



**MOLEKULÁK
ELEKTRONSZERKEZETÉNEK,
ERŐÁLLANDÓINAK ÉS REZGÉSI
FREKVENCIÁINAK VIZSGÁLATA
ELMÉLETI MÓDSZEREKKEL**

Doktori (PhD) értekezés

Bende Attila

Debreceni Egyetem Elméleti Fizikai Tanszék

Debrecen, 2004.

Témavezető:

Dr. Vibók Ágnes

egyetemi tanár

Debreceni Egyetem

Szeretettel a feleségemnek
és családomnak.

Tartalomjegyzék

Bevezető	7
1. Elméleti áttekintés	11
1.1. Born-Oppenheimer közelítés	11
1.2. Függetlenrészecske-modell	13
1.2.1. Hartree-Fock-Roothaan egyenletek	15
1.3. Perturbációs módszerek	17
1.3.1. Møller-Plesset perturbációs elmélet	17
1.4. Bázisfüggvények	19
2. Báziskészlet szuperpozíciós hiba	25
2.1. Történeti áttekintés	25
2.2. „Counterpoise” (CP) módszer	29
2.3. Kémiai Hamilton-operátor (CHA) közelítés	31
2.3.1. CHA/CE módszer	36
2.3.2. CHA/MP2 módszer	38
3. Geometria optimalizálás	43
3.1. Analitikus módszerek	45
3.2. Numerikus módszerek	47
3.2.1. Newton módszer	47
3.2.2. Kvázi-Newton módszerek	49
4. Molekularezgések	51
4.1. Wilson-féle GF módszer	52
5. Alkalmazások	57
5.1. Kötési energia	58
5.1.1. A formamid dimer	59

5.2. Egyensúlyi geometria	63
5.2.1. Ammónia-víz dimer	64
5.2.2. Ammónia dimer	69
5.3. Erőállandók és rezgési frekvenciák	73
5.3.1. Hidrogénfluorid és víz dimer	74
5.3.2. Ammónia-víz és ammónia-ammónia dimer	81
6. Összefoglaló	91
7. Summary	93
Köszönetnyilvánítás	99
Publikációs jegyzék	101
Irodalom	103

Bevezető

A molekulák közötti kölcsönhatások (Van der Waals, töltés-átviteli, illetve hidrogén-híd kötések) fontos szerepet töltenek be a kémiai és biológiai rendszerek felépítésében. Tanulmányozásuk során lényeges információkat nyerhetünk a rendszerek közötti kölcsönhatások nagyságáról, geometriai felépítésükről, illetve dinamikájukról. A kísérleti vizsgálódások sokszínűsége lehetőséget ad arra, hogy megbecsüljük az elméleti modellek pontosságát, vagy esetleg érvényességi határait. Annak tükrében, hogy a molekuláris rendszereket egyre tökéletesebben tudjuk leírni, az alkalmazott elméleti modelljeinket is tökéletesíteni kell. Ennek megfelelően pontosan kell ismernünk, hogy a különféle közelítések (elhanyagolások), amelyeket az illető modell tartalmaz, milyen eltéréseket származtatnak a kapott eredményekben.

A molekulákon belüli kölcsönhatásokhoz képest az intermolekuláris kölcsönhatások jóval gyengébbek. Eredetüket tekintve ezek a kölcsönhatások ugyanúgy elektrosztatikus jellegűek és ugyanúgy a kvantummechanika írja le őket, mint azok a sokkal erősebb kölcsönhatásokat, amelyek az egyes molekulákon belül hatnak. Másszóval ezek között a kölcsönhatások között nincs elvi különbség, mindazonáltal kvantitatív leírásuk során részben eltérő problémát kell megoldani. Elméleti tárgyalásukra a Born-Oppenheimer közelítésben felírt időtől független Schrödinger-egyenletet használjuk, amely lehetővé teszi, hogy az elektronok, illetve a magok mozgását külön tárgyaljuk. Erről az egyenletről azonban köztudott az, hogy megoldását a legtöbb esetben nem lehet véges számú elemi függvények segítségével zárt alakban megadni, hanem különböző közelítő módszereket kell alkalmazni. A problémára

az egyik lehetséges megoldás az, amikor a hullámfüggvényt felépítő molekulapályákat véges számú bázisfüggvény lineáris kombinációjaként (LCAO¹) állítjuk elő. Ez a "véges bázis" közelítés viszont magában hordoz egy lényeges problémát, amelyet az irodalomban báziskiterjesztési effektusnak, vagy röviden BSSE²-nek szokás nevezni. Éppen az ilyen véges bázis használat eredményezi azt, hogy például intermolekuláris kölcsönhatások esetében, a kölcsönhatási energia meghatározására végzett számítások irreálisan mély értéket adnak amiatt, hogy az egyik molekulára (monomer) adott leírást a másik molekula bázisfüggvényeinek megjelenése megjavítja. Az így nyerhető energiacsökkenés nem tükröz valamiféle fizikai kölcsönhatást, hanem kizárólag egy - a véges bázis használatából származó - matematikai jellegű műtermék. Ezek a műtermék effektusok nem csak a kölcsönhatási energia értékét befolyásolhatják, hanem annak első- és másodrendű deriváltjaiból származó fizikai mennyiségeket is, mint pl. egyensúlyi geometria, erőállandók vagy harmonikus rezgési frekvenciák.

Az irodalomban több olyan közelítő módszer is létezik, amely a báziskiterjesztési hibát különféle megfontolások alapján korrigálja. Ezek közül a leggyakrabban használt a Boys és Bernardi [11] által bevezetett "counterpoise" (CP) módszer, amely utólagosan, az energia meghatározása után, *a posteriori* módon hajtja végre a BSSE korrekciót. A Mayer István által bevezetett [15] kémiai Hamilton-operátor közelítés (CHA³) a CP-től teljesen eltérő módon, már a számítás elejétől kezdve *a priori* próbálja kezelni a BSSE hibákat.

A jelen értekezés célja: *a)* a CP, illetve CHA kiküszöbölési módszerek alkalmazása a geometria optimalizálása során, amelynek segít-

¹Linear Combination of Atomic Orbitals

²Basis Set Superposition Error

³Chemical Hamiltonian Approach

ségével nyerhető erőállandók és rezgési frekvenciák már nem tartalmaznak BSSE hibákat, *b*) a két kiküszöbölési módszerrel kapott geometriai struktúra, erőállandók, valamint frekvenciák összehasonlítása.

Az értekezés felépítése a következő: a bevezetés után az 1. fejezetben röviden bemutatom a Hartree-Fock, illetve a Møller-Plesset féle másodrendű perturbációs közelítések elméleti alapjait, majd a 2. fejezetben következik a BSSE probléma irodalmi áttekintése. A 3. fejezetben röviden összefoglalom a geometriai optimalizálással kapcsolatos, az irodalomban ismert analitikus és numerikus módszereket, amelyet a 4. fejezetben a molekularezgések harmonikus közelítésben vett Wilson-féle GF módszer bemutatása követ. Az értekezés második része (5. fejezet) az alkalmazásokat tartalmazza, amelyben konkrétan tárgyalni fogom a BSSE korrekciók szerepét a kötési energia (formamid dimer), egyensúlyi geometria (ammónia-víz és ammónia-ammónia dimer), valamint erőállandó és rezgési frekvencia (hidrogén-fluorid-hidrogénfluorid, víz-víz, ammónia-víz és ammónia-ammónia dimer) esetében.

1. Elméleti áttekintés

1.1. Born-Oppenheimer közelítés

Tegyük fel, hogy a rendszer N számú elektrontól és n számú atommagból áll. Az elektronok töltése $-e$, tömege m , a magok töltése $Z_a e$, tömege M_a , $a = 1, 2, \dots, n$. A térben nyugvó derékszögű koordináta-rendszerben az elektronok koordinátái legyenek r_i , $i = 1, 2, \dots, N$, a magoké pedig R_a $a = 1, 2, \dots, n$.

Nemrelativisztikus közelítésben az elektronok és a magok pontszerű részecskének tekinthetők, és az időtől független nemrelativisztikus Schrödinger egyenlettel írjuk le őket [1, 2]:

$$\hat{H}\Psi(r, R)_n = \varepsilon_n \Psi(r, R)_n \quad (1.1)$$

ahol \hat{H} a molekula Hamilton-operátora, ε_n illetve $\Psi(r, R)_n$ a Hamilton-operátor sajátértékei illetve sajátfüggvényei.

A molekula Hamilton-operátora a következő formában adható meg:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i - \sum_{a=1}^n \frac{\hbar}{2M_a} \nabla_a - e^2 \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^n \frac{Z_a}{r_{ia}} + \\ & + e^2 \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{r_{ij}} + e^2 \sum_{a \neq b}^n \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}}, \end{aligned}$$

illetve kompaktabb alakban a következőképpen írható le:

$$\hat{H} = \hat{T}_e(r) + \hat{T}_N(R) + \hat{V}_{eN}(r, R) + \hat{V}_{ee}(r) + \hat{V}_{NN}(R). \quad (1.2)$$

Itt $\hat{T}_e(r)$ az elektronok kinetikus energiájának operátora, $\hat{T}_N(R)$ a magok kinetikus energiájának operátora, $\hat{V}_{eN}(r, R)$ az elektron-mag kölcsönhatási energiájának operátora, $\hat{V}_{NN}(R)$ a mag-mag kölcsön-

hatási energiájának operátora, $\widehat{V}_{ee}(r)$ az elektron-elektron kölcsönhatási energiájának operátora.

Mivel a magok tömege sokkal nagyobb az elektronok tömegénél, általában elég lassan mozognak ahhoz, hogy az elektronfelhő pillanat-szerűen át tudjon rendeződni a magok elmozdulásához képest. Ennek következtében jó közelítéssel úgy tekinthető, mintha az elektronok a rögzített magok elektrosztatikus terében mozognának. A magok kinetikus energiája szétválasztható az elektronok kinetikus energiájától, a mag-mag kölcsönhatási energia pedig additív konstansként hozzáadódik az elektronok teljes energiájához. Az így kapott operátort elektron Hamilton-operátornak nevezzük:

$$\begin{aligned}\widehat{H}_{el.} &= \widehat{T}_e(r) + \widehat{V}_{eN}(r, R) + \widehat{V}_{ee}(r) \\ &= -\frac{\hbar}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i - e^2 \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^n \frac{Z_a}{r_{ia}} + e^2 \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{r_{ij}}.\end{aligned}\quad (1.3)$$

Az elektron Schrödinger-egyenlet a következő formában írható:

$$\widehat{H}_{el.} \Psi_{el.}(r; R) = \varepsilon_{el.}(R) \Psi_{el.}(r; R), \quad (1.4)$$

ahol $\varepsilon_{el.}(R)$ és $\Psi_{el.}(r; R)$ a magkoordinátáktól, mint paraméterektől függenek. Az (1.4) egyenletnek általában sok megoldása van, $\varepsilon_{el.}(R)$ a különböző elektronállapotoknak megfelelő „potenciál felületeket” adja meg. A rögzített magoknak megfelelő teljes energiát úgy kaphatjuk meg, hogy az elektron Schrödinger-egyenlet sajátértékéhez hozzáadjuk a mag-mag kölcsönhatási energia értékét:

$$\varepsilon_{tot.} = \varepsilon_{el.} + e^2 \sum_{a \neq b}^n \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}}. \quad (1.5)$$

Ezek után a magmozgást leíró Hamilton-operátor a következőképpen

értelmezhető:

$$\hat{H}_{nuc} = - \sum_{a=1}^n \frac{\hbar}{2M_a} \nabla_a + e^2 \sum_{a \neq b}^n \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}} + \langle \varepsilon_{el.} \rangle . \quad (1.6)$$

Megoldva az (1.4)-es elektron Schrödinger-egyenletet különböző mag konfigurációkra, megkapjuk a teljes energiára (1.5) vonatkozó potenciális energia hiperfelületét, ahol csak a magok kinetikus energiáját hanyagoltuk el. Ha viszont figyelembe vesszük a magok mozgását, megoldva az (1.6)-os Hamilton-operátorral értelmezett mag Schrödinger-egyenletet, meghatározhatjuk a molekula teljes energiájának translációs, rezgési illetve rotációs energiakomponenseit is.

A Born-Oppenheimer közelítés a kvantumkémiai vizsgáldások során nagy jelentőséggel bír, mivel szétválasztható a magok illetve elektronok mozgása, és így szinte egymástól függetlenül tárgyalhatók, ami nagyon leegyszerűsíti a számításokat.

A továbbiakban csak az elektronokra vonatkozó (1.3)-as Hamilton-operátorral értelmezett elektron Schrödinger-egyenlettel foglalkozunk.

1.2. Függetlenrészezske-modell

Az *ab initio* módszerek a kvantumkémiaiában a leggyakrabban használt módszerek közé tartoznak és definíció szerint eleget tesznek a következő feltételeknek:

1. a rendszer összes elektronját figyelembe veszik,
2. az egzakt (nemrelativisztikus) Hamilton-operátort veszik alapul,
3. a Planck állandón, a magok és elektronok töltésén, tömegén kívül más kísérleti adatot nem használnak fel,

4. a mátrixelemek és integrálok kiszámításánál nem alkalmaznak elhanyagolásokat.

Az *ab initio* kifejezés szokásos értelmezése nem zárja ki olyan empirikus elemek megjelenését, mint a korábbi számítások alapján felvett bázis, vagy pl. kísérleti geometria alkalmazása.

Ebben a fejezetben röviden áttekintem azokat az elméleti ismereteket, amelyek az *ab initio* módszerek alapját szolgálják, s ezekről bővebb leírás található az [1–3]-ban.

A függetlenrészecske-modell a legegyszerűbb közelítő eljárás, amely egyaránt alkalmazható atomok, molekulák és szilárd testek elektron-szerkezetének kvantummechanikai tárgyalására. A modell alap gondolata az, hogy a rendszer elektronjainak csak bizonyos „átlagos kölcsönhatását” vesszük figyelembe a tényleges helyett.

Az N számú elektront tartalmazó rendszer determinánshullámfüggvényét [4] ψ_i , $i = 1, 2, \dots, N$, egyrészecske-függvények

$$\Phi_{HF} = \hat{A}_N \psi_1(1)\psi_2(2)\dots\psi_N(N) \quad (1.7)$$

szorzataként vesszük fel, ahol \hat{A}_N az antiszimmetrizáló operátor. Hasonlóan, a $2N$ elektront tartalmazó zárthéjú rendszerek közelítő hullámfüggvényét a kétszeresen betöltött $\psi_{i\alpha}$, illetve $\psi_{i\beta}$ spin-pályákból felépített

$$\Phi_{HF} = [(2N)!]^{-\frac{1}{2}} \det |\psi_{1\alpha}\psi_{1\beta}\psi_{2\alpha}\psi_{2\beta}\dots\psi_{N\alpha}\psi_{N\beta}| \quad (1.8)$$

determináns alakjában írhatjuk fel. Feltételezve, hogy az egyrészecske függvények ortonormáltak:

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}, \quad (1.9)$$

a rendszer függetlenrészecske-modell vagy Hartree-Fock (HF) közelítésben vett energiáját az (1.3)-as kifejezéssel értelmezett Hamilton-operátor várható értékeként határozhatjuk meg:

$$E_{HF} = \langle \Phi_{HF} | \hat{H}_{el.} | \Phi_{HF} \rangle. \quad (1.10)$$

A variációs-elv értelmében az így kapott E_{HF} energia felső korlát lesz az egzakt energiára. Általában több olyan függvényrendszer létezik, amely E_{HF} -et stacionáriussá teszi, vagyis megoldása az (1.10)-es egyenletnek. Valamennyit HF -állapotnak nevezünk. A legalacsonyabb E_{HF} energiát adó függvényrendszer írja le az alapállapotot HF -közelítésben. Mivel az (1.10)-es képlettel adott egyenletek nemlineárisak, ezért ezeket iterációs eljárással kell megoldani, amit az irodalomban „self-consistent field” (SCF) eljárásnak neveznek.

A fenti megoldásokban csupán azt követeltük meg, hogy a ψ_i -k ortonormáltak legyenek, de más megszorításnak nem vetettük alá őket. Következésképpen a ψ_i -k és Φ_{HF} általában nem szimmetriafüggvények és nem spin sajátfüggvények. A gyakorlati problémák megoldása során a ψ_i egyrészecske függvényeket különböző megszorításoknak vetjük alá. A konvencionális HF -módszereket éppen az alkalmazott megszorítások szerint osztályozzák: „megszorításos” vagy „korlátozott” HF -módszer („Restricted HF”=RHF), valamint „megszorítás nélküli” HF -módszer („Unrestricted HF”=UHF).

1.2.1. Hartree-Fock-Roothaan egyenletek

A HF -egyenletek bonyolult, csatolt, integro-differenciál egyenletrendszert jelentenek. Szabad atomokra (általában a centrális tér közelítésben) numerikusan megoldhatók, míg molekulákra (atomokra is) általában a megoldásokat (a keresett elektronpályákat) véges számú

előre felvett bázisfüggvény lineáris kombinációjaként közelítjük. A bázisfüggvények majdnem mindig a molekula atomjaihoz viszonyítva vannak definiálva, sokszor szabad atomokra végzett számítások alapján származtatják őket, ezért indokolt az LCAO = „linear combination of atomic orbitals” (atomi pályák lineáris kombinációja) elnevezés. Tehát

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^m c_{i,\mu} \chi_{\mu}, \quad (1.11)$$

ahol $\{\chi_{\mu}\}$ ($\mu = 1, 2, \dots, m$) az LCAO bázis; $c_{i,\mu}$ az i -edik MO („molecular orbital”=molekulapálya) LCAO (v. pálya-) együtthatói.

Véges bázis alkalmazása esetén az eredeti HF integro-differenciál (pszeudo-)sajátérték egyenleteket általánosított mátrix pszeudosajátérték egyenletek váltják fel, amelyeket eredetileg Roothaan [5] vezetett le (tőle függetlenül, egyidejűleg Hall is), ezért Roothaan vagy gyakrabban Hartree-Fock-Roothaan (HFR) egyenleteknek nevezzük:

$$\mathbf{F}\mathbf{c} = \mathbf{S}\mathbf{c}\mathbf{E}. \quad (1.12)$$

Itt

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu|\lambda\sigma) - (\mu\lambda|\nu\sigma)/2] \quad (1.13)$$

$$H_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu} H \chi_{\nu} d\tau \quad (1.14)$$

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu} \chi_{\nu} d\tau \quad (1.15)$$

$$E_{ij} = \epsilon_i \delta_{ij} \quad (1.16)$$

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_i^n c_{\mu i} c_{\nu i} \quad (1.17)$$

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \iint \chi_{\mu}(1) \chi_{\nu}(1) \times (1/r_{12}) \chi_{\lambda}(2) \chi_{\sigma}(2) d\tau_1 d\tau_2. \quad (1.18)$$

Amint a bázis növekszik és egyre „teljesebb” lesz, úgy a HFR egyenletek megoldásai (pályák, pálya- és összenergiák, más fizikai mennyiségek) tartanak az ú.n. „Hartree-Fock limithez”, amit az eredeti integro-differenciál HF egyenletek egzakt megoldásával kapnánk meg.

1.3. Perturbációs módszerek

A függetlenrészecske-modell alapján a rendszer teljes energiája és az egyrészecske-operátorok középértékei jó közelítéssel kiszámíthatók, viszont sokkal nagyobb relatív hiba terheli azoknak a mennyiségeknek a számított értékeit, amelyek nagy számok kis különbségével fejezhetők ki, mint például a gerjesztési, ionizációs, disszociációs, kötési illetve kölcsönhatási energiák. Ilyen esetekben feltétlenül figyelembe kell vennünk az elektronkorrelációt és a relativisztikus hatásokat is, amelyeket a függetlenrészecske-modell elhanyagol. A HF -közelítés hibáinak fő forrása az, hogy nem veszi figyelembe az antiparalel spinű elektronok korrelációját. Definíció szerint, a rendszer E_c korrelációs energiája egyenlő az E_{BO} egzakt nemrelativisztikus Born-Oppenheimer energia és az E_{HF} energia különbségével:

$$E_c = E_{BO} - E_{HF}. \quad (1.19)$$

Molekulák közötti kölcsönhatási energiák meghatározása estén figyelembe kell vennünk az elektronok közötti korrelált mozgások hatásait, melyeknek megfelelő tárgyalására többek között a perturbációs elmélet ad lehetőséget.

1.3.1. Møller-Plesset perturbációs elmélet

Az atomi illetve molekuláris rendszerekben levő elektronok korrelációjának tanulmányozására Møller és Plesset [6] a Hamilton-operátor

következő perturbációs felbontását javasolták:

$$\hat{H}(\lambda) = \hat{F}_0 + \lambda \left\{ \hat{H} - \hat{F}_0 \right\}, \quad (1.20)$$

ahol \hat{F}_0 a Fock-operátor. A hullámfüggvényt, illetve a Hamilton-operátor várható értékét a következő formában írhatjuk fel:

$$\begin{aligned} |\Psi_i(\lambda)\rangle &= |\Psi_i^{(0)}\rangle + \lambda |\Psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Psi_i^{(2)}\rangle + \lambda^3 |\Psi_i^{(3)}\rangle + \dots \\ E_i(\lambda) &= E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \lambda^3 E_i^{(3)} + \dots \end{aligned} \quad (1.21)$$

Behelyettesítve a (1.21)-es képletekkel adott kifejtéseket az (1.20)-as Hamilton-operátorral kapott Schrödinger egyenletbe, majd λ hatványainak megfelelően rendezve az egyenletet, megkaphatjuk a különböző $\Psi_i^{(1)}$, $\Psi_i^{(2)}$, $\Psi_i^{(3)}$... hullámfüggvény, valamint $E_i^{(1)}$, $E_i^{(2)}$, $E_i^{(3)}$... energia korrekciókat. Attól függően, hogy a kifejtésben λ hányadik hatványáig megyünk el, másod- (MP2), harmad- (MP3), negyed- (MP4), *stb.* perturbációs elméletről beszélünk. Az első-rendű korrekció adja a *HF*-közelítést. Az előbbi megfontolások alapján a Hamilton-operátor felbontható egy \hat{H}_0 perturbálatlan és egy \hat{V} perturbált részre:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \quad (1.22)$$

ahol

$$\hat{H}_0 |\Psi_0^{(0)}\rangle = E_0^{(0)} |\Psi_0^{(0)}\rangle. \quad (1.23)$$

Ennek alapján az elsőrendű hullámfüggvény

$$|\Psi_0^{(1)}\rangle = \sum_{k \neq i} c_k^{(1)} |\Psi_0^{(0)}\rangle \quad (1.24)$$

ahol

$$\langle \Psi_k^{(0)} | \Psi_0^{(1)} \rangle = c_k^{(1)} \quad (1.25)$$

és

$$\left(E_0^{(0)} - E_k^{(0)}\right) \langle \Psi_k^{(0)} | \Psi_0^{(1)} \rangle = \langle \Psi_k^{(0)} | \hat{V} | \Psi_0^{(1)} \rangle, \quad (1.26)$$

illetve a másodrendű energia-korrektció

$$E_0^{(2)} = \langle \Psi_0^{(0)} | \hat{V} | \Psi_0^{(1)} \rangle = \sum_{k \neq 0} \frac{|\langle \Psi_k^{(0)} | \hat{V} | \Psi_0^{(1)} \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_k^{(0)}} \quad (1.27)$$

formában írható fel.

Jelen dolgozatban csak a másodrendű perturbációs korrekciók számolásával foglalkozom.

1.4. Bázisfüggvények

Az *ab initio* számításokban alapvetően kétféle típusú bázisfüggvény használatos: a Slater- illetve a Gauss-pályák [7]. A bázisokat, függetlenül a bázisfüggvények típusától, méreteik szerint is szokták jellemezni. A felvett bázisfüggvények száma szerint megkülönböztethetünk néhány alap-típust: *a)* Minimális bázis - annyi bázisfüggvény, ahány atomi pályát kell leírni, *b)* „dupla zéta”, „tripla zéta” - két-, három bázisfüggvény egy-egy atompálya leírására. Ezenkívül jellemzi még egy bázis méretét és minőségét, hogy tartalmaz-e ú.n. „polarizációs”, illetve „diffúz” függvényeket. A polarizációs függvények által adott flexibilitásra azért van szükség, hogy leírjuk az atomi pályáknak a molekulaképződés során történő deformálódását, a töltés koncentrációt a kötések tartományában, míg a diffúz függvények segítenek a molekulák közötti kölcsönhatások minél pontosabb leírásában, illetve a báziskészlet szuperpozíciós hibák kiszűrésében.

A jelen dolgozatban használt bázisfüggvények bővebb leírása:

6-31 G: Pople bázis - A belső héjon elhelyezkedő minden egyes atompályá-

nak hat primitív Gauss-típusú függvény kontrakciója felel meg, míg a vegyérték atompályák mindegyike két függvény kontrakciója által áll elő, ahol az egyik három, a másik pedig egy primitív Gauss-típusú függvényből épül fel.

6-311G: Pople bázis - A belső héjon elhelyezkedő minden egyes atompályának hat primitív Gauss-típusú függvény kontrakciója felel meg, míg a vegyérték atompályák mindegyike három függvény kontrakciója által áll elő, ahol az egyik három, a másik kettő pedig egy-egy primitív Gauss-típusú függvényből épül fel.

6-31++G: Pople bázis - A belső héjon elhelyezkedő minden egyes atompályának hat primitív Gauss-típusú függvény kontrakciója felel meg, míg a vegyérték atompályák mindegyike két függvény kontrakciója által áll elő, ahol az egyik három, a másik pedig egy primitív Gauss-típusú függvényből épül fel. A nehéz atomokon SP típusú, a hidrogén atomokon pedig S típusú diffúz függvények is találhatóak.

6-311++G: Pople bázis - A belső héjon elhelyezkedő minden egyes atompályának hat primitív Gauss-típusú függvény kontrakciója felel meg, míg a vegyérték atompályák mindegyike három függvény kontrakciója által áll elő, ahol az egyik három, a másik kettő pedig egy-egy primitív Gauss-típusú függvényből épül fel. A nehéz atomokon SP típusú, a hidrogén atomokon pedig S típusú diffúz függvények is találhatóak.

6-31G:** Pople bázis - A belső héjon elhelyezkedő minden egyes atompályának hat primitív Gauss-típusú függvény kontrakciója felel meg, míg a vegyérték atompályák mindegyike két függvény kontrakciója által áll elő, ahol az egyik három, a másik pedig egy primitív Gauss-típusú függvényből épül fel. A nehéz atomokon D típusú, a hidrogén atomokon pedig P típusú polarizációs függvények is találhatóak.

6-311G:** Pople bázis - A belső héjon elhelyezkedő minden egyes atompályának hat primitív Gauss-típusú függvény kontrakciója felel meg, míg a vegyérték atompályák mindegyike három függvény kontrakciója által áll elő, ahol az egyik három, a másik kettő pedig egy-egy primitív Gauss-típusú függvényből épül fel. A nehéz atomokon D típusú, a hidrogén atomokon pedig P típusú polarizációs függvények is találhatóak.

6-31++G:** Pople bázis - A belső héjon elhelyezkedő minden egyes atompályának hat primitív Gauss-típusú függvény kontrakciója felel meg, míg a vegyérték atompályák mindegyike két függvény kontrakciója által áll elő, ahol az egyik három, a másik pedig egy primitív Gauss-típusú függvényből épül fel. A nehéz atomokon D típusú polarizációs- és SP típusú diffúz függvény, a hidrogén atomokon pedig P típusú polarizációs- és S típusú diffúz függvények is találhatóak.

6-311++G:** Pople bázis - A belső héjon elhelyezkedő minden egyes atompályának hat primitív Gauss-típusú függvény kontrakciója felel meg, míg a vegyérték atompályák mindegyike három függvény kontrakciója által áll elő, ahol az egyik három, a másik kettő pedig egy-egy primitív Gauss-típusú függvényből épül fel. A nehéz atomokon D típusú polarizációs- és SP típusú diffúz függvény, a hidrogén atomokon pedig P típusú polarizációs- és S típusú diffúz függvények is találhatóak.

DZV: Double Zeta Valence bázis - A belső héjon elhelyezkedő minden egyes atompályának hét primitív Gauss-típusú függvény kontrakciója felel meg, míg a vegyérték atompályák mindegyike két függvény kontrakciója által áll elő, ahol az egyik két S és négy P, a másik pedig egy S és egy P primitív Gauss-típusú függvényből épül fel.

TZV: Triple Zeta Valence bázis - A belső héjon elhelyezkedő minden egyes atompályának hat primitív Gauss-típusú függvény kontrakciója felel

meg, míg a vegyérték atompályák mindegyike három függvény kontrakciója által áll elő, ahol az első egy S és négy P, a másik kettő pedig egy-egy S és P primitív Gauss-típusú függvényből épül fel. A nehéz atomokon D típusú, a hidrogén atomokon pedig P típusú polarizációs függvények is találhatóak.

DZP: Double Zeta Valence + Polarization bázis - A belső héjon elhelyezkedő minden egyes atompályának hét primitív Gauss-típusú függvény kontrakciója felel meg, míg a vegyérték atompályák mindegyike két függvény kontrakciója által áll elő, ahol az egyik két S és négy P, a másik pedig egy S és egy P primitív Gauss-típusú függvényből épül fel. A nehéz atomokon D típusú, a hidrogén atomokon pedig P típusú polarizációs függvények is találhatóak.

cc-pVDZ: Dunning bázis - A belső héjon elhelyezkedő minden egyes atompályának két, egyenként nyolc primitív Gauss-típusú függvény csoport kontrakciójának felel meg, míg a vegyérték atompályák mindegyike két (double zeta) függvény kontrakciója által áll elő, ahol az egyik egy S és egy P (három primitív Gauss-típusú függvényből), míg a másik pedig egy P és egy D primitív Gauss-típusú függvényből épül fel.

cc-pVTZ: Dunning bázis - A belső héjon elhelyezkedő minden egyes atompályának két, egyenként nyolc primitív Gauss-típusú függvény csoport kontrakciójának felel meg, míg a vegyérték atompályák mindegyike három (triple zeta) függvény kontrakciója által áll elő, ahol az első két S és egy P (három primitív Gauss-típusú függvényből), a második két P és egy D, a harmadik egy D és egy F primitív Gauss-típusú függvényből épül fel.

Aug-cc-pVDZ: Dunning bázis - A belső héjon elhelyezkedő minden egyes atompályának két, egyenként nyolc primitív Gauss-típusú függvény

csoport kontrakciójának felel meg, míg a vegyérték atompályák mindegyike két (double zeta) függvény kontrakciója által áll elő, ahol az egyik egy S és egy P (három primitív Gauss-típusú függvényből), míg a másik pedig egy P és egy D primitív Gauss-típusú függvényből épül fel. A nehéz atomokon S, P, és D típusú, a hidrogén atomokon pedig S és P típusú polarizációs függvények is találhatóak.

Aug-cc-pVTZ: Dunning bázis - A belső héjon elhelyezkedő minden egyes atompályának két, egyenként nyolc primitív Gauss-típusú függvény csoport kontrakciójának felel meg, míg a vegyérték atompályák mindegyike három (triple zeta) függvény kontrakciója által áll elő, ahol az első két S és egy P (három primitív Gauss-típusú függvényből), a második két P és egy D, a harmadik egy D és egy F primitív Gauss-típusú függvényből épül fel. A nehéz atomokon S, P, és D típusú, a hidrogén atomokon pedig S és P típusú polarizációs függvények is találhatóak.

2. Báziskészlet szuperpozíciós hiba

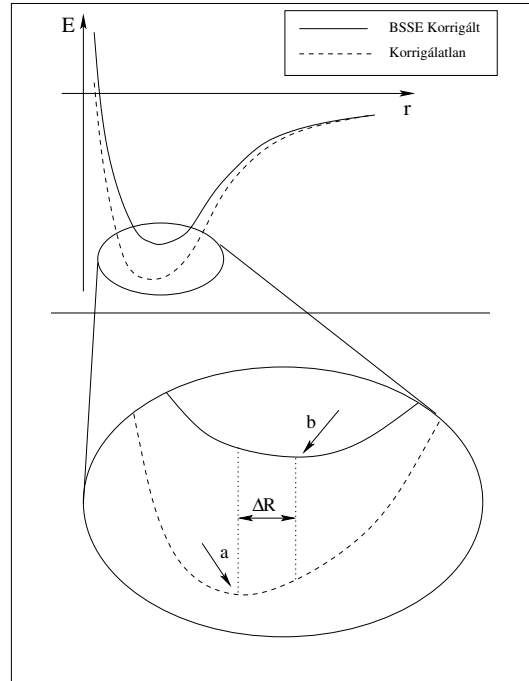
2.1. Történeti áttekintés

Bármilyen kvantumkémiai probléma a gyakorlatban csak véges számú bázisfüggvény-rendszer segítségével oldható meg. A véges bázis használata befolyásolja az egyes atomok és a közöttük levő kölcsönhatások leírását is. Ráadásul, ha valamelyik atomra centrumált bázis elfogadható leírást ad a különböző izolált atomokra, a közöttük levő kölcsönhatásokra már nem feltétlenül ad hasonló jó eredményt, épp az előbb említett véges bázis tulajdonsága miatt.

Vegyünk egy AB kémiai rendszert, amelyet az A és B két egymással kölcsönható rendszer alkot. Az A és B rendszer közötti kölcsönhatási energiát legegyszerűbben úgy határozhatjuk meg, hogy az AB rendszer teljes energiájából kivonjuk az A, illetve B alrendszerek teljes energiáját. Viszont amikor az AB rendszeren belüli A, illetve B alrendszereket próbáljuk leírni, akkor ezen részek energia járuléka egy az AB rendszer által kifizített bázis készlettel lesznek meghatározva, ami azt jelenti, hogy az AB-n belül, az egyes részek egy jobb minőségű bázis készlettel lesznek leírva, mint az izolált A és B rendszerek. Következésképpen a kölcsönhatási energia meghatározására végzett számítások irreálisan mély értéket adnak amiatt, hogy az egyik monomerre adott leírást a másik monomer bázisfüggvényeinek megjelenése megjavítja. Az így nyerhető energia csökkenése nem tükröz semmiféle fizikai kölcsönhatást, hanem kizárólag egy - a véges bázis használatából származó - matematikai jellegű műtermék. Ezt a jelenséget báziskiterjesztési hibának, vagy bázis készlet szuperpozíciós hibának nevezzük, ami az irodalomban „Basis Set Superposition Error” (BSSE) néven ismert. Először Jansen illetve Ross [8] mutatta ki

1969-ben. A BSSE terminológiát pedig Liu és McLean [9] vezette be. Azóta nagyon sok módszert és eljárást dolgoztak ki annak érdekében, hogy az előbb említett hibát kiküszöböljék.

Amint az a 2.1-es ábrán is látható, általában a BSSE-korrigált és a korrigálatlan potenciál görbéinek alakjai különböznek egymástól, és a két görbe minimum pontjainak koordinátái sem azonosak.



2.1 ábra: BSSE-korrigált és korrigálatlan potenciál görbék, illetve minimum pontjaik [10].

Ez azt jelenti, hogy nemcsak a két energia érték lesz különböző, hanem a kapott geometriák sem fognak megegyezni, mivel az azonos koordinátájú pontokban vett elsőrendű energia deriváltak zérus helyei

nem esnek egybe [10]. Ugyanakkor a minimum pontban vett másodrendű, illetve magasabb rendű energia deriváltakra is eltérő értékeket kapunk, aminek következtében a rezgési frekvenciák harmonikus, illetve anharmonikus közelítésben vett értékei is különbözni fognak egymástól. Természetesen más paraméterek esetében, mint pl. töltéssűrűség vagy dipólnyomaték, szintén tapasztalható ez a jelenség.

Nyilvánvaló, hogy a problémára a legegyszerűbb megoldás az volna, ha képesek lennénk a számolásaink során egzakt hullámfüggvényt használni. Ez pedig azt jelentené, hogy végtelen dimenziós hullámfüggvényeket kellene használni, ami a gyakorlatban kivitelezhetetlen.

A BSSE-vel kapcsolatban nagyon sok publikáció jelent meg az utóbbi húsz évben. Az irodalomban található különböző módszereket két csoportba sorolhatjuk: az ún. *a priori* módszerek, illetve *a posteriori* módszerek. Míg az első esetben a korrigálást a Hamiltonoperátor, illetve a hullámfüggvény szintjén hajtjuk végre, addig a második esetben a korrekciókat csak a rendszer energiájának meghatározása után tudjuk elvégezni és így ez a hatás nem jelenik meg pl. a hullámfüggvényben, ami az egyik hiányossága is az *a posteriori* módszereknek.

Az irodalomban található legismertebb BSSE-korrekciós séma a Boys és Bernardi [11] által javasolt „counterpoise” (CP) módszer. Ahol egy adott A és B rendszer közötti kölcsönhatási energiát úgy határozzuk meg, hogy az AB dimer energiájából kivonjuk az egyes monomerek energiáját, figyelembe véve a szomszéd monomer bázisfüggvényeit. Habár többen is vitatták e módszer pontosságát [12–14], mégis összehasonlítási alapot képez a különböző *a priori* módszerekkel szemben, és így megbecsülhető azok pontossága.

Az *a posteriori* módszerekre jellemző hiányosságok kiküszöbölésére, több *a priori* típusú elméleti modellt is kidolgoztak, amelyben úgy

próbálták feloldani a BSSE okozta hibákat, hogy különböző megszorításokat vezettek be a molekulapályákra vonatkozólag. Egy ilyen *a priori* modell a Mayer István által bevezetett kémiai Hamilton-operátor közelítés (chemical Hamiltonian approach CHA) [15], amelyet bővebben a 2.3 alfejezetben fogok tárgyalni. Másodkvantált formalizmust használva Mayer úgy bontotta fel a rendszer Hamilton-operátorát, hogy az egyik rész csak a *fizikailag releváns* operátorokat, míg a másik a *BSSE-ért felelős* operátorokat tartalmazta. Később Mayer és munkatársai sikeresen alkalmazták a modellt SCF, MP2, PT2, DFT illetve CI típusú elméletek kifejlesztése során.

Egy másik modell, az ú.n. „Constrained Dimer Function” (CDF) közelítés [16], amelyben a BSSE úgy küszöbölhető ki, hogy különböző megszorításokat vezetnek be a megfelelő Lagrange multiplikátorok és a rendszer SCF energia kifejezésével kapcsolatban. Utólag a numerikus számolások [17] rámutattak a modell hiányosságaira, így nem került sor további fejlesztésére.

1991-ben Cullen bevezette a „Strictly Monomer Molecular Orbital (SMMO) SCF” közelítést [18], amelyben az SCF egyenletekre megkövetelik, hogy mindegyik molekulapálya az egyes monomerekre legyen lokalizálva és utána kifejtik őket a monomer bázisok segítségével. Már a szerző megfigyelte, hogy az így kapott molekulák közötti kölcsönhatás gyengébb, mint a CP esetben, de Gutowski és Chalasinski [19] azt is kimutatta, hogy nem csak a töltés-átviteli komponens hiányzik a kölcsönhatási energiából, hanem az elektrosztatikus és a kicserélődési tag is hiányos.

Gianinietti és munkatársai [20] egy hasonló modellt javasoltak („SCF for molecular interactions SCF-MI”), amelyet utólag Iwata és munkatársai [21] a „locally projected” eljárással újrafogalmaztak. A számolások során viszont kiderült, hogy a korrigálatlan és a BSSE-korrigált po-

tenciális energia görbék asszimptotikus viselkedése nem egyezik meg, ami viszont alap követelmény.

Az előbbi két módszer szellemében Muget és Robinson [22] egy sokkal egyszerűbb, a molekula pályák lokalizációja alapján működő ön-konzisztens eljárást javasolt. Az ammónia dimerre számolt kölcsönhatási energia viszont eltérő értéket mutatott a CP módszerrel kapott energiához képest, és ez akkor is érzékelhető volt, amikor a bázisfüggvények száma növekedett.

A következő két alfejezetben bemutatom a CP és CHA módszerek elméleti alapjait különböző közelítő eljárásokra alkalmazva.

2.2. „Counterpoise” (CP) módszer

A molekulák közötti kölcsönhatási energia legegyszerűbb módon úgy értelmezhető, hogy a két molekula által alkotott szuper-rendszer (dimer) teljes energiájából kivonjuk az egyes szabad molekulák (monomerek) teljes energiáját:

$$\Delta E_{AB}^{Unc.} = E_{AB}(AB) - E_A(A) - E_B(B), \quad (2.1)$$

ahol $\Delta E_{AB}^{Unc.}$ az ún. korrigálatlan kölcsönhatási energia, $E_{AB}(AB)$ az (AB) bázisban vett „AB” dimer teljes energiája, $E_A(A)$ az (A) bázisban számolt „A” monomer energiája, valamint $E_B(B)$ a (B) bázisban számolt „B” monomer energiája. A 2.1-es képlet csak akkor írja le hitelesen a kölcsönhatást, ha a számolások során egzaktul kezeljük a monomereket. Ez viszont csak akkor lehetséges, ha teljes, (vagy közel teljes) bázist használunk. Mivel a konkrét számítások esetében nem tudunk végtelen dimenziójú bázist használni, a gyakorlatban különböző „levágásokat” alkalmazunk. Így a dimer és a monomerek leírása nem azonos méretű bázissal történik és a kölcsönhatási energia tartalmazni fogja ezt a hibát. Ennek elkerülése végett Boys és Bernardi

[8, 11] a következő konstrukciót javasolta:

$$\Delta E_{AB}^{CP} = E_{AB}(AB) - E_A(AB) - E_B(AB), \quad (2.2)$$

Itt a dimert és a monomereket ugyanazzal az (AB) bázissal írjuk le. A 2.1 és 2.2 képletekkel értelmezett kölcsönhatási energiák különbsége adja a korrigálatlan energia BSSE tartalmát:

$$\begin{aligned} \delta E^{BSSE} &= \Delta E_{AB}^{Unc.} - \Delta E_{AB}^{CP} \\ &= E_A(AB) - E_A(A) + E_B(AB) - E_B(B). \end{aligned} \quad (2.3)$$

Ezek után a BSSE korrigált dimer teljes energiája a következő alakú:

$$\begin{aligned} E^{CP} &= E_{AB}^{Unc.} - \delta E^{BSSE} \\ &= E_{AB}^{Unc.} - E_A(AB) + E_A(A) - E_B(AB) + E_B(B). \end{aligned} \quad (2.4)$$

A 2.4-es képlettel kiszámolható a BSSE korrigált potenciális energia felület (PEF), valamint a felület minimum pontjához tartozó geometriai struktúra. Az is megfigyelhető, hogy az E^{CP} energia érték meghatározásához valójában öt különböző számítást kell elvégezni.

A gyakorlati alkalmazások során nem csak kettő, hanem több molekulából álló rendszereket is vizsgálhatunk. Konkrétan nemes gáz - víz, hidrogén-fluorid lánc [23], illetve hidrogén molekula és hidrogén atom által alkotott rendszer [24] esetén megfigyelhető volt, hogy az előbb tárgyalt korrekciós eljárás nem képes a teljes BSSE tartalomra megfelelő magyarázatot adni, mivel csak a két-test hatást veszi figyelembe. Szükség van tehát arra, hogy a több-test hozzájárulásokat is figyelembe vegyük, amelyet először White és Davidson [25] vezetett be, majd később Valiron és Mayer [24] általánosított.

Így pl. a trimer esetében 19, tetramer esetében 65, pentamer esetében 211, illetve a hexamer esetében 665 energia komponenszt kell külön-külön kiszámolni, ami nagyon megnöveli a számolási időt.

Ugyanakkor azt is figyelembe kell vennünk, hogy a dimer rendszeren belül az egyes monomerek geometriái a másik monomer kölcsönhatásának következtében torzulhatnak, ami viszont többlet energiát igényel, és a kölcsönhatási energia egy részét elvonja. Ezt molekula relaxációnak nevezzük [26]. Abban az esetben, ha mindkét jelenséget (BSSE és relaxáció) figyelembe vesszük, akkor a tényleges kölcsönhatási energia a következőképpen írható fel:

$$\begin{aligned} \Delta E_{AB}^{CP,rel.} = & E_{AB}^{rel.}(AB) - E_A^{rel.}(AB) - E_B^{rel.}(AB) \\ & + [E_A^{rel.}(A) - E_A(A)] + [E_B^{rel.}(B) - E_B(B)]. \end{aligned} \quad (2.5)$$

Itt a *rel.* index a dimer, illetve a dimeren belüli monomer geometriához tartozó energiát jelenti. Az $E_A^{rel.}(A) - E_A(A)$ illetve $E_B^{rel.}(B) - E_B(B)$ kifejezések az A illetve B monomerek relaxációs energiáját adják meg. A 2.5 képlet alapján, már összesen hét energia komponenszt kell meghatározni, amely tovább növeli a számolási időt.

2.3. Kémiai Hamilton-operátor (CHA) közelítés

A CHA módszer, amelyet Mayer István vezetett be [15] az előbb bemutatott CP módszerhez képest teljesen eltérően próbálja kezelni a problémát. Ugyanis nem utólagosan próbálja kiküszöbölni a BSSE-t, hanem már a dimer energiájának meghatározása előtt, a Hamilton-operátor szintjén. Az intermolekuláris BSSE tanulmányozására Mayer és munkatársai több CHA alkalmazást is bevezettek SCF [27-35], illetve másodrendű perturbációs elméletek [34,36,37] szintjén (a különböző CHA alkalmazásokról bővebb leírás a [38]-as hivatkozásban talál-

ható).

A módszer alapgondolata az, hogy a Hamilton-operátorról leválasszuk azokat a BSSE-ért felelős tagokat, amelyekhez nem társítható valamilyen fizikai jelentés. A kérdés viszont az, hogy milyen módon lehet azonosítani a BSSE-ért felelős tagokat.

A szabad monomerek esetén különböző intramolekuláris operátorokkal és azok mátrix elemeivel (integrálokkal) foglalkozunk, amelyek szintén intramolekuláris jellegűek és amelyek a monomer molekulapályák által kifeszített hullámfüggvények segítségével vannak értelmezve. Amikor a bázist kiegészítjük a szomszédos molekula bázisaival, az intramolekuláris operátoroknak intermolekuláris mátrix elemei is megjelennek, amelyek valójában a BSSE hibákat okozzák. Ezért úgy kell módosítani az intramolekuláris operátorok intermolekuláris mátrix elemeit, hogy a kiterjesztett bázisban a szabad monomer hullámfüggvénye változatlan maradjon és utána bevezetve ezt a módosítást a szuper-molekula számolásba, elkerülje a szuper-molekula hullámfüggvényének BSSE-vel való „beszennyezését”.

Tekintsük az A monomer intramolekuláris Hamilton-operátorának egy-elektron komponensét \hat{h}_A . Ha a \hat{h}_A -val hatunk egy az A monomerhez tartozó χ_i^A molekula pályára, akkor az így kapott $\hat{h}_A \chi_i^A$ függvénynek, mind az A monomer bázisfüggvényei által kifeszített altérben, mind pedig a rá ortogonális altérben lesznek összetevői:

$$\hat{h}_A |\chi_i^A\rangle = \hat{P}^A \hat{h}_A |\chi_i^A\rangle + (1 - \hat{P}^A) \hat{h}_A |\chi_i^A\rangle. \quad (2.6)$$

Itt \hat{P}^A projekciós operátor és egy leképezést jelent az A monomer bázis alterére. Ez az operátor a következő formában értelmezhető:

$$\hat{P}^A = \sum_{\mu, \nu \in A} |\chi_\mu\rangle S_{(A)\mu\nu}^{-1} \langle \chi_\nu|, \quad (2.7)$$

ahol $S_{(A)\mu\nu}^{-1}$ az $S_{(A)}$ átfedési mátrix inverzének elemeit jelenti.

Könnyű belátni, hogy a 2.6-os kifejezés jobb oldalának első része az, amelyik kifejthető a monomer bázisban. Véges bázis esetén pedig a kifejezés jobb oldalának második része fogja adni a BSSE hibát. Ha a monomer bázis növekszik, akkor a második tag nagysága csökken, tehát a BSSE úgy szűrhető ki, ha bevezetjük a következő cserét:

$$\hat{h}_A |\varphi_i^A\rangle \Rightarrow \hat{P}^A \hat{h}_A |\varphi_i^A\rangle. \quad (2.8)$$

Hasonlóan a két-elektron komponensekre:

$$\frac{1}{r_{12}} \varphi_i^A(1) \varphi_j^A(2) \Rightarrow \hat{P}^A(1) \hat{P}^A(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i^A(1) \varphi_j^A(2). \quad (2.9)$$

Ezek után a 2.8-as és 2.9-es képletek segítségével megkaphatjuk az egy és két elektron integrálok CHA transzformált alakját:

$$\begin{aligned} \langle \chi_\nu | \hat{h}^A | \chi_\mu \rangle &\Rightarrow \sum_{\lambda, \rho \in A} S_{\nu\lambda} S_{(A)\lambda\rho}^{-1} \langle \chi_\rho | \hat{h}^A | \chi_\mu \rangle \quad (\mu \in A) \\ &= \{ \chi_i | \hat{h}^A | \chi_j \} \\ [\gamma\vartheta | \mu\nu] &\Rightarrow \sum_{\kappa, \lambda, \rho, \tau \in A} S_{\gamma\rho} S_{\vartheta\lambda} S_{(A)\rho\kappa}^{-1} S_{(A)\lambda\tau}^{-1} [\kappa\tau | \mu\nu] \quad (\mu, \nu \in A) \\ &= \{ \chi_i \chi_j | \chi_k \chi_l \}, \end{aligned} \quad (2.10)$$

ahol az integrálok esetében az $[12|12]$ ¹ konvenciót használtuk:

$$[\mu\rho | \nu\tau] = \iint \chi_\mu^*(1) \chi_\rho^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_\nu(1) \chi_\tau(2) dv_1 dv_2.$$

A 2.10-es transzformációk képezik valójában a CHA elméletben a BSSE probléma megoldásának lényegét. Ezek a transzformációk vis-

¹A továbbiakban a két elektron integrálok esetében a $[\mu\rho | \nu\tau] \leftrightarrow [\chi_\mu \chi_\rho | \chi_\nu \chi_\tau]$ rövidítést használom.

zont nem teljesítik a megszokott szimmetria relációkat, ami azt eredményezi, hogy az így felépített Hamilton-operátor nem lesz hermitikus:

$$\begin{aligned} \left\{ \chi_i | \hat{h}^A | \chi_j \right\} &= \left\{ \chi_j | \hat{h}^A | \chi_i \right\} = \left[\chi_j | \hat{h}^A | \chi_i \right] \\ &\quad \forall \{i, j \in A\} \vee \forall \{i, j \notin A\} \\ \left\{ \chi_i | \hat{h}^A | \chi_j \right\} &\neq \left\{ \chi_j | \hat{h}^A | \chi_i \right\} \\ &\quad \forall \{i \in A, j \notin A\} \vee \forall \{i \notin A, j \in A\}, \end{aligned}$$

illetve

$$\begin{aligned} \{ij | kl\} &= [ij | kl] \\ &\quad \forall \{i, j, k, l \in A\} \vee \forall \{i, j, k, l \notin A\} \\ \{ij | kl\} &= \{ij | lk\} \neq \{kl | ij\} \\ &\quad \forall \{i, j \in A; k, l \notin A\} \vee \forall \{i, j \notin A; k, l \in A\}. \end{aligned}$$

Ha véges bázis rendszert használunk, akkor a Hamilton-operátor felírható a másod-kvantált formalizmusban szereplő keltő- és eltüntető-operátorok, illetve egy- és két-elektron integrálok segítségével [15]. Ebben a formalizmusban tekintsük a következő keltő-operátorokat:

$$\hat{\chi}_\mu^+, \hat{\chi}_\nu^+, \quad (2.11)$$

amelyek egy elektront keltenek a χ_μ, χ_ν pályákon. A „valódi” $\hat{\chi}_\mu^-$ és $\hat{\chi}_\nu^-$ eltüntető-operátorok, amelyek kielégítik a fermionokra jellemző antikommutációs relációkat, a következőképpen definiálhatók:

$$\{\hat{\chi}_\mu^+; \hat{\chi}_\nu^-\} = \hat{\chi}_\mu^+ \hat{\chi}_\nu^- + \hat{\chi}_\nu^- \hat{\chi}_\mu^+ = \delta_{\mu\nu}. \quad (2.12)$$

Ezek úgy viselkednek, mint a klasszikus eltüntető-operátorok, annak

ellenére, hogy létezik a megfelelő pályák között egy nem-nulla átfedés:

$$S_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle \neq \delta_{\mu\nu}. \quad (2.13)$$

Ezen átfedésnek a következtében a keltő- és eltüntető-operátorok közötti megszokott kapcsolat nem teljesül, azaz:

$$\hat{\chi}_\mu^- \neq (\hat{\chi}_\mu^+)^\dagger. \quad (2.14)$$

Mivel az S átfedési-mátrix nem szinguláris, a „valódi” eltüntető-operátorokat úgy kell megszerkeszteni, hogy teljesítsék a következő feltételeket:

$$\tilde{\chi}_\mu = \sum_p (\mathbf{S}^{-1})_{\rho\mu} \chi_\rho, \quad (2.15)$$

illetve

$$\hat{\tilde{\chi}}_\mu^- = (\hat{\tilde{\chi}}_\mu^+)^\dagger. \quad (2.16)$$

Az így bevezetett $\hat{\chi}_\mu^+$ és $\hat{\tilde{\chi}}_\mu^-$ operátorok segítségével felépíthető az ú.n. nem-ortogonális bázisok „kevert” másod-kvantált formalizmusa (mixed second quantization for nonorthogonal orbitals), ahol a $(\chi_\mu, \tilde{\chi}_\mu)$ bázisokat *biortogonális* spin-pályáknak nevezzük.

Ebben a formalizmusban a 1.3 kifejezéssel definiált Born-Oppenheimer féle Hamilton-operátor az alábbi formában írható fel:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_{\mu,\nu,\sigma} S_{\sigma\mu}^{-1} \langle \chi_\mu | \hat{h} | \chi_\nu \rangle \hat{\chi}_\sigma^+ \hat{\tilde{\chi}}_\nu^- \\ & - \frac{1}{2} \sum_{\mu,\nu,\rho,\tau,\sigma,\lambda} S_{\lambda\mu}^{-1} S_{\sigma\nu}^{-1} [\mu\nu | \rho\tau] \hat{\chi}_\lambda^+ \hat{\chi}_\sigma^+ \hat{\tilde{\chi}}_\tau^- \hat{\tilde{\chi}}_\rho^-. \end{aligned} \quad (2.17)$$

Alkalmazva a 2.10-el értelmezett CHA-transzformációkat, majd pedig leválasztva a BSSE-t adó tagokat, triviális algebrai műveleteket

után kapjuk a BSSE-mentes CHA Hamilton-operátort:

$$\begin{aligned}
\hat{H}_{CHA} = & \sum_{\mu, \nu, \sigma \in A} S_{(A)\sigma\mu}^{-1} \left\langle \chi_\mu \left| \hat{h}^A \right| \chi_\nu \right\rangle \hat{\chi}_\sigma^+ \hat{\chi}_\nu^- \\
& + 1/2 \sum_{\mu, \nu, \rho, \tau, \sigma, \lambda \in A} S_{(A)\lambda\mu}^{-1} S_{(A)\sigma\nu}^{-1} [\mu\nu | \rho\tau] \times \hat{\chi}_\lambda^+ \hat{\chi}_\sigma^+ \hat{\chi}_\tau^- \hat{\chi}_\rho^- \\
& + \sum_{\mu, \nu, \sigma \in B} S_{(B)\sigma\mu}^{-1} \left\langle \chi_\mu \left| \hat{h}^B \right| \chi_\nu \right\rangle \hat{\chi}_\sigma^+ \hat{\chi}_\nu^- \\
& + 1/2 \sum_{\mu, \nu, \rho, \tau, \sigma, \lambda \in B} S_{(B)\lambda\mu}^{-1} S_{(B)\sigma\nu}^{-1} [\mu\nu | \rho\tau] \times \hat{\chi}_\lambda^+ \hat{\chi}_\sigma^+ \hat{\chi}_\tau^- \hat{\chi}_\rho^- \\
& + \sum_{a \in B} \sum_{\nu \in A} \sum_{\sigma, \mu} S_{\sigma\mu}^{-1} \left\langle \chi_\mu \left| \frac{Z_a}{r_a} \right| \chi_\nu \right\rangle \hat{\chi}_\sigma^+ \hat{\chi}_\nu^- \\
& + \sum_{a \in A} \sum_{\nu \in B} \sum_{\sigma, \mu} S_{\sigma\mu}^{-1} \left\langle \chi_\mu \left| \frac{Z_a}{r_a} \right| \chi_\nu \right\rangle \hat{\chi}_\sigma^+ \hat{\chi}_\nu^- \\
& + \sum_{\rho \in A} \sum_{\tau \in B} \sum_{\mu, \nu, \sigma, \lambda} S_{\lambda\mu}^{-1} S_{\sigma\nu}^{-1} [\mu\nu | \rho\tau] \times \hat{\chi}_\lambda^+ \hat{\chi}_\sigma^+ \hat{\chi}_\tau^- \hat{\chi}_\rho^-.
\end{aligned} \tag{2.18}$$

A CHA Hamilton-operátor a monomereket leíró *effektív intramolekuláris* operátorokból (első négy tag), illetve a monomerek közötti kölcsönhatást leíró *intermolekuláris* operátorokból (utolsó három tag) áll. Az így bevezetett CHA formalizmus alkalmazható különböző elméletek (függetlenrészecske-modell, perturbációs közelítés) esetében, amelyet bővebben a következő két al-fejezet részben tárgyalok

2.3.1. CHA/CE módszer

Tekintsük a

$$|\Psi_{CHA}\rangle = \hat{\chi}_1^+ \hat{\chi}_2^+ \dots \hat{\chi}_N^+ |vac\rangle, \tag{2.19}$$

egy-determináns hullámfüggvényt, amelyben a $\hat{\chi}_i^+$ operátor létrehoz egy elektront a χ_i molekula pályán. Mivel a \hat{H}_{CHA} operátor nem her-

mitikus² (megjegyzendő, hogy Mayer Istvánnak azóta sikerült olyan CHA-Fock mátrixot előállítani, amely hermitikus [39].), nem alkalmazható a variációs elv, amellyel optimálisan meghatározhatók lennének a molekulapályák. A variációs elv helyett alkalmazható rá a Brillouin-tétel³, amelynek értelmében, ha a $|\Psi_{CHA}\rangle$ -val hatunk a \hat{H}_{CHA} operátorra, ahol a $|\Psi_{CHA}\rangle$ a \hat{H}_{CHA} operátor egzakt sajátvektora, akkor a következő kifejezés

$$\left(\hat{H}_{CHA} - E'\right) |\Psi_{CHA}\rangle$$

eltűnik. Ezt a tulajdonságot felhasználva Mayer István és Vibók Ágnes [27], illetve Mayer István és Surján Péter [28] kimutatták, hogy a rendszer teljes energiája

$$E^{CHA} = \frac{\langle \Psi_{CHA} | \hat{H}_{BO} | \Psi_{CHA} \rangle}{\langle \Psi_{CHA} | \Psi_{CHA} \rangle} \quad (2.20)$$

formában határozható meg, ahol

$$\hat{H}_{CHA} |\Psi_{CHA}\rangle = \lambda_{CHA} |\Psi_{CHA}\rangle. \quad (2.21)$$

Az így meghatározott E^{CHA} energiát CHA/CE (CHA with Con-

²A variációs elv alkalmazása helyett a Schrödinger egyenletből indulunk ki:

$$\hat{H}_{fiz} |\Psi\rangle - E |\Psi\rangle = 0$$

és a momentumok módszere (vagy coupled-cluster közelítés) alapján haladunk tovább.

³**Brillouin-tétel:** Az alapállapot és az egyszeresen gerjesztett konfigurációk nem hatnak kölcsön:

$$\left(\langle \Psi_1 (\psi_i^{occ} \rightarrow \psi_p^{virt}) | \hat{H} | \Psi \rangle = 0\right).$$

Ha a \hat{H} Hamilton-operátor hermitikus, akkor ez a tétel ekvivalens a variációs elvvel.

ventional Energy) energiának nevezzük. Mivel a 2.21-el meghatároztuk a Ψ_{CHA} hullámfüggvényt amely már nem tartalmaz BSSE hibákat, a 2.20-ban a \hat{H}_{BO} Born-Oppenheimer Hamilton-operátort használjuk, mert nem indokolt az energia várható értékében a BSSE jelenléte.

2.3.2. CHA/MP2 módszer

Az elektron-korreláció figyelembe vétele nagyon fontos a molekula rendszerek tárgyalása esetében, ezért nem elegendő ha a vizsgálódásainkat csak a HF elmélet szintjén végezzük. Mivel már HF szinten sem érhető el, hogy a 2.18-es képlettel definiált CHA Hamilton-operátor hermitikus legyen, a Møller-Plesset (MP) féle perturbációs eljárás alkalmazása nem triviális. A perturbálatlan Hamilton-operátort a HF elméletből kapott ψ_i kanonikus CHA spin-pályákból (ezek nem-ortogonálisak egymásra) és a pályák pályá-energiáiból építjük fel [36]:

$$\hat{H}_0 = \sum_i \varepsilon_i \hat{\psi}_i^+ \hat{\psi}_i^- . \quad (2.22)$$

Elsőrendű hullámfüggvény. Az így definiált \hat{H}_0 perturbálatlan operátorral meghatározható az a \hat{W} perturbáció:

$$\hat{W} = \hat{H}_{CHA} - \hat{H}_0 . \quad (2.23)$$

Az MP elméletben, a kanonikus CHA pályákkal (amelyek a CHA-SCF egyenletek megoldásai) felépített determináns hullámfüggvények a \hat{H}_0 perturbálatlan Hamilton-operátor sajátvektorai. A CHA esetben azonban ezek a pályák csak a nem-hermitikus Fock-operátornak a sajátfüggvényei és ennek következtében a pályák által felépített hullámfüggvények nem lesznek ortogonálisak (vagy akár normáltak)

egymásra. Ha felírjuk a következő egyenletet:

$$\begin{aligned} (\hat{H}_0 + \lambda \hat{W}) |\Psi_0 + \lambda \Psi_1 + \dots\rangle \\ = (\Lambda_0 + \lambda \Lambda_1 + \dots) |\Psi_0 + \lambda \Psi_1 + \dots\rangle, \end{aligned} \quad (2.24)$$

ebből könnyen meghatározható az elsőrendű hullámfüggvény [36]:

$$|\Psi_1\rangle = \sum_I \frac{-\langle \tilde{\Psi}_I | \lambda \hat{W}^{CHA} | \Psi_0 \rangle}{E_I^0 - E_0^0} |\Psi_I\rangle. \quad (2.25)$$

Hasonlóan, mint a MP elmélet esetében, valójában csak a kétszeresen gerjesztett determinánsok adnak járulékot, mivel az egyszeresen gerjesztett determinánsok, a Brillouin-tétel értelmében, eltűnnek. A magasabb rendű gerjesztések mátrix elemei zérusak. Figyelembe véve az előbbieket a 2.25-os kifejezés a következő alakú lesz:

$$|\Psi_1\rangle = \sum_{i < j}^{occ} \sum_{a < b}^{virt} \frac{-\{\tilde{a}\tilde{b} || ij\}'}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j} |\Psi_{ij}^{ab}\rangle. \quad (2.26)$$

Itt $|\Psi_{ij}^{ab}\rangle$ -val jelöltük azt a determinánst, amelyet úgy kapunk, hogy a $|\Psi_0\rangle$ esetében a χ_i illetve χ_j betöltött spin-pályákat a χ_a illetve χ_b virtuális spin-pályákra cseréljük:

$$|\Psi_{ij}^{ab}\rangle = \hat{\chi}_b^+ \hat{\chi}_a^+ \hat{\chi}_i^- \hat{\chi}_j^- |\Psi_0\rangle, \quad (2.27)$$

valamint a CHA két-elektron integrálok esetében a

$$\{\tilde{a}\tilde{b} || ij\}' = \{\tilde{b}\tilde{a} || ij\}' - \{\tilde{b}\tilde{a} || ji\}' \quad (2.28)$$

jelöléseket használjuk. Ugyanakkor meg kell jegyeznünk, hogy mivel a $\{\chi_p\}$ nem alkot ortonormált bázis rendszert, a különböző $|\Psi_{ij}^{ab}\rangle$ determinánsok általában nem lesznek ortonormáltak egymásra, illetve a

$|\Psi_0\rangle$ alapállapotú determinánsra.

Másodrendű energia. A CHA/CE modellben a BSSE-mentes hullámfüggvényt a \hat{H}_{CHA} Hamilton-operátor segítségével a 2.21-es kifejezés alapján határozzuk meg, viszont az energiát már a hermitikus \hat{H}_{BO} Hamilton-operátorral számoljuk ki. Ennek megfelelően a másodrendű energiát is a \hat{H}_{BO} Hamilton-operátor segítségével határozhatjuk meg. Ez azt jelenti, hogy nem a \hat{W} perturbációt kell figyelembe venni, hanem a

$$\hat{V} = \hat{H}_{BO} - \hat{H}_0, \quad (2.29)$$

amely különbözik a \hat{W} operátortól. A 2.29 képlettel értelmezett \hat{V} perturbáció segítségével megkaphatjuk az energia várható értékét másodrendig bezárólag, felhasználva a 2.26 összefüggéssel értelmezett elsőrendű hullámfüggvényt. Amikor a perturbációs sorfejtést végezzük, figyelembe kell venni azt a tényt, hogy a teljes \hat{H}_{BO} Hamilton-operátor hermitikus. Ez nagyon fontos, mert ez biztosítja azt, hogy az energia, bármely rendig bezárólag valós értékű legyen, noha sem a perturbálatlan \hat{H}_0 Hamilton-operátor, sem pedig a \hat{V} perturbáció nem hermitikus. Ennek alapján a másodrendű energiakorrekció meghatározása nem egy egyszerű feladat. Mayer Istvánnak sikerült megoldania a problémát [40]. Eszerint a teljes másodrendű perturbációs energiát a következő formában írható fel:

$$E = \frac{\langle \Psi_0 | \hat{H}_{BO} | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle} + J_2. \quad (2.30)$$

A 2.30-as kifejezés második tagja, az ún. *általánosított Hylleraas funkcionál* [36]:

$$\begin{aligned} J_2 &= \frac{1}{\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle} [\langle \Psi_1 | \hat{V} - E_1 | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \hat{V}^\dagger - E_1^* | \Psi_1 \rangle \\ &+ \text{Re} (\langle \Psi_1 | \hat{H}_0 - E_0 | \Psi_1 \rangle)], \end{aligned} \quad (2.31)$$

amely megadja a másodrendű energia korrekciót. A 2.31-es összefüggés tovább egyszerűsíthető, ha bevezetjük az alapállapot hullámfüggvényel szerkesztett \hat{P} projekciós operátort és annak \hat{Q} komplementerét:

$$J_2 = \frac{1}{\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle} \left[\text{Re} \left(2 \langle \hat{Q} \Psi_1 | \hat{V} | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \hat{H}_0 - E_0 | \Psi_1 \rangle \right) \right], \quad (2.32)$$

ahol

$$\hat{Q} = 1 - \hat{P} \quad \text{valamint} \quad \hat{P} = \frac{|\Psi_0\rangle \langle \Psi_0|}{\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle}. \quad (2.33)$$

A nulladik, valamint az elsőrendű energia járulékok, amelyek összege megadja a 2.30-as összefüggés első tagját, a következő formában értelmezhetők:

$$E_0 = \sum_i^{\text{occ}} \varepsilon_i = \frac{\langle \Psi_0 | \hat{H}_0 | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle} \quad (2.34)$$

$$E_1 = \frac{\langle \Psi_0 | \hat{V} | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle}. \quad (2.35)$$

3. Geometria optimalizálás

A molekuláris kvantummechanika egyik legsikeresebb alkalmazása az, hogy a molekulák geometriai szerkezete nagy pontossággal megbecsülhető és reprodukálható. Általában a kísérleti geometriához képest különféle egyszerű molekulapálya modellekkel vagy minimum bázisban vett *ab initio* számolásokkal, a kötés távolságok $\pm 0.02 \text{ \AA}$, illetve a kötés szögek $\pm 5^\circ$ hibával reprodukálhatók. Ha viszont „dupla zéta + polarizációs” bázisfüggvényeket használunk, akkor már a gáz fázisban mért kísérleti eredményekhez közeli értékeket kapunk. A kísérleti eredmények nagy pontosságú reprodukálása mellett hasznos információkat nyerhetünk a potenciális energia felület (PEF) globális minimumával kapcsolatban, valamint a lokális minimumokról, amelyek viszont nem minden esetben figyelhetők meg kísérletileg, de fontos lehet a reakciócsatornák tanulmányozása során. Hasonló információkat kapunk az átmeneti állapotokról és a minimumok közti potenciál gátakról is. Ez utóbbiak meghatározása más úton szinte lehetetlen. A fent említett információknak a PEF segítségével való meghatározása nagyon körülményes. N atom esetén az energia felület $3N - 6$ (vagy $3N - 5$) szabadsági fokkal rendelkezik. Egy részletes statisztikus számoláshoz azonban $3N$ szabadsági fokra van szükségünk és a felület minden olyan pontját ismernünk kell, amely termikusan elérhető. Éppen ezért a PEF azon kis részeire koncentrálunk, amelyek megfelelnek a felület globális vagy különböző lokális minimuma körüli régióknak.

Born-Oppenheimer közelítésben az $\mathbf{X}^\dagger = (\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, \dots, \mathbf{X}_{3N})$ magkoordináták az E energia függvény paraméterei $E = E(\mathbf{X})$. El akarunk jutni az $E(\mathbf{X})$ állapotból az $E(\mathbf{X}_1)$ állapotba, ahol $\mathbf{q} = (\mathbf{X}_1 - \mathbf{X})$. Ez legegyszerűbben úgy oldható meg, hogy az $E(\mathbf{X}_1)$ energia függvényét Taylor-sorba fejtjük az \mathbf{X} koordináta körül [41]. Ezek után a következő

kifejezést kapjuk:

$$E(\mathbf{X}_1) = E(\mathbf{X}) + \mathbf{q}^\dagger \mathbf{f}(\mathbf{X}) + \frac{1}{2} \mathbf{q}^\dagger \mathbf{H}(\mathbf{X}) \mathbf{q} + \dots, \quad (3.1)$$

ahol a gradiens

$$f_i = \frac{\partial E(\mathbf{X})}{\partial X_i} \quad (3.2)$$

és a Hessian

$$H_{ij} = \frac{\partial^2 E(\mathbf{X})}{\partial X_i \partial X_j} \quad (3.3)$$

formában írható fel.

A többváltozós függvények stacionárius pontjainak meghatározására az irodalomban nagyon sok módszer található, amelyek a következőképpen osztályozhatók:

1. gradiensek nélküli módszerek,
2. numerikus gradienseket és másodrendű deriváltakat alkalmazó módszerek,
3. analitikus gradienseket és numerikus másodrendű deriváltakat alkalmazó módszerek,
4. analitikus gradienseket és másodrendű deriváltakat alkalmazó módszerek,

és így tovább.

Az 1.-es kivételével mindegyik módszer az E energia Taylor-sor szerinti kifejtésén alapszik, amely energiának mag koordináták szerinti első- és másodrendű deriváltjai a (3.1)-es, illetve (3.2)-es képletekkel adottak. Ezeket a deriváltakat lehetőség szerint numerikusan vagy analitikusan lehet meghatározni. Kevés számú atomot tartalmazó molekulák esetén előnyösebb, ha analitikus deriváltakat használunk,

mert így a geometria optimalizálás jóval gyorsabb és pontosabb. Viszont ha a rendszerünk több atomot tartalmaz, akkor az egyedüli lehetőség a numerikus módszerek alkalmazása, s ez mind addig lehetséges, amíg a megfelelő kvantumkémiai programmal ki tudjuk a különböző energiák értékeit számolni.

3.1. Analitikus módszerek

Analitikus esetben az E energia deriváltjai visszavezethetők a hullámfüggvény és a Hamilton-operátor mag koordináták szerinti deriváltjaira [41, 42].

A továbbiakban bemutatom a Hartree-Fock elmélet keretein belül meghatározott első- és másodrendű deriváltak analitikus kifejezéseit.

Hermitikus Hamilton-operátor. A Hartree-Fock energia explicite a mag koordinátáktól és a *betöltött* molekulapálya együtthatóktól függ ezért:

$$\frac{\partial E}{\partial X_A} = \frac{\partial \bar{E}}{\partial X_A} + \sum_{\mu a} \frac{\partial E}{\partial C_{\mu a}} \frac{\partial C_{\mu a}}{\partial X_A}, \quad (3.4)$$

Itt $\partial \bar{E} / \partial X_A$ minden olyan tag deriváltját jelenti, amelyik explicite függ az X_A mag koordinátától. Mivel $\partial E / \partial C_{\mu a} = 0$ belátható, hogy a HF megoldás egyik feltétele:

$$\frac{\partial E}{\partial X_A} = \frac{\partial \bar{E}}{\partial X_A}.$$

Egy zárt héjú rendszer HF közelítésben vett teljes energiája a következőképpen írható fel [41]:

$$E = \sum_{\mu\nu} P_{\nu\mu} H_{\mu\nu}^{core} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\nu\mu} P_{\lambda\sigma} [\mu\nu || \sigma\lambda] + V_{NN}, \quad (3.5)$$

ahol

$$\begin{aligned}
 V_{NN} &= \sum_A \sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \\
 [\mu\nu|\sigma\lambda] &= [\mu\nu|\sigma\lambda] - \frac{1}{2}[\mu\lambda|\sigma\nu] \\
 P_{\mu\nu} &= 2 \sum_a^{N/2} C_{\mu a} C_{\nu a}.
 \end{aligned}$$

Ezután az energia elsőrendű deriváltja a következő formában adható meg:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial E}{\partial X_A} &= \sum_{\mu\nu} P_{\nu\mu} \frac{\partial H_{\mu\nu}^{core}}{\partial X_A} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\nu\mu} P_{\sigma\lambda} \frac{\partial [\mu\nu|\sigma\lambda]}{\partial X_A} + \frac{\partial V_{NN}}{\partial X_A} \\
 &+ \sum_{\mu\nu} \frac{\partial P_{\nu\mu}}{\partial X_A} H_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} \frac{\partial P_{\nu\mu}}{\partial X_A} P_{\lambda\sigma} [\mu\nu|\sigma\lambda].
 \end{aligned}$$

A másodrendű derivált pedig:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial^2 E}{\partial X_A \partial X_B} &= \sum_{\mu\nu} P_{\nu\mu} \frac{\partial^2 H_{\mu\nu}^{core}}{\partial X_A \partial X_B} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\nu\mu} P_{\sigma\lambda} \frac{\partial^2 [\mu\nu|\sigma\lambda]}{\partial X_A \partial X_B} \\
 &- \sum_{\mu\nu} Q_{\nu\mu} \frac{\partial^2 S_{\mu\nu}}{\partial X_A \partial X_B} + \frac{\partial^2 V_{NN}}{\partial X_A \partial X_B} + \sum_{\mu\nu} \frac{\partial P_{\nu\mu}}{\partial X_B} \frac{\partial H_{\mu\nu}^{core}}{\partial X_A} \\
 &+ \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} \frac{\partial P_{\lambda\sigma}}{\partial X_B} \frac{\partial [\mu\nu|\sigma\lambda]}{\partial X_A} - \sum_{\mu\nu} \frac{\partial Q_{\nu\mu}}{\partial X_B} \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial X_A},
 \end{aligned}$$

ahol

$$\begin{aligned}
 Q_{\nu\mu} &= 2 \sum_a^{N/2} \varepsilon_a C_{\mu a} C_{\nu a} \\
 \sum_{\mu\nu} C_{\mu a} S_{\mu\nu} C_{\nu b} &= \delta_{ab}.
 \end{aligned}$$

Amint az előbbi energia derivált kifejezésekből is látható, a (3.4) egyenlet tagjainak különböző rendű deriváltjai szerepelnek a képletekben, és ezen értékek fizikai tárolása a számolások során nehézségeket okozhat.

Nem-Hermitikus Hamilton-operátor. Az irodalomból közismert, hogy nem szükséges a hullámfüggvény (pályaegyütthatók) első- és másodrendű deriváltjainak a meghatározása, mivel elégséges ismernünk csak az egy-, illetve kételektron-integrálok deriváltjait. Az előbb bemutatott energia derivált kifejezések különböző megfontolások alapján átalakíthatók olyan formába, ahol explicite csak az elektron-integrálok deriváltjai szerepelnek. Ezeket figyelembe véve, Paizs Bélának és Mayer Istvánnak [60] sikerült olyan általánosított, csatolt Hartree-Fock közelítésben vett (coupled perturbed Hartree-Fock) gradiens egyenleteket levezetnie, amelyeknél már nem szükséges megkövetelni azt a feltételt, hogy a Fock-operátor hermitikus legyen, illetve a molekulapályák ortonormáltak legyenek egymásra. Az egyenletek bonyolultsága miatt a dolgozatomban nem térek ki a részletes tárgyalásukra, viszont lehetőséget adnak arra, hogy a CHA elmélet keretében is értelmezhető legyen az analitikus gradiens módszer.

3.2. Numerikus módszerek

3.2.1. Newton módszer

A numerikus optimalizáló módszerek egyik legismertebb eljárása a Newton módszer, ahol az $E(\mathbf{X})$ energia függvény Taylor-sor szerinti kifejtését csak másodrendig vesszük figyelembe. Legyen $\mathbf{X} = \mathbf{X}_e$, ahol \mathbf{X}_e az energia függvény stacionárius pontját jelenti és amelyre definíció szerint teljesül, hogy $\mathbf{f}(\mathbf{X}_e) = 0$. Ebben az esetben a (3.1)-es képlet a

következésképpen alakul:

$$E(\mathbf{X}_1) = E(\mathbf{X}_e) + \frac{1}{2} \mathbf{q}^\dagger \mathbf{H}(\mathbf{X}_e) \mathbf{q}. \quad (3.6)$$

Ha az energia elsőrendű deriváltját is Taylor-sorba fejtjük, akkor:

$$\mathbf{f}(\mathbf{X}_1) = \mathbf{f}(\mathbf{X}) + \mathbf{H}(\mathbf{X}) \mathbf{q} \quad (3.7)$$

és $\mathbf{X}_1 = \mathbf{X}_e$ -re

$$\mathbf{f}(\mathbf{X}) = -\mathbf{H}(\mathbf{X}) \mathbf{q}. \quad (3.8)$$

A (3.8)-as képlet az optimalizáló eljárás kiinduló pontja. Ennek segítségével határozhatjuk meg, hogy milyen formában vesszük fel az \mathbf{X}_1 -t:

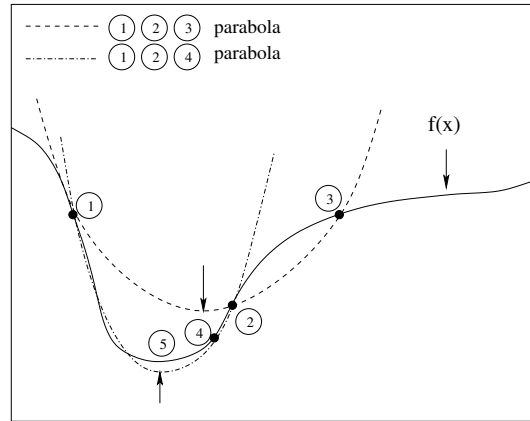
$$\mathbf{q} = -\mathbf{H}^{-1}(\mathbf{X}) \mathbf{f}(\mathbf{X}). \quad (3.9)$$

Amint a (3.9)-es képlet is mutatja, ahhoz hogy meghatározzuk az új \mathbf{X}_1 elmozdulási irányát, ismerni kell az energia első- és másodrendű deriváltjait, amelyeket analitikusan vagy numerikusan számolunk ki.

A kvantumkémiai számolások többségét ma már nagy számú atomi rendszerekre végzik, így szükség van arra, hogy az optimalizálás gyors és kevésbé memória igényes legyen. Éppen ezért, ilyen esetekben lényeges kompromisszumokat kell kötni. Az egyik ilyen kompromisszum az, hogy a numerikus deriváltak meghatározása során elhanyagoljuk a vegyes deriváltakat. Ez viszont nem igazán pontos, mert a különböző koordináták szerinti vegyes deriváltak lényeges korrekciót adnak.

A módszert, amely a 3.1.-es ábrán is látható, az irodalomban *Egydimenziós Parabolikus Interpolációnak* [43] nevezik és olyan esetekben használják, amikor egy jól megválasztott belső koordináta-rendszer mellett csak kevés számú koordinátát tekintünk paraméternek. Egy

másik kompromisszumos megoldás a kvázi-Newton módszer, amellyel bővebben a következő alfejezetben foglalkozom.



3.1.-es ábra: Egydimenziós Parabolikus Interpoláció

3.2.2. Kvázi-Newton módszerek

A módszer alap gondolata az, hogy a Hessian mátrixot iteratív úton építjük fel, amelyre feltételezzük, hogy igaz a következő állítás:

$$\lim_{i \rightarrow \infty} \mathbf{H}_i^{-1} = \mathbf{H}^{-1}. \quad (3.10)$$

Az i -dik Hessian mátrix elemeiből, a koordináták valamint az elsőrendű deriváltak segítségével, nagyon jó közelítéssel meghatározhatjuk az $i+1$ -dik Hessian mátrixot. Attól függően, hogy milyen közelítést használunk, az irodalomban [43] kétféle módszer ismert. Ezek a *Davidon-Fletcher-Powel (DFP)* és *Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS)* módszerek. A két eljárás csak a kerekítési hiba és a konvergencia kritérium megbecsülésében tér el egymástól. A \mathbf{H}_{i+1}^{-1} a

DFP közelítésben a következőképpen írható fel:

$$\mathbf{H}_{i+1}^{-1} = \mathbf{H}_i^{-1} + \frac{(\mathbf{X}_{i+1} - \mathbf{X}_i) \otimes (\mathbf{X}_{i+1} - \mathbf{X}_i)}{(\mathbf{X}_{i+1} - \mathbf{X}_i) \cdot (\mathbf{f}_{i+1} - \mathbf{f}_i)} - \frac{[\mathbf{H}_i^{-1} \cdot (\mathbf{X}_{i+1} - \mathbf{X}_i)] \otimes [\mathbf{H}_i^{-1} \cdot (\mathbf{X}_{i+1} - \mathbf{X}_i)]}{(\mathbf{X}_{i+1} - \mathbf{X}_i) \cdot \mathbf{H}_i^{-1} \cdot (\mathbf{X}_{i+1} - \mathbf{X}_i)}, \quad (3.11)$$

ahol \otimes a két vektor direkt szorzatát jelenti. A *BFGS* közelítésben a (3.11)-es kifejezést egy plusz taggal kell kibővíteni:

$$\mathbf{H}_{i+1}^{-1} = \dots + [(\mathbf{X}_{i+1} - \mathbf{X}_i) \cdot \mathbf{H}_i^{-1} \cdot (\mathbf{X}_{i+1} - \mathbf{X}_i)] \mathbf{u} \otimes \mathbf{u}, \quad (3.12)$$

ahol

$$\mathbf{u} \equiv \frac{(\mathbf{X}_{i+1} - \mathbf{X}_i)}{(\mathbf{X}_{i+1} - \mathbf{X}_i) \cdot (\mathbf{f}_{i+1} - \mathbf{f}_i)} - \frac{\mathbf{H}_i^{-1} \cdot (\mathbf{f}_{i+1} - \mathbf{f}_i)}{(\mathbf{f}_{i+1} - \mathbf{f}_i) \cdot \mathbf{H}_i^{-1} \cdot (\mathbf{f}_{i+1} - \mathbf{f}_i)}. \quad (3.13)$$

Az optimalizációs ciklus során konkrétan csak az első lépésnél kell meghatározni a másodrendű deriváltakat, utána a (3.11) vagy (3.12) képletekkel az i -dik értékekből mindig megkaphatjuk az $i+1$ -et.

4. Molekularezgések

A molekularezgések tanulmányozása fontos információkat szolgáltat arra nézve, hogy az adott modellel meghatározott kölcsönhatási energiánk mennyire pontos. Ugyanis az energia különböző rendű deriváltjainak segítségével meghatározhatók a normál rezgési módusokhoz tartozó rezgési, vagy vibrációs frekvenciák és ezek direkt módon összemérhetők az *IR*, illetve *Raman* spektrumokból nyert rezgési frekvenciákkal [44–46]. Az első fejezetben tárgyalt Born-Oppenheimer közelítés esetén azzal a feltételezéssel élünk, hogy az elektronok mozgása sokkal gyorsabb, mint a magoké és így mozgásuk szétválasztható. Továbbá a magok mozgása szintén felbontható, egy a molekula tömegközéppontja körüli forgó mozgásra, az atomoknak, a nyugalomban levő tömegközépponthez viszonyított rezgő mozgására, illetve a forgó és rezgő rendszerek közötti csatolt mozgásra. A rezgés folyamán az atomok a saját egyensúlyi helyzetükhöz képest olyan mozgásokat végeznek, amely során a rendszer tömegközéppontja nyugalomban marad, illetve e körül nem végez forgásokat.

Kis amplitúdójú molekularezgések potenciális energiáját megkaphatjuk a potenciális energiának az egyensúlyi helyzet körüli \mathbf{q} atomi koordináták szerinti Taylor-sorba fejtésével:

$$\begin{aligned} V = & V_0 + \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j + \\ & + \frac{1}{6} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^m \left(\frac{\partial^3 V}{\partial q_i \partial q_j \partial q_k} \right)_0 q_i q_j q_k + \dots, \end{aligned} \quad (4.1)$$

ahol a zérus index az egyensúlyi helyzetre vonatkozik. A kifejezés jobb oldalán levő V_0 érték zérusnak vehető, ha az egyensúlyi potenciális energiát tekintjük a potenciális energia vonatkoztatási állapotá-

nak. Ugyanakkor a következő elsőfokú tag értéke szintén zérus mivel a potenciális energiának az egyensúlyi helyzetben minimuma van.

Harmonikus közelítésről beszélünk, ha a 4.1-es összefüggésben a harmad- és magasabb rendű tagokat elhanyagoljuk. Harmonikus közelítésben a potenciális energia:

$$2V = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m f_{ij} q_i q_j, \quad (4.2)$$

ahol

$$f_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 \quad (4.3)$$

a *rezgés erőállandója*.

Kis amplitúdójú rezgések harmonikus közelítésében a Schrödinger-egyenlet alakja a következő:

$$-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^m \frac{\partial^2 \psi}{\partial q_i^2} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m f_{ij} q_i q_j \psi = E \psi. \quad (4.4)$$

4.1. Wilson-féle GF módszer

A 4.4-es differenciálegyenlet megoldható, ha olyan koordinátákat választunk, amelyekkel a potenciális energia tiszta négyzetes tagok összegeként állítható elő:

$$2V = \sum_{i=1}^m \lambda_i Q_i^2 = \tilde{\mathbf{Q}} \Lambda \mathbf{Q}, \quad (4.5)$$

ahol \mathbf{Q} az új koordináta bázis, illetve a λ_i mennyiségek a megfelelő erőállandók, melyek diagonális mátrixa Λ . A koordináta transzformáció:

$$\mathbf{Q} = \mathbf{C} \mathbf{q}, \quad (4.6)$$

ahol \mathbf{C} egy (n, m) -es méretű mátrix. A 4.6-os összefüggés segítségével a \mathbf{q} derékszögű koordináta-rendszerben kifejezett atomi koordinátákról áttérhetünk az ú.n. *normál koordinátákra*.

A gyakorlatban, viszont célszerű olyan koordinátákat választani, amelyek könnyen összefüggésbe hozhatók a molekula jellegzetes geometriai elemeinek (kötés hossz, kötés szög, stb.) változásaival. Ezeket a koordinátákat *belső koordinátáknak* nevezzük és négy alaptípusát különböztetjük meg. Ezek: kötéshosszváltozási (nyújtási), vegyértékszög-változási (hajlítási), azimutszög-változási, illetve vegyértéksavarási szögváltozás (torziós) koordináták. Az \mathbf{S} belső koordináta vektor és \mathbf{r} elmozdulási vektor között (jó közelítéssel) lineáris kapcsolat van:

$$\mathbf{S} = \mathbf{B}\mathbf{r}, \quad (4.7)$$

ahol \mathbf{B} transzformációs mátrix, illetve $\mathbf{r} = \mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j$. A \mathbf{B} mátrix elemei a molekula geometriai paramétereinek ismeretében határozhatók meg.

A kinetikus energia az elmozdulás vektorok terében:

$$2T = \tilde{\mathbf{r}}\mathbf{M}\dot{\mathbf{r}}, \quad (4.8)$$

ahol \mathbf{M} az atom tömegek diagonális mátrixa.

A 4.7-es összefüggés figyelembevételével:

$$2T = \tilde{\mathbf{S}}\tilde{\mathbf{A}}\mathbf{M}\mathbf{A}\dot{\mathbf{S}} = \tilde{\mathbf{S}}\mathbf{G}^{-1}\dot{\mathbf{S}}, \quad (4.9)$$

ahol $\mathbf{A} = \mathbf{B}^{-1}$. A \mathbf{G}^{-1} mátrixot *kinetikus energia-mátrix*-nak nevezzük. A potenciális energiát hasonló módon kaphatjuk meg:

$$2V = \tilde{\mathbf{S}}\mathbf{F}\mathbf{S}, \quad (4.10)$$

ahol \mathbf{F} az erőállandó-mátrix az \mathbf{S} -térben. Behelyettesítve a 4.9-es és 4.10-es kifejezéseket a molekula mozgásegyenletébe, a következő mát-

rix-egyenletet kapjuk:

$$\mathbf{G}^{-1}\ddot{\mathbf{S}} + \mathbf{F}\mathbf{S} = \mathbf{0}. \quad (4.11)$$

A 4.11-es másodrendű homogén lineáris differenciál egyenletnek a megoldásait

$$\mathbf{S} = \mathbf{S}_0 \exp\left(i\sqrt{\lambda}t\right) \quad (4.12)$$

alakban kereshetjük. Ezt behelyettesítve a 4.11-es egyenletbe, az alábbi karakterisztikus egyenletet kapjuk:

$$(\mathbf{G}^{-1}\lambda - \mathbf{F})\mathbf{S}_0 = \mathbf{0}. \quad (4.13)$$

Ennek az egyenletnek akkor van triviálistól eltérő megoldása, ha a zárójelben levő mátrix-különbség determinánása zérus. Balról \mathbf{G} -vel szorozva és átrendezve:

$$\det(\mathbf{G}\mathbf{F} - \lambda\mathbf{E}) = 0 \quad (4.14)$$

kapjuk az ún. *szekuláris-egyenletet*, melynek sajátértékei a 4.12-es képletben szereplő λ értékek. A belső koordináták és a normál koordináták közt a következő lineáris kapcsolat létezik:

$$\mathbf{S} = \mathbf{L}\mathbf{Q}. \quad (4.15)$$

Itt az \mathbf{L} transzformációs mátrixot úgy választjuk meg, hogy a normál koordinátákkal kifejezett energia mátrixok diagonálisak legyenek:

$$2V = \tilde{\mathbf{Q}}\tilde{\mathbf{L}}\mathbf{F}\mathbf{L}\mathbf{Q} = \tilde{\mathbf{Q}}\Lambda\mathbf{Q} \quad (4.16)$$

$$2T = \tilde{\mathbf{Q}}\tilde{\mathbf{L}}\mathbf{G}^{-1}\mathbf{L}\dot{\mathbf{Q}} = \tilde{\mathbf{Q}}\mathbf{E}\dot{\mathbf{Q}}, \quad (4.17)$$

ahol Λ diagonális mátrix elemei $\lambda_i = 4\pi^2\nu_k^2$, míg \mathbf{E} az egység mátrix.

Következésképpen az

$$\tilde{\mathbf{L}}\mathbf{F}\mathbf{L} = \Lambda \quad \text{valamint} \quad \tilde{\mathbf{L}}\mathbf{G}^{-1}\mathbf{L} = \mathbf{E} \quad (4.18)$$

kifejezésekből megkapjuk a

$$\mathbf{G}\mathbf{F}\mathbf{L} = \mathbf{L}\Lambda \quad (4.19)$$

mátrix-egyenletet, ami a Wilson-féle GF módszer alapegyenletét jelenti. A \mathbf{G} mátrix elemeit a \mathbf{B} és \mathbf{M} mátrixok ismeretében kaphatjuk meg:

$$\mathbf{E} = \mathbf{B}\mathbf{M}^{-1}\mathbf{M}\mathbf{A} = \mathbf{B}\mathbf{M}^{-1}\tilde{\mathbf{B}}\tilde{\mathbf{A}}\mathbf{M}\mathbf{A} = \mathbf{B}\mathbf{M}^{-1}\tilde{\mathbf{B}}\mathbf{G}^{-1}, \quad (4.20)$$

így

$$\mathbf{G} = \mathbf{B}\mathbf{M}^{-1}\tilde{\mathbf{B}}, \quad (4.21)$$

illetve

$$\mathbf{B}^{-1} = \mathbf{M}^{-1}\tilde{\mathbf{B}}\mathbf{G}^{-1}. \quad (4.22)$$

Mivel a \mathbf{B} mátrix elemei a molekula geometriákból könnyen kiszámíthatók (lásd [45]) a 4.21-es kifejezéssel meghatározhatjuk a \mathbf{G} mátrixot. Ismerve a \mathbf{G} és \mathbf{F} mátrixokat, valójában egy "sajátérték sajátvektor" problémát kell megoldani, amely során megkaphatjuk az \mathbf{L} normál koordinátákat, illetve a Λ normál frekvenciákat.

5. Alkalmazások

Az előző fejezetekben leírt elméleti modellek lehetőséget adnak arra, hogy konkrét fizikai rendszerek esetében is meghatározzuk a különböző véges bázis-készletek effektusok (BSSE) által származtatott hibákat.

A jelen dolgozat fő célja:

1. az intermolekuláris kölcsönhatások pontosabb leírása;
2. a BSSE hatásának tanulmányozása különböző fizikai mennyiségek (kötés energia, molekula geometria, erőállandók, illetve intermolekuláris jellegű normál rezgések) esetében;
3. a különböző típusú korrekciók (BSSE, elektronkorreláció, báziskorrekció) értelmezése az adott fizikai rendszereken belül.

Az elméleti *ab initio* számításaim egyik célja, hogy minél pontosabb és teljesebb leírást adjak a különböző kémiai rendszerekre. Továbbá egy nagyon fontos szempont az is, hogy minél kevesebb számítási erőfeszítéssel kapjuk meg ezeket az eredményeket. Az várható, hogy a BSSE *a priori*, vagy *a posteriori* módon való kiküszöbölése után egy kisebb bázis esetében is viszonylag jó eredményt érhetünk el, míg hasonló eredményt, kiküszöbölés nélkül, csak egy nagyobb bázisra kaphatunk.

A BSSE vizsgálatához sikerült egy olyan számítógépes programot írni FORTRAN, illetve PERL programozási nyelvekben, amely képes a CP, illetve CHA kiküszöbölési módszereket alkalmazza, meghatározni a különböző molekula rendszerek közötti BSSE-mentes kölcsönhatási energiát, a molekularendszer egyensúlyi geometria struktúráját, erőállandókat, valamint a normál rezgésekhez tartozó harmonikus frekvenciákat. A CP típusú energiák meghatározásához a Gaussian98 [47]

kvantumkémiai program csomagot, a CHA-SCF energiák esetében a HONDO-8 [48] program módosított változatát (I. Mayer, Á. Vibók és G. J. Halász), míg a CHA-MP2 esetében I. Mayer és P. Valiron által írt CHA-MP2 [49] programot használtam. A normál módusokat a T. Beu által írt NOMAD [50] programmal határoztam meg, amely a Wilson féle GF módszerre [45] épül. A forrás kódot az 1999-2002 Ph.D. képzésem ideje alatt készítettem és az előbb felsorolt opciók mellett potenciális energia felületek (PEF), valamint a harmadrendű energia deriváltak meghatározására is alkalmas.

A számolásokat részben a Debreceni Egyetem Elméleti Fizikai Tanszékének számítógépein (Linux operációs rendszerrel működő PII, 200 MHz-es személyi számítógép-klaszter, illetve duál processzoros Compaq Alpha), részben a heidelbergi Német Rákkutató Intézet Biofizikai Osztályának számítógépein (Hewlett-Packard klaszterek) végeztem.

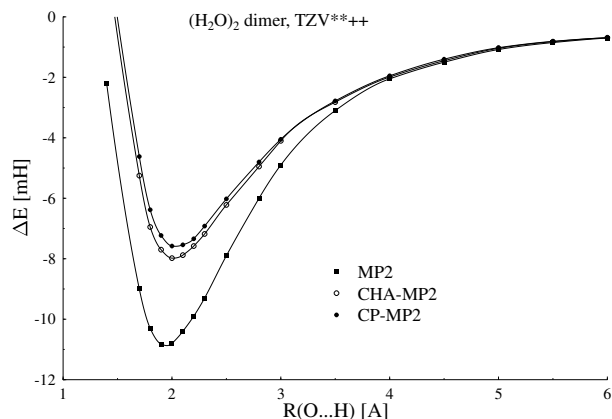
A következő alfejezetekben bővebben vizsgálom a BSSE szerepét a kötési energiák, geometriai struktúrák, erőállandók, illetve rezgési frekvenciák értékének meghatározásában.

5.1. Kötési energia

A kötési energia az egyik legtriviálisabb fizikai mennyiség, amelynek BSSE tartalmát közvetlenül meghatározhatjuk a CP, illetve CHA módszerekkel. A molekulák közti kötési energiát mindig a dimer teljes energiájából számoljuk ki, különböző módon kivonva a monomerek energiáit. A CP típusú kötési energiát a 2.2-es összefüggéssel, illetve, ha a molekula relaxációt is figyelembe vesszük a 2.5-ös képlettel. A CHA típusú SCF szintű energiát a 2.20-es kifejezéssel, az MP2 szintű energiát pedig a 2.30-as összefüggéssel határozhatjuk meg.

Amint az 5.1.-es ábrán is látható, a víz dimer esetén a TZV**++

bázisban számolt korrigálatlan potenciál görbe minimuma mélyebb, mint a CP-, illetve CHA korrigált potenciál görbék minimuma.



5.1 ábra. A víz dimer különböző (korrigálatlan MP2, CHA-korrigált MP2, illetve CP-korrigált MP2) potenciál görbéi TZV**++ bázisban [38].

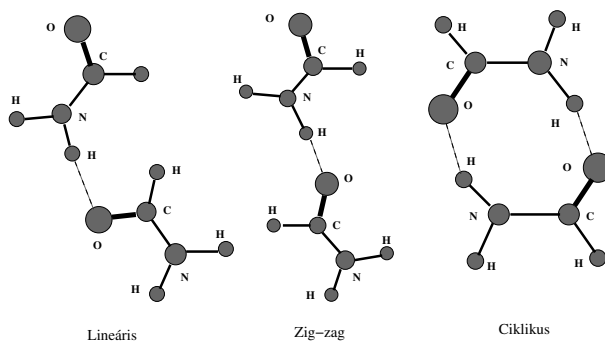
Ez azt jelenti, hogy a korrigálatlan kötési energia abszolút értékben nagyobb lesz, mint a CP, vagy CHA korrigált esetben, vagyis a kémiai kötés erősebbnek látszik. Ugyanakkor az is megfigyelhető, hogy a potenciál görbék aszimptotikus viselkedése ($R \rightarrow \infty$) megegyezik.

A kötési energia BSSE tartalmának tanulmányozásához konkrét számolásokat végeztem a formamid dimer különböző geometriai konfigurációjára.

5.1.1. A formamid dimer

A formamid dimer az egyik leggyakrabban tanulmányozott molekula rendszer, mert a dimerek közötti C=O...H-N típusú kölcsönhatás nagy

hasonlóságot mutat a DNS bázispárok közötti kölcsönhatásokkal (guanin-cytosin). Az irodalomban ezzel kapcsolatban nagyon sok tanulmány megjelent, amelyekben többek között a dimerek különböző geometriai elrendeződéseit, kölcsönhatási energiáit vizsgálták [51–57]. Több szerző a kölcsönhatási energia BSSE tartalmát is figyelembe vette [56, 57], viszont egyedüli kiküszöbölési módszerként csak a CP eljárást használták. E tekintetben munkám [58] célja az volt, hogy összehasonlítsam a CP, illetve CHA típusú eljárásokkal kapott eredményeket, illetve megnézzem, hogy amennyiben figyelembe vesszem a molekula relaxációt, hogyan változnak a kölcsönhatási energia értékei.



5.2 ábra. A formamid dimer három különböző (lineáris, zig-zag, illetve ciklikus) geometriai struktúrája.

Megvizsgáltam az 5.2.-es ábrán is látható három különböző lineáris, zig-zag, illetve ciklikus konfigurációra a kölcsönhatási energiák BSSE tartalmát. Mindhárom konfiguráció síkbeli elrendeződést mutat. A geometriai optimalizálást korrigálatlan eljárással végeztem hat különböző bázis függvény rendszert (6-31G, 6-31G**, DZV, DZP, TZV, illetve cc-pVDZ) használva, SCF illetve másodrendű perturbációs (MP2) elméletek szintjén. Az így kapott geometriákra kiszámoltam a CP,

a „CP és relaxációs” (CP+r.), valamint a CHA energia értékeket, majd összehasonlítottam a korrigálatlan energia értékekkel. Az eredményeket két táblázatban (5.1.1.-es, illetve 5.1.2.-es táblázat) összegeztem, az első a 6-31G, 6-31G**, illetve cc-pVDZ, míg a második a DZV, DZP, illetve TZP bázisok esetére vonatkozik.

5.1.1. Táblázat. A különböző konfigurációjú (lineáris, zig-zag, illetve ciklikus) formamid dimerek kötési energiája (kcal./mol-ban megadva), SCF, valamint MP2 elméletekkel számolva, 6-31G, 6-31G**, illetve cc-pVDZ bázisok esetében. /Zárójelben a bázisfüggvények száma./

Bázis	Mód.	SCF			MP2		
		Linear	Zig-zag	Cyclic	Linear	Zig-zag	Cyclic
6-31G (66)	Uncor.	-8.119	-8.265	-16.441	-8.322	-8.051	-17.848
	CP	-7.659	-7.748	-14.939	-6.474	-6.369	-13.591
	CP+r.	-7.459	-7.544	-14.001	-6.277	-6.206	-12.649
	CHA	-7.065	-7.225	-14.236	-6.389	-6.186	-12.710
6-31G** (120)	Uncor.	-6.332	-6.358	-13.390	-7.792	-7.423	-17.157
	CP	-5.812	-5.856	-12.018	-6.071	-5.822	-13.379
	CP+r.	-5.644	-5.703	-11.196	-5.840	-5.642	-12.201
	CHA	-6.134	-6.264	-12.436	-5.817	-5.894	-12.264
cc-pVDZ (120)	Uncor.	-6.508	-6.530	-13.538	-7.959	-7.489	-17.114
	CP	-5.480	-5.511	-11.074	-5.478	-5.252	-12.001
	CP+r.	-5.295	-5.342	-10.218	-5.220	-5.055	-10.663
	CHA	-5.637	-5.691	-11.897	-6.054	-5.670	-13.701

Az 5.2.-es ábrán is látható, hogy a ciklikus konfiguráció esetében két C=O...H-N típusú, míg a másik két geometriai konfigurációnál csak egy ilyen jellegű kötés található, és emiatt egyértelmű, hogy a ciklikus esetben a kölcsönhatás erősebb, amit az eredmények is tükröznek. Amint az várható, mind az SCF, mind pedig az MP2 elmélet szintjén

a BSSE korrigált energia értékei, abszolút értékben kisebbek, mint a korrigálatlan energia értékek. Kis bázis (6-31G) esetében a CHA és a CP energia értékek különböznek egymástól, viszont amint növeljük a bázis méretét, a két érték közelít egymáshoz. Sajnos a számítógép kapacitás szabta határok miatt nem volt módomban nagyobb bázisfüggvényeket használni.

5.1.2. Táblázat A különböző konfigurációjú (lineáris, zig-zag, illetve ciklikus) formamid dimerek kötési energiája (kcal./mol-ba megadva), SCF, valamint MP2 elméletekkel számolva, DZV, DZP, illetve TZV bázisok esetében. /Zárójelben a bázisfüggvények száma./

Bázis	Mód.	SCF			MP2		
		Linear	Zig-zag	Cyclic	Linear	Zig-zag	Cyclic
DZV (66)	Uncor.	-8.592	-8.612	-16.072	-8.709	-8.604	-17.362
	CP	-8.027	-8.085	-15.152	-6.784	-6.798	-13.815
	CP+r.	-7.832	-7.873	-14.199	-6.577	-6.616	-12.795
	CHA	-8.019	-8.069	-15.307	-6.988	-6.839	-13.732
TZV (102)	Uncor.	-7.885	-7.901	-14.385	-7.694	-7.686	-14.744
	CP	-7.401	-7.464	-14.369	-6.421	-6.403	-13.151
	CP+r.	-7.220	-7.274	-13.529	-6.284	-6.271	-12.372
	CHA	-7.384	-7.451	-14.306	-6.551	-6.529	-13.438
DZP (120)	Uncor.	-6.338	-6.360	-12.159	-7.524	-7.391	-15.788
	CP	-5.901	-5.942	-11.884	-6.089	-5.956	-13.445
	CP+r.	-5.759	-5.796	-11.130	-5.884	-5.800	-12.316
	CHA	-5.927	-5.971	-12.065	-6.352	-6.065	-13.901

Jelentős eltérést találtam az energiák értékeiben, figyelembe véve a molekula relaxációt. Egyértelműen látszik, különösen a ciklikus struktúra esetében, hogy a dimeren belüli monomer elváltozások energiát vonnak el a kölcsönhatási energiából. Az ú.n. deformációs energia,

ciklikus esetben ≈ 1.0 kcal./mol, valamint ≈ 0.2 kcal./mol a másik két geometriai konfigurációra.

Amint az várható volt, a polarizációs függvények használata csökkenti a BSSE-hibákat (DZP bázis, SCF szint), de még így is MP2 esetben jelentős korrekciókat kaptam.

Összevetve az *ab initio* számolásokból (a ciklikus esetben MP2 elmélet szintjén) kapott energia értékeket a kísérletileg meghatározott értékekkel (≈ -13.967 kcal./mol [59]), nagyon jó egyezést kapunk.

Összegezve az eddig megállapított tényeket, azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a BSSE hatásának figyelembe vétele lényeges, mivel közepes méretű bázisokat (6-31G**, DZP) használva még mindig jelentős eltéréseket kapunk a korrigálatlan, illetve a BSSE korrigált energia értékek közt.

5.2. Egyensúlyi geometria

Az előző alfejezetben úgy tanulmányoztam a BSSE hibákat, hogy csak a kötési energiák esetében vettem figyelembe a korrekciókat, az egyensúlyi geometriára viszont nem. Az 5.1-es ábrán megfigyelhető, hogy nemcsak az egyes görbék minimum értékei különböznek egymástól, hanem a görbék minimum helyei is. Vagyis a potenciál görbék elsőrendű deriváltjainak zérus helyei nem esnek egybe és így más és más értékeket kapunk a különböző optimalizált koordinátákra (kötés távolság, kötés szög, diéder szög). Ennek alapján megállapítható, hogy nem elég csak a kötési energiák BSSE tartalmát vizsgálni, hanem a geometria optimalizálás során is számolnunk kell ezekkel a hibákkal.

Sajnos sem a CP, sem a CHA módszer esetében nem áll módunkban analitikus gradienst használni, melyek segítségével meghatározhatók lennének az energia elsőrendű deriváltjai. A CP módszernél

az elmélet nem teszi lehetővé az analitikus gradiens értelmezését, míg CHA helyzetében, mivel a Hamilton-operátor nem hermitikus, az ilyen fajta egyenletek bevezetése [60] nagyon bonyolult.

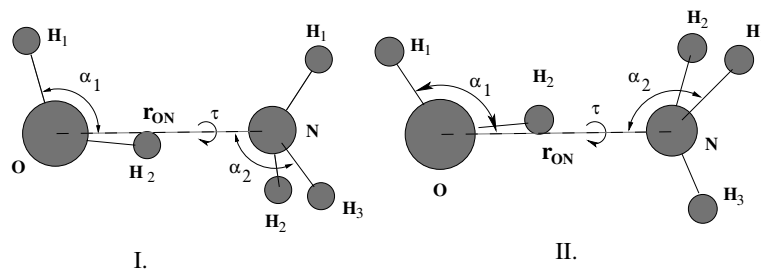
A másik lehetőség, a numerikus gradiensek használata. Az irodalomban több numerikus módszerről is található leírás (ezeket bővebben a III. fejezetben ismertettem). Az általam használt programba két ilyen módszert épített be: Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS), illetve az Egydimenziós Parabolikus Interpolációnak (EIP). Ezen eljárások esetében, úgy az első, mint a másodrendű deriváltakat numerikus módszerrel határozzuk meg.

Mivel a CHA Hamilton-operátor nem hermitikus a perturbációs számolások nagyon idő igényessé válhatnak. Ennek következtében csak az intermolekuláris belső koordinátákat tekintettem optimalizálási paraméternek (egy kötés távolság, két kötés szög, illetve három torziós szög koordináta Z-mátrix formátumban), a monomereket leíró koordinátákat pedig rögzítve hagytam.

Konkrét számolásokat több molekula rendszer esetében is végeztem: hidrogén-fluorid, víz, ammónia-víz és ammónia dimer, de eredményeket csak az utóbbi két rendszerrel kapcsolatban publikáltam [61,62].

5.2.1. Ammónia-víz dimer

Az *ab initio* számolások az ammónia-víz dimer esetében két, stabil minimum ponttal rendelkező C_s szimmetriájú geometriai struktúrát határoznak meg (5.3-as ábra). Itt az I.-es konfiguráció az SCF szinten, míg a II.-es az MP2 elmélettel számolt geometriának fele meg. A két konfiguráció annyiban különbözik egymástól, hogy a II.-es állapotban az ammónia molekula az I.-es struktúrához képest 60° -al el van fordulva az r_{ON} kötés tengely mentén.



5.3.-as ábra. Az ammónia-víz két különböző (I., illetve II.) geometriai struktúrája.

Az I.-es struktúra esetében a víz H_1 , O , H_2 , illetve az ammónia N , és H_1 , míg a II.-es rendszerénél a víz H_1 , O , H_2 , illetve az ammónia N , és H_3 atomjai alkotják a molekula σ_h szimmetria síkját. E rendszer struktúrájának tanulmányozásával kapcsolatban több kísérleti, illetve elméleti jellegű publikáció is található az irodalomban [63–69]. BSSE-vel kapcsolatos eredményeket egyedül csak a *Yeo* és *Ford* [63] publikált. Ők viszont nem vizsgálták a BSSE-mentes geometriai struktúrákat, hanem csak a kötési energia szempontjából tárgyalták a rendszert.

Az ammónia-víz rendszerrel kapcsolatban a célom az volt, hogy összehasonlítsam a korrigálatlan, CP, valamint CHA módszerekkel optimalizált geometriákat és megállapítsam, hogy a különböző eredmények hogyan viszonyulnak a kísérleti értékekhez.

A számolásaim során hat különböző méretű bázist (6-31G, 6-311G, 6-31G**, 6-311G**, 6-31++G**, 6-311++G**) használtam. Első lépésként a korrigálatlan módszerrel belső koordinátákban (Z -mátrix) teljes optimalizálást végeztem a fent említett hat bázisban. Majd ezeket a geometriákat használtam kiinduló struktúraként, amikor figyelembe vettem a BSSE hibákat. A BSSE-mentes geometriai optimalizálás során csak az intermolekuláris jellegű belső koordinátákat tekintettem paraméternek és többek között megvizsgáltam, hogy vál-

tozik-e a τ torziós koordináta értéke, azaz történik-e szimmetria változás. Arra a következtetésre jutottam, hogy az I.-es és II.-es struktúrák közötti eltérést nem a BSSE hibák okozzák, hanem inkább az elektron korreláció, amely MP2 szinten jelenik meg az elméletben. Az ammónia-víz rendszer egy tipikus⁴ hidrogén-híd kötést mutat (a víz mint proton donor), ahol a vízhez tartozó egyik hidrogén atom, közel az $O\dots N$ tengely mentén helyezkedik el (az $N\dots O - H_2$ szög értéke $\approx 7^\circ$). Az 5.2.1-es táblázatban bemutatom az egyes bázisokban kapott korrígalatlan, illetve CP- és CHA-korrigált eredményeket SCF és MP2 szinteken, három belső koordináta (r_{ON} - $O\dots N$ távolság, α_1 - $H_1 - O\dots N$ szög, α_2 - $O\dots N - H_3$ SCF, illetve $O\dots N - H_1$ szög MP2 szinten) függvényében.

5.2.1-es Táblázat. Az ammónia-víz rendszerhez tartozó korrígalatlan, illetve CP és CHA korrigált intermolekuláris koordináták hat különböző bázisban számolva SCF, valamint MP2 szinten. /Zárójelben a bázisfüggvények száma./

Bázis	Mód.	$r_{ON}^*(A^\circ)$		$\alpha_1(Deg.)$		$\alpha_2(Deg.)$	
		SCF	MP2	SCF	MP2	SCF	MP2
6-31G (28)	Uncorr.	2.9551	2.9391	115.18	113.91	99.43	112.47
	CHA	2.9896	3.0044	116.07	104.64	99.09	107.21
	CP	2.9812	2.9840	116.45	115.44	99.00	112.72
6-311G (41)	Uncorr.	2.9392	2.8910	115.00	114.02	101.37	111.94
	CHA	3.0303	3.0301	115.71	107.51	100.14	108.84
	CP	3.0471	3.0643	115.76	115.10	100.24	112.97
6-31G** (55)	Uncorr.	3.0504	2.9614	108.25	107.02	105.27	100.70
	CHA	3.0742	3.0275	108.98	107.66	105.40	101.08
	CP	3.0784	3.0248	109.15	108.38	105.27	100.13

⁴Olyan eset, amikor a hidrogén atom közel a két nehéz atom által meghatározott tengely mentén helyezkedik el.

6-311G** (68)	Uncorr.	3.0545	2.9359	107.16	103.63	106.47	116.06
	CHA	3.1363	3.0676	107.52	98.22	105.83	114.03
	CP	3.1470	3.0987	107.53	104.10	105.76	117.28
6-31++G** (68)	Uncorr.	3.0443	2.9355	111.89	112.54	104.38	117.76
	CHA	3.0934	3.0483	111.75	101.69	103.73	112.40
	CP	3.1054	3.0253	111.90	112.50	103.57	118.63
6-311++G** (81)	Uncorr.	3.0750	2.9386	110.40	109.94	105.23	118.05
	CHA	3.1102	3.0305	110.25	100.02	104.43	113.42
	CP	3.1105	3.0217	110.54	109.56	104.25	118.95

*Kísérleti érték $\approx 2.983 \text{ \AA}$

A távolságot \AA -ben, a szögek értékeit pedig fokban határoztam meg. Az „uncorr.” a korrigálatlan, a „CP” a CP-korrigált, a „CHA” a CHA-korrigált értékekre vonatkozik, „mód.” pedig a módszert jelenti.

Amint az 5.2.1-es táblázatból is kitűnik a szögek esetében nem tapasztalható számot tevő BSSE korrekció. Egyedül csak CHA-MP2 szinten látható eltérés. Az r_{ON} távolság BSSE tartalma viszont elég nagy $\approx 0.1 \text{ \AA}$ még a viszonylag nagyobb bázisokba is. Továbbá az is megfigyelhető, hogy az egyes BSSE-mentes értékek nem mutatnak olyan nagy bázis-függést (kivétel 6-311G**), mint általában a korrigálatlan értékek.

Összehasonlítva a kapott eredményeket a kísérleti értékekkel, az r_{ON} -ra, *Herbine és Dyke* [67] $\approx 2.983 \text{ \AA}$ -t kapott, ami jól egyezik a BSSE-korrigált értékekkel, különösen azért, mert általános tapasztalat szerint, ha (2d,2p) vagy (3d,3p) polarizációs függvényeket használunk, ezek az értékek tovább csökkenhetnek. Viszont, amikor a Dunning féle (cc-pVDZ, cc-pVTZ és Aug-cc-pVDZ) bázisokat használtam (5.2.2.-es

táblázat), az egyezés még jobb volt. Ezek a bázisok általában jobb eredményt adnak és a BSSE tartalmuk is kisebb, mint a Pople féle 6-31G, illetve 6-311G bázis függvényeké. Mivel a Dunning féle bázisok több magasabb rendű d , f és g pályákat tartalmaznak, nagyon megnövekszik a használt bázisfüggvények száma és ez jelentősen megnöveli a számolási időt.

5.2.2-es Táblázat. Az ammónia-víz rendszer korrigálatlan, CP, illetve CHA korrigált intermolekuláris koordinátái három (cc-pVDZ, cc-pVTZ és Aug-cc-pVDZ) különböző bázisban számolva SCF, valamint MP2 szinten. /Zárójelben a bázisfüggvények száma./

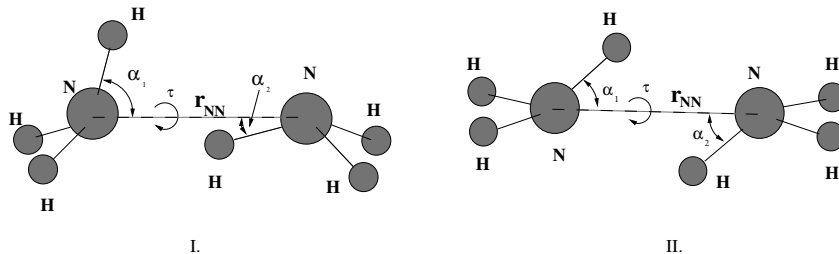
Bázis	Mód.	$r_{ON}^*(A^\circ)$		$\alpha_1(Deg.)$		$\alpha_2(Deg.)$	
		SCF	MP2	SCF	MP2	SCF	MP2
cc-pVDZ (55)	Uncorr.	3.0748	2.9679	104.71	101.55	108.31	110.05
	CHA	3.0930	3.0986	105.75	101.96	107.82	109.50
	CP	3.1449	3.0918	105.76	103.13	107.63	108.87
Aug-cc-pVDZ (95)	Uncorr.	3.0920	2.94235	111.54	111.23	104.95	105.63
	CHA	3.1224	2.9708	111.32	111.15	105.3	106.36
	CP	3.1082	2.9874	111.39	111.24	105.13	105.67
cc-pVTZ (145)	Uncorr.	3.1006	2.9418	109.41	107.52	105.68	109.08
	CHA	3.1196	2.9790	109.95	108.04	104.76	109.30
	CP	3.1288	3.0040	109.91	107.96	104.78	109.21

*Kísérleti érték $\approx 2.983 \text{ \AA}$

Az eddig megállapítottak alapján azt a következtetést vonhatjuk le, hogy az ammónia-víz rendszer esetében az r_{ON} hidrogén-híd kötés BSSE korrekciója jelentős.

5.2.2. Ammónia dimer

Egy másik nagyon érdekes rendszer az ammónia dimer. Ezzel kapcsolatban az irodalomban különféle elméleti [63], [70–77], illetve kísérlettel [78–84] alátámasztott vélemény látott napvilágot. A kérdés az, hogy az ammónia-ammónia rendszer alkot-e klasszikus (tipikus) hidrogén-híd kötést vagy nem.



5.4.-es ábra. Az ammónia dimer két különböző (I. - aszimmetrikus, illetve II. - szimmetrikus) geometriai struktúrája.

Az 5.4.-es ábrán látható két olyan geometriai (I.-es aszimmetrikus, illetve a II.-es szimmetrikus) elrendeződés, amely a különböző elméleti számolások során stacionárius állapotként jelentek meg. Figyelembe véve a kísérleti eredményeket, általában elfogadott volt az a tény, hogy az ammónia dimer egy lineáris hidrogén-híd kötést alkot. Viszont 1985-ben Nelson [78] tanulmányozva a mikrohullám tartományhoz tartozó spektrumot kimutatta, hogy a rendszer inkább egy szimmetrikus struktúrához közeli elrendeződésre hasonlít, mint lineárishoz. 1994-ben Olthof [77] egy új, parametrizált analitikus potenciál függvényt javasolt az ammónia molekulák közötti kölcsönhatás modellezésére, figyelembe véve a hat dimenziós vibrációs-rotációs átmeneti állapotokat, valamint a távoli infravörös (IR) spektrumot. Ezen a potenciál segítségével reprodukálható volt pl. az izotóp csere során kísérletileg kapott dipól nyomaték növekedés. Az egyensúlyi geometria pedig

olyan felépítést mutatott, amely valamilyen formában a szimmetrikus és a lineáris struktúrák közötti „átmeneti” állapotoknak felel meg.

5.2.3-as Táblázat. Az ammónia-ammónia rendszerhez tartozó korrigálatlan, illetve CP és CHA korrigált intermolekuláris koordináták kilenc különböző bázisban számolva SCF, valamint MP2 szinten. /Zárójelben a bázisfüggvények száma./

Bázis	Mód.	$r_{NN}(A^\circ)$		$\alpha_1(Deg.)$		$\alpha_2(Deg.)$	
		SCF	MP2	SCF	MP2	SCF	MP2
6-31G (30)	Uncorr.	3.2704	3.1592	39.02	38.35	39.02	38.35
	CHA	3.3289	3.2730	85.84	87.62	5.74	5.79
	CP	3.3551	3.3243	83.72	84.65	6.77	7.11
6-311G (44)	Uncorr.	3.2580	3.1443	40.00	39.52	40.00	39.52
	CHA	3.3754	3.3126	87.20	88.50	6.15	6.40
	CP	3.3920	3.3758	85.83	86.25	6.69	7.55
6-31++G (44)	Uncorr.	3.3184	3.2152	88.57	78.53	6.57	12.59
	CHA	3.3959	3.3243	76.03	64.92	12.84	21.19
	CP	3.4029	3.3472	76.80	71.39	12.45	16.82
6-311++G (58)	Uncorr.	3.3255	3.2176	92.62	81.99	5.05	10.76
	CHA	3.3809	3.3148	77.58	76.03	12.46	14.22
	CP	3.3804	3.3326	77.63	74.33	12.65	15.61
6-31G(d,p) (60)	Uncorr.	3.2760	3.1344	41.23	40.65	41.23	40.65
	CHA	3.3913	3.3011	92.59	92.61	5.54	6.48
	CP	3.4188	3.3342	90.36	89.930	6.54	7.66
6-311G(d,p) (74)	Uncorr.	3.2871	3.1168	41.78	41.24	41.78	41.24
	CHA	3.4530	3.3291	92.33	92.10	6.57	7.89
	CP	3.4889	3.3880	91.29	90.58	6.87	8.31
6-31++G(d,p) (74)	Uncorr.	3.4027	3.2342	87.78	85.78	10.06	12.47
	CHA	3.4412	3.3107	77.13	73.36	15.17	19.11

	CP	3.4459	3.3119	77.18	69.87	14.91	20.92
6-311++G(d,p)	Uncorr.	3.4476	3.2596	90.99	91.41	8.63	10.08
(88)	CHA	3.4714	3.3135	80.07	76.17	13.70	17.14
	CP	3.4676	3.3168	80.13	73.62	13.84	18.86
6-311++G(2d,2p)	Uncorr.	3.4952	3.2579	83.12	78.80	12.69	15.91
(118)	CHA	3.5057	3.2843	81.00	75.93	13.59	17.41
	CP	3.5014	3.2744	78.70	68.03	14.95	22.10

Lee és *Park* [72] munkáját kivéve, eddig senkinek sem sikerült igazolnia elméleti úton (perturbációs és sűrűség funkcionál elmélet) az átmeneti geometria struktúráját. *Lee* és *Park*, Dunning féle (cc-pVXZ, illetve Aug-cc-pVXZ (X=D, T, Q)) bázisokat használva SCF, MP2, illetve MP4 elméletek szintjén, megvizsgálták a szimmetrikus, lineáris, illetve átmeneti állapotokat és azt találták, hogy az átmeneti geometria energetikailag a legstabilabb struktúra. Ezzel kapcsolatban azt szerettem volna megnézni, hogy más típusú bázis függvények segítségével lehet-e hasonló eredményt kapni. Kilenc Pople féle bázis függvény (6-31G, 6-311G, 6-31++G, 6-311++G, 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-31++G(d,p), 6-311++G(d,p), illetve 6-311++G(2d,2p)) rendszert használva kiszámoltam különböző intermolekuláris belső koordináták (r_{NN} , α_1 , α_2) esetében a korrigálatlan (Uncorr.), a CP-korrigált, illetve a CHA-korrigált értékeket, amelyeket az 5.2.3-as táblázatban foglaltam össze. Ebben az esetben is először a korrigálatlan egyensúlyi geometriákat határoztam meg, majd utána numerikus gradiens segítségével kiszámoltam az új BSSE-mentes geometriai struktúrákat. Mivel a potenciál felület nagyon lapos, az optimalizációs eljárás hosszú ideig tartott és emiatt a konvergencia is lassú volt.

Hasonlóan az ammónia-víz rendszerhez, itt is megvizsgáltam, hogy a BSSE-korrigált geometriai optimalizálás során történik-e szimmetria változás a rendszeren belül, vagyis az r_{NN} tengely mentén létezik-e elfordulás. Az eredmények azt mutatták, hogy ebben az esetben sincs szimmetria változás a BSSE korrigálás következtében. A lényegi kérdés viszont az volt, hogy az α_1 , illetve α_2 szögek, hogyan változnak és a három lehetséges konfiguráció közül melyik lesz energetikailag a legstabilabb. A korrigálatlan eredmények azt mutatják, hogy a diffúz függvények használata elengedhetetlen, mivel csak ilyen esetben lesz a lineáris struktúra energetikailag kedvezőbb. Tovább növelve a bázis méretét az α_2 szög mérete növekszik és így a rendszer egyre jobban közelít az átmeneti (intermedier) állapot felé. BSSE-korrigált állapotban, már viszonylag kis bázisban is megkaphatjuk a lineáris struktúrát (a szimmetrikus elrendeződés nem jelenik, ez valójában egy átmeneti állapot). Míg nagy bázisok (6-31++G(d,p), 6-311++G(d,p), 6-311++G(2d,2p)) esetében az α_2 szög valahol a $19^\circ - 20^\circ$ körüli értékre tart. Az r_{NN} távolsággal kapcsolatban az tapasztalható, hogy amint növeljük a bázist egyre jobban csökken a BSSE. A CP korrigált értékek pedig jóval nagyobb szórást mutatnak, mint a CHA módszerrel kapott eredmények.

Összefoglalva az eddig megállapított tényeket, azt mondhatjuk, hogy az ammónia-ammónia dimer legstabilabb struktúrája az átmeneti állapot, és ennek alapján kijelenthető, hogy a dimer rendszer nem alkot egy megszokott hidrogén-híd kötést, hanem csak egy ún. kvázi hidrogén-híd kötést. Továbbá, ha a geometriai optimalizálás során figyelembe vesszük a BSSE korrigálást, nem szükséges a Dunning féle bázisokat használni ahhoz, hogy megkapjuk az előbb említett struktúrát, kisebb bázis függvényekkel is megfelelő eredményt érhetünk el. A számolások során megjelenő szimmetrikus struktúra egyértelműen

a BSSE miatt jelenik meg, mint lehetséges egyensúlyi állapot

5.3. Erőállandók és rezgési frekvenciák

A BSSE mentes struktúra meghatározása után érdemes megvizsgálni azt is, hogy hogyan változnak az erőállandók, illetve a rezgési frekvenciák. Az erőállandók az energia másodrendű deriváltjai és mivel az energia értékek tartalmaznak BSSE hibákat az várható, hogy az erőállandók értékeit is befolyásolni fogják. Ez által pedig a korrigált rezgési frekvencia értékek eltolódhatnak az IR spektrumban a korrigálatlan frekvenciákhoz képest, mivel az erőállandók és az egyensúlyi geometriai is megváltozik. Hasonlóan a geometria optimalizálási eljáráshoz, ebben az esetben sem használtunk analitikus kifejezést az erőállandók meghatározására, csak numerikus módszereket. A különböző belső koordinátáknak megfelelően homogén és vegyes deriváltak is megjelennek a számolásaink során, amelyeket különböző numerikus képlettel határozzuk meg. A homogén másodrendű deriváltakat úgy számoltam ki, hogy három különböző koordináta pozícióhoz tartozó energia értékekre illeszttem egy másodfokú függvényt, majd utána meghatároztam az egyensúlyi helyzetben a kapott függvény másodrendű, analitikus deriváltját az illető koordináta szerint. A vegyes deriváltak esetében pedig a következő kifejezést használtam:

$$\frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial x \partial y} = \frac{f(x + h_1, y + h_2) - f(x - h_1, y + h_2)}{4h_1 h_2} - \frac{f(x + h_1, y - h_2) - f(x - h_1, y - h_2)}{4h_1 h_2}, \quad (5.1)$$

ahol h_1 , illetve h_2 a deriválási léptékek az x , valamint az y koordinátákra vonatkozóan.

A korrigálatlan esetben kapott erőállandó mátrix azon elemeit számoltam újra, amelyek az optimalizálási paraméterként tekintett belső

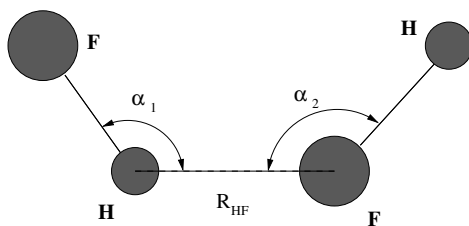
koordinátákhoz tartoznak, majd ezt a mátrixot használtam a rezgési frekvenciák meghatározására. Természetesen ez csak egy közelítés, mert szükség van a rögzített koordináták és a paraméterként használt belső koordináták vegyes deriváltjaira is, de ezek korrekcióját elhanyagoltam a homogén és a tiszta vegyes deriváltakhoz képest.

Hasonlóan a molekulákhoz, a molekuláris rendszerek esetében is $3N - 6$ normál rezgési frekvencia érték létezik (ahol N most már nem az illető molekulában található atomok száma, hanem az egyes molekulákhoz tartozó atomok számának összege). Ezen normál rezgések közül általában hat intermolekuláris jelleget mutat, ami abban nyilvánul meg, hogy a rezgés során a rendszert alkotó monomerek viszonylag mereven „rezegnek” egymáshoz képest. Mivel a dolgozatomban az intermolekuláris hatásokat vizsgáltam, számolásaim során csak az intermolekuláris frekvenciákat tanulmányoztam. Ezen frekvencia értékek az *IR* spektrumban, általában a 10 cm^{-1} - 650 cm^{-1} tartományban találhatóak.

A továbbiakban bemutatom négy különböző rendszerre (hidrogénfluorid, víz, ammónia, valamint ammónia-víz dimer) kapott BSSE-korrigált erőállandókat és rezgési frekvenciákat.

5.3.1. Hidrogénfluorid és víz dimer

A legegyszerűbb molekula rendszert, amelyet tanulmányoztam (5.5 ábra) a hidrogénfluorid dimer.



5.5.-es ábra. A hidrogénfluorid dimer geometriai struktúrája.

Az intermolekuláris paraméterek: r_{HF} - az egyik molekula H , illetve a másik molekula F atomja közti távolság, α_1 - az F_1 , H_1 és F_2 , valamint α_2 - a H_1 , F_2 és H_2 atomok által alkotott szög. Mivel egy síkbeli rendszerről van szó, a különböző torziós koordinátákat nem tekintettem paraméternek. Hasonlóan az ammónia-víz, illetve ammónia-ammónia rendszerekhez, itt is a BSSE-mentes geometriai optimalizálást a korrigálatlan struktúrából indítottam. Az újonnan kapott egyensúlyi struktúrák esetében kiszámoltam a megfelelő erőállandókat és a normál rezgésekhez tartozó frekvenciákat [85], amelyeket az 5.3.1-es és 5.3.2-es táblázatokban mutatok be.

Az irodalomban nagyon sok tanulmány található a hidrogén-fluorid rendszerrel kapcsolatban, hiszen az egyik legkisebb molekula rendszer. A BSSE-hibák [86–89], illetve intermolekuláris normál módusok [90,91] vizsgálatával kapcsolatban több átfogó munka is megjelent. Ezzel a rendszerrel kapcsolatban a szándékom az volt, hogy kiszámoljam a CHA-korrigált erőállandókat, valamint rezgési frekvenciákat és összehasonlítsam a korrigálatlan eredményekkel. Ebben az esetben a CP-korrigált módszert nem vettem figyelembe.

5.3.1.-es Táblázat. A hidrogénfluorid-hidrogénfluorid rendszer korrigálatlan, illetve CHA-korrigált erőállandói tíz különböző bázisban számolva SCF, illetve MP2 elméletek szintjén. /Zárójelben a bázisfüggvények száma./

Bázis	Mód.	f_{rr}		$f_{\alpha_1\alpha_1}$		$f_{\alpha_2\alpha_2}$	
		SCF	MP2	SCF	MP2	SCF	MP2
6-31G (22)	Unc.	.05549	.05873	.00990	.00948	.00832	.01254
	CHA	.05704	.05552	.01123	.01099	.00689	.00974
6-311G (32)	Unc.	.05108	.05584	.00915	.00968	.00772	.01276
	CHA	.04734	.05075	.00945	.00978	.00495	.00832

6-31G(d,p)	Unc.	.04346	.06873	.00819	.04324	.01263	.03302
(40)	CHA	.04008	.03658	.00885	.00888	.00968	.01208
6-311G(d,p)	Unc.	.03921	.04608	.00789	.00923	.00943	.01118
(50)	CHA	.03618	.03972	.00760	.00795	.00772	.00945
6-31++G(d,p)	Unc.	.03154	.03734	.00815	.00906	.00897	.01205
(50)	CHA	.03096	.02962	.00821	.00779	.00795	.00940
6-311++G(d,p)	Unc.	.03086	.03392	.00807	.00827	.00709	.00941
(60)	CHA	.02784	.02793	.00730	.00732	.00597	.00772
cc-pVDZ	Unc.	.04399	.05605	.00877	.01028	.00934	.01225
(40)	CHA	.04060	.04402	.00852	.00861	.00927	.01047
Aug-cc-pVDZ	Unc.	.02805	.03836	.00813	.00994	.00758	.01123
(68)	CHA	.02921	.03325	.00765	.00793	.00757	.00944
cc-pVTZ	Unc.	.02802	.04034	.00801	.00981	.00774	.01156
(100)	CHA	.02875	.04157	.00807	.00958	.00720	.00987
Aug-cc-pVTZ	Unc.	.02694	-	.00790	-	.00705	-
(160)	CHA	.02603	-	.00790	-	.00715	-

Tíz különböző bázist (6-31G, 6-311G, 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-31++G(d,p), 6-311++G(d,p), cc-pVDZ, Aug-cc-pVDZ, cc-pVTZ, illetve Aug-cc-pVTZ) használva, meghatároztam a három intermolekuláris koordinátához (r_{HF} , α_1 , α_2) tartozó BSSE-mentes diagonális és vegyes erőállandókat⁵ ($f_{rr}(a.u./\text{Å}^2)$, $f_{\alpha_1\alpha_1}(a.u./\text{Rad}^2)$, $f_{\alpha_2\alpha_2}(a.u./\text{Rad}^2)$).

Amint az várható volt, a CHA-korrigált értékek kisebbek, mint a korrigálatlan értékek és ez a táblázatban is egyértelműen megfigyel-

⁵A táblázatban, csak a diagonális értékeket mutatom be.

hető. A geometriai optimalizálás során, korrigálatlan esetben a 6-31G(d,p) bázis viselkedése eltért a többi bázishoz képest (az α_1 és α_2 szögek jóval kisebbek, mint a többi esetben), viszont a CHA módszer alkalmazásával ez a „szokatlan” viselkedés eltűnik. Hasonlóan az előbbi alfejezetekben tárgyalt rendszerekhez, itt is megfigyelhető, hogy a Dunning féle bázisok jóval kisebb BSSE-korrekciónak adnak.

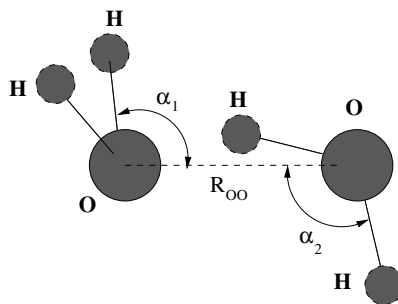
5.3.2.-es Táblázat. A hidrogénfluorid-hidrogénfluorid rendszer korrigálatlan, illetve CHA-korrigált intermolekuláris rezgési frekvenciái tíz különböző bázisban számolva SCF, illetve MP2 elméletek szintjén. /Zárójelben a bázisfüggvények száma./

Bázis	Mód.	$\omega_1(cm^{-1})$		$\omega_2(cm^{-1})$		$\omega_3(cm^{-1})$	
		SCF	MP2	SCF	MP2	SCF	MP2
6-31G (22)	Unc.	165.34	137.91	223.84	246.12	568.27	620.91
	CHA	180.16	173.96	221.88	248.64	559.71	575.36
6-311G (32)	Unc.	152.47	135.44	215.09	235.41	551.11	618.12
	CHA	160.74	173.34	193.40	224.06	507.64	531.68
6-31G(d,p) (40)	Unc.	127.10	131.74	230.85	233.60	600.44	746.61
	CHA	154.03	144.63	226.72	224.81	544.91	561.81
6-311G(d,p) (50)	Unc.	144.55	107.02	200.94	208.91	538.25	584.95
	CHA	147.97	151.50	203.54	214.68	497.53	520.18
6-31++G(d,p) (50)	Unc.	142.23	156.32	203.85	218.33	523.36	569.27
	CHA	139.58	135.41	202.81	199.24	509.17	514.10
6-311++G(d,p) (60)	Unc.	141.10	145.75	191.92	202.58	503.37	536.72
	CHA	133.76	133.48	180.97	191.44	466.10	482.27
cc-pVDZ (40)	Unc.	152.28	122.94	209.37	232.28	560.49	643.51
	CHA	162.00	163.10	217.19	222.35	568.68	546.43
Aug-cc-pVDZ (68)	Unc.	135.59	159.78	198.11	220.60	502.71	581.62
	CHA	138.88	146.47	195.51	198.71	492.45	524.58

cc-pVTZ	Unc.	135.69	153.48	190.36	208.24	509.56	599.50
(100)	CHA	138.20	161.65	193.48	221.24	498.17	557.27
Aug-cc-pVTZ	Unc.	134.05	-	193.50	-	497.84	-
(160)	CHA	131.28	-	193.03	-	493.83	-
Kísérleti		125		161		475	

A hat intermolekuláris jellegű normál rezgésből három rezgés a molekula szimmetria síkjában történik (ezeket a táblázatban is feltüntettem), három pedig a szimmetria síkból való kilépésként fogható fel.

Az intermolekuláris frekvenciákkal kapcsolatban, az eredmények nem annyira egyértelműen tükrözik az erőállandók esetében megállapított tényeket, mivel a különböző erőállandók hatásai keveredhetnek. Ha együtt követjük a bázis, illetve BSSE hatásokat azt láthatjuk, hogy a frekvencia értékek közelítenek a kísérleti eredményekhez, tehát a BSSE hibák kiszűrése fontos a számolások során. De ugyanakkor azt sem kell figyelem kívül hagyni, hogy az anharmonikus korrekciók is jelentős járulékot adhatnak. Mivel a potenciál görbe az intermolekuláris kölcsönhatások esetében laposabb, mint a molekulán belüli esetben, a rezgési amplitúdók is nagyobbak lesznek. Így azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a harmonikus közelítés nem elegendő.



5.6.-es ábra. A víz dimer geometriai struktúrája.

Hasonlóan a hidrogénfluorid dimerhez a víz-víz rendszer esetében is több elméleti [86, 87], illetve kísérleti [92, 93] eredmény található az irodalomban. A rendszer geometriai paraméterei az 5.6.-os ábrán láthatók. A molekula rendszernek C_s szimmetriája van, melynek a σ_h szimmetria síkját az első víz molekula O atomja, valamint a második molekula H , O , H atomjai alkotják.

5.3.3.-es Táblázat. A víz-víz rendszer korrigálatlan, illetve CHA-korrigált erőállandói nyolc különböző bázisban számolva SCF, illetve MP2 elméletek szintjén. /Zárójelben a bázisfüggvények száma./

Bázis	Mód.	f_{rr}		$f_{\alpha_1\alpha_1}$		$f_{\alpha_2\alpha_2}$	
		SCF	MP2	SCF	MP2	SCF	MP2
6-31G (26)	Unc.	.05176	.05260	.03506	.03685	.01856	.01656
	CHA	.05441	.05470	.03660	.03903	.01911	.01817
6-311G (38)	Unc.	.05807	.06512	.03589	.03905	.02156	.02151
	CHA	.05457	.05763	.03368	.03698	.01849	.01825
6-31G(d,p) (50)	Unc.	.03420	.04332	.02445	.03168	.01127	.01316
	CHA	.03685	.03950	.02561	.02965	.01156	.01209
6-311G(d,p) (62)	Unc.	.03550	.04351	.02172	.02692	.01150	.01149
	CHA	.03200	.03601	.02080	.02437	.01057	.01068
6-31++G(d,p) (62)	Unc.	.03323	.04325	.02208	.02789	.01318	.01569
	CHA	.02810	.02986	.02089	.02237	.01053	.01090
6-311++G(d,p) (74)	Unc.	.03070	.03834	.02070	.02705	.01268	.01471
	CHA	.02745	.02863	.01903	.02176	.01015	.01032
cc-pVDZ (50)	Unc.	.03499	.04442	.02316	.03187	.01075	.01221
	CHA	.03177	.03333	.02118	.02464	.01035	.01019
Aug-cc-pVDZ (86)	Unc.	.02429	.03544	.02002	.02813	.00921	.01084
	CHA	.02595	.03296	.01907	.02452	.00922	.01079

Az optimalizálási folyamat hasonló, mint az előbbi rendszer esetében. Az erőállandókra és rezgési frekvenciákra kapott eredményeket ugyanabban a tudományos cikkben [85] közöltem, ahol a hidrogénfluorid dimerre vonatkozó eredményeket is publikáltam. Ezeket az 5.3.3.-as, illetve 5.3.4.-es táblázatokban mutatom be.

5.3.4.-es Táblázat. A víz-víz rendszer korrigálatlan, illetve CHA-korrigált intermolekuláris rezgési frekvenciái nyolc különböző bázisban számolva SCF, illetve MP2 elméletek szintjén. /Zárójelben a bázisfüggvények száma./

Bázis	Mód.	$\omega_1(cm^{-1})$		$\omega_2(cm^{-1})$		$\omega_3(cm^{-1})$	
		SCF	MP2	SCF	MP2	SCF	MP2
6-31G (26)	Unc.	177.12	151.91	205.43	205.74	407.01	409.21
	CHA	181.96	173.74	211.30	211.96	412.57	418.86
6-311G (38)	Unc.	186.52	163.63	217.45	229.94	404.56	403.73
	CHA	179.23	153.81	210.19	214.34	391.52	390.23
6-31G(d,p) (50)	Unc.	137.91	141.77	177.04	204.63	377.18	428.78
	CHA	142.14	144.54	190.59	204.22	380.23	413.20
6-311G(d,p) (62)	Unc.	135.91	134.88	171.75	187.05	347.87	384.32
	CHA	127.88	125.20	164.02	173.99	340.35	368.91
6-31++G(d,p) (62)	Unc.	144.82	169.26	174.55	202.55	338.62	373.81
	CHA	136.51	141.30	162.59	171.06	328.04	339.58
6-311++G(d,p) (74)	Unc.	148.79	170.50	165.71	202.83	324.01	384.74
	CHA	138.07	147.43	157.13	172.24	311.05	352.65
cc-pVDZ (50)	Unc.	140.72	149.73	170.39	195.02	348.65	408.10
	CHA	128.33	113.32	164.05	170.11	336.58	367.22
Aug-cc-pVDZ (86)	Unc.	129.73	154.47	154.90	186.63	320.22	371.15
	CHA	129.29	143.12	156.21	179.05	314.28	350.79
Kísérleti		150		...		320	

Ebben az esetben is csak a molekula szimmetria síkjához tartozó rezgési frekvenciák értékeit mutatom be, mivel ezek a normál módusok összefüggésben hozhatók a paraméterként kezelt belső koordináták változásaival.

A BSSE hibák a víz dimerre is hasonló viselkedés mutatnak, kis bázisokban ezek a hibák nagyok, de amint növeljük a bázis méretet a különbségek egyre csökkennek. Ugyanakkor MP2 elmélet szintjén nagyobb a hiba, mint SCF szinten, valamint a Dunning féle bázisok BSSE tartalma kisebb, mint a Pople féle bázisoké. A BSSE nélküli eredmények közelítenek a kísérleti értékekhez, de szintén lényegese az anharmonikus korrekciók vizsgálata.

Összegezőképpen mind két rendszerrel kapcsolatban megállapítható, hogy a BSSE-mentes számolások lényeges korrekciót adnak, úgy az erőállandók, mint a normál rezgési frekvenciák esetében, közelítve a kísérleti eredményekhez.

5.3.2. Ammónia-víz és ammónia-ammónia dimer

Ezzel a két rendszerrel már foglalkoztam, amikor a BSSE szerepét tanulmányoztam a geometriai optimalizálással kapcsolatban. A rendszerekre jellemző geometriai paramétereket az 5.3.-as (ammónia-víz), illetve az 5.4.-es (ammónia-ammónia) ábrákon mutattam be. Amellett, hogy összehasonlítottam a BSSE-mentes geometriai struktúrát a kísérletileg kapott értékekkel, lehetőség van arra, hogy az új geometriából származó rezgési frekvencia értékeket is összevessem a kísérleti eredményekkel.

A két rendszerrel kapcsolatos, erőállandókra, illetve rezgési frekvenciákra vonatkozó eredményeimet a [61,62] tudományos cikkekben közöltem. Az 5.2.1.-es, illetve 5.2.2.-es fejezetekben leírt optimalizálási

eljárás után az adott egyensúlyi geometria esetében meghatároztam a geometriai paraméterként tekintett belső koordinátákhoz tartozó erőállandókat.

5.3.5.-es Táblázat. A ammónia-víz rendszer korrigálatlan, CHA, illetve CP-korrigált erőállandói hét különböző bázisban számolva SCF, illetve MP2 elméletek szintjén. /Zárójelben a bázisfüggvények száma./

Bázis	Mód.	f_{rr}		$f_{\alpha_1\alpha_1}$		$f_{\alpha_2\alpha_2}$	
		SCF	MP2	SCF	MP2	SCF	MP2
6-31G (28)	Unc.	.04904	.05430	.05314	.06061	.02488	.02411
	CHA	.04949	.05092	.05226	.05510	.02495	.02497
	CP	.04650	.04951	.06894	.06145	.03611	.02521
6-311G (41)	Unc.	.05234	.06281	.05268	.06176	.02661	.02688
	CHA	.04745	.05296	.04911	.05430	.02167	.02246
	CP	.03996	.04153	.04281	.04675	.02101	.02035
6-31G(d,p) (55)	Unc.	.03669	.04577	.03750	.04762	.01524	.01704
	CHA	.03857	.04231	.03887	.04613	.01589	.01866
	CP	.03535	.03993	.03834	.04465	.01641	.01720
6-311G(d,p) (68)	Unc.	.03737	.05095	.03583	.04664	.01606	.01946
	CHA	.03122	.03768	.03125	.03741	.01431	.01542
	CP	.02868	.03214	.03138	.03651	.01405	.01550
6-31++G(d,p) (68)	Unc.	.03512	.04720	.03855	.05221	.01818	.02027
	CHA	.02945	.03137	.03506	.03979	.01471	.01567
	CP	.02868	.03373	.03322	.04123	.01287	.01353
6-311++G(d,p) (81)	Unc.	.03157	.04341	.03538	.04795	.01691	.01970
	CHA	.02552	.03429	.03217	.03877	.01366	.01486
	CP	.02787	.03374	.03257	.03782	.01444	.01261
Aug-cc-pVDZ (145)	Unc.	.02790	.04181	.03374	.04749	.01345	.01526
	CHA	.02857	.03962	.03165	.04511	.01353	.01573
	CP	.02621	.03687	.03257	.04346	.01261	.01628

Eltérően az előbbi két rendszertől, összehasonlítást végeztem a CP, illetve CHA kiküszöbölési módszerekkel kapott eredményekre is. Az értékeket az 5.3.5, illetve 5.3.6 táblázatokban találhatóak, ahol $f_{rr}(a.u./\text{Å}^2)$, $f_{\alpha_1\alpha_1}(a.u./\text{Rad}^2)$, $f_{\alpha_2\alpha_2}(a.u./\text{Rad}^2)$ van megadva.

Nagy bázisokat (6-31++G(d,p), 6-311++G(d,p)) használva az ammónia-víz rendszerénél az figyelhető meg, hogy a CP és a CHA értékek közelítenek egymáshoz, de ugyanakkor ezeknek a bázisoknak még mindig számot tevő a BSSE tartalma. Egyedül csak az Aug-cc-pVDZ bázis az ahol ezen hibáknak már nincs lényeges szerepük.

5.3.6.-es Táblázat. A ammónia-ammónia rendszer korrigálatlan, CHA, illetve CP-korrigált erőállandói kilenc különböző bázisban számolva SCF, illetve MP2 elméletek szintjén. /Zárójelben a bázisfüggvények száma./

Bázis	Mód.	f_{rr}		$f_{\alpha_1\alpha_1}$		$f_{\alpha_2\alpha_2}$	
		SCF	MP2	SCF	MP2	SCF	MP2
6-31G (30)	Unc.	.02096	.03171	.02923	.03916	.02912	.03916
	CHA	.02613	.02605	.01313	.01480	.03703	.04312
	CP	.01710	.02045	.01221	.01484	.03506	.04452
6-311G (44)	Unc.	.01990	.02800	.02834	.03700	.02834	.03700
	CHA	.02066	.02331	.01156	.01319	.03375	.04004
	CP	.01667	.01906	.01313	.01300	.03362	.03651
6-31++G (44)	Unc.	.01930	.02807	.01456	.01579	.04141	.04638
	CHA	.01408	.01800	.01277	.01769	.03273	.03548
	CP	.01442	.01753	.01243	.01504	.03253	.03637
6-311++G (58)	Unc.	.01929	.02738	.01532	.01371	.04204	.04346
	CHA	.01556	.01860	.01303	.01529	.03238	.03789
	CP	.01513	.01806	.01289	.01469	.03272	.03706
6-31G(d,p) (60)	Unc.	.01935	.02855	.02229	.02857	.02229	.02857
	CHA	.01906	.02350	.00893	.00990	.02653	.03051

	CP	.01560	.01971	.00801	.01037	.02653	.03349
6-311G(d,p)	Unc.	.01783	.02775	.02095	.02765	.02095	.02765
(74)	CHA	.02134	.02172	.00762	.00870	.02272	.02757
	CP	.01344	.01742	.00643	.00854	.02114	.02653
6-31++G(d,p)	Unc.	.01589	.02600	.00957	.01118	.02759	.03643
(74)	CHA	.01267	.01739	.01011	.01127	.02377	.02847
	CP	.01296	.01751	.00932	.01090	.02337	.02705
6-311++G(d,p)	Unc.	.01346	.02248	.00841	.00997	.02484	.03429
(88)	CHA	.01205	.01643	.00801	.00996	.02167	.02715
	CP	.01214	.01687	.00801	.01037	.02127	.02626
6-311++G(2d,2p)	Unc.	.01089	.01971	.00670	.00871	.02039	.02955
(118)	CHA	.01023	.01775	.00686	.00909	.01978	.02764
	CP	.01024	.01779	.00706	.01060	.01959	.02619

Az ammónia-ammónia rendszer esetében megfigyelhető, hogy az erőállandók sokkal érzékenyebbek a geometriai változásokra, valamint az alkalmazott bázisfüggvényekre. Hasonlóan mint a geometriai optimalizálás során, itt is lényeges a diffúz függvények használata. Amíg a korrigálatlan esetben a 6-31++G(d,p), 6-311++G(d,p), illetve 6-311++G(2d,2p) bázisokkal kapott eredmények közt egyértelműen lát-szik az eltérés, addig a BSSE korrigált értékek lényeges korrekciót nem mutatnak, különösen MP2 elmélet szintjén.

A két rendszerről együttesen pedig az állapítható meg, hogy az egyensúlyi geometria korrekciója mellett az erőállandók BSSE hibáinak kiküszöbölése is fontos, mivel lényeges eltérés tapasztalható a korrigálatlan és a korrigált értékek közt. Továbbá a perturbációs elméletek szerepe is jelentős, mert ugyanazon bázist használva a BSSE MP2 szintű korrekciója nagyobb, mint az SCF szinté.

Hasonlóan az előbbi hidrogénfluorid, illetve víz dimer rendszerekhez, az intermolekuláris jellegű rezgési frekvenciák az adott bázis vagy közelítő módszer függvényében nem mutatnak egyértelmű tendenciát.

5.3.7.-es Táblázat. A ammónia-víz rendszer korrigálatlan, CHA, illetve CP-korrigált intermolekuláris rezgési frekvenciái hat különböző bázisban számolva SCF, illetve MP2 elméletek szintjén. /Zárójelben a bázisfüggvények száma./

Bázis	Mód.	$\nu_{10}(cm^{-1})$		$\nu_9(cm^{-1})$		$\nu_8(cm^{-1})$		$\nu_{13}(cm^{-1})$	
		SCF	MP2	SCF	MP2	SCF	MP2	SCF	MP2
6-31G (28)	Unc.	205.5	193.3	214.8	220.6	505.5	518.3	793.4	793.6
	CHA	203.1	201.2	212.8	211.7	485.8	464.3	701.6	713.5
	CP	231.9	201.4	287.1	219.3	573.3	522.5	795.8	792.6
6-311G (41)	Unc.	198.5	180.5	217.3	231.6	513.4	528.9	802.8	819.6
	CHA	187.3	174.2	205.9	207.0	472.2	465.4	713.9	722.8
	CP	159.3	112.7	188.4	189.2	467.2	464.0	799.7	816.0
6-31G** (55)	Unc.	161.5	168.3	181.6	200.2	423.8	455.3	662.2	704.4
	CHA	168.2	171.3	186.4	204.1	419.4	445.1	645.8	687.0
	CP	168.5	160.2	185.6	195.3	428.0	438.0	661.7	703.0
6-311G** (68)	Unc.	165.1	171.5	181.2	207.8	423.3	459.2	656.1	717.5
	CHA	150.9	140.6	166.7	178.3	384.8	396.2	639.4	704.6
	CP	148.7	133.2	164.2	166.4	396.6	409.4	654.8	715.5
6-31++G** (68)	Unc.	187.6	202.9	193.6	212.6	435.8	485.1	692.1	757.8
	CHA	161.6	157.1	178.1	163.7	402.7	406.1	671.4	748.4
	CP	153.6	151.7	174.0	181.6	406.1	435.2	690.3	755.9
6-311++G** (81)	Unc.	182.3	201.2	185.8	206.8	423.8	469.6	666.7	731.8
	CHA	155.1	158.9	171.5	170.3	390.9	407.1	649.5	726.0
	CP	165.5	148.0	173.9	179.6	405.7	422.8	665.5	729.8

Elsősorban azért, mert az erőállandó mátrix nem diagonális elemei is befolyásolják az értékeket, tehát nem köthető egy adott frekvencia érték, csak az egyik vagy másik erőállandó értékhez. Mégis a különböző diagonális értékeknek domináns szerepük van a frekvenciák meghatározásában, és megfigyelhető az, hogy a kiküszöbölési módszerekkel kapott „gyengébb” erőállandók a korrigálatlan frekvencia eredményekhez képest kisebb rezgési frekvencia értéket adnak. Az ammónia-víz esetében a frekvencia jelöléseket a *Yeo* [64] által bevezetett formában használtam.

5.3.7.-es Táblázat. A 10 - 800 cm^{-1} tartományban mért rezgési frekvenciák különböző „cyrogenikus” környezetben.

Frekvencia (cm^{-1})						
N_2^a	N_2^b	Ne^c	Ar^a	Ar^b	Kr^c	Hozzárendelés
600		662	638	638	631	ν_{13}
440	439	430	419	420	417	ν_8
420	414	411	402	402	390	?
				295	334	Kombinált
					311	
		202			197	ν_9
		180			193	ν_{10}
		20				ν_{15}

^aRef. [64].

^bRef. [65].

^cRef. [66].

Az 5.3.7.-es táblázatban található kísérleti értékekből is egyértelműen látható, hogy az eredmények nagyon érzékenyek a különböző N_2 , illetve nemes gáz (Ne, Ar, Kr) környezetre. Ugyanakkor, mivel a kölcsönhatási energiák nagysága összemérhető a különböző rezgési nívók

Bázis	Mód.	$\omega_2(cm^{-1})$		$\omega_3(cm^{-1})$		$\omega_4(cm^{-1})$		$\omega_5(cm^{-1})$		$\omega_6(cm^{-1})$	
		SCF	MP2	SCF	MP2	SCF	MP2	SCF	MP2	SCF	MP2
6-31G (30)	Unc.	104.8	126.5	131.9	161.4	145.7	182.6	247.7	279.1	470.8	526.7
	CHA	126.3	132.7	150.6	155.0	209.9	234.7	355.7	374.5	515.0	539.4
	CP	107.6	127.5	127.4	163.1	218.1	249.4	428.1	465.1	614.2	663.0
6-311G (44)	Unc.	98.9	117.1	128.9	151.2	131.5	158.0	245.2	270.4	482.5	527.4
	CHA	118.1	125.3	142.1	155.0	206.9	227.3	365.7	381.3	496.8	523.2
	CP	115.7	116.9	150.6	145.9	215.4	239.4	428.0	439.8	583.2	601.7
6-31++G (44)	Unc.	125.9	119.8	135.0	141.0	138.6	155.6	292.7	296.9	404.7	449.5
	CHA	80.5	61.6	87.5	103.5	113.1	124.7	224.9	230.3	395.3	430.0
	CP	81.9	76.6	89.7	118.4	114.7	126.6	225.8	244.2	393.9	427.0
6-311++G (58)	Unc.	125.9	114.9	144.6	149.4	149.5	156.7	313.9	306.4	421.6	436.0
	CHA	75.0	92.5	93.1	123.1	117.5	129.9	237.3	253.7	404.8	436.9
	CP	74.0	88.3	93.0	118.1	118.6	127.5	237.1	247.8	404.7	430.0
6-31G(d,p) (60)	Unc.	89.8	107.1	118.6	140.0	127.0	151.6	231.9	254.5	437.6	473.9
	CHA	106.4	111.1	134.9	149.3	189.7	203.6	374.4	389.1	550.3	547.5
	CP	93.6	120.5	120.7	148.3	193.0	208.1	376.3	405.0	623.0	605.2
6-311G(d,p) (74)	Unc.	88.2	120.6	116.4	135.9	122.4	151.1	222.1	246.1	423.8	463.0
	CHA	100.3	97.9	140.2	146.1	185.0	197.5	347.7	370.1	516.3	510.9
	CP	77.8	100.9	112.2	134.4	189.8	202.8	339.4	367.0	589.1	555.5

5.3.7.-es Táblázat. A ammónia-ammónia rendszer korrigálatlan, CHA, illetve CP-korrigált internolekuláris rezgési frekvenciái kilenc különböző bázisban számolva SCF, illetve MP2 elméletek szintjén (folytatás).

Bázis	Mód.	$\omega_2(cm^{-1})$		$\omega_3(cm^{-1})$		$\omega_4(cm^{-1})$		$\omega_5(cm^{-1})$		$\omega_6(cm^{-1})$	
		SCF	MP2	SCF	MP2	SCF	MP2	SCF	MP2	SCF	MP2
6-31++G	Unc.	95.6	105.9	114.6	127.4	123.6	155.2	251.8	286.8	383.5	424.1
(d,p)	CHA	78.3	49.4	89.0	99.2	117.6	131.5	202.9	226.0	377.1	404.3
(74)	CP	71.1	37.6	90.0	93.3	118.3	130.7	210.2	226.5	364.1	394.1
6-311++G	Unc.	90.5	102.3	114.7	131.7	116.0	146.8	248.3	290.3	363.3	407.2
(d,p)	CHA	65.3	59.3	85.3	95.0	109.3	125.1	197.2	219.8	355.6	388.7
(88)	CP	59.2	62.3	84.6	88.5	110.7	131.2	202.7	221.5	347.6	380.3
6-311++G	Unc.	65.2	65.3	100.2	110.1	104.7	137.6	218.1	248.1	335.3	390.7
(2d,2p)	CHA	63.0	57.4	96.0	104.9	101.5	129.2	205.4	229.0	339.0	392.5
(118)	CP	60.9	52.7	91.3	93.4	102.2	129.9	195.7	202.0	339.4	393.8

energiájával, nagyon nehéz a magasabb gerjesztési frekvenciákat kísér-

letileg meghatározni, mert a molekula dimer könnyen szétesik. Ami a CP, illetve CHA frekvenciákat illeti, az értékek között létezik némi eltérés, de mind ketten hasonló módon korrigálnak. Továbbá, ezek az értékek közelebb állnak a kísérleti eredményekhez, mint a megfelelő korrigálatlan eredmények. Köztudott, hogy a frekvenciák értékei nagyon érzékenyek a különböző típusú bázisfüggvényekre (pl. dupla, vagy tripla-zéta típusú bázisokat, esetleg diffúz, vagy polarizációs függ/-gvényt használunk). Azt reméltem, hogy a BSSE kiküszöbölésével sikerül megszüntetni ezt a jelenséget. Sajnos, ez nem egészen sikerült, mivel még mindig tapasztalható a bázis-függés. Az ammónia-ammónia rendszer esetében nem találtam kísérleti értékeket a kis frekvencia tartományra vonatkozóan. Több szerző [81,83] is utalt arra, hogy ezek meghatározása nagyon problematikus, mivel a molekulák közötti kölcsönhatások gyengék. Lényeges viszont a szomszédos molekula hatása a monomer rezgésekre, mivel találtak olyan esetet, ahol az intermolekuláris kölcsönhatás több mint 100 cm^{-1} eltolódást is eredményez. A dolgozatomban, viszont a monomerhez tartozó rezgési frekvenciák tanulmányozásával nem foglalkoztam. Ezekkel a közeljövőben szeretnék átfogóbban foglalkozni.

Az eddig tanulmányozott rendszerekkel kapcsolatban megállapítható, hogy számottevő eltérést a CP, illetve CHA értékek között nem tapasztalható. Továbbá a BSSE-mentes számolások lényeges korrekciót adnak úgy az erőállandók, mint a normál rezgési frekvenciák esetében, és ezek közelítenek a kísérleti eredményekhez. A rezgési frekvenciák esetében azonban további számolásokra van szükség, mivel várhatóan az anharmonikus korrekciók is lényeges hozzájárulást adhatnak. Ugyanakkor érdemes lenne az anharmonikus korrekciók BSSE-tartalmát is megvizsgálni. Ezekkel, reményeim szerint, az doktori tanulmányaimat követő időszakban szeretnék foglalkozni.

6. Összefoglaló

Dolgozatomban báziskiterjesztési effektust nem tartalmazó intermolekuláris kölcsönhatások leírására szolgáló kvantumkémiai közelítő módszerek alkalmazásáról számoltam be. Olyan számítógépes programot sikerült alkotni, amely képes a két BSSE kiküszöbölési módszert (CP, illetve CHA) alkalmazva, meghatározni a BSSE mentes dimer geometriát, erőállandókat, illetve harmonikus rezgési frekvenciákat, különböző geometria optimalizálási eljárásokat felhasználva. Az eredmények azt mutatják, hogy a BSSE kiküszöbölése lényeges változásokat eredményez az egyensúlyi geometriában, a molekula rendszer szimmetriájában, az erőállandók nagyságában, illetve a rezgési frekvenciák értékeiben. Ily módon, nem csak a kölcsönhatási energia esetében kell figyelembe venni, hanem a geometria optimalizálás során is.

A dolgozat új eredményei:

- A CP és a CHA módszerek alkalmazása geometria optimalizálási eljárásokban HF és MP2 elméletek szintjén;
- A BSSE mentes kötési energia meghatározása a formamid dimer három különböző geometriai konformációjára (ciklikus, zig-zag és lineáris) HF és MP2 elméletek szintjén;
- A molekularelazációs energia meghatározása a formamid dimer három különböző geometriai konformációjára (ciklikus, zig-zag és lineáris) HF és MP2 elméletek szintjén;
- Az ammónia-víz és ammónia-ammónia dimer BSSE mentes egyensúlyi geometriájának meghatározása HF, illetve MP2 elméletek

szintjén, valamint az eredményeknek a kísérleti értékekkel való összehasonlítása;

- Az ammónia-ammónia dimer esetében kapott "intermedier" geometriai struktúra megjelenésének elméleti magyarázata;
- A BSSE mentes CHA és CP típusú erőállandók, illetve harmonikus rezgési frekvenciák meghatározása hidrogénfluorid-hidrogénfluorid, víz-víz, ammónia-víz és ammónia-ammónia rendszerek esetében, HF és MP2 szinteken, valamint a kapott eredményeknek a kísérleti értékekkel való összehasonlítása;

7. Summary

The application of quantum mechanics techniques based on the timeindependent Schrödinger equation to the study of chemical systems lead to different differential equations that can only solved exactly for monoelectronic systems. In the most general case of the study of the poliatomic molecules, even upon to use of the so-called Born-Oppenheimer approximation to decouple the motion of the nuclei and the electrons of the system.

The well-known Hartree-Fock equations are obtained when the molecular orbital (MO) approximation is introduced. This approximation supposes that the electrons of the system are described by single-particle wavefunctions, spin-orbitals extended over the whole system. The total wavefunction of the system is later constructed from these MO's. In this way, a polyelectronic problem is transformed in a set of monoelectronic (coupled, non-linear) equations. For the Hartree-Fock method, the difficulties found in order to obtain analytically the exact solution implies that the exact spin orbitals to be used to build the Slater determinant must be approximated by linear combination of atomic orbitals (LCAO).

Historically, there is a case where the use of truncated basis sets under the LCAO approximation has been recognized to produce large inconsistencies, being many cases the main source of error like basis set superpositin error (BSSE). This is clearly the case of the calculation of weak intermolecular interactions.

It is widely recognized that the straightforward quantum chemical calculations often give too deep minima for weakly bounded intermolecular complexies. This „phenomenon” is called the „basis set superposition error” and is due to the fact of the description of the in-

dividual constituting molecules („monomer”) is actually better - in the energetic sense - within the complex („dimer”) than that which one has for the free monomers by using the same basis set. The reason for this is that within the complex each molecule makes use to some extent of the orbitals of the other one and this leads to an unphysical energy lowering.

Not only the interaction energies are affected by this BSSE-effects but their first and second order derivatives (geometry structure, force constants and harmonic vibrational frequencies). My aim is to give much more accurate description for this parameters using two alternative treatments of the BSSE problem of intermolecular interactions: the a posteriori CP correction scheme of Boys and Bernardi and the a priori exclusion by chemical Hamiltonian approach CHA.

Formamide dimer: Considering the results the following conclusion can be drawn. In all calculations the cyclic structure is roughly twice as stable as the other two, which is in agreement with the fact that it contains two hydrogen bonds. No significant tendencies could be observed as far as the small differences in the strength of individual hydrogen bonds in the different isomers/structures - the basis set effects etc. are bigger than these tiny effects and vary quite randomly.

Concerning the comparison of the different methods, one can see: *i)* As expected, the BSSE-free ΔE_{HF}^{CHA} and the BSSE-corrected CP interaction energies (ΔE_{HF}^{CP} and $\Delta E_{HF}^{CP,rel.}$) exhibit less deep minima than those given by the usual uncorrected ($\Delta E_{HF}^{unc.}$) HF one. Exactly the same effect can be seen in correlated level, namely the BSSE-free ΔE_{MP2}^{CHA} and the BSSE-corrected CP interaction energies (ΔE_{MP2}^{CP} and $\Delta E_{MP2}^{CP,rel.}$) are higher than the uncorrected ($\Delta E_{MP2}^{unc.}$) MP2 one. The difference between the CP and CHA results is essentially not significant, while the uncorrected interaction energies differ appreciably

from these three corrected results in all cases. *ii*) The use of larger basis sets (adding polarization function to a given basis) in the calculations provides a better description for the dimer structure. *iii*) Turning to the correlated level the amount of the BSSE content in the intermolecular interaction energies is much higher than those in Hartree-Fock level. Most probably, BSSE correction remains imperative even for the largest bases sets.

The HF and water dimer: Considering the results, the following conclusions can be drawn: *i*) In accord with the observation that the BSSE-free CHA interaction energies usually exhibit less deep minima than those given by the uncorrected methods both at the HF and at the correlated level of theory, in most cases the values of the diagonal force constants are significantly larger in the uncorrected case. Sometimes the opposite effect also can be observed which probably is the consequence of using not large enough basis sets. It has also been found that the BSSE-uncorrected geometries, both as the Hartree-Fock and correlated levels of the theory calculated in the 6-31G** basis set differ very much from the other ones. However, this discrepancy, which already observed by Salvador et al [??], more or less has been restored by using our CHA scheme. Turning to the calculation of the harmonic vibrational frequencies, no rigorous tendency was found because the frequency values can strongly depend on the modified dimer geometries. *ii*) As it can be expected, the difference between the values of the uncorrected and the CHA corrected results become smaller in large enough basis sets as the values of the intermolecular interactions converge to each other. *iii*) Another interesting observation is that the values of the diagonal force constants and harmonic vibrational frequencies calculated at the correlated level are larger than those obtained from the Hartree-Fock type calculation. This effect is a direct

consequence of the fact that at correlated level the interactions between the molecules are much stronger. *iv)* Turning to the correlated level, the amount of the BSSE content in the intermolecular interaction energies is much larger than that at the Hartree-Fock level and this effect manifests in the values of the force constants and harmonic vibrational frequencies too.

The ammonia-water: Considering the results, the following conclusions can be drawn: *i)* As it can be expected the BSSE-free CP and CHA interaction energies usually show less deep minima than those obtained from the uncorrected methods both at the HF and at the second order Møller-Plesset perturbation level of theory. From Tables 2 it can be concluded that apart from a few cases the values of the intermolecular diagonal force constants are significantly larger in the uncorrected case. In spite of this tendency sometimes opposite the effect also occurs, especially when the basis sets used are not large enough. We have to emphasize that the results are very sensitive to the applied basis sets and some of them as 6-31G, 6-31G** *etc.* are not really appropriate to describe the structure and the molecular properties. Concerning the calculation of the harmonical vibrational frequencies, there is no unambiguous tendency between the corrected and uncorrected results because the frequency values can strongly depend upon the modified dimer geometries. *ii)* We also note that the agreement between the CP and CHA-corrected results both at the HF and at correlated levels are very good. This observation is consistent with our previous studies in the field of intermolecular interactions. *iii)* Similarly to our earlier results, the difference between the uncorrected and corrected values become smaller for large enough basis sets as the values of the intermolecular interactions converge to each other. *iv)* It is also interesting to note, however, that the values of the diag-

onal force constants and harmonic vibrational frequencies calculated at correlated level are larger than those obtained from the Hartree-Fock calculation. This kind of behavior is a direct consequence of the fact that the correlated level the interactions between the molecules are much stronger. *v*) Focusing to the correlated level, the amount of BSSE in the intermolecular interaction energies is much larger than that at the HF level and this effect is also conserved in the values of the force constants and harmonic vibrational frequencies. All these results clearly indicate the importance of the proper BSSE-free correlation treatment with the well defined basis functions.

The ammonia dimer: Considering the results, the following conclusions can be drawn: *i* As it can be expected the BSSE-free CP and CHA interaction energies usually show less deep minima than those obtained from the uncorrected methods both at the HF and at the second order Møller-Plesset perturbation level of theory. From Table 2 it can be concluded that apart from a few cases the values of the intermolecular diagonal force constants are significantly larger in the uncorrected case. In spite of this tendency sometimes opposite the effect also occurs, especially when the basis sets used are not large enough. We have to emphasize that the results are very sensitive to the applied basis sets and some of them as 6-31G, 6-31G(d,p) *etc.* are not really appropriate to describe the structure and the molecular properties. But using diffuse or diffuse and polarization functions in the applied bases sets in practically all cases the counterpoise corrected results are fairly close to those given by the CHA-based methods for all the studied quantities. Concerning the calculation of the harmonic vibrational frequencies, there is no unambiguous tendency between the corrected and uncorrected results because the frequency values can strongly depend upon the modified dimer geometries. *ii* We also note

that the agreement between the CP and CHA-corrected results both at the HF and at correlated levels are very good. This observation is consistent with our previous studies in the field of intermolecular interactions. Similarly to our earlier results, the difference between the uncorrected and corrected values become smaller for large enough basis sets as the values of the intermolecular interactions converge to each other. *iii* It is also interesting to note, however, that the values of the diagonal force constants and harmonic vibrational frequencies of ammonia-ammonia dimer calculated at correlated level are larger than those obtained from the Hartree-Fock calculation. This kind of behavior is a direct consequence of the fact that the correlated level the interactions between the molecules are much stronger. *iv* In the BSSE corrected calculations both the HF and MP2 levels the cyclic state of the ammonia-ammonia dimer is disappeared and instead of it a new, so called intermediate asymmetric configuration is preferred. On the other hand, using diffuse functions in the basis set the quasi-linear geometry of the dimer is distorted and an intermediate configuration is found to be favored. *v* Focusing to the correlated level, the amount of BSSE in the intermolecular interaction energies is much larger than that at the HF level and this effect is also conserved in the values of the force constants and harmonic vibrational frequencies. All these results clearly indicate the importance of the proper BSSE-free correlation treatment with the well defined basis functions.

Köszönetnyilvánítás

Végül köszönetemet szeretném kifejezni mindazoknak, akik munkám során segítettek. Köszönettel tartozom:

- témavezetőmnek, **Dr. Vibók Ágnes** egyetemi tanárnak - akivel együttműködtem a dolgozat eredményeinek elérésében - az értékes tanácsaiért, útmutatásaiért és a doktori tanulmányom ideje alatt nyújtott segítségért;
- **Prof. Dr. Suhai Sándornak** a Heidelbergi Rákkutató Intézet Biofizika Osztálya vezetőjének - akivel együttműködtem a dolgozat eredményeinek elérésében - a németországi tartózkodásom alatti kutató munkámhoz nyújtott anyagi támogatásért, valamint a hasznos és értékes tanácsaiért;
- **Elméleti Fizikai Tanszék** vezetőinek és munkatársainak a munkafeltételek biztosításáért, valamint a doktori tanulmányom ideje alatt nyújtott szakmai segítségért;
- **Alapítvány a Magyar Felsőoktatásért és Kutatásért** alapítványnak a doktori tanulmányaimhoz nyújtott anyagi támogatásáért;
- **Dr. Mayer Istvánnak** a KKKI tudományos tanácsadójának a sok értékes szakmai tanácsért;
- **Dr. Halász Gábor** egyetemi docensnek - akivel együttműködtem a dolgozat eredményeinek elérésében - a programozással kapcsolatos útmutatásaiért és hasznos tanácsaiért;
- **Dr. Pozsony Ferencnek** a Kolozsvári "Babeş-Bolyai" Egyetem tanárának a kézirattal kapcsolatos nyelvtani megjegyzésekért.

Mindenkinek őszinte köszönetemet szeretném kifejezni, akik a doktori tanulmányaim alatt, illetve a doktori dolgozatom összeállításában segítettek és hasznos tanácsokkal láttak el.

Publikációs jegyzék

Cikkek:

1. A. Bende, Á. Vibók, G. J. Halász, S. Suhai: „Theoretical Study of Hydrogen Bonds between Acetylene and Hydrogen-Halids”, International Journals of Quantum Chemistry, (beküldve).
2. A. Bende, V.Toşa: „*Ab initio* Density Functional Study of CF_2HCl and its isotopic species”, STUDIA (physics) „Babeş-Bolyai” University, Cluj-Napoca (elfogadva).
3. A. Bende, Á. Vibók, G. J. Halász, S. Suhai: „*Ab initio* Study of the Ammonia - Ammonia Dimer. BSSE-free Structures and Intermolecular Harmonic Vibrational Frequencies”, International Journals of Quantum Chemistry, (elfogadva).
4. A. Bende, Á. Vibók, G. J. Halász, S. Suhai: „*Ab initio* Study of the Ammonia - Water Dimer. BSSE-free Structures and Intermolecular Harmonic Vibrational frequencies”, Acta Physica et Chimica Debrecina, **XXXVI**, 7-23 (**2003**).
5. A. Bende, M. Knapp-Mohammady, S. Suhai: „BSSE-free Description of Intermolecular Force Constants in Hydrogen Fluoride and Water Dimers”, International Journals of Quantum Chemistry, **92**(2), 152 - 159 (**2003**).
6. A. Bende, Á. Vibók, G. J. Halász, S. Suhai: „BSSE-free Description of the Formamide Dimers”, International Journals of Quantum Chemistry **84**(6), 617 - 622 (**2001**).
7. A. Bende, V.Toşa: „A Model for Infrared Multiple Photon Excitation of CF_2HCl ”, Roumanian Reports in Physics **51**, 917 - 922 (**1999**).

8. A. Hamza, A. Bende: „ $(SF_6)_n - Ar_m$ Cluster Structures”, STU-DIA(physics) „Babeş-Bolyai” University, Cluj-Napoca, 55 - 65 (1997).

Konferencia Részvétel - Poszter:

1. 9th International Conference of Chemistry, 2003 November 14-16, Kolozsvár, Románia, **Conference Proceedings:** A. Bende: ”Basis Set Superposition Error in Formamide-Water and Formamide-Formamide Intermolecular Interactions”, pp. 112-115.
2. 3rd Conference on Isotopic and Molecular Processes PIM, 2003 szeptember 25 - 27, Kolozsvár, Románia, **Poster:** A. Bende V.Toşa: „*Ab initio* Density Functional Study of *IR* Absorbation Spectra and Anharmonic Frequency Corrections for CF_2HCl and its isotopic species”.
3. 2nd Conference on Isotopic and Molecular Processes PIM, 2001 szeptember 27 - 29, Kolozsvár, Románia, **Poster:** A. Bende V.Toşa, V. Cosma: „Computer Simulation of Molecular Absorption Spectra for Asymmetric Top Molecules: CF_2HCl as Case of Study”.
4. 1st Conference on Isotopic and Molecular Processes PIM, 1999 szeptember 23 - 25, Kolozsvár, Románia, **Poster:** A. Bende V.Toşa, V. Cosma: „Simulation of Multiphoton Excitation Spectra of CF_2DCI ”.

Konferencia Részvétel - Előadás:

1. 9th International Conference of Chemistry, 2003 November 14-16, Kolozsvár, Románia, ”Basis Set Superposition Error in Formamide-Water and Formamide-Formamide Intermolecular Interactions”.
2. The 5th Transylvanian Summer University in Physics, 1997 szeptember 1 - 5, Ilyefalva, Románia: „Computer Simulation of $(SF_6)_n - Ar_m$ Molecular Cluster”.

Irodalom

- [1] E. Kapuy, F. Török: *Az Atomok és Molekulák Kvantumelmélete*. Akadémiai Kiadó, Budapest, (1975).
- [2] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. MacMillian Publishing Co. Inc. (1982).
- [3] J. A. Pople: *Nobel Lecture: Quantum Chemical Models*, Rev. Mod. Phys. **71**(5), 1267-1274, (1999).
- [4] D. R. Hartree: Proc. Cambridge Phil. Soc. **24**, 89 (1928), V. Fock: Z. Physik **61**, 126 (1930), J. C. Slater: Phys. Rev. **35**, 210 (1930).
- [5] C. C. J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. **23**, 69 (1951).
- [6] C. Møller and M. S. Plesset, Phys. Rev. **46**, 618 (1934).
- [7] I. Mayer: *Fejezetek a Kvantumkémiaiából*, Budapesti Műszaki Egyetem, Budapest (1987).
- [8] H. B. Jansen, P. Ross, Chem. Phys. Lett. **3**, 140 (1969).
- [9] B. Liu, A. D. McLean, J. Chem. Phys. **59**, 4557 (1973).
- [10] P. S. Salvador: *Implementation and Application of Basis Set Superposition Error-Correction Schemes to the Theoretical Modeling of Weak Intermolecular Interactions*, Ph.D. thesis, University of Girona, Spain.
- [11] S. F. Boys, F. Bernardi, Mol. Phys. **19**, 553 (1970).
- [12] A. Johansson, P. Kollman, S. Rothenberg, Theor. Chim. Acta **29**, 167 (1973).

- [13] J. P. Daudey, P. Claverie and, J. P. Malrieu, *Int. J. Quantum Chem.* **8**, 1 (1974).
- [14] I. Mayer, L. Turi, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **43**, 227 (1991).
- [15] I. Mayer *Int. J. Quantum Chem.* **23**, 341 (1983).
- [16] A. J. Sadlej, *J. Chem. Phys.* **95**, 6705 (1991).
- [17] I. Mayer, *J. Chem. Phys.* **97**, 5257 (1992); A. J. Sadlej, *J. Chem. Phys.* **97**, 5259 (1992).
- [18] J. M. Cullen, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **25**, 193 (1991).
- [19] M. Gutowski, G. Chalasinski, *J. Chem. Phys.* **98**, 5540 (1993).
- [20] E. Gianinietti, M. Raimondi, E. Tornaghi, *Int. J. Quantum Chem.* **60**, 157 (1996); A. Flamulari, E. Gianinietti, M. Raimondi, M. Sironi, I. Vandoni, *Theor. Chem. Acc.* **99**, 358 (1998).
- [21] T. Nagata, O. Takahashi, K. Saito, S. Iwata, *J. Chem. Phys.* **115**, 3553 (2001).
- [22] F. F. Muget, G. W. Robinson, *J. Chem. Phys.* **102**, 3648 (1995).
- [23] L. Turi, J. J. Dannenberg, *J. Phys. Chem.* **97**, 2488 (1993).
- [24] P. Valiron, I. Mayer, *Chem. Phys. Lett.* **275**, 46 (1997).
- [25] J. C. White, E. R. Davidson, *J. Chem. Phys.* **93**, 8029 (1990).
- [26] I. Mayer, P. R. Surján, *Chem. Phys. Lett.* **191**, 497 (1992).
- [27] I. Mayer, Á. Vibók, *Chem. Phys. Lett.* **136**, 115 (1987); I. Mayer, Á. Vibók, *Chem. Phys. Lett.* **140**, 558 (1987); Á. Vibók, I. Mayer, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **170**, 9 (1988).

- [28] I. Mayer, P. R. Surján, *Int. J. Quantum Chem.* **36**, 225 (1989).
- [29] I. Mayer, P. R. Surján, Á. Vibók, *Int. J. Quantum Chem. Sym.* **23**, 281 (1989).
- [30] I. Mayer, Á. Vibók, *Int. J. Quantum Chem.* **40**, 139 (1991).
- [31] Á. Vibók, I. Mayer, *Int. J. Quantum Chem.* **43**, 801 (1992).
- [32] I. Mayer, Á. Vibók, G. J. Halász, P. Valiron, *Int. J. Quantum Chem.* **57**, 1049 (1996); G. J. Halász, Á. Vibók, P. Valiron, I. Mayer, *J. Phys. Chem.* **100**, 6332 (1996).
- [33] I. Mayer, Á. Vibók, *Mol. Phys.* **92**, 503 (1997).
- [34] Á. Vibók, G. J. Halász, I. Mayer, *Mol. Phys.* **93**, 873 (1998).
- [35] G. J. Halász, Á. Vibók, S. Suhai, *Int. J. Quantum Chem.* **68**, 151 (1998).
- [36] I. Mayer, P. Valiron, **109**, 3360 (1998).
- [37] Á. Vibók, G. J. Halász, I. Mayer, *Mol. Phys.* **93**, 873 (1998).
- [38] I. Mayer, *Int. J. Quantum Chem.* **70**, 41 (1998).
- [39] I. Mayer, *Int. J. Quantum Chem.* **90**, 89 (2002).
- [40] I. Mayer, *Mol. Phys.* **89**, 515 (1996).
- [41] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. MacMillian Publishing Co. Inc. (1982).
- [42] P. Pulay, *Adv.Chem.Phys.*, **69**, 241 (1987).

- [43] Press. W. H., Flannery. B. P., Teukolsky. s. A., and Vetterling. W. T., *X. Minimization or Maximization of Functions*, Numerical Recipes, Cambridge University Press, Cambridge. 387-448 (1986).
- [44] G. Herzberg: *Molecular Spectra and Molecular Structure. II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand, Princeton (1945).
- [45] E. B. Wilson, Jr. J. C. Decius, P. C. Cross: *Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*, McGraw-Hill Book Company, Inc., New-York, Toronto, London (1955).
- [46] I Kovács, J. Szőke: *Molekula spektroszkópia*, Akadémia Kiadó, Budapest (1987).
- [47] J. M. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Jr. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, Ö. 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. Lui, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komáromi, 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, J. A. Pople, Gaussian98; Gaussian Inc.: Pittsburgh, PA (1998).
- [48] Contributed and documented by M. Dupuis, A. Farazdel, HONDO-8 from MOTECC-91; IBM corporation Centre for Scientific&Engineering Computations: Kingston, NY (1991).

- [49] I. Mayer, P. Valiron, CHA-MP2 Program, Budapest (1998).
- [50] T. Beu, NOMAD Program, Kolozsvár (1997).
- [51] J. S. Kwiatkowski, J. Leszczynski, *J. Mol. Struct.*, **270**, 67 (1992).
- [52] J. S. Kwiatkowski, J. Leszczynski, *J. Mol. Struct.*, **297**, 277 (1993).
- [53] N. A. Burton, S. S.-L. Chiu, M. M. Davisson, D. V. S. Green, I. H. Hiller, J. J. W. McDouall, M. A. Vincent, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89**, 2631 (1993).
- [54] A. Lisini, M. P. Keane, S. Lunell, N. Correia, A. Naves de Brito, S. Svensson, *Chem. Phys.*, **169**, 379 (1993).
- [55] J. Florian, B. G. Johnson, *J. Phys. Chem.*, **98**, 3681 (1994).
- [56] V. Hrouda, J. Florian, M. Polasek, P. Hobza, *J. Phys. Chem.*, **98**, 4742 (1994).
- [57] S. Suhai, *J. Chem. Phys.*, **103**, 7030 (1995).
- [58] A. Bende, Á. Vibók, G. J. Halász, S. Suhai, *Int. J. Quantum Chem.*, **84**, 617 (2001).
- [59] C. Defrançois, V. Périquet, S. Carles, J. P. Schermann, L. Adamowicz, *Chem. Phys.*, **239**, 475 (1998).
- [60] B. Paizs, I. Mayer, *Chem. Phys. Lett.*, **220**, 97 (1994).
- [61] A. Bende, Á. Vibók, G. J. Halász, S. Suhai, *Acta Physica et Chimica Debrecina* (nyomdába).
- [62] A. Bende, Á. Vibók, G. J. Halász, S. Suhai, *Int. J. Quantum Chem.* (elfogadva).
- [63] A. G. Yeo, T. A. Ford, *J. Mol. Struct. (Theochem.)*, **168**, 247 (1988).

- [64] A. G. Yeo, T. A. Ford, *Spectrochim. Acta*, **47A**, 485 (1991).
- [65] B. Nelander, L. Nord, *J. Chem. Phys.*, **86**, 4375 (1982).
- [66] A. Engdahl, B. Nelander, *J. Chem. Phys.*, **91**, 6604 (1989).
- [67] P. Herbine, T. R. Dyke, *J. Chem. Phys.*, **83**(8), 3768 (1985).
- [68] P. Skurski, M. Gutowski, *J. Chem. Phys.*, **108**, 6303 (1998).
- [69] P. A. Stockman, R. E. Bumgarner, S. Suzuki, G. A. Blake, *J. Chem. Phys.*, **96**(4), 2496 (1992).
- [70] F. F. Muguët, G. W. Robinson, **102**(9), 3648 (1994).
- [71] F. F. Muguët, G. W. Robinson, **102**(9), 3655 (1994).
- [72] J. S. Lee, S. Y. Park, *J. Chem. Phys.*, **112**, 230 (2000).
- [73] M. Kieninger, S. Suhai, *J. Comp. Chem.*, **17**(13) 1508 (1996).
- [74] S. B. Jursic, *J. Mol. Struct. (TheoChem.)*, **434**, 29 (1998).
- [75] T. A. Beu, U. Buck, *J. Chem. Phys.*, **114**, 7848 (2001).
- [76] T. A. Beu, U. Buck, *J. Chem. Phys.*, **114**, 7853 (2001).
- [77] E. H. T. Olthof, A. Van der Avoird, P. E. S. Wormer, *J. Chem. Phys.*, **101**, 8430 (1994).
- [78] D. D. Nelson, G. T. Fraser, W. Kelemperer, *J. Chem. Phys.*, **83**, 6201, (1985).
- [79] H. Linnartz, W. L. Meerts, M. Havenith, *Chem. Phys.*, **193**, 327 (1995).
- [80] M. Behrens, U. Buck, R. Fröchtenicht, M. Hartmann, M. Havenith, *J. Chem. Phys.*, **107**(18), 7179 (1997).

- [81] M. Snels, R. Fantoni, S. Sanders, W. L. Meerts, *Chem. Phys.*, **115**, 79 (1987).
- [82] B. Heijmen, A. Bizzarri, S. Stolte, J. Reuss, *Chem. Phys.*, **126**, 201 (1988).
- [83] F. Huisken, T. Pertsch, *Chem. Phys.*, **126**, 213 (1988).
- [84] M. Havenith, H. Linnartz, E. Zwart, A. Kips, J. J. ter Meulen, W. L. Meerts, *Chem. Phys. Lett.*, **193**(4), 261 (1992).
- [85] A. Bende, M. Knapp-Mohammady, S. Suhai, *Int. J. Quantum Chem.*, **92**(2), 152 (2003).
- [86] B. Paizs, P. Salvador, A. G. Császár, M. Duran, S. Suhai, *J. Comp. Chem.*, **22**(2), 196 (2001).
- [87] C.-Y. Park, Y. Kim, Y. Kim, *J. Chem. Phys.*, **115**(7), 2926 (2001).
- [88] C. Maerker, P. von R. Schleyer, K. R. Liedl, T.-K. Ha, M. Quack, M. A. Suhm, *J. Comp. Chem.*, **18**(14), 1695 (1997).
- [89] G. S. Tschumper, M. D. Kelty, H. F. Shaefer, *Mol. Phys.*, **96**(4), 493 (1999).
- [90] M. Quack, M. A. Suhm, *J. Chem. Phys.*, **95**, 28 (1991).
- [91] M. Quack, M. A. Suhm, *Chem. Phys. Lett.*, **171**, 517 (1990).
- [92] M. J. Wójcik, S. A. Rice, *J. Chem. Phys.*, **84**(6), 3042 (1986).
- [93] J. R. Reimers, R. O. Watts, *Chem. Phys.*, **85**, 83 (1984).