\nu \notin A)}} \left(D_{\kappa\gamma} D_{\rho\nu} - P_{\kappa\nu}^\alpha P_{\rho\gamma}^\alpha - P_{\kappa\nu}^\beta P_{\rho\gamma}^\beta \right) \times \\ & \left[(\gamma\kappa|\nu\rho) - \sum_{\tau, \eta \in A} A_{\gamma\tau}^A A_{\nu\eta}^A (\tau\kappa|\eta\rho) \right] \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\kappa, \rho \in B} \sum_{\substack{\gamma, \nu \in AB \\ (\gamma \notin B) \vee (\nu \notin B)}} \left(D_{\kappa\gamma} D_{\rho\nu} - P_{\kappa\nu}^\alpha P_{\rho\gamma}^\alpha - P_{\kappa\nu}^\beta P_{\rho\gamma}^\beta \right) \times \\ & \left[(\gamma\kappa|\nu\rho) - \sum_{\tau, \eta \in B} A_{\gamma\tau}^B A_{\nu\eta}^B (\tau\kappa|\eta\rho) \right] \\ & + \sum_{\substack{\kappa \in A \\ \rho \in B}} \sum_{\tau, \eta \in AB} (\tau\kappa|\eta\rho) \left(B_{\kappa\tau}^{AB} B_{\rho\eta}^{AB} - C_{\kappa\eta}^{\alpha AB} C_{\rho\tau}^{\alpha AB} - C_{\kappa\eta}^{\beta AB} C_{\rho\tau}^{\beta AB} \right) . \quad (97) \end{aligned}$$

Ez a felbontás kétatomos rendszerek esetén egzakt, többatomos rendszerekre pedig már kisebb báziskészletek használatával is nagyon jó közelítést ad az energiára.

2.1.1. Az APOST program [P5]

A CECA analízisben [11] kapott egy- és kétatomos energiakomponenseket egy önálló APOST -nak elnevezett FORTRAN programként programoztuk be. Az APOST a priori módszeren alapulva képes kiszámolni a kötésrendeket [38], az atomok aktuális vegyértékét, majd a CECA-t is végrehajtja. Ez a program egy Gaussian számítás után futtatható. A tesztelések azt mutatják, hogy az APOST kompatibilis a Gaussian92 [39], -94 [29] és -98 [40] -al is.

Az APOST program futtatásához szükséges egy előző Gaussian számolás, amely „input” adatokkal szolgál az APOST-nak. Ezt úgy tudjuk elérni, hogy a Gaussian program inputjában a „FormCheck” paramétert beállítjuk, aminek következtében a futás után egy, a számolásokhoz használt adatokat tartalmazó file-t kapunk („formatted checkpoint file”). Alternatív módon az automatikus módon keletkezett bináris „Checkpoint” filet tudjuk olvashatóvá tenni a „formcheck” paranccsal.

Első lépésben az APOST a „Checkpoint” file-ből a következő adatokat olvassa ki: az atomok számát, az elektronok számát, az atomok koordinátáit illetve minden az alkalmazott báziskészlethez kapcsolódó adatot (a héjak számát, típusát, az adott héjhoz tartozó primitív gauss függvények számát, ezek exponenseit és a kontrakciós együtthatókat).

A „Checkpoint” file-ből kiolvasott adatok ismeretében kiszámítjuk a szükséges integrálokat. A [41] kompiláció alapján három típusú integrált programoztuk be: az átfedési integrált, a kinetikus energia integrálját valamint a magvonzást leíró integrált. Az APOST-nak egy korábbi verziójában a kételektronos integrálokat is beprogramoztuk a [41] alapján, de ezt időigényessége miatt elvetettük. Így a jelen APOST program az s,p típusú pályákra a Gaussian 70-nek [42], a d pályákra pedig a Gaussian 76-nak [43], (pontosabban ennek egy Monstergauss nevű módosított változatának [44]) az integrálszámító rutinját használja. Természetesen megfelelő átalakításokat vezettünk be annak érdekében, hogy ezek a programok csak az egy- és kétcentrumú integrálokat számítsák ki. Ezek után a (96) és (97) képletek beprogramozásával megkapjuk az SCF energia egy- illetve kétcentrumú energiakomponenseit.

Számolásokat végeztünk különböző szénhidrogéneket tartalmazó rendszerekre, több különböző típusú báziskészletet alkalmazva. A tapasztalat azt mutatta, hogy kémiai szempontból releváns következtetéseket tudunk levonni akár már egy kisebb (pl. 4-31G) báziskészlet használatával is, és ezek

Rendszer	Teljes SCF energia	Egy- ill. kétcentrumú energiák összege	Különbség [a.u.]
metán	-40.201705	-40.191778	-0.009927
etán	-79.238235	-79.248922	0.010687
propán	-118.276159	-118.300705	0.024546
bután	-157.313950	-157.350661	0.036711
pentán	-196.351664	-196.400855	0.049191
izo-bután	-157.314557	-157.349782	0.035225
neopentán	-196.352465	-196.398594	0.046129

1. Táblázat: Különböző szénhidrogének teljes SCF energiája és a CECA analízisben kapott egy- és kétcentrumú energiakomponensek összege. (6-31G** báziskészlettel számolva.)

	Etán	Propán	Bután	Pentán	Etanol	Etilamid
C	-36.8493	-36.8507	-36.8475	-36.8474	-36.8448	-36.8494
C – C	-0.5991	-0.6167	-0.6187	-0.6185	-0.6610	-0.6394
C – H	-0.6045 (× 3)	-0.6038 -0.6019 (× 2)	-0.6039 -0.6022 (× 2)	-0.6038 -0.6022 (× 2)	-0.5956 -0.6057 (× 2)	-0.5993 -0.5998 -0.6062
H	-0.2494 (×3)	-0.2489 -0.2503 (× 2)	-0.2488 -0.2501 (× 2)	-0.2488 -0.2501 (× 2)	-0.2439 (× 2) -0.2524	-0.2433 -0.2501 -0.2518

2. Táblázat: Szénhidrogén rendszerek energiakomponensei a 6-31G** báziskészlettel számolva.

érvényesek maradnak a báziskészlet növelésével is. Az eredmények mindaddig könnyen értelmezhetők, míg a báziskészlet megtartja atomi jellegét. A numerikus eredmények bemutatása végett kiválasztottam a közepes nagyságú, 6-31G** bázissal kapott eredményeket. Minden tanulmányozott esetben az egy- és kétcentrumú energiakomponensek összege nagyon jól közelíti a rendszer teljes energiáját. Az 1. táblázatban feltüntettem a számolt

szénhidrogének SCF szintű teljes energiáját, valamint a CECA energiafelbontás során kapott egy- illetve kétcentrumú energia komponensek összegét. Megjegyezném, hogy ezekben a számolásokban csak egy- illetve kétcentrumú integrálok szerepelnek, a három- illetve négycentrumúakat az előzőek terére vett projekciójukon keresztül vesszük figyelembe. Ennek ellenére, az SCF energiával való összehasonlítás során csak kicsiny eltérések lépnek fel.

A 2. táblázatban feltüntettem az etán, propán, bután, pentán lineáris szénhidrogének, illetve az etanol és az etilamid energiakomponenseit: a C, illetve H egycentrumú komponensét és a C–C (a szénlánc első C atomja és az ehhez kapcsolódó első szomszédos C atom), C–H kétcentrumú energia komponenseket. Látható, hogy a szénlánc növekedésével a távolabbi szén csoportok hatása egyre jelentéktelenebbé válik, majd elegendően nagy számú C atom esetén az egy- és kétcentrumú energia komponensek értékei stabilizálódnak. Az etanol és az etilamid energiái kissé eltérnek a többitől, ami annak tulajdonítható, hogy ezek más elektronegativitással rendelkező OH, illetve NH₂ csoportot is tartalmaznak.

	Etán	Etilén	Acetilén
Kötésrend	0.9665	1.9694	3.1903
C	-36.8493	-36.8113	-36.7116
C – C	-0.5991	-1.0915	-1.7607
C – H	-0.6045	-0.6108	-0.5641
H	-0.2494	-0.2411	-0.2197

3. Táblázat: Egy- és kétcentrumú energiakomponens egyes, kettős és hármas-kötésekre 6-31G** bázissal számolva.

Megvizsgáltam azt is, hogy miként változnak az energiakomponensek, ha a rendszerben a kötésrendet is szisztematikusan növeljük. Ennek megfelelően a 3. táblázatban az etán, etilén és acetilén CECA energiakomponenseit mutatom be. Mint ahogy azt vártuk, a kötésrend növekedésével (a mi esetünkben az egyes, kettős illetve hármas kötés esetében) a kötés erősödik, azaz a kétcentrumú energiakomponens abszolút értékben nő, a kötésben résztvevő atom egycentrumú komponense pedig csökken.

2.1.2. A kétatomos energiajárulékok fizikai komponensei [P9]

A CECA analízis jó közelítő felbontást ad a molekuláris rendszer teljes energiájára. A három- és négycentrumú komponensek a lehető legnagyobb mértékben be vannak vetítve az egy- és kétcentrumú tagokba. Ezzel a módszerrel már kisebb báziskészletek esetében is kémiai releváns következtetések vonhatók le. Ahhoz, hogy bővebb információhoz jussunk és a kötések illetve nemkötő kölcsönhatások fizikai természetét jobban megismerjük, további energiafelbontást hajtottunk végre: a kétatomos energiát különböző fizikai komponensekre bontottuk fel. Az egyes fizikai komponensek az atomok különböző kölcsönhatásait írják le: az elektrosztatikust, a kicserélődést, a valódi átfedést, valamint a véges bázis használata miatt adódó effektusokat. Feltételeztük, hogy az egycentrumú tagnak nincs különösebb kémiai jelentése, ezért ennek a további analízisével nem foglalkozunk.

Induljunk ki a (97) kifejezésből, amely valós pályákból felépített RHF vagy UHF hullámfüggvényre érvényes. A benne szereplő \mathbf{A}^X , \mathbf{B}^X , $\mathbf{C}^{\sigma X}$ mátrixok a (92)-(94) -ben vannak definiálva.

Megvizsgálva a (97) kifejezés különböző tagjait, kiválaszthatók a Hamilton operátor tagjaiból származó komponensek: a mag-mag taszítást, az elektron-mag vonzást és az elektronok taszítását leíró energiakomponens:

$$E_{AB}^{el.x.ov} = \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \sum_{\tau \in AB} \left(\sum_{\mu \in A} B_{\mu\tau}^{AB} \langle \tau | \frac{Z_B}{r_B} | \mu \rangle + \sum_{\mu \in B} B_{\mu\tau}^{AB} \langle \tau | \frac{Z_A}{r_A} | \mu \rangle \right) + \sum_{\substack{\kappa \in A \\ \rho \in B}} \sum_{\tau, \eta \in AB} (\tau\kappa | \eta\rho) \left(B_{\kappa\tau}^{AB} B_{\rho\eta}^{AB} - C_{\kappa\eta}^{\alpha AB} C_{\rho\tau}^{\alpha AB} - C_{\kappa\eta}^{\beta AB} C_{\rho\tau}^{\beta AB} \right) \quad (98)$$

A fenti kifejezés az elektrosztatikus és kicserélődési kölcsönhatások mellett tartalmaz átfedési effektusokat is. Ezért a (98) kifejezés három komponens összegét írja le: az elektrosztatikus, a kicserélődés és a átfedési effektusokét:

$$E_{AB}^{el.x.ov} = E_{AB}^{el.stat} + E_{AB}^{exch} + E_{AB}^{overl}. \quad (99)$$

Itt az E_{AB}^{overl} átfedési effektusok alatt csak az AB rendszeren belül megjelenő „valódi” átfedéseket értjük, a 2.1.1 pontban leírt projekciókkal kapcsolatosakat nem.

Az elektronsűrűség felírható úgy, mint:

$$\rho(\vec{\mathbf{r}}) = \sum_{\mu, \nu} D_{\mu\nu} \chi_{\nu}^*(\vec{\mathbf{r}}) \chi_{\mu}(\vec{\mathbf{r}}) = \sum_A \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu} D_{\mu\nu} \chi_{\nu}^*(\vec{\mathbf{r}}) \chi_{\mu}(\vec{\mathbf{r}}), \quad (100)$$

ahol a χ_μ bázisfüggvényeket az atomok szerint csoportosítottuk. Az adott A atomhoz tartozó komponenst közelíthetjük úgy, hogy mindig csak az adott atomon centrált bázisfüggvényeket használjuk fel. Ebben az esetben egy közelítő „atomi töltéssűrűséget” is tudunk értelmezni. Ez úgy kapható meg, hogy a $\chi_\nu^*(\vec{\mathbf{r}})$ függvények helyett az A atomon lévő bázisfüggvények alterére vett projekciójukat alkalmazzuk:

$$\chi_\nu^*(\vec{\mathbf{r}}) \implies [\hat{P}^A \chi_\nu(\vec{\mathbf{r}})]^* . \quad (101)$$

\hat{P}^A pedig, nemortogonális pályák esetén írható mint:

$$\hat{P}^A \chi_\nu(\vec{\mathbf{r}}) = \sum_{\tau, \rho \in A} S_{(A)\tau\rho}^{-1} \chi_\tau(\vec{\mathbf{r}}) \int \chi_\rho^*(\vec{\mathbf{r}}') \chi_\nu(\vec{\mathbf{r}}') dv' . \quad (102)$$

Az atomi elektronsűrűségek összege a teljes elektronsűrűség egy közelítését adja:

$$\rho(\vec{\mathbf{r}}) \approx \sum_A \rho_A(\vec{\mathbf{r}}) , \quad (103)$$

ahol

$$\rho_A(\vec{\mathbf{r}}) = \sum_{\mu, \tau, \rho \in A} \sum_{\nu} D_{\mu\nu} S_{\nu\rho} S_{(A)\rho\tau}^{-1} \chi_\tau^*(\vec{\mathbf{r}}) \chi_\mu(\vec{\mathbf{r}}) . \quad (104)$$

Fontos hangsúlyozni, hogy a (103) közelítés megőrzi a teljes elektronszámot, vagyis a két oldalnak a teljes térre vett integrálja azonos. A \mathbf{B}^X mátrix definícióját felhasználva:

$$\rho_A(\vec{\mathbf{r}}) = \sum_{\mu, \tau \in A} B_{\mu\tau}^A \chi_\tau^*(\vec{\mathbf{r}}) \chi_\mu(\vec{\mathbf{r}}) . \quad (105)$$

Az atomi elektronsűrűségek ismeretében kiszámoljuk a kétatomos elektrosztatikus energiakomponenst, úgy, hogy kiszámítjuk a klasszikus elektrosztatikus kölcsönhatást az A ill. B atomhoz tartozó $\rho_A(\vec{\mathbf{r}})$ és a $\rho_B(\vec{\mathbf{r}})$ elektronsűrűségek között, illetve a két elektronsűrűség kölcsönhatását a másik atom (Z_B illetve Z_A) magtöltésével, valamint a mag-mag taszítást. Az így kapott kifejezés:

$$\begin{aligned} E_{AB}^{el.stat.} &= \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \sum_{\mu, \tau \in A} B_{\mu\tau}^A \langle \tau | \frac{Z_B}{r_B} | \mu \rangle - \sum_{\mu, \tau \in B} B_{\mu\tau}^B \langle \tau | \frac{Z_A}{r_A} | \mu \rangle \\ &+ \sum_{\tau, \kappa \in A} \sum_{\eta, \rho \in B} B_{\tau\kappa}^A B_{\eta\rho}^B (\tau\kappa | \eta\rho) . \end{aligned} \quad (106)$$

Ha megvizsgáljuk az elektrosztatikus és az $E_{AB}^{el.x.ov}$ kifejezéseket, akkor azonosítani tudjuk a különböző tagokat: a mag-mag taszítást, az elektron-mag vonzást és az elektron-elektron kölcsönhatást. A mag-mag taszítás változatlanul jelenik meg mindkét kifejezésben, míg az elektron-mag, illetve az elektron-elektron kölcsönhatásokat leíró tagokban némi eltérést láthatunk: a (106) elektrosztatikus komponensben az összegzési indexek csak egyetlen atom pályái szerint futnak és a \mathbf{B}^X segédmátrixban is $X = A$ (illetve $X = B$) jelenik meg, az $E_{AB}^{el.x.ov}$ -ban viszont mind az összegzés, mind az X jelölés is a teljes AB kétatomos rendszerre vonatkozik. Ennek az átfedést leíró komponensekben lesz majd jelentősége. A (99) utolsó összegében megjelenik a $\mathbf{C}^{\sigma,X}$ spintől függő segédmátrix is, amely a Hartree-Fock energia kicserélődési tagjából ered. A fentiek értelmében ahhoz, hogy a „tisztá” kicserélődési komponens a Coulomb-taggal való analógia alapján felírjuk, hasonló megszorításokat vezetünk be az összegzésre; a $\mathbf{C}^{\sigma,AB}$ segédmátrixot pedig az atomi megfelelőivel, $\mathbf{C}^{\sigma,A}$ -val illetve $\mathbf{C}^{\sigma,B}$ -vel helyettesítjük:

$$E_{AB}^{exch} = - \sum_{\tau, \kappa \in A} \sum_{\eta, \rho \in B} (\tau \kappa | \eta \rho) \left(C_{\rho\tau}^{\alpha A} C_{\kappa\eta}^{\alpha B} + C_{\rho\tau}^{\beta A} C_{\kappa\eta}^{\beta B} \right). \quad (107)$$

A [P8]-ban részletesen tárgyaltuk az E_{AB}^{exch} kifejezését és összehasonlítottuk más lehetséges definíciókkal.

A (99)-nek azon tagjait, amelyek nem tartoznak sem az elektrosztatikus, sem pedig a kicserélődés kölcsönhatásokba, az átfedési komponensbe soroltuk:

$$\begin{aligned} E_{AB}^{overl} &= - \sum_{\tau \in AB} \left(\sum_{\mu \in A} B_{\mu\tau}^{AB} \langle \tau | \frac{Z_B}{r_B} | \mu \rangle + \sum_{\mu \in B} B_{\mu\tau}^{AB} \langle \tau | \frac{Z_A}{r_A} | \mu \rangle \right) \\ &+ \sum_{\mu, \tau \in A} B_{\mu\tau}^A \langle \tau | \frac{Z_B}{r_B} | \mu \rangle + \sum_{\mu, \tau \in B} B_{\mu\tau}^B \langle \tau | \frac{Z_A}{r_A} | \mu \rangle \\ &+ \sum_{\kappa \in A} \sum_{\rho \in B} \sum_{\tau, \eta \in AB} (\tau \kappa | \eta \rho) \left(B_{\kappa\tau}^{AB} B_{\rho\eta}^{AB} - C_{\kappa\eta}^{\alpha AB} C_{\rho\tau}^{\alpha AB} - C_{\kappa\eta}^{\beta AB} C_{\rho\tau}^{\beta AB} \right) \\ &- \sum_{\kappa, \tau \in A} \sum_{\rho, \eta \in B} (\tau \kappa | \eta \rho) \left(B_{\kappa\tau}^A B_{\rho\eta}^B - C_{\kappa\eta}^{\alpha B} C_{\rho\tau}^{\alpha A} - C_{\kappa\eta}^{\beta B} C_{\rho\tau}^{\beta A} \right). \end{aligned} \quad (108)$$

Könnyen belátható, hogy a fenti kifejezés minden egyes tagja valóban átfedési effektusokat ír le. A (108) tagjaiban különböző módon jelennek

meg az átfedési effektusok következményei. Egyes egy- vagy kételektronos integrálokban megjelenik a $\chi_\mu(\vec{r})\chi_\nu(\vec{r})$, $\mu \in A, \nu \in B$ típusú kétatomos differenciális átfedés, vagy az átfedési mátrix inverzének kétatomos elemei ($\mathbf{S}_{(AB)\mu\nu}^{-1}$; $\mu \in A, \nu \in B$) jelzik az átfedési effektusok jelenlétét. Az egy- ill. kétatomos átfedési mátrixok inverzének atomon belüli blokkjai is különböznek az atomok közötti átfedéstől, ennek következtében $S_{(AB)\mu\nu}^{-1} \neq S_{(A)\mu\nu}^{-1}$; $\mu, \nu \in A$. Szemléltetés végett vizsgáljuk meg részletesebben a következő tagot:

$$- \sum_{\tau \in AB} \sum_{\mu \in A} B_{\mu\tau}^{AB} \langle \chi_\tau | \frac{Z_B}{r_B} | \chi_\mu \rangle + \sum_{\mu, \tau \in A} B_{\mu\tau}^A \langle \chi_\tau | \frac{Z_B}{r_B} | \chi_\mu \rangle. \quad (109)$$

Felhasználva a \mathbf{B}^X mátrix (93) definícióját, és különválasztva a $\tau \in A$ és $\tau \in B$ összegzéseket, a (109) átírható úgy is, mint:

$$- \sum_{\tau \in B} \sum_{\mu \in A} B_{\mu\tau}^{AB} \langle \chi_\tau | \frac{Z_B}{r_B} | \chi_\mu \rangle - \sum_{\mu, \tau \in A} \langle \chi_\tau | \frac{Z_B}{r_B} | \chi_\mu \rangle \sum_{\gamma} D_{\mu\gamma} (A_{\gamma\tau}^{AB} - A_{\gamma\tau}^A). \quad (110)$$

Ha a \mathbf{D} mátrix (91) definícióját is behelyettesítjük és bevezetjük a $\mathbf{R}=\mathbf{D}\mathbf{S}$ jelölést, akkor (109) a következő alakra hozható:

$$- \sum_{\mu \in A} \sum_{\tau \in B} B_{\mu\tau}^{AB} \langle \chi_\tau | \frac{Z_B}{r_B} | \chi_\mu \rangle - \sum_{\mu, \tau \in A} \langle \chi_\tau | \frac{Z_B}{r_B} | \chi_\mu \rangle \times \left[\sum_{\sigma \in B} R_{\mu\sigma} S_{(AB)\sigma\tau}^{-1} + \sum_{\sigma \in A} R_{\mu\sigma} (S_{(AB)\sigma\tau}^{-1} - S_{(A)\sigma\tau}^{-1}) \right], \quad (111)$$

ahol éppen a fent említett, az átfedéssel szorosan összefüggő tagok szerepelnek. Hasonló megfontolások alapján a kételektronos integrálokat tartalmazó tagok is átírhatók olyan alakra, melyben explicite megjelennek az átfedés következményei.

A kétatomos energiakomponens fenmaradó tagjai, vagyis azok, amelyek $E_{AB}^{el.x.ov}$ -ben nem szerepelnek, a véges bázis használata miatt jelennek meg:

$$\begin{aligned}
E_{AB}^{fin.bas} &= \sum_{\substack{\nu \in A \\ \mu \in B}} D_{\mu\nu} \left(h_{\mu\nu}^A - \sum_{\tau \in A} A_{\mu\tau}^A h_{\tau\nu}^A + h_{\mu\nu}^B - \sum_{\tau \in B} A_{\nu\tau}^B h_{\tau\mu}^B \right) \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{\kappa, \rho \in A} \sum_{\substack{\gamma, \nu \in AB \\ (\gamma \notin A) \vee (\nu \notin A)}} \left(D_{\kappa\gamma} D_{\rho\nu} - P_{\kappa\nu}^\alpha P_{\rho\gamma}^\alpha - P_{\kappa\nu}^\beta P_{\rho\gamma}^\beta \right) \times \\
&\quad \left[(\gamma\kappa|\nu\rho) - \sum_{\tau, \eta \in A} A_{\gamma\tau}^A A_{\nu\eta}^A (\tau\kappa|\eta\rho) \right] \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{\kappa, \rho \in B} \sum_{\substack{\gamma, \nu \in AB \\ (\gamma \notin B) \vee (\nu \notin B)}} \left(D_{\kappa\gamma} D_{\rho\nu} - P_{\kappa\nu}^\alpha P_{\rho\gamma}^\alpha - P_{\kappa\nu}^\beta P_{\rho\gamma}^\beta \right) \times \\
&\quad \left[(\gamma\kappa|\nu\rho) - \sum_{\tau, \eta \in B} A_{\gamma\tau}^B A_{\nu\eta}^B (\tau\kappa|\eta\rho) \right]. \quad (112)
\end{aligned}$$

E tagok természetét a következő megfontolások segítségével érthetjük meg. A (97) energia kifejezésben megjelennek a $\hat{h}^A \chi_\nu$ ($\nu \in A$), illetve $\frac{1}{r_{12}} \chi_\kappa(1) \chi_\rho(2)$ ($\kappa, \rho \in A$) típusú függvények is, viszont az egyatomos CECA komponensek számolásakor ezeknek csak az adott atomra vett projekcióját vettük figyelembe, vagyis az egycentrumú tagok számolásánál a következő felcseréléseket alkalmaztuk:

$$\begin{aligned}
\hat{h}^A \chi_\nu &\implies \hat{P}^A \hat{h}^A \chi_\nu, \\
\frac{1}{r_{12}} \chi_\kappa(1) \chi_\rho(2) &\implies \hat{P}^A(1) \hat{P}^A(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_\kappa(1) \chi_\rho(2).
\end{aligned}$$

Vizsgáljuk meg az alábbi kétcentrumú integrálok és közelítő egycentrumú kifejtésük különbségét:

$$\langle \chi_\mu | \hat{h}^A | \chi_\nu \rangle - \langle \chi_\mu | \hat{P}^A \hat{h}^A | \chi_\nu \rangle = \langle \chi_\mu | \hat{h}^A | \chi_\nu \rangle - \sum_{\tau \in A} A_{\mu\tau}^A \langle \chi_\tau | \hat{h}^A | \chi_\nu \rangle \quad (113)$$

$$\begin{aligned}
&\langle \chi_\mu(1) \chi_\nu(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_\kappa(1) \chi_\rho(2) \rangle - \langle \chi_\mu(1) \chi_\nu(2) | \hat{P}^A(1) \hat{P}^A(2) \frac{1}{r_{12}} | \chi_\kappa(1) \chi_\rho(2) \rangle = \\
&\langle \chi_\mu(1) \chi_\nu(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_\kappa(1) \chi_\rho(2) \rangle - \sum_{\tau \in A} A_{\mu\tau}^A A_{\nu\tau}^A \langle \chi_\mu(1) \chi_\nu(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_\kappa(1) \chi_\rho(2) \rangle. \quad (114)
\end{aligned}$$

Ha az A atomon felvett báziskészlet teljes lenne, akkor a \hat{P}^A egységoperátor lenne és a fenti tagok eltűnnének. A gyakorlatban azonban véges bázisokkal számolunk, ezért ezek a tagok megmaradnak és a kétatomos energiakomponenshez a (112) járulékot adják.

Vizsgáljuk meg részletesebben az elektrosztatikus komponens (106) kifejezését. A [14] -nak megfelelően nagy A és B távolság esetében külön tanulmányozható a kétcentrumú integrálok aszimptótikus viselkedése:

$$\langle \chi_\tau | \frac{Z_B}{r_B} | \chi_\mu \rangle \approx \frac{Z_B S_{\tau\mu}}{R_{AB}} \quad \tau, \mu \in A \quad (115)$$

$$(\tau\kappa | \eta\rho) \approx \frac{S_{\tau\kappa} S_{\eta\rho}}{R_{AB}} \quad \tau, \kappa \in A ; \quad \eta, \rho \in B. \quad (116)$$

Behelyettesítve a fenti közelítéseket a (106) kifejezésbe, megkapjuk az elektrosztatikus energiakomponens ponttöltés közelítését:

$$E_{AB}^{el.st.point} = \frac{1}{R_{AB}} \left[Z_A Z_B - \sum_{\tau, \mu \in A} Z_B B_{\tau\mu}^A S_{\mu\tau} - \sum_{\tau, \mu \in B} Z_A B_{\tau\mu}^B S_{\mu\tau} + \sum_{\kappa, \tau \in A} \sum_{\rho, \eta \in B} B_{\kappa\tau}^A B_{\rho\eta}^B S_{\tau\kappa} S_{\eta\rho} \right]. \quad (117)$$

Ha behelyettesítjük a **B**-mátrix definícióját és kihasználjuk azt, hogy

$$Q_X = \sum_{\mu \in X} \sum_{\gamma} D_{\mu\gamma} S_{\gamma\mu} \quad , \quad (118)$$

az X atomnak a Mulliken-féle bruttó populációja, a (117) kifejezése a következőképpen írható át:

$$E_{AB}^{el.st.point} = \frac{1}{R_{AB}} (Z_A - Q_A)(Z_B - Q_B). \quad (119)$$

Az elektrosztatikus komponensnek az aszimptótikus (119)-től való eltérése az adott atomhoz tartozó $\rho_A(\vec{\mathbf{r}})$ elektronsűrűségnek a pontszerűtől eltérő eloszlását adja meg:

$$E_{AB}^{el.st.dev.} = - \sum_{\mu, \tau \in A} B_{\mu\tau}^A \left(\langle \tau | \frac{Z_B}{r_B} | \mu \rangle - \frac{Z_B S_{\tau\mu}}{R_{AB}} \right)$$

$$\begin{aligned}
& - \sum_{\mu, \tau \in B} B_{\mu\tau}^B \left(\langle \tau | \frac{Z_A}{r_A} | \mu \rangle - \frac{Z_A S_{\tau\mu}}{R_{AB}} \right) \\
& + \sum_{\tau, \kappa \in A} \sum_{\eta, \rho \in B} B_{\tau\kappa}^A B_{\eta\rho}^B \left[(\tau\kappa | \eta\rho) - \frac{S_{\tau\kappa} S_{\eta\rho}}{R_{AB}} \right]. \quad (120)
\end{aligned}$$

Ez a komponens kis és közepes atomi távolságoknál jelentős. (A klasszikus kvantumkémiaiában ezt a típusú tagot gyakran „áthatolásnak” is nevezik.)

Hasonló eljárást alkalmazhatunk a kicserélődési komponensre is, így (107)-nek a ponttöltés közelítésben felírt kifejezése:

$$E_{AB}^{exch.point} = -\frac{1}{2} \frac{B_{AB}}{R_{AB}}, \quad (121)$$

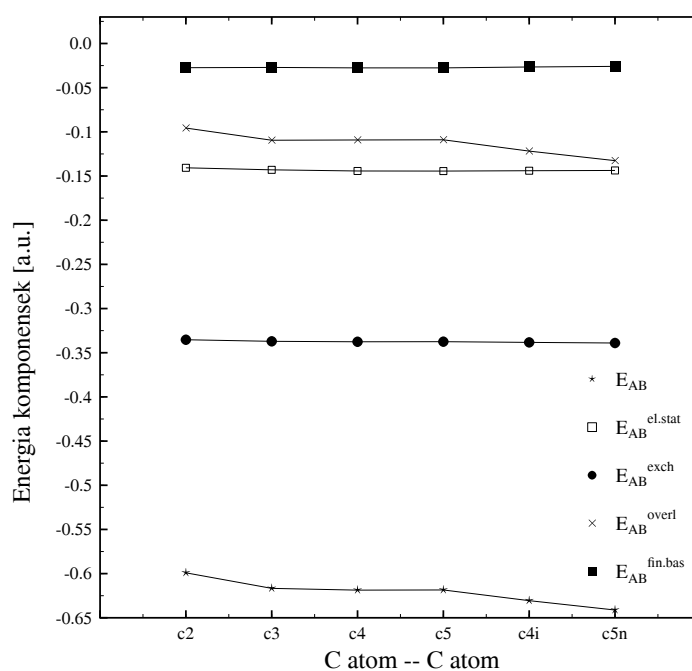
ahol

$$B_{AB} = 2 \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} \left[(\mathbf{P}^\alpha \mathbf{S})_{\mu\nu} (\mathbf{P}^\alpha \mathbf{S})_{\nu\mu} + (\mathbf{P}^\beta \mathbf{S})_{\mu\nu} (\mathbf{P}^\beta \mathbf{S})_{\nu\mu} \right]. \quad (122)$$

az A és B atomok közötti kötésrendet jelenti. A [38]-nak megfelelően a kétatomos energia kicserélődési komponense a pontszerű töltéeloszlás közelítésben arányos az illető atomok közötti kötésrenddel.

A kétcentrumú energiakomponens (106)-(112) fizikai tagjait, valamint az elektrosztatikus energia (119) ponttöltés közelítését és a pontszerűtől eltérő (120) eloszlását beprogramoztuk az APOST-ba. A modellszámításokat ez esetben is különböző szénhidrogének esetére mutatom be.

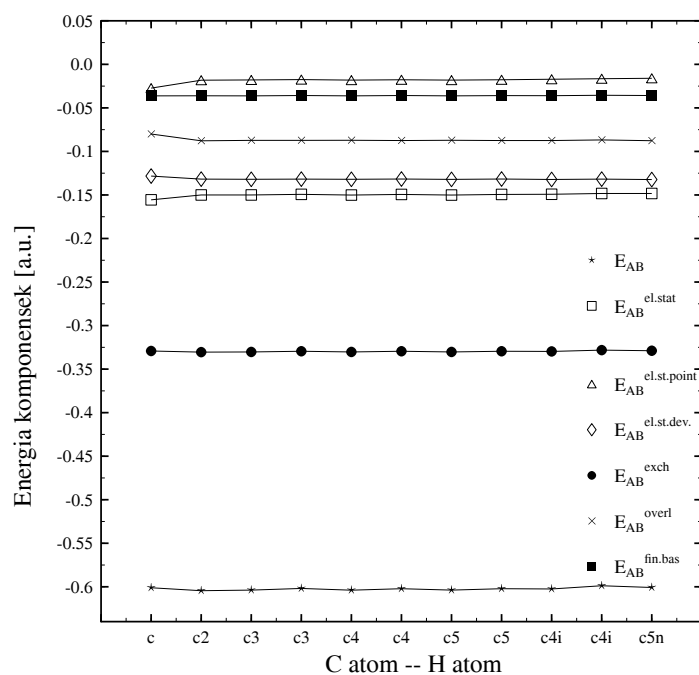
A 22. ábrán néhány lineáris szénhidrogén: etán, propán, bután pentán, illetve az izo-bután és neopentán rendszerek eredményeit mutatom be. Az alkalmazott báziskészlet a 6-31G**. Kiválasztottam a primér C atom és ennek az első szomszédos C-atomját, majd megvizsgáltam ezeknek a kétatomos energiáját és kétatomos fizikai komponenseit: elektrosztatikus, kicserélődési, az átfedési és a véges bázis által okozott effektusok. Az elektrosztatikus kölcsönhatás, valamint a kicserélődés és a véges bázis effektusokból adódó energiakomponensek szinte változatlanok maradnak az összes feltüntetett rendszerre. Ez azt jelenti, hogy a C–C kötés esetében ezek a tagok kevésbé érzékenyek a környezetre. (Pl. ha a lineáris szénláncot további C atomokkal bővítjük.) A C–C kétatomos energiakomponens megváltozását a különböző rendszerek esetében csak az átfedési effektusok okozzák.



22. Ábra: Szénhidrogén rendszerek kétcentrumú C–C (primér illetve szekundér C) kétatomos energiakomponense és ennek a fizikai tagjai.

A 23. ábrán a primér C és a hozzá kapcsolódó H kölcsönhatását mutatombé. Kiindulva a metánból, egy-egy C-csoport hozzáadásával szisztematikusan növeltem a rendszer méretét, végig megtartva a linearitást. Majd az ábrán feltüntettem az izobutánra és neopentánra kapott eredményeket is. Geometriai okok miatt a rendszernek egy adott részébe az adott C atomhoz tartozó különböző H atomok nem teljesen ekvivalensek, így a C–H energiakomponensek értéke attól függően változhat, hogy melyik H atomot tekintjük. Amennyiben az adott szénhidrogén energiakomponensére több eltérő C–H érték adódott, ezeket is feltüntettem az ábrán. Hasonlóan a C–C komponensekhez, itt sem láthatunk nagyon nagy eltéréseket a különböző rendszerekre kapott értékek között. A metán esetében, ahol a C atom csak H atomokkal alkot kötést - nincsenek jelen más C atomok - egy kis eltérést figyelhetünk meg a többi rendszerhez viszonyítva, az elektrosztatikus és az átfedési effektusokat leíró energiakomponensek értékében. Ezek egymást

szinte teljesen kompenzálják, tehát a teljes kétcentrumú energiakomponens esetében már kevésbé tűnik fel eltérés. Megvizsgálva az elektrosztatikus energia további felbontását, látható, hogy ez az eltérés már a ponttöltés közelítés szintjén megjelenik. Ennél nagyobb rendszerek esetén a C atomnak csak három enyhén polarizált C–H kötése van, ami megjelenik az elektrosztatikus kölcsönhatás ponttöltés közelítésében.



23. Ábra: Szénhidrogén rendszerek kétcentrumú C–H (primér C és a hozzá kapcsolódó H) kétatomos energiakomponense és ennek a fizikai tagjai.

2.2. Intramolekuláris energiefelbontás az AIM topológiai elméletben és kapcsolata az CECA formalizmussal [P4]

Az Bader-féle „atomok a molekulában” módszerben („Atoms in Molecules”, AIM) a kémiai tulajdonságokat (mint pl. a kötés, az atomok töltése) az elektronsűrűség topológiáján keresztül értelmezik. Ebben a leírásban az atomot egy olyan 3 dimenziós alakzatként (atomi tartomány, „medence”, „basin”, „domain”) definiálják, amelynek a felületén az elektronsűrűség gradiensének fluxusa zérus, ami azt jelenti, hogy az elektronsűrűség gradiensének a felületre normális irányba vett komponense eltűnik:

$$\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = \mathbf{0} \quad .$$

Az így felépített atomokat különálló alrendszerekként kezelhetjük, a rendszer tulajdonságait pedig meghatározhatjuk úgy, hogy integrálunk az összes ilyen atomi medencére. Az AIM topológiai módszer keretében kapott elméleti eredmények formálisan függetlenek az elektronsűrűség számolásához használt báziskészlettől. Ilyen értelemben ez a módszer különbözik attól, amikor az atomokra való felbontást az absztrakt Hilbert térben hajtjuk végre. Az atomi Hilbert teret a bázisfüggvények feszítik ki, és ezért az adott rendszer számolt tulajdonságai szükségszerűen bázisfüggőek lesznek.

A továbbiakban vizsgáljuk meg azt, hogy hogyan valósítható meg az energia komponensekre való felbontása az AIM módszer keretében.

2.2.1. Energiakomponensek az AIM módszerben

Az AIM módszer esetében a fizikai teret bontjuk fel diszjunkt tartományokra úgy, hogy többnyire minden egyes doménhez tartozik egy atommag. Ezeket a diszjunkt doméneket nevezhetjük AIM atomoknak is. A következőkben leírt megfontolások érvényesek minden olyan elméletben, amelyben a fizikai teret bontjuk fel diszjunkt tartományokra, és az így kapott domének valamint a rendszer atomjai között egy-egy-értelmű megfeleltetés van.

Tekintsük a zárthéjú Hartree-Fock esetet – a módszer általánosítható az UHF-re is. Ha n a kétszeresen betöltött molekulapályák száma, s a molekulapályákat φ_i -vel jelöljük, akkor az SCF energia kifejezése felírható mint:

$$E = 2 \sum_i^n \langle \varphi_i | \hat{h} | \varphi_i \rangle + \sum_{i,j=1}^n (2[\varphi_i \varphi_j | \varphi_i \varphi_j] - [\varphi_i \varphi_j | \varphi_j \varphi_i]) + \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (123)$$

ahol \hat{h} az egyelektronos Hamilton-operátor és az elektronok kinetikus energiáját illetve az elektron-mag kölcsönhatást írja le:

$$\hat{h} = -\frac{1}{2}\Delta - \sum_C \frac{Z_C}{R_C}. \quad (124)$$

A kételektronos integrálokat itt az [12|12] konvenció szerint írtuk fel:

$$[\varphi_i \varphi_j | \varphi_k \varphi_l] = \iint \varphi_i^*(\vec{r}_1) \varphi_j^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_k(\vec{r}_1) \varphi_l(\vec{r}_2) dv_1 dv_2. \quad (125)$$

Felhasználva az A atomot leíró egyelektronos Hamilton-operátor kifejezését ($\hat{h}^A = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{Z_A}{R_A}$) a rendszer teljes egyelektronos Hamilton-operátora a következő alakba is felírható:

$$\hat{h} \equiv \hat{h}^A - \sum_{\substack{C \\ C \neq A}} \frac{Z_C}{R_C}. \quad (126)$$

A Hamilton-operátor egyelektronos részére vonatkozó

$$\langle \varphi_i | \hat{h} | \varphi_i \rangle = \int \varphi_i^*(\vec{r}) \hat{h} \varphi_i(\vec{r}) dv \quad (127)$$

integrál felosztható az Ω_A atomi doméneken történő integrálok összegére (Ω_A az A atomhoz rendelt domén):

$$\langle \varphi_i | \hat{h} | \varphi_i \rangle = \sum_A \int_{\Omega_A} \varphi_i^*(\vec{r}) \hat{h} \varphi_i(\vec{r}) dv = \sum_A \langle \varphi_i | \hat{h} | \varphi_i \rangle_A. \quad (128)$$

Ha figyelembe vesszük a (126) alakját is, akkor a $\langle \varphi_i | \hat{h} | \varphi_i \rangle$ integrál felírható mint egy és kétcentrumú komponensek összege:

$$\langle \varphi_i | \hat{h} | \varphi_i \rangle_A = \langle \varphi_i | \hat{h}^A | \varphi_i \rangle_A - \sum_{\substack{C \\ C \neq A}} \langle \varphi_i | \frac{Z_C}{R_C} | \varphi_i \rangle_A. \quad (129)$$

Teljesen hasonló eljárással felbontottuk a kételektronos integrálokat is, azzal a különbséggel, hogy itt egyszerre két atomi doménen (Ω_A, Ω_B) kell integrálni, asszerint, hogy az első, illetve a második elektron melyik doménben van:

$$\begin{aligned}
[\varphi_i \varphi_j | \varphi_k \varphi_l] &= \iint \varphi_i^*(\vec{\mathbf{r}}_1) \varphi_j^*(\vec{\mathbf{r}}_2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_k(\vec{\mathbf{r}}_1) \varphi_l(\vec{\mathbf{r}}_2) dv_1 dv_2 \\
&= \sum_{A,B} \int_{\Omega_A} \int_{\Omega_B} \varphi_i^*(\vec{\mathbf{r}}_1) \varphi_j^*(\vec{\mathbf{r}}_2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_k(\vec{\mathbf{r}}_1) \varphi_l(\vec{\mathbf{r}}_2) dv_1 dv_2 \\
&= \sum_{A,B} [\varphi_i \varphi_j | \varphi_k \varphi_l]_{A,B}. \tag{130}
\end{aligned}$$

Attól függően, hogy az $A = B$ vagy sem, mondhatjuk azt, hogy a $[\varphi_i \varphi_j | \varphi_k \varphi_l]_{A,B}$ kifejezés egy vagy kétcentrumú komponenseket tartalmaz.

A teljes energia kifejezése a (128) és (130) felhasználásával:

$$\begin{aligned}
E &= \sum_A 2 \sum_i^n \langle \varphi_i | \hat{h}^A | \varphi_i \rangle_A - 2 \sum_i^n \sum_{\substack{A,C \\ C \neq A}} \langle \varphi_i | \frac{Z_C}{R_C} | \varphi_i \rangle_A \\
&+ \sum_{A,B} \sum_{i,j=1}^n \left(2[\varphi_i \varphi_j | \varphi_i \varphi_j]_{A,B} - [\varphi_i \varphi_j | \varphi_j \varphi_i]_{A,B} \right) + \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \tag{131}
\end{aligned}$$

Ha figyelembe vesszük azt, hogy a kételektronos integrálok szimmetrikusak az elektronok felcserélésére, definiálhatjuk az E_A -t és E_{AB} -t:

$$\begin{aligned}
E_A &= 2 \sum_{i=1}^n \langle \varphi_i | \hat{h}^A | \varphi_i \rangle_A + \sum_{i,j=1}^n \left(2[\varphi_i \varphi_j | \varphi_i \varphi_j]_{A,A} - [\varphi_i \varphi_j | \varphi_j \varphi_i]_{A,A} \right) \tag{132} \\
E_{AB} &= -2 \sum_{i=1}^n \left(\langle \varphi_i | \frac{Z_B}{R_B} | \varphi_i \rangle_A + \langle \varphi_i | \frac{Z_A}{R_A} | \varphi_i \rangle_B \right) \\
&+ 2 \sum_{i,j=1}^n \left(2[\varphi_i \varphi_j | \varphi_i \varphi_j]_{A,B} - [\varphi_i \varphi_j | \varphi_j \varphi_i]_{A,B} \right) + \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \tag{133}
\end{aligned}$$

Összegezve az eddigieket, az AIM módszer keretén belül az SCF energia szigorúan felbontható egy- és kétcentrumú komponensek összegére:

$$E \equiv \sum_A E_A + \sum_{A < B} E_{AB}. \tag{134}$$

Ennek az eredménynek elvi jelentősége nyilvánvaló. A (134) felbontás numerikus analízisét a [45]-ben végezték el.

2.2.2. Az AIM és CECA kapcsolata

A Hilbert térben végzett számolásoknál az atomi töltés meghatározásához általában a Mulliken-féle populációs analízist használják. Az atommagon centrált bázisfüggvények feszítik ki az adott atomhoz tartozó alteret. Az AIM leírásban az atomot a hozzá tartozó mag, valamint a fizikai térben felépített atomi medencéje definiálja.

Legyen φ_i egy molekulapálya:

$$\varphi_i = \sum_{\mu} c_{\mu}^i \chi_{\nu}, \quad (135)$$

ahol a χ_{ν} -k az atomon centrált bázisfüggvények.

Ángyán és munkatársai a [46]-ben bevezettek egy nagyon hasznos leképezést:

$$\langle \chi_{\mu} | \chi_{\nu} \rangle_A \implies \gamma_{\nu}^A S_{\mu\nu}. \quad (136)$$

Itt az $S_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu} | \chi_{\nu} \rangle$ az átfedési integrál mátrixelemeit jelöli, a γ_{ν}^A pedig egy összegzési korlátozást jelent:

$$\gamma_{\nu}^A = \begin{cases} 1 & \text{ha } \nu \in A \\ 0 & \text{ha } \nu \notin A \end{cases}$$

($\nu \in A$ azt jelöli, hogy a χ_{ν} atomi pálya az A atomon centrált.) Ennek a leképezésnek a jelentősége abban áll, hogy az AIM leírásban nyert atomi populáció és a Mulliken-féle bruttó-populáció közötti formális kapcsolatot adja meg. Ahhoz, hogy ezt felírjuk, vizsgáljuk meg a Mulliken bruttó populáció kifejezését:

$$\int_{\Omega_A} \rho(\vec{\mathbf{r}}) dv = \sum_{\mu, \nu} D_{\nu\mu} \int_{\Omega_A} \varphi_{\mu}^*(\vec{\mathbf{r}}) \varphi_{\nu}(\vec{\mathbf{r}}) dv = \sum_{\mu, \nu} D_{\nu\mu} \langle \varphi_{\mu} | \varphi_{\nu} \rangle_A \quad (137)$$

a (136) leképezés alkalmazásával:

$$\sum_{\mu, \nu} D_{\nu\mu} \langle \varphi_{\mu} | \varphi_{\nu} \rangle_A \implies \sum_{\mu, \nu} D_{\nu\mu} \gamma_{\nu}^A S_{\mu\nu} = \sum_{\nu \in A} \sum_{\mu} D_{\nu\mu} S_{\mu\nu} = \sum_{\nu \in A} (\mathbf{DS})_{\nu\nu}. \quad (138)$$

A (138) leképezés lehetővé teszi, hogy más mennyiségek (pl. kötésrend- és vegyértékindexek) esetén is közvetlenül összehangoljuk az AIM leírásban és a Mulliken-féle populációs analízisben felírt definíciókat.

A [47]-ben a fenti leképezést használták fel egyes AIM integrálok LCAO közelítésére.

A molekulapályákban felírt átfedési integrálra alkalmazott (136) leképezés a következő eredményhez vezet:

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle_A = \sum_{\mu, \nu} c_\mu^{i*} c_\nu^j \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle_A \implies \sum_{\mu, \nu} c_\mu^{i*} c_\nu^j \gamma_\nu^A S_{\mu\nu} \equiv \langle \varphi_i | \varphi_j^A \rangle \quad (139)$$

ahol bevezettük a φ_j molekulapályának az A atom bázisához tartozó φ_j^A részét:

$$\varphi_j^A = \sum_{\mu \in A} c_\mu^j \chi_\mu. \quad (140)$$

A [P4]-ben ezen túlmenően, megvizsgáltuk, hogy ez a megfeleltetés hogyan írható fel más típusú integrálokra is. Az általánosítás érdekében bevezettünk az egyelektronos integrálok esetében egy, a kételektronosokéban pedig két projekciós operátort is. A (139) esetben ugyanis implicit módon megjelenik a

$$\hat{P}^A = \sum_{\rho, \tau \in A} |\chi_\rho^A\rangle S_{(A)\rho\tau}^{-1} \langle \chi_\tau^A|$$

projekciós operátor, amely az A atom alterére vetít:

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle_A \implies \langle \varphi_i | \varphi_j^A \rangle \equiv \langle \varphi_i | \hat{P}^A | \varphi_j^A \rangle \equiv \langle \hat{P}^A \varphi_i | \varphi_j^A \rangle. \quad (141)$$

Legyen \hat{L}^A egy általános atomi jellegű egyelektronos lineáris operátor; az A felső indexe azt jelöli, hogy ez az operátor az A atomra vonatkozik. Mivel $\hat{P}_j^A \varphi_j^A \equiv \varphi_j^A$, a (141) általánosítása az \hat{L}^A operátor mátrixelemére:

$$\langle \varphi_i | \hat{L}^A | \varphi_j \rangle_A \implies \langle \varphi_i | \hat{L}^A | \varphi_j^A \rangle \equiv \langle \varphi_i | \hat{L}^A | \hat{P}^A \varphi_j^A \rangle \equiv \langle \hat{P}^A \varphi_i | \hat{L}^A | \varphi_j^A \rangle. \quad (142)$$

A \hat{P}^A projekciós operátor hermiticitását ismét kihasználva eljutunk a következő alakra:

$$\langle \varphi_i | \hat{L}^A | \varphi_j \rangle_A \implies \langle \varphi_i | \hat{P}^A \hat{L}^A \varphi_j^A \rangle. \quad (143)$$

Más szóval a leképezés során az atomon belüli $\hat{L}^A \varphi_j$ függvénynek csak azon részét használjuk fel, amely kifejezhető az atomi bázisban. Ha az adott atomon lévő báziskészletet addig növeljük míg teljes lesz, a \hat{P}^A projekciós operátor az egységoperátorhoz tart. A projekciós operátor jelenléte a fenti megfeleltetésekben azt mutatja, hogy az A atomhoz tartozó integrál-komponensek

csak az \hat{L} lineáris operátornak az A-ra vonatkozó atomon belüli mátrixelemeit és átfedési mátrixokat tartalmaznak.

Vizsgáljuk meg azt az esetet, amikor az A atomon lévő φ_i^A pályára egy másik B atomhoz tartozó \hat{L}^B lineáris operátor hat. Ebben az esetben az $\hat{L}^B \varphi_i^A$ függvény kétatomos jellegű, ezért, az előbb bevezetett \hat{P}^A projekciós operátor helyett a \hat{P}^{AB} operátort használjuk. A \hat{P}^{AB} operátor az AB molekularészlet pályáira, azaz az A és B atomokon felvett báziskészletek uniójára vetít:

$$\langle \varphi_i | \hat{L}^B | \varphi_j \rangle_A \implies \langle \varphi_i | \hat{P}^{AB} \hat{L}^B \varphi_j^A \rangle. \quad (144)$$

Ilyen eset például két atom között fellépő elektron-mag kölcsönhatás.

A kételektronos integrálok esetében mindkét elektronra egy-egy projekciós operátort alkalmazunk. A megfelelő leképezés:

$$[\varphi_i \varphi_j | \varphi_k \varphi_l]_{A,B} \implies \langle \varphi_i(1) \varphi_j(2) | \hat{P}^{AB}(1) \hat{P}^{AB}(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_k^A(1) \varphi_l^B(2) \rangle. \quad (145)$$

Amennyiben az integrál csak egyatomos (A=B), akkor természetesen a \hat{P}^{AB} helyett a \hat{P}^A operátort használjuk.

2.2.3. A CECA energiakomponenseknek az AIM képletekből való származtatása

Az „AIM” leírás keretén belül, az SCF energia egzaktul felbontható egy és kétatomos energiakomponensekre. (Ez különben belátható a korrelált hullámfüggvények esetére is.) Ha alkalmazzuk az előző pontban felírt leképezéseket, akkor megkapjuk az egy- és kétcentrumú komponensek LCAO megfelelőjét, azaz megkapjuk az AIM leírásban felírt egzakt energia felbontás megfelelőjét az LCAO formalizmusban. Itt azonban az energia már csak közelítőleg lesz egy- és kétatomos komponensek összegeként felírható:

$$E \approx \sum_A E_A + \sum_{A < B} E_{AB}. \quad (146)$$

Az E_A és E_{AB} kifejezéséhez úgy juthatunk el, ha a (142)-(145) leképezéseket behelyettesítjük a (132) és (133) -be:

$$\begin{aligned}
E_A &= 2 \sum_{i=1}^n \langle \varphi_i | \hat{P}^A \hat{h}^A | \varphi_i^A \rangle \\
&+ \sum_{i,j=1}^n \left(2 \langle \varphi_i(1) \varphi_j(2) | \hat{P}^A(1) \hat{P}^A(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i^A(1) \varphi_j^A(2) \rangle \right. \\
&\quad \left. - \langle \varphi_i(1) \varphi_j(2) | \hat{P}^A(1) \hat{P}^A(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_j^A(1) \varphi_i^A(2) \rangle \right) \quad (147)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
E_{AB} &= -2 \sum_{i=n}^n \left(\langle \varphi_i | \hat{P}^{AB} \frac{Z_B}{R_B} \varphi_i^A \rangle + \langle \varphi_i | \hat{P}^{AB} \frac{Z_A}{R_A} \varphi_i^B \rangle \right) \\
&+ 2 \sum_{i,j=1}^n \left(2 \langle \varphi_i(1) \varphi_j(2) | \hat{P}^{AB}(1) \hat{P}^{AB}(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i^A(1) \varphi_j^B(2) \rangle \right. \\
&\quad \left. - \langle \varphi_i(1) \varphi_j(2) | \hat{P}^{AB}(1) \hat{P}^{AB}(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_j^A(1) \varphi_i^B(2) \rangle \right) + \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (148)
\end{aligned}$$

Felhasználva a 2.1-ben bevezetett (90)-(94) jelöléseket, megkapjuk a [14]-ban levezetett energiafelbontás kifejezését:

$$E_A = \sum_{\mu, \nu \in A} h_{\mu\nu}^A B_{\nu\mu}^A + \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu, \vartheta, \rho \in A} [\chi_\mu \chi_\nu | \chi_\vartheta \chi_\rho] \left(B_{\vartheta\mu}^A B_{\rho\nu}^A - \frac{1}{2} B_{\vartheta\nu}^A B_{\rho\mu}^A \right) \quad (149)$$

$$\begin{aligned}
E_{AB} &= - \sum_{\tau \in AB} \left(\sum_{\mu \in A} B_{\mu\tau}^{AB} \langle \chi_\tau | \frac{Z_B}{r_B} | \chi_\mu \rangle + \sum_{\mu \in B} B_{\mu\tau}^{AB} \langle \chi_\tau | \frac{Z_A}{r_A} | \chi_\mu \rangle \right) \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{\vartheta \in A} \sum_{\rho \in B} \sum_{\mu, \nu \in AB} [\chi_\mu \chi_\nu | \chi_\vartheta \chi_\rho] \left(B_{\vartheta\mu}^{AB} B_{\rho\nu}^{AB} - \frac{1}{2} B_{\vartheta\nu}^{AB} B_{\rho\mu}^{AB} \right) \\
&+ \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (150)
\end{aligned}$$

A fenti kifejezés jó kvalitatív eredményt ad a molekulán belüli fontosabb kötési effektusokra, de alkalmazásával nem kaptam jó közelítést a teljes energiára, legalábbis az alkalmazott közepes báziskészletek esetén. Megvizsgálva a

$$\langle \varphi_i | \hat{L}^A | \varphi_j \rangle_A \implies \langle \varphi_i | \hat{P}^A \hat{L}^A \varphi_j^A \rangle \quad (151)$$

leképzést, látható, hogy a megfeleltetés során elhanyagoltuk azt a részt, amely az atomi altér ortogonális komplementjére vetít: $(1 - \hat{P}^A) \hat{L}^A \varphi_j^A$, vagyis

mindig csak azokat a komponenseket tartottuk meg, amelyek az adott atom alteréhez tartoznak. Ha a kétcentrumú tagokat vizsgáljuk, akkor célszerűnek látszik az $(1 - \hat{P}^A)\hat{L}^A\varphi_j^A$ függvényből megtartani annak az adott atompár alterébe eső részét is – természetesen ezt a tagot a kétcentrumú komponensekhez kell sorolni. Átírva a leképezés baloldali tagját:

$$\begin{aligned} \langle \varphi_i | \hat{L}^A \varphi_j^A \rangle &= \langle \varphi_i | \hat{P}^A \hat{L}^A \varphi_j^A \rangle + \langle \varphi_i | (1 - \hat{P}^A) \hat{L}^A \varphi_j^A \rangle \\ &= \langle \varphi_i | \hat{P}^A \hat{L}^A \varphi_j^A \rangle + \sum_{\substack{B \\ B \neq A}} \left(\langle \varphi_i^B | \hat{L}^A \varphi_j^A \rangle - \langle \varphi_i^B | \hat{P}^A \hat{L}^A \varphi_j^A \rangle \right). \end{aligned} \quad (152)$$

A jobboldalon az utolsó egyenlőség utáni első tag a (143) leképezésnek megfelelő egyatomos tag, a második tag pedig az atomról a kétatomos molekularészekre kiterjesztett báziskészlet által okozott effektusokat írja le. (Az $A=B$ tagtól a projekciós operátor tulajdonságainak értelmében eltekinthetünk.) Ha a báziskészletet javítjuk, akkor ez a kétcentrumú komponens veszt jelentőségéből, teljes báziskészlet alkalmazása esetében pedig teljesen eltűnne. Bevezetve ezeket a tagokat is a kétcentrumú energiakomponensbe, pontosan visszkapjuk a „CECA”-ban felírt (97) energiafelbontás kétatomos komponensét.

3. Összefoglalás

A dolgozat tárgya intermolekuláris illetve intramolekuláris rendszerekre végzett energiapartíciós módszerek fejlesztése és vizsgálata. Röviden felvázolom a fő eredményeket:

- A Löwdin féle párosítási tétel alkalmazásával explicit zárt képletet sikerült levezetni az intermolekuláris kölcsönhatás elsőrendű tagjára az intermolekuláris átfedés figyelembevételével.
- Átcsoportosítva az intermolekuláris kölcsönhatási energia kifejezését, azt különböző, fizikai értelemmel rendelkező tagok összegeként írtam fel: a „naiv” elektrosztatikus kölcsönhatás, a Hartree-Fock kicserélődés, véges-bázis effektusok, a „valódi” átfedési effektusok illetve az intramolekuláris, elektrosztatikus és kicserélődési kölcsönhatások megváltozása az átfedés hatására. Elkészítettem az energiafelbontást végrehajtó programot.
- Bevezettem a „domináns tag” közelítést, amelyben csak azt az egy átfedési integrált tartottam meg, amely szignifikánsan különbözik nullától, az összes többit elhanyagoltam. Így a kölcsönhatási energia kifejezése, valamint a különböző energia komponensek képletei lényegesen leegyszerűsödnek, anélkül, hogy a számolások pontossága különösebben megváltozna. Ezt numerikusan is ellenőriztem.
- Vizsgáltam a „kölcsönható pályákat”, azaz azokat a párosított pályákat, amelyekhez a legnagyobb intermolekuláris átfedés tartozik. Megállapítottam, hogy – összhangban a hidrogénhid klasszikus képével – ezek a proton donor molekula X–H kötéséhez, illetve a proton akceptor nemkötő elektron-párjához rendelhetők.
- Két DNS-bázispáron végzett számításokkal bemutattam a különböző SCF szintű BSSE-mentes módszerek közötti eltéréseket.
- A BSSE-mentes intermolekuláris CHA-PT2 perturbációs elméletben bevezetett másodrendű energia járulékot jó közelítésben fizikai tagok összegére bontottam: polarizáció, töltésátvitel, diszperzió és az általában figyelmen kívül hagyott kombinált polarizáció-töltésátvitel tagot, és elkészítettem a megfelelő programváltozatot.

- Megvizsgáltam a CHA-PT2 -nek egy egyszerűsített változatát, (az „ortogonális közelítést”), amelyben az intermolekuláris átfedést elhanyagoltam. Az eredmények azt mutatják, hogy az intermolekuláris átfedés explicit figyelembevétele elkerülhetetlen.
- Elkészítettem egy önállóan használható „APOST” nevű programot, amely a molekulák SCF energiáját az ún. CECA módszer segítségével jó közelítésben egy- és kétcentrumú komponensek összegére bontja fel.
- A CECA kétatomos energiájárulékát fizikai komponensekre bontottam: elektrosztatikus, kicserélődés, átfedési effektusok és véges bázis effektusok.
- Kiindulva az „AIM” leírásban kapott SCF energiakifejezés egy- és kétatomos energiakomponenseiből, visszakaptam az LCAO formalizmus energiafelbontását.

Summary

The use of quantum mechanical theory permits to study different molecular systems: their structure, bonding properties as well as the interactions between the individual molecules. The most important quantity obtained in the calculations is the energy of the system corresponding to a given state and given geometrical configuration. A deeper understanding of the molecular system studied can be achieved if one succeeds to decompose the total energy into well defined “physical” components, each of which corresponds to a given type of interactions. The present work is devoted to such an energy decomposition scheme; the first part contains different methods for studying intermolecular interactions and the second part is devoted to intramolecular interactions.

One speaks about intermolecular interactions when a complex molecular system can be divided into two or more almost independent subsystems which themselves are stable molecules. These molecules usually conserve their individuality to a great extent and the overall energy deviates only slightly from the sum of the individual molecular energies. In this way the intermolecular interactions are small numbers, the proper method to calculate them seems to be a perturbation theory in which one considers the case of noninteracting molecules as the “unperturbed” reference problem.

However, several problems arise when developing such a PT. Some of them is connected with the fact that even the individual, noninteracting molecules cannot be treated exactly in the actual calculations: in most cases the basis sets applied are not large enough to approach sufficiently closely the limiting value of the energy, corresponding to the given level of the theory. The incompleteness of the molecular basis sets causes a special problem when calculating intermolecular interactions, which is usually called “basis set superposition error” (BSSE). BSSE is a consequence of the fact that the individual “monomers” are better described from the energetic point of view within the supermolecule than in the free monomer calculations, even if one uses the same basis set for all the calculations. This imbalance arises, because within the supermolecule each monomer makes use to some extent the partner molecule’s orbitals, providing in this way an energy lowering. This effect is a pure mathematical artifact and has nothing to do with real physical interactions between the molecules.

The second principal problem in developing a correct PT is that using

conventional “first quantized” methods it is not possible to construct an unperturbed set of wave functions which are simultaneously antisymmetric to the interchange of all the electrons and represent eigenvectors of the unperturbed Hamilton operator. By using the second quantized formalism the antisymmetry is automatically fulfilled, but some further problems arise due to the non-orthogonality of the basis functions of the interacting monomers.

In the case of intermolecular interactions usually a relatively simple level of theory is sufficient to get semiquantitative results for the potential surface. At the same time very accurate calculations are usually not adequate to gain any physical insight into the problem, because they result in too large and complicated sets of data. Therefore, a relatively simple but sufficiently accurate scheme is needed if one wishes to obtain not only numbers for the interaction energy, but also a comprehensive physical picture of the intermolecular interactions.

In the case of hydrogen bonds the electron correlation is just a minor correction in most cases, therefore the dominating interactions appear already at the single determinant level. Moreover, one can utilize the fact that the molecules change only slightly during the H-bond formation, and one can obtain some important effects even by calculating the energy with the simplest determinant wave function - that which is obtained by orthogonalizing the *unperturbed* molecular orbitals calculated by solving the Hartree-Fock-Roothaan equations of the individual free monomers. This energy is often called the “Heitler-London (H-L) energy”, and corresponds to a first order energy of the intermolecular PT. One can easily compute the H-L energy numerically, but the numbers obtained in this way do not permit to study the conceptual aspects of the physics behind them, as the orbitals of the monomers are intermixed by the orthogonalization procedure. Because of the nonorthogonality of the monomer orbitals it is unfeasible to derive an explicit general expression for the H-L energy in terms of the original canonical orbitals of the monomers, and to perform an analysis of the different contributions present in the H-L energy by their use.

In such a situation we proposed to use Löwdin’s pairing theorem which permits to achieve the maximal possible degree of orthogonality between the two molecules. The orbitals of the two molecules are subjected to two separate, unitary transformations which do not change the original wave functions of the monomers, but the partial orthogonality provided by these transformations is good enough to derive an explicit and general energy formula for

the intermolecular interactions and to identify the physical significance of the different terms.

Regrouping the expression of the interaction energy, it can be presented as a sum of terms with different physical meaning, each of which is expressed explicitly in terms of the paired molecular orbitals of the interacting molecules. The terms I have obtained in this way are: the “naive” electrostatic interaction corresponding to the undisturbed charge distribution of the two molecules; the Hartree-Fock exchange calculated by neglecting the orbital overlap; finite basis terms originating from the deviation of the individual MO’s from the Hartree-Fock limit; overlap effects modifying the intramolecular energies as well as the electrostatic and exchange interactions; and true overlap effects containing intermolecular overlap integrals and intermolecular charge distributions in the one- or two-electron integrals.

For model-calculations performed in order to study the importance of the different terms I used the HONDO-8 program package for generating the integrals and wave functions. I implemented the energy partitioning scheme discussed above as a small independent program, getting the necessary data from HONDO. I have studied different hydrogen bonded systems, by using different kind of basis sets.

Inspecting the results of calculations, I have found that one intermolecular overlap integral is always larger by one or more orders of magnitude than all the other ones. It was found therefore reasonable to consider an approximation in which all the overlaps are neglected, except the dominating one, introducing in this way a significant simplification of the intermolecular energy expression and of the individual energy components.

I have used the MOLDEN package to display the “interacting” orbitals – those orbitals which have the largest intermolecular overlap. Due to the fact that they are a result of some unitary transformations, the pairing of the orbitals may be viewed as a special sort of localization transformation. As a consequence, these orbitals are quite suitable for discussing the intermolecular interactions as they are capable of “absorbing” most of the intermolecular overlap effects. My results show that they are mainly located in the region of space where the two molecules are at closest and are directed to each other. They are in perfect accordance with the classical picture of the hydrogen bond: if one considers a X–H...Y bond, one of these “interacting” orbitals can be considered as an X–H bonding orbital of the proton donor X and another one as a lone pair orbital of the proton acceptor Y.

The first order perturbed wave function necessary to calculate the second order energy correction is a sum of terms of physically distinct character. However, due to the intermolecular overlap the second order energy calculated in this way is not a simple sum of the respective energy terms. For this case I have used a special version of the CHA-PT2, which is a second order BSSE-free method introduced by Mayer and Vibók. In this perturbation theory the zero-order Hamiltonian is the sum of the free monomer Fockians, and the second order energy contribution is given by the Hylleraas-type functional for a non-Hermitian unperturbed Hamiltonian. The interaction energy is calculated by subtracting from the second order total energy expression the energies of the two monomers each calculated in the respective free monomer's basis set. A characteristic feature of this PT is that it has a first order wave function each term of which can be attributed a well-defined physical meaning. The overall second order energy, however, is not the sum of the respective energy contributions due to the mixings caused by the intermolecular overlap.

In order to decompose the second order energy contribution I have calculated some "partial Hylleraas-functionals" each of which corresponds to one of the physically distinguishable terms of the first order wave function. The physical energy components obtained in this way are: polarization, charge-transfer, intramonomer-correlation, dispersion and the combined polarization-charge transfer effect. I have found that these terms are almost additive at intermediate and large intermolecular distances, but not at the smaller ones.

The second part of the work is devoted to the intramonomer interactions. We are interested in getting a deeper understanding of the chemical bonds and of the non-bonded interactions from chemical and as well as from quantumchemical points of view. For a better understanding it is helpful to find bridges between these two languages.

A new scheme called "Chemical Energy Component Analysis" (CECA) has recently been introduced in our laboratory, which permits to perform an *a posteriori* analysis of the standard LCAO quantumchemical results. The main idea of this analysis is that – by using a projective integral expansion technique – the SCF energy of the molecule can be decomposed to a good approximation into a sum of one- and twoatomic contributions. I have prepared a FORTRAN program named "APOST" which is able to calculate the CECA energy components and can be used to post-process the results of

the calculations performed with the standart “Gaussian” quantum program package. APOST is an independent program, getting its input (specification of atoms, the basis set and the MO coefficients) from the “formatted checkpoint file” of the “Gaussian”. All the necessary one- and two-electron integrals are calculated by “APOST” independently, by routines either written by me or adopted from the classical “Gaussian-70” and “Monstegauss” programs. (Only one- and two-center integrals are required.) The calculations performed for numerous systems show that even for moderate basis sets one can obtain relevant results from the chemical point of view.

I have performed an analysis of the diatomic component of the SCF energy, which permitted to decompose it into terms of different physical origin: electrostatics, exchange, overlap effects and some finite basis corrections, and performed their coding in an extended version of program “APOST”. The results permit to analyse the relative importance of the different energy components, and in particular indicate the leading role of the exchange contributions in the chemical bond formation.

All the energy decomposition schemes introduced in this work are meant to provide a deeper understanding of the different molecular interactions. In the following I summarize the main results obtained:

- I have derived a closed energy formula of the intermolecular Heitler-London interaction energy by using Löwdin’s pairing theorem. This permitted to describe intermolecular interactions by taking into account the intermolecular overlap explicitly.
- I have rearranged the intermolecular energy formula to present it as the sum of different terms with well-defined physical meaning: the “naive” electrostatic interaction, the Hartree-Fock exchange, finite-basis terms, “true” overlap effects, and the changes of the intramolecular, electrostatic and exchange interactions due to the intermolecular overlap. I have prepared a Fortran code permitting to calculate the energy and its different components.
- We observed that in all calculations only one intermolecular overlap between the “paired” molecular orbitals was significantly different from zero and all the others were by one or more orders of magnitude smaller. For that reason I have introduced the “leading term” approximation, in which only this largest intermolecular overlap integral is conserved and

the others are neglected. This approximation considerably simplifies the expression of the energy and of different physical terms, without causing an appreciable loss in the accuracy of the numerical calculations. I have tested this by actual calculations, too.

- I have studied in detail the form of the "interacting orbitals" – the paired orbitals having the greatest intermolecular overlap. In full accord with the classical interpretation of the hydrogen bond, one of the paired orbitals can be assigned to the X-H bond of the proton donor, and another to the lone pair of the proton acceptor.
- I have compared the peculiarities of several BSSE-free theories at the SCF level, by performing some calculations on the DNS base pairs.
- I have performed the decomposition of the second order intermolecular interaction energy correction calculated in the framework of the BSSE-free CHA-PT2 perturbational theory into different physical terms: polarization, charge-transfer, dispersion and the combined polarization-charge transfer term. I have introduced the necessary modifications into the PT program and performed a number of calculations for different systems. It was found that the individual energy components can be considered additive at the large and intermediate distances.
- I have studied a simplified version of the CHA-PT2 – the orthogonal approximation, in which all the intermolecular overlap integrals are neglected. The results show that we must take into account the intermolecular overlap everywhere except the asymptotic region.
- I have prepared a program "APOST" devoted to intramolecular energy analysis at the SCF level by using the CECA scheme, i.e. by performing an approximate decomposition of the molecular energy into one- and two-center components.
- I have shown that the two-center part of the CECA energy can be decomposed into terms having well defined physical meaning: electrostatic, exchange, overlap and finite basis effects and performed their coding.

- Starting from the decomposition of the SCF energy into one- and two-center energy components valid in the “AIM” method and applying an appropriate mathematical mapping between the AIM and LCAO formalisms, I have re-derived the expressions of the CECA energy components.

Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom első sorban témavezetőimnek: Vibók Ágnesnek és Mayer Istvánnak a rendszeres szakmai kontaktusért, a munkám iránti állandó figyelemért és a szoros együttműködésért, aminek számomra igen nagy jelentősége van.

Mócsy Ildikónak köszönhetem, hogy a PhD képzést elkezdhettem mint ösztöndíjas. Köszönöm a Debreceni Egyetem Elméleti Fizika Tanszék, valamint az MTA Kémiai Kutatóközpont vezetésének a munkám iránt tanúsított megbecsülést és a jó munkafeltételeket, s személyesen Gulácsi Zsoltnak és Lendvay Györgynek azt, hogy segítettek a tanszéken ill. az intézetben felmerült kisebb problémáim megoldásában.

Publikációs jegyzék

- P1. A. Hamza, I. Mayer: Overlap Repulsion with Löwdin's Pairing Theorem. *Int.J.Quantum Chem.* **82**, 53 (2001)
- P2. A. Hamza, I. Mayer: Overlap Repulsion with Löwdin's Pairing Theorem. II. The Leading Term. *Int.J.Quantum Chem.* **83**, 105 (2001)
- P3. A. Hamza, Á. Vibók, G. Halász, I. Mayer: BSSE-Free SCF Theories: A Comment. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **501**, 427 (2000)
- P4. I. Mayer, A. Hamza: Energy Decomposition in the Topological Theory of Atoms-in-Molecules and in the LCAO formalism: a Note. *Theor. Chem. Accounts* **105**, 365 (2001)
- P5. I. Mayer, A. Hamza, „APOST” program 1.0 változat, Budapest, 2000 Április.
– Letölthető az internetről a <http://occam.chemres.hu/programs> címről vagy „anonim ftp” -vel a (<ftp://kvk.chemres.hu>) címről.
- P6. A. Hamza, I. Mayer: Novel Energy Decomposition Schemes for Intermolecular Interactions. *Recent Research Developments in Quantum Chemistry*, nyomdában
- P7. A. Hamza, Á. Vibók, G.J. Halász, I. Mayer: Second Order Energy Components in the BSSE-Free Intermolecular Perturbation Theory. *Theor. Chem. Accounts* **107**, 38 (2001)
- P8. I. Mayer, A. Hamza: Note on the interatomic exchange energy components. *Int.J.Quantum Chem.*, közlésre elfogadva
- P9. A. Hamza, I. Mayer: Physical Analysis of the Diatomic „Chemical” Energy Components., beküldve

Irodalomjegyzék

1. K. Kitaura, K. Morokuma, *Int.J.Quantum Chem.Symp.* **10**, 325 (1976)
2. H. Umeyama, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 4400 (1976);
ibid, **99**, 1316 (1977)
3. B. Jeziorski, G. Chalasinski, K. Salewicz, *Int.J.Quantum Chem.* **14**, 271, (1978)
4. E. Hückel, *Z Phys.* **69**, 423, (1930)
5. H. Fischer, H. Kollmar, *Theor. Chim. Acta* **16**, 163 (1970)
6. H. Kollmar, *Theor. Chim. Acta* **50**, 235 (1978)
7. E. Clementi, *J. Chem. Phys.* **46**, 3842 (1967)
8. E. Clementi, *Chem. Rev.* **68**, 341 (1968)
9. I. Mayer, *Int.J.Quantum Chem.* **70**, 41 (1998)
10. E. Gianinetti, M. Raimondi, E. Tornaghi *Int.J.Quantum Chem.* **60**, 157 (1996)
11. I. Mayer, *Chem. Phys. Lett.* **332**, 381 (2000)
12. S.B. Boys, F. Bernardi, *Mol.Phys.*, **19**, 553 (1970)
13. H.B. Jansen, P. Ross, *Chem.Phys.Lett.*, **3**, 140 (1969)
14. I. Mayer, *Int.J.Quantum.Chem.*, **23**, 341 (1983)
15. B. Jeziorski, R. Moszynski, K. Szalewicz, *Chem. Rev.*, **94**, 1887 (1994)
16. R. Pauncz, *Alternant Molecular Orbital Method* (Saunders, Philadelphia, 1967)

17. P.-O. Löwdin, *J. Appl. Phys. Suppl.*, **33**, 251 (1962)
18. A. T. Amos, G. G. Hall, *Proc. Roy. Soc.*, **A263**, 483 (1961)
19. I. Mayer, *Int. J. Quantum Chem.*, **63**, 31 (1997)
20. Y. I. Gorlov, I. I. Ukrainsky, Inst. for Theoretical Physics, Ukrainian Academy of Sciences, Preprints ITP-73-138 (1973) and ITP-74-69E (1974)
21. P.-O. Löwdin, *Phys. Rev.*, **97**, 1474 (1955)
22. I. Mayer, *Advances in Quantum Chemistry*, **12**, 189 (1980)
23. HONDO-8, from MOTTECC-91, contributed and documented by M. Dupuis and A. Farazdel, IBM Corporation Center for Scientific & Engineering Computations, Kingston, NY, 1991.
24. I. Mayer, *Int. J. Quantum Chem.* **14**, 29, (1978)
25. MOLDEN, G. Schaftenaar CAOS/CAMM Center Nijmegen, Toernooiveld, The Netherlands, 1991.
26. F.F. Muguet, G.W. Robinson, *J. Chem. Phys.* **102**, 3648 (1995)
27. G.G. Hall "Chairman remarks" 5th International Congress on Quantum Chemistry, Montreal, 1985.
28. S. Yamabe, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 4458 (1975)
29. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, P.M.W. Gill, B.G. Johnson, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, T. Keith, G.A. Petersson, J.A. Montgomery, K. Raghavachari, M.A. Al-Laham, V.G. Zakrzewski, J.V. Ortiz, J.B. Foresman, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C.Y. Peng, P.Y. Ayala, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, E.S. Replogle, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, J.S. Binkley, D.J. Defrees, J. Baker, J.P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J.A. Pople, GAUSSIAN-94, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 1995.
30. I. Mayer, Á. Vibók, G. Halász, P. Valiron *Int. J. Quantum Chem.* **57**, 1049 (1996).

31. G. Halász, Á. Vibók, P. Valiron, I. Mayer *J. Phys. Chem.* **100**, 6332 (1996)
32. I. Mayer, Á. Vibók, *Molec. Phys.* **92**, 503 (1997)
33. I. Mayer, *Molec. Phys.* **89**, 515 (1996)
34. Á. Vibók, G. Halász, I. Mayer, *Molec. Phys.*, **93**, 873 (1998)
35. G. Halász, Á. Vibók, I. Mayer, *J. Comp. Chem.*, **20**, 274 (1999)
36. I. Mayer, P.R. Surján, *J. Chem. Phys.* **80**, 5649 (1984)
37. J. A. Pople, D. P. Santry, G. A. Segal, *J. Chem. Phys.* **43**, S 129 (1965)
38. I. Mayer, *Chem. Phys. Lett.* **97**, 270 (1983); [addendum: *ibid.* **117**, 396 (1985)]
39. 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. Reploge, 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, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1992.
40. Gaussian 98, Revision A.7, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.

41. D. A. Zsogolev, V. V. Volkov, *Metodi, algoritmi i programmi dlja kvantovohimiceszkih raszcsotov molekul*. Kijev, Naukova Dumka, 1976
42. W.J. Hehre, W.A. Lathan, R. Ditchfield, M.D. Newton, J.A. Pople, GAUSSIAN-70, QCPE Program No. 236 (1970)
43. J.S. Binkley, R.A. Whitehead, P.C. Hariharan, R. Seeger, J.A. Pople, W.J. Hehre, M.D. Newton, Gaussian 76: QCPE Program Number 368 (1978), From Catalog XI (1979).
44. M. R. Peterson, R.A. Poirier, MONSTERGAUSS, Department of Chemistry University of Toronto, Toronto, Ontario, Canada M5SF1A1 and Chemistry Department, Memorial University of Newfoundland, St. John, Newfoundland, Canada A1BF3X7. Version: January 1980
45. P. Salvador, M. duran, I. Mayer, *J. Chem. Phys.* **115**, 1153, (2001)
46. J. G. Ángyán, M. Loos, I. Mayer, *J. Phys. Chem.* **98**, 5244 (1994)
47. R. Ponec, F. Uhlík *J. Mol. Struct. (Theochem)* **391**, 159 (1997)

Energiapartíciós módszerek molekuláris rendszerek vizsgálatára

Értekezés a doktori (PhD) fokozat megszerzése érdekében
a fizika tudományágban.

Írta: Hamza Andrea okleveles fizikus.

Készült: a Debreceni Egyetem Fizika doktori iskolája
(Atom- és molekulafizika programja) keretében.

Témavezetők: Vibók Ágnes
Mayer István

A doktori szigorlati bizottság:

elnök: Dr.
t.elnök: Dr.
tagok: Dr.
Dr.

A doktori szigorlat időpontja: 2002. március. 7.

Az értekezés bírálói:

Dr.
Dr.
Dr.

A bírálóbizottság:

elnök: Dr.
tagok: Dr.
Dr.
Dr.
Dr.
Dr.

Az értekezés védésének időpontja: 2002.