

DO2

Doktori értekezés

A KÉMIAI KÖTÉS KVANTUMKÉMIAI LEÍRÁSA

írta:

Mayer István

MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
Központi Kémiai Kutató Intézete

Budapest

1986

TARTALOMJEGYZÉK

	oldal
I. BEVEZETÉS	1
II. A "KÉMIAI" HAMILTON-OPERÁTOR	12
II.1. Keltő és eltüntető operátorok ("Vegyes" másodkvantált formalizmus nem ortogonális bázis esetére)	12
A $\hat{\Phi}_U^-$ "valódi" eltüntető operátor definíciója	16
II.2. Az atomi töltés operátora	17
Várható értékek	18
Bizonyítás	19
II.3. A Hamilton-operátor	25
II.4. A báziskiterjesztési probléma	27
II.5. A Hamilton-operátor felbontása	33
II.6. A Hamilton-operátor tagjai	42
II.7. Energia-particionálás	52
II.8. Intermolekuláris kölcsönhatások	58
A Hamilton-operátor felbontása intermolekuláris esetben ..	58
A szupermolekula energiájának BSSE tartalma	62
Biortogonális perturbációs elmélet	64
Intermolekuláris perturbációs elmélet	66
III. KÖTÉSREND- ÉS VEGYÉRTÉKINDEXEK AZ AB INITIO ELMÉLETBEN....	73
III.1. Kötésrend egydetermináns hullámfüggvények esetén	73
A definíció	76
Invariancia	79
Kapcsolat a Wiberg-indexszel	80
Azonos magvú kétatomos molekulák kötésrend-indexei	82
Kapcsolat a másodrendű sűrűségmátrixszal	88
III.2. Vegyérték egydetermináns hullámfüggvények esetén ...	89
A vegyérték-indexek fizikai értelmezése	93
III.3. Néhány alkalmazás	96
Kötésrend háromcentrumú kételektronos kötések esetén ...	98
A d-pályák szerepe hipervalens kénvegyületekben	100
III.4. Általánosítás korrelált hullámfüggvényekre	107
IV. NEMORTOGONÁLIS LOKALIZÁLT PÁLYÁK	115
IV.1. A posteriori lokalizálás Magnasco-Perico féle ill. projekciós kritérium szerint	115
A lokalizált pályák meghatározására szolgáló egyenletek	118
Részleges ortogonalitási tulajdonságok	124
CNDCO-szintű modellszámítások	125
IV.2. Tétel speciális struktúrájú lokalizált pályák levezéséről	130
Egzisztencia-tétel	131
IV.3. A speciális struktúrájú lokalizált pályák a posteriori meghatározása	134
IV.4. A speciális struktúrájú lokalizált pályák közelítő a priori meghatározása	136
Ortogonális bázis esete	137
Átfedő bázis esete	146
A "linearizált SCF módszer"	153
IV.5. Nem ortogonális lokalizált geminálok alkalmazása a kémiai kötések leírására	157
V. ÖSSZEFOGLALÁS	163
Köszönetnyilvánítás	172
PUBLIKÁCIÓS JEGYZÉK	173
IRODALOMJEGYZÉK	176
AZ ALKALMAZOTT RÖVIDÍTÉSEK JEGYZÉKE	182

I. BEVEZETÉS

A kémiai kötés a kémia legfontosabb, empirikusan kialakult fogalmai közé tartozik; Heitler és London óta tudjuk, hogy jellegzetesen kvantummechanikai kölcsönhatások eredményeként jön létre. Ennek megfelelően a kémiai kötés természetének mélyebb megértését célzó vizsgálatok a kvantumkémia egyik fontos kutatási területét jelentik. Sajátságos - és véleményem szerint nem túl szerencsés - módon azonban a kvantumkémia fejlődésével, a számítási lehetőségek és módszerek tökéletesedésével a kémiai kötéssel kapcsolatos általános elméleti problémák (más fontos kvalitatív fogalmakhoz hasonlóan) bizonyos mértékig, legalábbis viszonylag, háttérbe szorultak; a kutatók többségének figyelme az ilyen elvi jellegű kérdések helyett az egyes molekulákra végzett számítások felé, illetve az ilyen számítások végzését egyre magasabb szinten lehetővé tevő módszerek és számítógépprogramok fejlesztése felé fordult. Megítélésem szerint azonban már mód és szükség van arra, hogy a megnövekedett számítási lehetőségekre támaszkodva, s a felhalmozódott óriási numerikus tapasztalatot szem előtt tartva ezekhez a régi kérdésekhez új módon próbáljunk meg közelíteni.

A szűkebb értelemben vett kvantumkémia molekulák elektronszerkezetének és ehhez kapcsolódó egyéb tulajdonságainak elméleti leírásával foglalkozik; a tárgyalás az esetek túlnyomó részében a Born-Oppenheimer közelítésben felírt stacionárius (időtől független)

Schrödinger-egyenleten alapul. A kvantumkémiai vizsgálatok célja ugyanakkor gyakran igen eltérő lehet. Így egyes esetekben pontos számértékeket kívánnak kapni valamely fizikai mennyiségre egy-egy individuális molekula vonatkozásában, hogy megpróbálják számításokkal helyettesíteni a kísérletet, illetve megjósolni annak pontos számszerű eredményét. Ez az esetek többségében ma még nem reális célkitűzés, s nekem személy szerint kétségeim is vannak ennek a "számítógép műszer helyett" programnak célravezető voltát illetően. (Speciális esetek, pl. másként megközelíthetetlen asztrokémiai problémák természetesen kivételt jelenthetnek*.)

A gyakorlatban a különlegesen precíz számértékek előállításánál sokkal fontosabbak azok a vizsgálatok, amelyek során a kvantumkémiai számításokkal igyekeznek a kísérleti eredményeket azzal a pontossággal reprodukálni, amely már lehetővé teszi azt, hogy végrehajtsák az egyes kísérleti eredmények asszignálását, interpretálását és rendszerezését.

Jellegében eltérő, de - mint már említettem - szintén fontos feladata kell legyen a kvantumkémianak az, hogy fogalmilag is kapcsolatot teremtsen a kvantummechanika és a "hagyományos" (szűkebb értelemben vett) kémia között, s lehetővé tegye, hogy megkeressük a különböző kémiai törvényszerűségek és tendenciák kvantummechanikai gyökereit. Ebből a célból kétféle irányból is el lehet indulni. Egyrészt induktív vizsgálati módszert alkalmazva a posteriori analizálhatjuk a kvantumkémiai számítások eredményeit - a hullámfüggvényeket és a különböző mennyiségek számított értékeit -, összevetve a kísérletekkel, hogy ily módon értelmezhesük

* Természetesen ugyanez érvényes reagáló molekulák potenciálfelületeire is, hiszen azok önmagukban nem is mérhetőek.

a trendeket ill. megtaláljuk az empirikus jellegű kémiai fogalmak elméleti megfelelőit. Ilyen tipikus a posteriori elemzést tesz lehetővé pl. a lokalizált pályák használata. Másrészt véleményem szerint ígéretesnek tűnik egy deduktív tárgyalásmód, amely közvetlenül a molekuláris rendszerben fellépő kölcsönhatások a priori analízisén alapul; ez a feladat még nem tekinthető teljesen megoldottnak. Megjegyzendő, hogy természetesen nem lehet éles határt húzni ezek között a különböző típusú kvantumkémiai tárgyalásmódok között, s ezek nem is tekinthetők függetlennek egymástól. Így a különböző kölcsönhatások említett a priori analízisében elért minden eredmény jelentős segítséget jelenthet abban, hogy a hullámfüggvények a posteriori analízisét hatékonyabbá tehesük, és - remélhetően - abban is, hogy jobb számítási módszereket fejleszthessünk ki. Ehhez hasonlóan az eredetileg a hullámfüggvények a posteriori analíziséből származtatott lokalizált pályákat gyakran arra is jól fel lehet használni, hogy belőlük mint építőblokkokból kiindulva szerkesszük meg egy egész molekula hullámfüggvényét.

A jelen munka épp ilyen jellegű megközelítésekkel foglalkozik: először bemutatom a Born-Oppenheimer Hamilton-operátor a priori analízisével kapcsolatos eredményeimet, majd ezekből kiindulva azt vizsgálom, hogy miként lehet minél több "kémiai" információt kinyerni a különböző molekulákra végzett ab initio számítások során kapott hullámfüggvényekből a posteriori analízisük segítségével.

Végül azt a kérdést tekintem röviden át, hogy a (nem ortogonális) lokalizált pályák - ill. esetleg lokalizált geminálok - használata

lata miképpen teszi lehetővé az egyes kémiai kötésekben belül, ill. az egyes kötések között ható kölcsönhatások figyelembevételét.

Mielőtt rátérnék a konkrét eredmények és javaslatok ismertetésére, célszerűnek látszik kicsit részletesebben szólni arról, hogy mi indokolta ezeket a vizsgálatokat, s röviden felvázolni, hogy milyen feladatokkal fogok foglalkozni a disszertáció további fejezeteiben.

Különösen élesen merül fel az a kérdés, hogy tulajdonképpen miért is van szükség a Born-Oppenheimer Hamilton-operátor speciális kémiai szempontú analízisére, hiszen nyilvánvalónak látszik, hogy ez a Hamilton-operátor jó pontossággal számot ad minden kémiai-
lag fontos kölcsönhatásról. Arról van azonban szó, hogy ez az operátor egyedi részecskékre - elektronokra és magokra - vonatkozik, és - bár implicite nyilván tartalmazza - explicite nem tükrözi az olyan jólismert kémiai tényeket, mint pl. az atomok közötti kölcsönhatások elsődlegesen páronkénti jellegét és gyakran jó közelítésben additív voltát,* sem azt, hogy léteznek hasonló kötések hasonló molekulákban, amelyek nyilvánvalóan az egyik molekuláról a másikra átvihető kölcsönhatások eredményeként jönnek létre. Nem tüktözi, mert az ab initio kvantumkémiai leírásmód nem tartalmazza közvetlenül az olyan alapvető kémiai fogalmakat, mint a molekulákat alkotó atomok

*Természetesen vannak a molekulában három- és többtest effektusok is. Ezek azonban a legtöbb esetben értelmezhetők mint a páronkénti kölcsönhatások között fellépő "interferenciák" eredményei. (Elég itt emlékeztetni arra, hogy a csak egy- és kétcentrumú közvetlen kölcsönhatásokat tartalmazó Hückel, CNDO stb. modellekben sem észlelünk tökéletes additivitást és így megfigyelhetők kollektív effektusok, leírható a konjugáció, aromaticitás stb.)

és a kémiai kötések, amelyek összetartják őket. (Ez érvényes a legtöbb szemiempirikus kvantumkémiai módszerre is.) Lényegében arról van szó, hogy amíg a kvantummechanika egyenletei az adott rendszert (pl. molekulát, kristályt) alkotó részecskék együttesére vonatkoznak, addig a kémiai gondolkodásmód különböző alegységek (atomok, kötések, csoportok, molekulák) fogalmi rendszerével operál, mely alegységek tulajdonságai nagymértékben transzferábilisak - éppen ez az ami a kémiai általánosítást lehetővé teszi.

A kétféle (kvantumkémiai illetve kémiai) leírásmód közötti különbség áthidalását nagyon megnehezíti az, hogy az elektronok egymástól megkülönböztethetetlenek lévén, a hullámfüggvény felírása során nem lehet az egyes elektronokat korrekt módon az egyes atomokhoz (kötésekhez stb.) rendelni, s így a szokásos formalizmus keretében nehéz a fentemlített, kémiai értelemmel bíró alegységek szabatos kvantummechanikai leírását adni.

Munkám egyik sarkalatos kiindulási pontja az, hogy sikerült arra a következtetésre jutnom, hogy a fenti problémák megoldásának kulcsát a nem ortogonális bázisfüggvényekre vonatkozó másodkvantált formalizmus adhatja meg. A gyakorlati kvantumkémia ugyanis véges bázis (LCAO) kifejtésekkel dolgozik; ugyanakkor épp az LCAO formalizmus* lehet a megfelelő híd a kvantumkémiai és kémiai le-

*Itt és a továbbiakban "LCAO formalizmuson" általános értelemben az olyan (véges) bázisok alkalmazását értjük, ahol minden bázisfüggvény valamelyik atomhoz van rendelve ("ott centrált"). - Az "LCAO" és a továbbiakban előforduló más rövidítések feloldását az értekezés végén a rövidítések jegyzékében adom meg.

írasmód között, hiszen pl. egy molekula elektronszerkezetéről ténylegesen csak az atompályák fogalmán keresztül tudunk magunknak konkrét kvalitatív elképzelést kialakítani. Célszerű tehát az LCAO képet a tárgyalásmód középpontjába helyezni, s nem - mint pedig azt a legtöbb kvantumkémiai elmélet teszi - egy utólag bevezetett kényszerű közelítés elemének tekinteni.*

A különböző atomokon centrált pályák átfedése kémiaiailag nagyon fontos kölcsönhatásokat tükröz, amelyek hasonlóak, ha hasonló csoportok vannak különböző molekulákban. Bármely ortogonalizációs eljárás összekeveri a molekula különböző részein centrált pályákat, s az így fellépő globális effektusok lerontják a lokális átfedési kölcsönhatások átvihetőségét; következésképp kívánatos, hogy közvetlenül az eredeti nem ortogonális bázissal dolgozzunk.

A nem ortogonális bázisfüggvényekre vonatkozó másodkvantált formalizmus előnyeit a következőképp lehet összefoglalni:

1.) Lehetővé teszi, hogy maximálisan kihasználjuk az LCAO formalizmusban rejlő konceptuális lehetőségeket.

2.) Módot ad arra, hogy az eredeti, nem ortogonális atompályák bázisával dolgozzunk.

*Gondoljunk pl. arra, hogy a Hartree-Fock-Roothaan SCF-LCAO-MO egyenleteket - helyesen - a Hartree-Fock integro-differenciálegyenletek közelítő megfelelőjeként szokták tárgyalni. Mi itt azonban egy olyan elmélet kifejlesztésére gondolunk, amely eleve a véges bázisú LCAO leírására épülne, mintegy erényre fordítva azt a szükségget, hogy a tényleges számításokban az egyes atomokon felvett bázis lehet jó esetben nagy, de sohasem teljes, így pl. a bázis túlteltett voltának - lineáris függőségének - problémája nem lép fel az elméletben. (Ez persze nem jelenti azt, hogy nagy bázisok esetén közelítő lineáris függőségek ne okozhatnának numerikus problémákat.)

3.) Másodkvantált formalizmusban a Hamilton-operátor nem az egyedi elektronokra vonatkozik, hanem a bázispályákra felírt integrálok segítségével építhető fel; az integrálok (az elektronoktól eltérően) könnyen osztályozhatók az érintett centrumok szerint.

4.) A másodkvantált formalizmus alkalmazása automatikusan biztosítja a hullámfüggvény antiszimmetriáját a különböző al-egységek között is, ami különben egy gyakran nem triviális feladatot jelentene.

E formalizmus felhasználásával be fogom mutatni, hogy a Born-Oppenheimer Hamilton-operátor felbontható egy- és kétatomos (vagyis az egyes atomokon belüli ill. az egyes atompárok közötti) valódi kölcsönhatásokat leíró "fizikai" tagok, valamint bizonyos, a véges LCAO bázis alkalmazásából származó, tényleges fizikai értelemmel nem rendelkező "bázis-kiterjesztési" tagok összegére. A "fizikai" tagokban csak egy- és kétcentrumú integrálok szerepelnek; három- és négycentrumú integrálok csak a Hamilton-operátor "nem fizikai" tagjaiban jelennek meg, s ott is csak olyan formában, hogy mindig az adott integrálnak egy bizonyos séma szerinti (egy- és kétcentrumú integrálok segítségével való) approximációjának* hibája szerepel csak. Ahogy az egyes atomokon a bázis nő, úgy a szóbanforgó közelítés egyre pontosabbá válik, s csökken en-

*Megjegyzem, hogy ezt az approximációt nem önkényesen vezettem be, hanem - mint látni fogjuk - természetesen adódott az ún. "báziskiterjesztési probléma" analíziséből.

nélfogva a "nem fizikai" tagok relatív súlya, jelentősége. Röviden bemutatom azt is, hogy a kapott eredményeket hogyan lehet felhasználni intermolekuláris kölcsönhatások számításánál, különös tekintettel az ún. báziskiterjesztési hiba ("basis set superposition error", BSSE) kiküszöbölésére.

Rátérve a hullámfüggvények a posteriori analízisének kérdésére, először is arra kell rámutatni, hogy az irodalomban (különösen az ab initio szintű) kvantumkémiai számítások eredményei közül legtöbbször csak az energia-jellegű mennyiségeket használják fel. Természetesen nem vitatható mondjuk az elektrongerjesztési energiák vagy az energioptimalizálással kapott molekulageometriák stb. fontossága. Amikor azonban kizárólag az energetikai adatokat vizsgálják, egyszerűen elvesz az a hatalmas mennyiségű információ, amit a számítás során kapott hullámfüggvény tartalmaz. A kialakult gyakorlatnak jelentős mértékben az is az oka, hogy a hullámfüggvény által képviselt információ - különösen közepes- vagy nagybázisú ab initio számítások esetén - nem jelenik meg közvetlenül áttekinthető, fizikailag ill. kémiailag értelmezhető alakban: nehéz bármi kézzelfoghatót kiolvasni a pályakoefficiensek vagy a P-mátrix-elemek rengetegéből.

A gyakorlatban (esetleges lokalizált pálya analízisen kívül) elsősorban csak a Mulliken-féle pálya- ill. atomtöltéseket és átfedési populációkat szokták meghatározni és korreláltatni szerkezeti-kémiai stb. adatokkal. Az a megfigyelés azonban, hogy a Mulliken-féle bruttó atomtöltések gyakran jelentősen bázisfüggők, azt eredményezte, hogy sokan komoly fenntartásokkal élnek e mennyiségek vonatkozásában is, és nem egy kutatócsoport meg sem kísérli, hogy a

hullámfüggvényt hasznosítsa. Megjegyzendő ezzel kapcsolatban, hogy számos más definíciót is javasoltak az atomi töltésre. Be fogom azonban mutatni, hogy minden hiányossága dacára a Mulliken-féle töltésnek privilegizált jelentősége van az LCAO formalizmus keretében; e fogalmi sémán belül lényegében nincs helye alternatív definícióknak.

Az atomi töltés fontos jellemzője lehet egy atom molekulán belüli állapotának, s az átfedési populáció is hasznos információt szokott adni arra vonatkozóan, hogy milyen jellegű és milyen mértékű kölcsönhatás van egy molekula két atomja között. Az ab initio szintű kvantumkémiaiában azonban nem voltak ismertek olyan mennyiségek (kvantumkémiai indexek), amelyek közvetlenül megfeleltethetők lettek volna a klasszikus kémia olyan alapvető fogalmainak, mint egy atom aktuális vegyértéke vagy két adott atom közötti kémiai kötés kötésrendje (multiplicitása). E feladat megoldásának, az általam bevezetett kötésrend- és vegyértékindexek analízisének értekezésemben jelentős figyelmet szentelek; röviden bemutatom a javasolt mennyiségek néhány alkalmazását is. A kötésrend- és vegyértékindexeket feltüntető molekuladiagramok - hasonlóan a régebben π -elektron szinten általánosan használt diagramokhoz* - a vizsgált molekula elektronszerkezetének egyes fontos kvalitatív vonásait tük-

*Félreértések elkerülése céljából meg kell jegyezni, hogy a kétféle diagram nemcsak abban különbözik, hogy az összes elektronra végzett ab initio, vagy csak a π -elektronokra végzett szemiempirikus számítás alapján készül; a legfontosabb eltérés, amire fel kell hívni a figyelmet az, hogy az egyes atomokat aktuális vegyértékükkel, s nem egyszerűen elektron-populációjukkal jellemezzük.

rözik, s közvetlen kapcsolatot teremtenek a kvantumkémiai leírás és a molekula klasszikus kémiai szerkezeti képlete között. A szerkezeti képletek jelentőségét a kémiában aligha lehet túlbecsülni.

A kémiai kötés kvalitatív fogalmában és a klasszikus kémiai szerkezeti képletekben rejlő hatalmas empirikus erőt és tényleges valóságtartalmat mutatja az a tény is, hogy a legtöbb telített molekulára, sőt számos telítetlen molekulára is* közvetlenül a szerkezeti képlet alapján viszonylag jó hullámfüggvények írhatók fel. MO szinten ez azt jelenti, hogy az egyes atomokon megfelelő irányított hibridbázist veszünk fel, s a szomszédos atomok egymás felé mutató hibridjeiből - esetleg akár átvihető (fixált) pályakoefficiensekkel - egy-egy lokalizált molekulapályát konstruálunk. (Természetesen a törzselektronokhoz s a magános elektronpárokhoz is megfelelő számú - teljesen az adott atomra lokalizált - pályát rendelünk.) Az ilyen szigorúan lokalizált ("SLMO") hullámfüggvények számot adnak a molekulát alkotó atomok közötti legfontosabb kölcsönhatásokról - így elsősorban a kötések létrejöttéről - de nem tükröznek olyan viszonylag finomabb effektusokat, mint pl. azok, amelyek a forgási gátak kialakulásáért felelősek. Értekezésemben foglalkozom azzal a kérdéssel is, hogy az ilyen SLMO képből (ill. ennek geminálókra történő általánosításából) kiindulva hogyan lehet az egyes kötések között létrejövő delokalizációs stb. kölcsönhatásokat

*Általában csak a konjugált és főleg az aromás rendszerek jelentenek kivételt.

egy perturbációs jellegű elmélet segítségével figyelembe venni, ill. az ilyen jellegű kölcsönhatások következményeit a hullámfüggvény a posteriori analízise során kimutatni.

A kémiai kötés témaköre olyan széles, hogy reménytelen vállalkozás lenne, ha valaki megkísérelné összefoglalni mindazt az eredményt, amit a kvantumkémia immár hat évtizede alatt az irodalomban ezzel kapcsolatban elértek. Ugyanakkor legfontosabb eredményeimnek lényegében nincsenek közvetlen irodalmi előzményei. Értekezésemben ezért arra szorítkozom, hogy megadom az érdeemben felhasznált irodalmi források hivatkozásait, valamint egyes esetekben röviden megvitatok néhány - valamilyen értelemben az enyémmel rokon - megközelítést.

II. A "KÉMIAI" HAMILTON-OPERÁTOR

II.1. Keltő és eltüntető operátorok

("Vegyes" másodkvantált formalizmus nem ortogonális bázis esetére) [Sz. 1,2]*

A nem ortogonális $\{\chi_{\mu}\}$ bázisra vonatkozó másodkvantált formalizmus bevezetéséhez** (Longuet-Higgins [1] nyomán) az ortonormált esetre vonatkozó ismert eredményekből lehet kiindulni, oly módon, hogy az egyelektron-pályáknak ugyanabban az alterében egy ortonormált bázist is felvesszünk. (A téroperátorok bevezetésére a jelen munka keretében nem volt szükség.)

*A saját dolgozataimra való hivatkozásokat az Sz. (szerző) rövidítés különbözteti meg. Ezeket lásd a publikációs jegyzékben.

**Megjegyzendő, hogy a II.1. alpontban leírt eredmények egy része ill. ezeknek többé-kevésbé ekvivalens megfelelői megtalálhatók az irodalomban is; a témakör önálló, független kidolgozására azonban nem csak a teljesség kedvéért, hanem az irodalomban előforduló kisebb hibák (pl. [1-3]) miatt is szükség volt. Egészen röviden megemlítem ezzel kapcsolatban, hogy a nem ortogonális bázis esetére Kvasnička [4] által leírt másodkvantálási séma lényegében csupán egy Löwdin-ortogonalizált bázis bevezetését és a másodkvantálási formalizmusnak erre való alkalmazását jelenti. (Az "ideális" Fock tér bevezetése megítélésem szerint csak egy felesleges komplikációt jelent.) A jelen megközelítéshez hasonlóan alkalmaztak viszont pl. Moshinsky és Seligman [5], valamint Payne [6] a CI módszer, Gouyet [7] az intermolekuláris kölcsönhatások, ill. Fuchikami és Block [8] antiferromágneses csatolási effektusok vizsgálata során; megemlíthető még Koutecký és Laforgue némileg túl absztrakt munkája [9] is. A biortogonális bázisok más kvantumkémiai alkalmazásaira vonatkozóan érdemes talán a [10-16] dolgozatokra utalni; [17] néhány érdekes tételt tartalmaz a biortogonalizálási procedúrák vonatkozásában. Általában megállapítható, hogy a kvantumkémiai irodalomban sem a másodkvantált leírasmód, sem a biortogonális formalizmus nincs annyira a figyelem középpontjában, mint azt a bennük rejlő lehetőségek indokolnák. (A jelen fejezet elkészülte után jelent meg az igen érdekes [85] munka.)

Legyenek a $\chi_\mu = \chi_\mu(\vec{r}, \sigma)$ spinpályák a vizsgálandó nem ortonormált $\{\chi_\mu\}$ bázis bázisfüggvényei; az S átfedési mátrix elemei pedig:

$$S_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle \quad (1)$$

Bevezetjük az ugyanazt az alteret kifeszítő $\{\psi_\mu\}$ Löwdin-ortogonalizált segédbázist is:

$$\psi_\mu = \sum_\nu S_{\nu\mu}^{-1/2} \chi_\nu \quad (2)$$

Itt és a továbbiakban az $S_{\mu\nu}^{-1/2}$ egyszerűsített jelölést használjuk az $S^{-1/2}$ mátrix μ, ν -edik elemére. (Hasonlóan értendők az $S_{\mu\nu}^{1/2}$, $S_{\mu\nu}^{-1}$ stb. jelölések is.) Ahol külön nem jelöljük másként, a görög összegző indexek a teljes bázison végigfutnak. (Ebben a fejezetben minden kifejezés spinpályákra vonatkozik, s az integrálásokba is beleértjük a spinek szerint való összegzéseket.)

A $\{\psi_\mu\}$ bázisban a szokásos módon bevezetjük a másodkvantált formalizmust. (Longuet-Higgins [1] jelöléseit használjuk, melyek lehetővé teszik, hogy könnyen megkülönböztessük egymástól a különböző bázisokhoz tartozó spinpályákat, ill. a nekik megfelelő operátorokat.)

A ψ_μ spinpályához a $\hat{\psi}_\mu^+$ keltő operátor rendelhető, és a szokásos módon a megfelelő $\hat{\psi}_\mu^-$ eltüntető operátor ennek adjungáltja*:

$$\hat{\psi}_\mu^- = (\hat{\psi}_\mu^+)^{\dagger} \quad (3)$$

*A "+" felső indexet a keltő operátorok jelölésére tartjuk fenn; az adjungálást a "†" felső indexszel jelöljük.

Mivel a $\{\psi_\mu\}$ bázis ortonormált, ezekre az operátorokra a szokásos fermion antikommutációs összefüggések érvényesek:

$$\{\hat{\psi}_\mu^+; \hat{\psi}_\nu^+\} = \{\hat{\psi}_\mu^-; \hat{\psi}_\nu^-\} = 0; \{\hat{\psi}_\mu^+; \hat{\psi}_\nu^-\} = \delta_{\mu\nu}. \quad (4)$$

Így az elektronszám-operátor

$$\hat{N} = \sum_{\mu} \hat{\psi}_\mu^+ \hat{\psi}_\mu^- \quad (5)$$

ill. a Hamilton-operátor is a megszokott formában írható fel:

$$\hat{H} = \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{\mu, \nu} \langle \psi_\mu | \hat{h} | \psi_\nu \rangle \hat{\psi}_\mu^+ \hat{\psi}_\nu^- + \frac{1}{2} \sum_{\lambda, \mu, \nu, \rho} [\psi_\lambda \psi_\mu | \psi_\nu \psi_\rho] \hat{\psi}_\lambda^+ \hat{\psi}_\mu^+ \hat{\psi}_\nu^- \hat{\psi}_\rho^- \quad (6)$$

Itt Z_A az A atommag töltése, R_{AB} a magok közötti távolság,

$$\hat{h} = \hat{T} - \sum_A \frac{Z_A}{r_A} \quad (7)$$

a Hamilton-operátor egyelektronos része, ($\hat{T} = -\frac{1}{2} \Delta$ a kinetikus energia operátora, r_A az A magtól mért távolság) és a kételektronos integrálokra az [12|12] jelölési konvenciót alkalmazzuk.

A $\{\psi_\mu\}$ és $\{\chi_\mu\}$ bázisokat összekötő egyenlet inverzét is felírhatjuk, azaz

$$\chi_\mu = \sum_{\nu} S_{\nu\mu}^{1/2} \psi_\nu \quad (8)$$

Eszerint a χ_μ spinpályák mint a ψ_ν spinpályák lineáris kombinációi írhatók fel. Célszerű tehát a megfelelő $\hat{\chi}_\mu^+$ keltő operátorokat a $\hat{\psi}_\nu^+$ keltő operátorok ugyanilyen lineáris kombinációiként definiálni:

$$\hat{\chi}_\mu^+ = \sum_{\nu} S_{\nu\mu}^{1/2} \hat{\psi}_\nu^+ \quad (9)$$

Az egyelektronos esetet vizsgálva könnyen belátható, hogy ez az egyetlen szóhajóhető definíció. Legyen ugyanis $|\text{vac}\rangle$ a vákuum-állapot, akkor írhatjuk bra-ket jelölésben az egyelektronos hullámfüggvényeket mint $|\psi_\mu\rangle = \hat{\psi}_\mu^+|\text{vac}\rangle$ illetve $|\chi_\mu\rangle = \hat{\chi}_\mu^+|\text{vac}\rangle$.

Vagyis

$$\hat{\chi}_\mu^+|\text{vac}\rangle = |\chi_\mu\rangle = \left| \sum_\nu s_{\nu\mu}^{1/2} \psi_\nu \right\rangle = \sum_\nu s_{\nu\mu}^{1/2} |\psi_\nu\rangle = \sum_\nu s_{\nu\mu}^{1/2} \hat{\psi}_\nu^+|\text{vac}\rangle \quad (10)$$

ami épp visszadja a (9)-et. A determinánsok ismert tulajdonságai alapján be lehet látni, hogy a (9) definíció megfelelő a többelektronos esetekben is.

A $\hat{\chi}_\mu^+$ keltő operátor adjungáltjaként definiálható a $\hat{\chi}_\mu^-$ operátor,

$$\hat{\chi}_\mu^- = (\hat{\chi}_\mu^+)^{\dagger} = \sum_\nu (s_{\nu\mu}^{1/2})^* \hat{\psi}_\nu^- = \sum_\nu s_{\mu\nu}^{1/2} \hat{\psi}_\nu^-, \quad (11)$$

amely tehát formálisan egy eltüntető operátor. $\hat{\chi}_\mu^-$ azonban a következő sajátságos antikommutációs tulajdonsággal rendelkezik:

$$\{\hat{\chi}_\mu^+; \hat{\chi}_\nu^-\} = s_{\nu\mu} \quad (\neq \delta_{\mu\nu}!). \quad (12)$$

Ez azt jelenti, hogy nem ortogonális bázis esetén egy keltő operátor adjungáltja nem egy "valódi" eltüntető operátor: nem viselkedik úgy, ahogy a szokásos eltüntető operátorok ortonormált bázis esetén. Ugyanis ha $\hat{\chi}_\mu^-$ hat a $\hat{\chi}_1^+ \hat{\chi}_2^+ \dots \hat{\chi}_N^+|\text{vac}\rangle$ N-elektronos determinánsra, az eredmény nem egy (N-1)-elektronos determináns (vagy

zérus, ha $\chi_\mu \notin \{\chi_i; i=1,2,\dots,N\}$), hanem N darab ilyen determináns lineáris kombinációja.

A $\hat{\phi}_\mu^-$ "valódi" eltüntető operátor definíciója

Könnyű belátni [Sz. 2], hogy a $\hat{\chi}_\nu^-$ operátorok lineáris kombinációjaként képezhető a

$$\hat{\phi}_\mu^- = \sum_\nu s_{\mu\nu}^{-1} \hat{\chi}_\nu^- \quad (13)$$

operátor, amely a $\hat{\chi}_\mu^+$ keltő operátorral már a szokásos fermion antikommutációs összefüggéseket adja:

$$\{\hat{\chi}_\mu^+; \hat{\phi}_\nu^-\} = \delta_{\mu\nu} \quad (14)$$

Ez azt mutatja, hogy $\hat{\phi}_\mu^-$ tekinthető a χ_μ spinpályához rendelt "valódi" eltüntető operátornak, hiszen pontosan ugyanúgy hat, mint a szokásos eltüntető operátorok az ortonormált esetben:

$$\begin{aligned} \hat{\phi}_\mu^- \hat{\chi}_\mu^+ |\text{vac}\rangle &= |\text{vac}\rangle ; \\ \hat{\phi}_\nu^- \hat{\chi}_\mu^+ |\text{vac}\rangle &= 0 \quad (\nu \neq \mu) \end{aligned} \quad (15)$$

A $\hat{\chi}_\mu^+$ és $\hat{\phi}_\nu^-$ operátorokra a szokásos másodkvantálási formalizmus minden módszere (pl. Wick-tétel) használható, s a bázis átfedő volta csak a $\hat{\phi}_\mu^- \neq (\hat{\chi}_\mu^+)^{\dagger}$ egyenlőtlenségben mutatkozik meg, azaz abban, hogy a "valódi" eltüntető operátor nem a keltő operátor adjungáltja.

Ugyanezekhez a $\hat{\phi}_\mu^-$ operátorokhoz úgy is eljuthatunk [Sz. 1,2], hogy definiálunk a $\{\chi_\mu\}$ pályák alterében egy

$$\varphi_{\mu} = \sum_{\nu} S_{\nu\mu}^{-1} \chi_{\nu} \quad (16)$$

biortogonális (reciprok) bázist is. (Mint látható, $\langle \varphi_{\mu} | \chi_{\nu} \rangle = \delta_{\mu\nu}$ - innen a biortogonális elnevezés.) Hasonlóan ahhoz, ahogy fent bevezettük a $\hat{\chi}_{\mu}^{+}$ keltő operátorokat, most bevezetjük a biortogonális bázisra vonatkozó $\hat{\varphi}_{\mu}^{+}$ keltő operátorokat is; ez utóbbiak adjungáltjai:

$$\hat{\varphi}_{\mu}^{-} = (\hat{\varphi}_{\mu}^{+})^{\dagger} \quad (17)$$

épp a χ_{μ} spinpályákhoz rendelhető "valódi" eltüntető operátorok. (Hasonlóan, $\hat{\chi}_{\mu}^{-}$ a φ_{μ} pálya vonatkozásában viselkedik "valódi" eltüntető operátorként.)

A továbbiakban minden kifejezést olyan alakra hozunk, amely csak a nem ortogonális $\{\chi_{\mu}\}$ bázisra vonatkozó $\hat{\chi}_{\mu}^{+}$ keltő és a hozzájuk rendelhető $\hat{\varphi}_{\mu}^{-}$ "valódi" eltüntető operátorokat tartalmazza.

II.2. Az atomi töltés operátora [Sz. 1,2]

Ha az (5) elektronszám-operátorban a $\hat{\psi}_{\mu}^{+}$ operátorokat a $\hat{\chi}_{\mu}^{+}$ operátorokon keresztül, a $\hat{\psi}_{\mu}^{-}$ operátorokat pedig a $\hat{\varphi}_{\mu}^{-}$ operátorokon keresztül fejezzük ki, egyszerű algebrai átalakítások után kapjuk:

$$\hat{N} = \sum_{\mu} \hat{\chi}_{\mu}^{+} \hat{\varphi}_{\mu}^{-} = \sum_{A} \hat{N}_{A}, \quad (18)$$

vagyis az elektronszám-operátor automatikusan az

$$\hat{N}_{A} = \sum_{\mu \in A} \hat{\chi}_{\mu}^{+} \hat{\varphi}_{\mu}^{-} \quad (19)$$

atomi töltés (populáció) operátorok összegére esik szét. (Itt és a továbbiakban a $\mu \in A$ jelölés azt mutatja, hogy az összegzés csak az A atomon centrált spinpályákra terjed ki.)

Az \hat{N}_A atomi töltés operátoroknak sajátfüggvényei az általános értelemben vett Heitler-London típusú (azaz ionos tagokat nem tartalmazó VB) hullámfüggvények, amelyek úgy állíthatók elő, hogy minden atomra meghatározott számú elektront "helyezünk", s a hullámfüggvény különböző tagjaiban legfeljebb csak az egyes atompályák betöltését változtatjuk. \hat{N}_A sajátértéke ilyen esetben épp az adott atom pályáin lévő elektronok száma, ami azt mutatja, hogy tényleg jogosult a (19) operátort az atomi töltés operátorának nevezni (lásd még lejjebb is).

Várható értékek

A $\hat{\chi}_\mu^+ \hat{\phi}_\mu^-$ operátor várható értékére általánosan érvényes a következő összefüggés [Sz. 1,2]:

$$\langle \hat{\chi}_\mu^+ \hat{\phi}_\nu^- \rangle = (PS)_{\nu\mu}, \quad (20)$$

ahol a P mátrix az elsőrendű sűrűségmátrix LCAO kifejtési együtthatóit* tartalmazza:

$$\rho_1(\vec{r}, s; \vec{r}', s') = \sum_{\mu, \nu} P_{\mu\nu} \chi_\mu(\vec{r}, s) \chi_\nu^*(\vec{r}', s') \quad (21)$$

*Átfedő bázis esetén célszerű különbséget tenni az elsőrendű sűrűségmátrix "LCAO kifejtése" és "LCAO reprezentációja" között - az előbbihez a P mátrix, az utóbbihoz a PS mátrix rendelhető.

Egydetermináns hullámfüggvény esetén, mint ismeretes,

$$P_{\mu\nu} = \sum_i^{\text{occ}} c_{i,\mu} c_{i,\nu}^* \quad (22)$$

ahol a $c_{i,\mu}$ -k az i -edik betöltött molekula-spinpálya LCAO koefficiensei.

Bizonyítás [Sz. 1]

Az elektronok töltés- és spinsűrűségének térbeli eloszlását az elsőrendű sűrűségmátrix "diagonális" ($\vec{r}' = \vec{r}$; $s' = s$) eleme

$$\rho(\vec{r}, s) = \rho_1(\vec{r}, s; \vec{r}, s) \quad (23)$$

írja le; (21)-ből következően tehát

$$\rho(\vec{r}, s) = \sum_{\mu, \nu} P_{\mu\nu} \chi_{\mu}(\vec{r}, s) \chi_{\nu}^*(\vec{r}, s) \quad (24)$$

(Mivel $\rho(\vec{r}, s)$ valós, a \mathbf{P} mátrix hermitikus.)

Ugyanakkor $\rho(\vec{r}, s)$ a

$$\hat{\rho}(\vec{r}, s) = \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \delta_{ss_i} \quad (25)$$

sűrűség-operátor várható értéke. Ez az operátor egyelektron-operátoroknak az egyes elektronok vonatkozásában szimmetrikus összege, ennek megfelelően másodkvantált reprezentációja az ortonormált

$\{\psi_\mu\}$ Löwdin bázis használata esetén a szokásos módon adható meg:

$$\hat{\rho}(\vec{r}, s) = \sum_{\mu, \nu} \langle \psi_\mu(1) | \delta(\vec{r} - \vec{r}_1) \delta_{ss_1} | \psi_\nu(1) \rangle \hat{\psi}_\mu^+ \hat{\psi}_\nu^- \quad (26)$$

Ha az integrálban szereplő ψ_μ, ψ_ν függvényeket a (2)-es egyenlet segítségével kifejtjük, a $\hat{\psi}_\mu^+$ és $\hat{\psi}_\nu^-$ operátorokat pedig a (9), (11) és (12) egyenletből következő

$$\begin{aligned} \hat{\psi}_\mu^+ &= \sum_\rho S_{\rho\mu}^{-1/2} \hat{\chi}_\rho^+ \\ \hat{\psi}_\nu^- &= \sum_\tau S_{\nu\tau}^{1/2} \hat{\phi}_\tau^- \end{aligned} \quad (27)$$

összefüggések alapján a $\hat{\chi}_\rho^+$ és $\hat{\phi}_\tau^-$ operátorokkal fejezzük ki, egyszerű átalakítások után kapjuk

$$\begin{aligned} \hat{\rho}(\vec{r}, s) &= \sum_{\mu, \nu, \epsilon} S_{\epsilon\nu}^{-1} \langle \chi_\nu(1) | \delta(\vec{r} - \vec{r}_1) \delta_{ss_1} | \chi_\mu(1) \rangle \hat{\chi}_\epsilon^+ \hat{\phi}_\mu^- = \\ &= \sum_{\mu, \nu, \epsilon} S_{\epsilon\nu}^{-1} \chi_\nu^*(\vec{r}, s) \chi_\mu(\vec{r}, s) \hat{\chi}_\epsilon^+ \hat{\phi}_\mu^- \end{aligned} \quad (28)$$

Mindkét oldal várható értékét véve

$$\rho(\vec{r}, s) = \sum_{\epsilon, \mu, \nu} S_{\epsilon\nu}^{-1} \langle \hat{\chi}_\epsilon^+ \hat{\phi}_\nu^- \rangle \chi_\nu^*(\vec{r}, s) \chi_\mu(\vec{r}, s) \quad (29)$$

Ezt összehasonlítva (24)-gyel, nyilvánvaló, hogy

$$P_{\mu\nu} = \sum_\epsilon S_{\epsilon\nu}^{-1} \langle \hat{\chi}_\epsilon^+ \hat{\phi}_\nu^- \rangle, \quad (30)$$

azaz egyszerű átalakítások után

$$\langle \hat{\chi}_\mu^+ \hat{\phi}_\nu^- \rangle = (\mathbf{PS})_{\nu\mu} = \sum_\tau P_{\nu\tau} S_{\tau\nu} \quad (31)$$

Q.E.D.

A (20) egyenlőség felhasználásával kapjuk az atomi töltés operátorának várható értékét:

$$\langle \hat{N}_A \rangle = \sum_{\mu \in A} \langle \hat{\chi}_\mu^+ \hat{\phi}_\mu^- \rangle = \sum_{\mu \in A} (PS)_{\mu\mu} = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} S_{\nu\mu} = Q_A^e \quad (32)$$

azaz \hat{N}_A várható értéke éppen a Mulliken-féle bruttó atomi populáció az A atomon. Ez az eredmény azt mutatja, hogy (a jelentős bázisérzékenységgel kapcsolatos ismert probléma ellenére) a Mulliken-féle atomi töltésnek kitüntetett szerepe van az LCAO formalizmus keretében: ez az az atomtöltés-definíció, amely konzisztens az elmélet belső, matematikai struktúrájával.

Ez a megállapítás azért tűnik jelentősnek, mert korábban az volt az általános vélemény, hogy a Mulliken-féle populációs analízis [18] során a $\sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} P_{\mu\nu} S_{\nu\mu}$ átfedési töltéssűrűségnek az érintett A és B atomok között egyenlő arányban való felbontása egy önkényes választás eredménye, s így jogosultak lennének más (pl. dipólusmomentumok reprodukálása vagy egyéb szempontok szerint megállapított) elosztási arányokat is alkalmazni. Fenti eredményem azonban azt mutatja, hogy a Mulliken-féle töltés természetes módon, mint a megfelelő operátor várható értéke jelenik meg az LCAO formalizmus analízise során, s így valójában nem tartalmaz önkényes elemeket.

Az átfedési töltéssűrűség különböző fizikai megfontolások alapján való felosztásával kapcsolatos próbálkozások összekeverik azokat a szempontokat, amelyeket nemrég Hall [19] találóan az elekt-

ronsűrűségnek "a fizikai térben való" illetve "a Hilbert-térben való analízisének" nevezett. (Hilbert-téren itt az egyelektron-pályák Hilbert-tere értendő.) Az LCAO séma vizsgálata szempontjából természetesen az utóbbinak van elsősorban elméleti jelentősége.*

A "Hilbert-térben való analízis" vonatkozásában röviden ki kell térni a Roby-féle [20] atomtöltés-definíció diszkussziójára. Az adott atom Roby-féle elektronpopulációját úgy kapjuk meg, hogy (egyetermináns hullámfüggvény használata esetén) az egyes molekulapályákat a szóbanforgó atomhoz tartozó atompályák által kifeszített altérre vetítjük, s a kapott projekció normája megadja, hogy az adott atom pályái milyen súllyal járulnak hozzá a vizsgált molekulaspinpályán lévő egységnyi töltéshez; az így kapott résztöltéseket az összes betöltött molekulapályára összegezni kell. Könnyen lehet látni [Sz. NP]**, hogy a Roby-féle töltés az általam alkalmazott formalizmus keretében mint az

$$\hat{R}_{\text{ort}} = \sum_{\mu \in A} \hat{\chi}_{\mu}^{+} \hat{\chi}_{\mu}^{-} \quad (33)$$

operátor várható értéke kapható meg, ha Robyhoz [20] hasonlóan fel-

*Ez természetesen nem jelenti azt, hogy ne lennének nagyon fontosak az elektronsűrűség térbeli eloszlására vonatkozó vizsgálatok is. Elég itt utalni az elektronsűrűségnek a Hellmann-Feynman tétel szerinti kitüntetett szerepére (lásd pl. [Sz. A1, A2]), ill. azokra a modern röntgen- és neutroddiffrakációs kísérletekre, amelyek lehetővé teszik az elektronok térbeli eloszlásának közvetlen mérését. (Meglítem ezzel kapcsolatban, hogy az elektroneeloszlásnak "a fizikai térben való analízise" szempontjából a töltéseloszlás belső topológiai viszonyaira alapozott Bader-féle atomtöltés-definíció [21] látszik a legjobbnak.)

**Az Sz.NP rövidítés a szerző nem publikált eredményeire utal.

tesszük, hogy az egyes atomokon külön-külön véve ortonormált bázist használunk. (Ebben az esetben érvényes, hogy a Roby-féle atomi populációt az $n_A = \sum_{\mu \in A} (\text{SPS})_{\mu\mu}$ kifejezés adja meg [20] - szemben a Mulliken-féle $Q_A^e = \sum_{\mu \in A} (\text{PS})_{\mu\mu}$ -vel.) Általános esetben a Roby-féle töltés az

$$\hat{R} = \sum_{\mu, \nu \in A} S_{(A)\mu\nu}^{-1} \hat{\chi}_{\mu}^{+} \hat{\chi}_{\nu}^{-} \quad (34)$$

operátor várható értékeként áll elő [Sz. NP], ahol $S_{(A)}^{-1}$ az átfedési mátrix atomon belüli blokkjának inverze.

Bár konceptuálisan a Roby-féle töltés rendkívül kézenfekvőnek, s számos előnyös tulajdonsága [20] miatt igen vonzóknak tűnhet, tényleges fizikai vagy kémiai értelmet aligha lehet neki tulajdonítani: a Roby-féle atomi populációk összege nem egyenlő a molekula elektronjainak számával, hanem annál nagyobb. Következésképp Robynál minden atom negatív nettó töltéssel rendelkezik - még a hidrogénfluorid hidrogénje is [20].

Fontosságára való tekintettel célszerűnek látszik a (32) egyenlőségre egy másik, kevésbé "formális" (de közvetlenül csak egy-determináns hullámfüggvényekre érvényes) bizonyítást [Sz. 2] is bemutatni:

Legyen:

$$\phi_i = \sum_{\rho} c_{i,\rho} \chi_{\rho} \quad (34)$$

egy molekula—spinpálya - ennek értelemszerűen a

$$\hat{\phi}_i^{\dagger} = \sum_{\rho} c_{i,\rho} \hat{\chi}_{\rho}^{\dagger} \quad (36)$$

keltő operátor felel meg - s vizsgáljuk a $\hat{\chi}_{\mu}^{+}\hat{\phi}_{\mu}^{-}$ operátorszorzat hatását a $|\phi_i\rangle = \hat{\phi}_i^{+}|\text{vac}\rangle$ egyelektron-állapotra. A (14) antikommütációs összefüggés segítségével kapjuk

$$\begin{aligned} \hat{\chi}_{\mu}^{+}\hat{\phi}_{\mu}^{-}\hat{\phi}_i^{+}|\text{vac}\rangle &= \hat{\chi}_{\mu}^{+}\hat{\phi}_{\mu}^{-} \sum_{\rho} c_{i,\rho} \hat{\chi}_{\rho}^{+}|\text{vac}\rangle = \sum_{\rho} c_{i,\rho} \hat{\chi}_{\mu}^{+}(\delta_{\mu\rho} - \hat{\chi}_{\rho}^{+}\hat{\phi}_{\mu}^{-})|\text{vac}\rangle = \\ &= c_{i,\mu} \hat{\chi}_{\mu}^{+}|\text{vac}\rangle \end{aligned} \quad (37)$$

A $\hat{\chi}_{\mu}^{+}\hat{\phi}_{\mu}^{-}$ betöltésszám-operátor tehát mintegy "kiválasztja" ϕ_i -ből a χ_{μ} atomi spinpályának megfelelő komponensét, azaz felcseréli a ψ_i molekulapályát a χ_{μ} atompályára, s megszorozza azzal a $c_{i,\mu}$ koeficienssel, amely ϕ_i LCAO kifejtésében a χ_{μ} atompálya mellett szerepel. Ez az eredmény könnyen általánosítható [Sz. NP] a $|\Psi\rangle = \hat{\phi}_1^{+}\hat{\phi}_2^{+}\dots\hat{\phi}_N^{+}|\text{vac}\rangle$ sokelektronos determináns hullámfüggvényekre is:

$$\hat{\chi}_{\mu}^{+}\hat{\phi}_{\mu}^{-}|\Psi\rangle = \sum_{i=1}^N c_{i,\mu} |\Psi_1; \phi_i \rightarrow \chi_{\mu}\rangle, \quad (38)$$

ahol $|\Psi_1; \phi_i \rightarrow \chi_{\mu}\rangle$ az az "egyszer szubsztituált" determináns hullámfüggvény, amelyet úgy kapunk $|\Psi\rangle$ -ből, hogy a ϕ_i molekula-spinpályát a χ_{μ} atomi spinpályára cseréljük fel.

A továbbiakban feltesszük, hogy a ϕ_i molekulapályák ortonormáltak; ismeretes, hogy a betöltött pályák lineáris transzformációjával ezt mindig el lehet érni, anélkül, hogy a $|\Psi\rangle$ determináns hullámfüggvényt (egy esetleges konstans tényezőtől eltekintve) megváltoztatnánk.

$|\Psi\rangle$ és $|\Psi_1; \phi_i \rightarrow \chi_{\mu}\rangle$ egymástól egy spinpályában különböző determináns hullámfüggvények; átfedésüket könnyen megkapjuk Löwdin ismert képlete [22] segítségével:

$$\langle \Psi | \Psi_1; \phi_i \rightarrow \chi_\mu \rangle = \langle \phi_i | \chi_\mu \rangle = \sum_{\nu} c_{i,\nu}^* S_{\nu\mu} \quad (39)$$

A (38) és (39) alapján egyszerűen kapjuk az \hat{N}_A operátor várható értékét, figyelembe véve, hogy $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$:

$$\begin{aligned} \langle \hat{N}_A \rangle &= \sum_{\mu \in A} \langle \Psi | \hat{\chi}_\mu^+ \hat{\phi}_\mu^- | \Psi \rangle = \sum_{\mu \in A} \sum_{i=1}^N c_{i,\mu} \langle \Psi | \Psi_1(\phi_i \rightarrow \chi_\mu) \rangle = \\ &= \sum_{\mu \in A} \sum_{i=1}^N \sum_{\nu} c_{i,\mu} c_{i,\nu}^* S_{\nu\mu} = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} S_{\nu\mu} = Q_A^e \end{aligned} \quad (40)$$

Q.E.D.

A Mulliken-féle atomtöltésre vonatkozó eredményeimre sikeresen támaszkodtak Gussoni és munkatársai [23,24] egy meglepően távoli területen, az infravörös spektrumok intenzitásának elméleti vizsgálata során.

II.3. A Hamilton-operátor

A (6) egyenletből kiindulva, egyszerű algebrai átalakítások segítségével a Hamilton-operátor is kifejezhető a $\hat{\chi}_\mu^+$ és $\hat{\phi}_\mu^-$ operátorokon keresztül. A kapott eredmény felírható úgy, hogy csak az eredeti χ_μ bázispályákra vonatkozó integrálok szerepeljenek [Sz.1]:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{\lambda, \epsilon, \sigma} S_{\sigma\lambda}^{-1} \langle \chi_\lambda | \hat{h} | \chi_\epsilon \rangle \hat{\chi}_\sigma^+ \hat{\phi}_\epsilon^- + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\gamma, \nu, \kappa, \rho, \eta, \epsilon} S_{\eta\gamma}^{-1} S_{\epsilon\nu}^{-1} [\chi_\gamma \chi_\nu | \chi_\kappa \chi_\rho] \hat{\chi}_\eta^+ \hat{\chi}_\epsilon^+ \hat{\phi}_\rho^- \hat{\phi}_\kappa^- \end{aligned} \quad (41)$$

Egyes esetekben célszerű lehet a Hamilton-operátort a χ_μ és φ_μ bázispályákat egyaránt tartalmazó integrálok segítségével felírható, formálisan egyszerűbb alakban megadni* (v.ö. pl. [6,8]):

$$\hat{H} = \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{\epsilon, \sigma} \langle \varphi_\sigma | \hat{h} | \chi_\epsilon \rangle \hat{\chi}_\sigma^+ \hat{\varphi}_\epsilon^- + \frac{1}{2} \sum_{\kappa, \rho, \eta, \epsilon} [\varphi_\eta \varphi_\epsilon | \chi_\kappa \chi_\rho] \hat{\chi}_\eta^+ \hat{\chi}_\epsilon^+ \hat{\varphi}_\rho^- \hat{\varphi}_\kappa^- \quad (42)$$

Megvizsgálva ezeket az egyenleteket, a következő problémák vetődnek fel, amelyek nehezítik (vagy, mint látni fogjuk, inkább csak nehezíteni látszanak) a kémiaailag jelentős kölcsönhatásoknak megfelelő tagok felismerését és különválasztását: Egyrészt az \mathbf{S} mátrix invertálása, vagy ami lényegében ugyanaz, a φ_μ pályák képzése, az egész molekulára vonatkozó "globális" effektusokat (is) tükröz, amelyek (formálisan) interferenciákat okoznak a különböző lokális kölcsönhatások között, s így lerontják ezek átvihetőségét. Másrészt e képletekben (mint az ab initio kvantumkémiai elméletben általában) három- és négycentrumú kételektronos integrálok is szerepelnek, ami (formálisan) ellentmondásban van az atomok közötti kölcsönhatások korábban már említett páronkénti jellegével. A (41) egyenletben egy-egy tagban akár hat különböző centrumra vonatkozó index is előfordulhat. A Hamilton-operátor (42) alakjában ennek az felel meg, hogy az integrálokban "bra-vektorként" a többé-kevésbé delokalizált jellegű φ_μ pályák szerepelnek.

*Természetesen még más ekvivalens alakok is lehetségesek.

Ezzel kapcsolatban szeretném viszont azt is hangsúlyozni, hogy - a φ_μ pályától eltérően - a $\hat{\varphi}_\mu^-$ eltüntető operátor jelenléte nem eredményezi nem átvihető, "globális" effektusok megjelenését, bár formálisan a $\hat{\varphi}_\mu^-$ operátort a delokalizált φ_μ pályán keresztül is lehet származtatni ([Sz. 1] ill. II.1. pont). Ezt az operátort azonban eleve úgy konstruáltuk, hogy hatását tekintve "valódi" eltüntető operátor legyen, vagyis eleget tegyen a (14) antikommutációs összefüggéseknek. Miután ezt biztosítottuk, elvonatkoztathatunk a $\hat{\varphi}_\mu^-$ operátor és a φ_μ pálya bármilyen kapcsolatától, hiszen a továbbiakban csak a $\hat{\varphi}_\mu^-$ operátor (anti)kommutációs tulajdonságait fogjuk felhasználni.

A sokcentrumú kölcsönhatások jelenlétével kapcsolatos említett nehézségek azonban csak látszólagosak: megoldásukat az ún. "báziskiterjesztési probléma" gondos analízise nyújtja. Ez az analízis triviális módosításokkal alkalmazható az intermolekuláris kölcsönhatásoknál fellépő jólismert "bázis-szuperpozíciós hiba" - angolul "basis set superposition error", BSSE - elméletileg megalapozott, korrekt módon való kiküszöbölésére is [Sz. 1].

II.4. A báziskiterjesztési probléma [Sz. 1]

Vizsgáljuk meg először az A atomra vonatkozó atomi Hamilton-operátor egyelektronos részét

$$\hat{h}_A = \hat{T} - \frac{Z_A}{r_A} \quad (43)$$

ill. ennek hatását valamely, az A atomhoz tartozó χ_μ bázispályára

($\mu \in A$). Az eredmény nyilvánvalóan felbontható egy az A atomon centrál-
rált bázispályák alterébe eső és egy arra ortogonális komponensre:

$$\hat{h}\chi_\mu = \hat{P}_A \hat{h}_A \chi_\mu + (1 - \hat{P}_A) \hat{h}_A \chi_\mu \quad (44)$$

ahol (Dirac-féle jelölésben)

$$\hat{P}_A = \sum_{\nu, \rho \in A} |\chi_\nu\rangle S_{(\nu\rho)}^{-1} \langle \chi_\rho| \quad (45)$$

az A atomon centrál-
rált pályák alterébe való projekció operátora.

Itt és a továbbiakban $S_{(A)}^{-1}$ az A atomon belüli átfedési mátrix inverze. Megjegyzem, hogy a kémiai jellegű problémák vizsgálata szempontjából nem jelentene érdemi megszorítást, ha megkövetelnénk, hogy az ugyanazon az atomon centrál-
rált pályák egymásra ortogonálisak legyenek. (Ez a (45) egyenletet s több más kifejezést némileg leegyszerűsíténé.) Az ab initio kvantumkémiai számítások túlnyomó többségénél azonban nincs ilyen "atomon belüli" ortogonalitás, s ezért én sem élek ilyen jellegű feltételezéssel.

Ha az A atomon centrál-
rált bázis elég teljes ahhoz, hogy megfelelően leírja az atomon belüli effektusokat, akkor $(1 - \hat{P}_A) \hat{h}_A \chi_\mu$ várhatóan kicsi $\hat{P}_A \hat{h}_A \chi_\mu$ -höz képest. Ennél is lényegesebb az, hogy nagyságától függetlenül az $(1 - \hat{P}_A) \hat{h}_A \chi_\mu$ függvény sohasem lép fel a véges bázisú atomi probléma vizsgálatánál*, úgyhogy bármely mennyi-

*Bármely $\langle \chi_\nu | \hat{h}_A | \chi_\mu \rangle$ integrál triviálisan egyenlő $\langle \chi_\nu | \hat{P}_A \hat{h}_A \chi_\mu \rangle$ -vel, ha $\mu, \nu \in A$, míg minden $\langle \chi_\nu | (1 - \hat{P}_A) \hat{h}_A \chi_\mu \rangle$ integrál eltűnik, ha ν is az A atomon van centrál-
ráltva.

ség, amely belőle származtatható, csak egy korlátozott fizikai értelemmel bíró (műtermék jellegű) báziskiterjesztési tagnak tekintendő; elvégre a molekuláris probléma vizsgálatánál nem az egyedi atomokra adott leírás "megjavítása" a célunk.

Érdeemes egy kicsit más szempontból is megvilágítani, hogy miért épp az $(1 - \hat{P}_A)\hat{h}_A$ tagnak van központi jelentősége a báziskiterjesztési probléma szempontjából. Ha az atomi $\{\chi_\mu; \mu \in A\}$ bázist kiterjesztjük valamely $\chi_\nu; \nu \notin A$ bázispálya hozzáadásával (amely tehát egy másik atomhoz tartozik), akkor a \hat{h}_A atomon belüli operátornak általában lesznek nem zérus $\langle \chi_\nu | \hat{h}_A | \chi_\mu \rangle$ atomok közötti mátrixelemei is. Nem ortogonális bázis esetén azonban ezek a mátrixelemek még nem feltétlenül vezetnek báziskiterjesztési effektusok (pl. a χ_ν pályára való delokalizáció) megjelenéséhez, mivel esetleg maguk is csak azt tükrözik, hogy a χ_ν pályának $\langle \chi_\nu | \chi_\mu \rangle \neq 0$ átfedése van az A atomon centrált pályákkal. Ez a helyzet pl. abban a speciális esetben, amikor az A atom hidrogén és χ_μ valamely egzakt hidrogén atompálya - vagyis a \hat{h}_A operátornak mint differenciáloperátornak egzakt (nem csak LCAO értelemben vett) sajátfüggvénye. Ekkor ugyanis $\hat{h}_A \chi_\mu = \epsilon_\mu \chi_\mu$ és így $\langle \chi_\nu | \hat{h}_A | \chi_\mu \rangle = \epsilon_\mu \langle \chi_\nu | \chi_\mu \rangle$. Ebben az esetben (legalábbis a Hamilton-operátor egyelektronos része vonatkozásában) BSSE természetesen nem léphet fel, hiszen eleve az atomi probléma egzakt megoldását vettük fel, s így további pálya hozzáadása a bázishoz nem okozhat energiamélyülést s nem változtatja meg a hullámfüggvényt sem.

Tényleges báziskiterjesztési effektus akkor és csak akkor lép fel, ha a \hat{h}_A atomon belüli operátornak van nem zérus mátrix-eleme a χ_ν pályának a $\{\chi_\mu; \mu \in A\}$ altérre ortogonális komponensével, azaz $\chi_\nu^{\text{ort}} = N(1 - \hat{P}_A)\chi_\nu$ -vel is (itt N normáló tényező):

$$\langle N(1 - \hat{P}_A)\chi_\nu | \hat{h}_A | \chi_\mu \rangle \neq 0 \quad (46)$$

hiszen χ_ν^{ort} az a valóban új, a korábbiaktól lineárisan független függvény, amely megjelent a bázisban. Az $(1 - \hat{P}_A)$ projekciós operátor hermiticitását kihasználva a (46) egyenlőtlenség baloldalát írhatjuk mint $N\langle \chi_\nu | (1 - \hat{P}_A)\hat{h}_A | \chi_\mu \rangle$ is, vagyis a báziskiterjesztési effektus fellépése valóban épp az $(1 - \hat{P}_A)\hat{h}_A | \chi_\mu$ függvényhez rendelhető.

Természetesen hasonló megfontolások érvényesek a Hamilton-operátor kételektronos tagjaira vonatkozóan is, vagyis az

$$\frac{1}{r_{12}} \chi_\mu^{(1)} \chi_\nu^{(2)} \quad \mu, \nu \in A \quad (47)$$

függvénynek is csak az atomon belüli (az atomi bázisban kifejthető) $\hat{P}_A^{(1)} \hat{P}_A^{(2)} \frac{1}{r_{12}} \chi_\mu^{(1)} \chi_\nu^{(2)}$ komponense jelenik meg az atomi probléma vizsgálata során, következésképp a többi komponens báziskiterjesztési tagnak tekintendő.

A fentiek értelmében a báziskiterjesztési effektusok fellépése elkerülhető, ha az atomi operátorok által előállított függvényeknek mindig csak az atomi bázisban kifejthető komponenseit vizsgáljuk, ami ekvivalens a következő közelítések alkalmazásával ($\mu, \nu \in A$):

$$\hat{h}_A \chi_\mu \cong \hat{P}_A \hat{h}_A \chi_\mu = \sum_{\nu, \rho \in A} S_{(\nu\rho)}^{-1} \langle \chi_\rho | \hat{h}_A | \chi_\mu \rangle \chi_\nu \quad (48)$$

$$\frac{1}{r_{12}} \chi_\mu(1) \chi_\nu(2) \cong \sum_{\varepsilon, \eta, \rho, \tau \in A} S_{(\varepsilon\rho)}^{-1} S_{(\eta\tau)}^{-1} [\chi_\rho \chi_\tau | \chi_\mu \chi_\nu] \chi_\varepsilon(1) \chi_\eta(2)$$

Ez az integrálokra a következő közelítések bevezetését jelenteli ($\varepsilon, \kappa, \rho \in A$):

$$\langle \chi_\lambda | \hat{h}_A | \chi_\varepsilon \rangle \cong \sum_{\mu, \nu \in A} S_{\lambda\mu} S_{(\mu\nu)}^{-1} \langle \chi_\nu | \hat{h}_A | \chi_\varepsilon \rangle \quad (49)$$

$$[\chi_\gamma \chi_\vartheta | \chi_\kappa \chi_\rho] \cong \sum_{\lambda, \mu, \nu, \tau \in A} S_{\gamma\nu} S_{\vartheta\lambda} S_{(\nu\mu)}^{-1} S_{(\lambda\tau)}^{-1} [\chi_\mu \chi_\tau | \chi_\kappa \chi_\rho]$$

E közelítések hibáját (a jobb- és baloldal különbségeként előálló maradékokat) nem kell feltétlenül elhanyagolni, hanem a megfelelő különbségeket össze lehet gyűjteni az LCAO Hamilton-operátor speciális, a véges bázis közelítő voltát kifejező tagjaivá ([Sz. 1] ill. II.5. pont); ezek segítségével közvetlenül meghatározhatóvá válik a báziskiterjesztési effektusok nagysága a különböző esetekben.

Természetesen az egyes atomokon felvett bázis növelésével a (48)-(49) közelítések egyre pontosabbakká válnak: ha az adott atomon centrált pályák egy végtelen, teljes függvényrendszert alkotnának, a \hat{P}_A operátor az egységoperátor lenne, s a (48) ill. (49) kifejezések két oldala csak egy vagy két egységfelbontás beszúrásában különböznék egymástól.* Megjegyzem, hogy a (49) kifejezés rokonságban van a Ruedenberg [25] által a klasszikus Mulliken-féle kö-

* A végtelen, teljes függvényrendszer határeset a gyakorlatban természetesen nem realizálható, s ez a határeset - a bázisfüggvények között fellépő lineáris függőségek miatt - az itt használt formalizmus keretein belül szigorúan véve már nem vizsgálható.

zelítés [26] tökéletesítéseként javasolt projekciós integrálközelítési formulával is; Ruedenberg azonban az érintett centrumok vonatkozásában szimmetrizált kifejezéseket javasolt, ami nem felel meg a jelen analízis céljának.*

Fel kell hívni a figyelmet arra, hogy a (49) közelítések triviálisan egzakt egyenlőséggé (azonossággá) válnak, ha atomon belüli integrálokról van szó ($\lambda \in A$ ill. $\gamma, \vartheta \in A$). Továbbá megemlítem, hogy a (48) és a (49) közelítésekben az egyelektronos \hat{h}_A operátorra vonatkozó kifejezések egzakt egyenlőséget adnak a hidrogénatom fent említett speciális esetében is. Ekkor ugyanis a Hamilton-operátornak a közelítés maradékát tartalmazó tagja eltűnik a $\hat{h}_A \chi_\mu = \epsilon_\mu \chi_\mu$ egyenlőség következményeként. Ez összhangban van azzal, hogy ebben az esetben \hat{h}_A vonatkozásában nem lép fel a báziskiterjesztési probléma, s jól illusztrálja, hogy a báziskiterjesztési effektusokat valóban épp a vizsgált integrálközelítések maradékával kell kapcsolatba hozni.

Hasonló megfontolások érvényesek az intermolekuláris kölcsönhatások vonatkozásában is: a fentihez messzemenően hasonló analízis [Sz. 1] alapján mód van arra, hogy vagy egyszerűen egy expli-

*A (49) képletek viszont némileg bonyolultabbak amiatt, hogy - Ruedenbergtől eltérően - nem tételeztem fel, hogy az ugyanahhoz az atomhoz tartozó pályák ortonormáltak lennének.

cit képlet [Sz. 1] segítségével kiszámítsuk, hogy a "szupermolekulára" végzett számításban kapott energiának konkrétan mekkora az a komponense, amely a báziskiterjesztési effektusnak tulajdonítható, vagy hogy eleve kizárjuk a báziskiterjesztési tagokat pl. egy perturbációs elméletre alapított vizsgálat [Sz. 3] során.

II.5. A Hamilton-operátor felbontása [Sz. 1]

Mielőtt az LCAO Hamilton-operátor részletes analízisére rátérnénk, érdemes felírni a szabad A atom atomi Hamilton-operátorát is a jelen munkában használt, nem ortogonális bázisfüggvényekre vonatkozó másodkvantálási formalizmus keretében*:

$$\hat{H}_A = \sum_{\lambda, \epsilon, \sigma \in A} S_{(A)\sigma\lambda}^{-1} \langle \chi_\lambda | \hat{h}_A | \chi_\epsilon \rangle \hat{\chi}_\sigma^+ \hat{\phi}_{(A)\epsilon}^- + \frac{1}{2} \sum_{\gamma, \nu, \kappa, \rho, \eta, \epsilon \in A} S_{(A)\eta\gamma}^{-1} S_{(A)\epsilon\nu}^{-1} [\gamma\nu | \kappa\rho] \hat{\chi}_\eta^+ \hat{\chi}_\epsilon^+ \hat{\phi}_{(A)\rho}^- \hat{\phi}_{(A)\kappa}^- \quad (50)$$

Ezt az operátort (41) mintájára közvetlenül fel lehet írni. Itt

$\hat{\phi}_{(A)\epsilon}^-$ stb. az atomi bázisban definiált (atomi) "valódi" eltüntető operátorok:

$$\hat{\phi}_{(A)\mu}^- = \sum_{\nu \in A} S_{(A)\mu\nu}^{-1} \hat{\chi}_\nu^- \quad (51)$$

Az (51) definíció biztosítja, hogy a szabad atom bázisában definiált

*Mostantól kezdve a $[\gamma\nu | \kappa\rho]$ egyszerűsített jelölést fogjuk használni a $[\chi_\gamma \chi_\nu | \chi_\kappa \chi_\rho]$ kételektronos integrálokra.

operátorokra is érvényesek legyenek a (14) antikommutációs összefüggések:

$$\{\hat{\chi}_{\mu}^{+}; \hat{\varphi}_{(A)\nu}^{-}\} = \delta_{\mu\nu} \quad (\mu, \nu \in A) \quad (52)$$

Az (51) definíció abban különbözik a $\hat{\varphi}_{\mu}^{-}$ operátor (13) definíciójától, hogy (51)-ben az összegzés csak az adott atom pályáira terjed ki, s az atomi átfedési mátrix lép csak fel benne.*

A most következő analízis egyik kiindulási pontja az a tény, hogy - bár a (13) egyenlettel definiált $\hat{\varphi}_{\mu}^{-}$ operátor ($\mu \in A$) és az (51)-ben definiált $\hat{\varphi}_{(A)\mu}^{-}$ operátor formálisan nem azonos - a $\hat{\varphi}_{\mu}^{-}$ operátor ugyanúgy hat egy tisztán atomi jellegű hullámfüggvényre olyankor, amikor a molekula teljes nem ortogonális bázisával dolgozunk, mint ahogy a $\hat{\varphi}_{(A)\mu}^{-}$ operátor hat ugyanerre a hullámfüggvényre az egyedi (szabad) atom, ill. a hozzá rendelt atomi bázis vizsgálata esetén. Ez lehetővé teszi, hogy a teljes molekuláris

*A $\hat{\chi}_{\mu}^{+}$ ($\mu \in A$) keltő operátor esetén nem kell különbséget tenni az atomi bázis használata esetén érvényes operátorok és a molekula teljes bázisában alkalmazandó operátorok között. Ortonormált bázis esetén ugyanez lenne érvényes az eltüntető operátorokra is, hiszen minden eltüntető operátor egyszerűen a megfelelő keltő operátor adjungáltja lenne. Nem ortonormált bázis esetén azonban a $\hat{\varphi}_{\mu}^{-}$ "valódi" eltüntető operátort az átfedési mátrix inverzén keresztül definiáltuk: $\hat{\varphi}_{\mu}^{-} = \sum_{\nu} S_{\mu\nu}^{-1} \hat{\chi}_{\nu}^{-}$, és az összegzés a teljes bázison végigfut, s nem csak az adott atomhoz tartozó pályák indexeire terjed ki. Éppen ebben nyilvánul meg az, hogy a molekula többi atomján centrált pályáknak is nem zérus átfedése van az adott atom pályáival. Ha viszont vizsgálatunkat a szabad atom problémájára korlátozzuk, úgy az összegzések természetesen csak az adott atom pályáira vonatkoznak, s csak az atomi átfedési mátrix (ill. annak inverze) jelenik meg $\hat{\varphi}_{(A)\mu}^{-}$ definíciójában.

bázis keretében különböző "effektív" atomi operátorokat definiáljunk.*

Vizsgáljuk először (41) egyelektronos részét:

$$\hat{H}_{(1)} = \sum_{\lambda, \epsilon, \sigma} S_{\sigma\lambda}^{-1} \langle \chi_\lambda | \hat{h} | \chi_\epsilon \rangle \hat{\chi}_\sigma^+ \hat{\varphi}_\epsilon^- \quad (53)$$

A keltő és eltüntető operátorokat, valamint \hat{h} tagjait könnyű az érintett centrumok (atomok) szerint csoportosítani. Ennek megfelelően (53) átírható, mint

$$\begin{aligned} \hat{H}_{(1)} = & \sum_A \sum_{\epsilon \in A} \sum_{\lambda, \sigma} S_{\sigma\lambda}^{-1} \langle \chi_\lambda | \hat{h}_A | \chi_\epsilon \rangle \hat{\chi}_\sigma^+ \hat{\varphi}_\epsilon^- \\ & - \sum_A \sum_{\epsilon \in A} \sum_{\lambda, \sigma} \sum_{\substack{B \\ (B \neq A)}} S_{\sigma\lambda}^{-1} \langle \chi_\lambda | (Z_B/r_B) | \chi_\epsilon \rangle \hat{\chi}_\sigma^+ \hat{\varphi}_\epsilon^- \end{aligned} \quad (54)$$

Mint fentebb már diszkutáltam, a (48) összefüggés szerint a szabad atom esetében a $\hat{h}_A \chi_\epsilon$ függvényt ($\epsilon \in A$) tulajdonképpen $\sum_{\nu, \rho \in A} S_{(\nu\rho)}^{-1} \langle \chi_\rho | \hat{h}_A | \chi_\epsilon \rangle \chi_\nu$ -vel helyettesítjük. Mivel a molekula vizsgálata során az atomok közötti kölcsönhatásokkal, s nem az egyes atomokra adott leírás (formális) "megjavításával" akarunk foglalkozni, akkor lesz a molekula tárgyalása az adott bázis használata esetén valóban konzisztens a szabad atomok leírásával, ha (53)-ban is végrehajtjuk ugyanezt a helyettesítést a $\langle \chi_\lambda | \hat{h}_A | \chi_\epsilon \rangle$ integrálokban fellépő $\hat{h}_A \chi_\epsilon$ függvényekre:

*Bizonyos értelemben az \hat{N}_A atomi populáció operátor is ilyennek tekinthető.

$$\begin{aligned}
 & \sum_{\epsilon \in A} \sum_{\lambda, \sigma} S_{\sigma\lambda}^{-1} \langle \chi_\lambda | \hat{h}_A | \chi_\epsilon \rangle \hat{\chi}_\sigma^+ \hat{\varphi}_\epsilon^- \\
 & \approx \sum_{\epsilon \in A} \sum_{\lambda, \sigma} S_{\sigma\lambda}^{-1} \langle \chi_\lambda | \sum_{\nu, \rho \in A} S_{(\rho\nu)}^{-1} \langle \chi_\rho | \hat{h}_A | \chi_\epsilon \rangle \chi_\nu \rangle \hat{\chi}_\sigma^+ \hat{\varphi}_\epsilon^- \\
 & = \sum_{\epsilon, \nu, \rho \in A} \sum_{\sigma, \lambda} S_{\sigma\lambda}^{-1} \langle \chi_\lambda | \chi_\nu \rangle S_{(\rho\nu)}^{-1} \langle \chi_\rho | \hat{h}_A | \chi_\epsilon \rangle \hat{\chi}_\sigma^+ \hat{\varphi}_\epsilon^- \\
 & = \sum_{\epsilon, \nu, \rho \in A} S_{(\rho\nu)}^{-1} \langle \chi_\rho | \hat{h}_A | \chi_\epsilon \rangle \hat{\chi}_\nu^+ \hat{\varphi}_\epsilon^-.
 \end{aligned} \tag{55}$$

Ennek a közelítésnek a maradékát, vagyis a

$$\sum_{\epsilon \in A} \sum_{\lambda, \sigma} S_{\sigma\lambda}^{-1} \langle \chi_\lambda | \hat{h}_A | \chi_\epsilon \rangle \hat{\chi}_\sigma^+ \hat{\varphi}_\epsilon^- - \sum_{\epsilon, \nu, \rho \in A} S_{(\rho\nu)}^{-1} \langle \chi_\rho | \hat{h}_A | \chi_\epsilon \rangle \hat{\chi}_\nu^+ \hat{\varphi}_\epsilon^- \tag{56}$$

operátor-különbséget különválasztva, mint egy nem fizikai, az egyedi atom vonatkozásában fellépő "báziskiterjesztési" tagot kell kezelni.

(55) fontos eredménye, hogy sikerült a molekula Hamilton-operátorának egyelektronos részéből leválasztani egy olyan tagot, amelyet effektív atomi egyelektronos Hamilton-operátornak (a később definiálandó effektív atomi Hamilton-operátor egyelektronos részének) lehet tekintetni: (55) jobb oldala ugyanúgy hat az atomi hullámfüggvényekre a teljes molekuláris bázis alkalmazása esetén, mint az (50) atomi Hamilton-operátor egyelektronos tagja a szabad atom bázisában. A teljes $\hat{H}_{(1)}$ operátor az ilyen atomi tagok összegén kívül (56) típusú nem fizikai báziskiterjesztési tagokat és a különböző atomok közötti valódi kölcsönhatásokat leíró tagokat is tartalmaz. Ezeknek a valódi kölcsönhatásoknak az (54) egyenlet jobboldalán szereplő második összeg felel meg. Valóban, itt az összegzésekre vonatkozó $\epsilon \in A$ és $B \neq A$ megszorítások következtében az integrálokban

fellépő $\frac{Z_B}{r_B} \chi_\epsilon$ függvények mindegyike "idegen maggal" való kölcsönhatást tükröz. Megjegyzem, hogy (54) jobboldalának második tagjából is le fogok választani egy "báziskiterjesztési" tagot, de már nem az egyes atomok, hanem a kétatomos fragmentumok vonatkozásában.

Vizsgáljuk meg részletesebben az említett $\frac{Z_B}{r_B} \chi_\epsilon$ ($\epsilon \in A$; $A \neq B$) függvényt. Az atomi probléma keretében ennek a $\{\chi_\mu; \mu \in A\}$ atomi bázisfüggvények segítségével való kifejtése nem lép fel, s azt sem lehet általában feltenni, hogy az A atomon centrált bázis elég teljes lenne ahhoz, hogy segítségével a $\frac{Z_B}{r_B} \chi_\epsilon$ függvény jól kifejthető legyen.* Várható azonban, hogy sokkal jobb kifejtés érhető el, ha mindkét érintett atom (A és B) pályáit használjuk, különösen, ha a szóbanforgó atomokon felvett bázis megfelelő polarizációs függvényeket is tartalmaz.

Jelöljük AB-vel az A és B atomok valamelyikén centrált spinpályák halmazát ($AB = A \cup B$), s $\mathbf{S}_{(AB)}^{-1}$ -vel az A-B kétatomos fragmentumhoz tartozó átfedési mátrix inverzét. Ekkor a korábbiakhoz mindenben hasonló analízis a következő közelítéshez vezet:

$$\frac{Z_B}{r_B} \chi_\epsilon \cong \sum_{\mu, \nu \in AB} S_{(AB)\mu\nu}^{-1} \langle \chi_\nu | \frac{Z_B}{r_B} \chi_\epsilon \rangle \chi_\mu \quad (\epsilon \in A; A \neq B) \quad (57)$$

*Ha eltekintünk az extrém nagy bázisok esetétől, csak a nagy magtávolságok tartományában (ahol $\frac{1}{r_B} \chi_\epsilon \approx \frac{1}{r_{AB}} \chi_\epsilon$) várható, hogy a $\frac{Z_B}{r_B} \chi_\epsilon$ függvényt jó pontossággal közelíthetjük az A atomon centrált pályák valamilyen lineárkombinációjával.

Hangsúlyozni kell, hogy az A-B kétatomos molekula esetén

(57) alkalmazása nem jelenti bármiféle közelítés bevezetését - minden A-B kétatomos integrál változatlan marad, mivel a jobboldal a $\frac{Z_B}{r_B} \chi_\epsilon$ függvénynek épp az a komponense, amely kifejtethető a kétatomos LCAO bázis segítségével, s így az integrálok meghatározásában szerepet játszik. Következésképp (57) megadja a Hamilton-operátor $\frac{Z_B}{r_B}$ tagjának a χ_ϵ ($\epsilon \in A$; $A \neq B$) spinpályára gyakorolt hatásaként előálló $\frac{Z_B}{r_B} \chi_\epsilon$ függvény azon komponensét, amely átvihető bármely olyan kémiai környezetbe, ahol az A-B fragmentum (adott R_{AB} magtávolsággal) előfordul. A fenti közelítés

$$\frac{Z_B}{r_B} \chi_\epsilon - \sum_{\mu, \nu \in AB} S_{(AB)\mu\nu}^{-1} \langle \chi_\nu | (Z_B/r_B) | \chi_\epsilon \rangle \chi_\mu \quad (58)$$

maradékának lehet, de nem szükségszerű, hogy legyen a molekula többi, az A-B fragmentumon kívül centrált bázispályái segítségével kifejtethető komponense, attól függően, hogy a többi atom éppen hogyan helyezkedik el, milyen bázist vettünk fel rajta, stb. Természetesen ugyanilyen nem átvihető jellege van az egyedi atomok vonatkozásában fellépő - a (48) egyenletek két oldala közötti különbségben megnyilvánuló s pl. a $\hat{H}_{(1)}$ egyelektronos Hamilton-operátor (56) "nem fizikai" komponensét eredményező" - báziskiterjesztési effektusoknak is.

A fenti diszkusszióknak megfelelően az (58) különbség az A-B kétatomos fragmentum vonatkozásában a véges bázis alkalmazása miatt fellépő, nem fizikai báziskiterjesztési tagnak tekintendő, amely jellegét tekintve nagyon hasonlít az egyes atomok vonatkozásában tárgyalt báziskiterjesztési tagokhoz.

(54) jobboldalának második tagját (57) szerint átalakítva (közelítve) kapjuk:

$$\begin{aligned}
 & - \sum_A \sum_{\epsilon \in A} \sum_{\lambda, \sigma} \sum_{\substack{B \\ (B \neq A)}} S_{\sigma\lambda}^{-1} \langle \chi_\lambda | \frac{Z_B}{r_B} | \chi_\epsilon \rangle \hat{\chi}_\sigma^+ \hat{\phi}_\epsilon^- \cong \\
 & \cong - \sum_A \sum_{\substack{B \\ (B \neq A)}} \sum_{\epsilon \in A} \sum_{\mu, \nu \in AB} S_{(\mu\nu)}^{-1} \langle \chi_\nu | \frac{Z_B}{r_B} | \chi_\epsilon \rangle \hat{\chi}_\mu^+ \hat{\phi}_\epsilon^-
 \end{aligned} \tag{59}$$

(59) jobboldala tekinthető a Hamilton-operátor $\hat{H}_{(1)}$ egyelektronos tagjában a különböző atomok közötti valódi (vagyis báziskiterjesztési effektusoktól megtisztított) fizikai kölcsönhatásokat leíró komponenseknek.

Azért, hogy jobban megértsük a különböző kölcsönhatások fizikai természetét, érdemes ezt az (59) jobboldalán szereplő operátort további analízisnek is alávetni. Ebből a célból bontsuk fel a $\langle \chi_\lambda | \frac{Z_B}{r_B} | \chi_\epsilon \rangle$ integrálban szereplő $\frac{Z_B}{r_B} \chi_\epsilon$ függvényt ($\epsilon \in A$; $A \neq B$) az A atomon felvett bázisfüggvények alterébe eső ill. arra ortogonális komponensekre:

$$\frac{Z_B}{r_B} \chi_\epsilon = \hat{P}_A \frac{Z_B}{r_B} \chi_\epsilon + (1 - \hat{P}_A) \frac{Z_B}{r_B} \chi_\epsilon \tag{60}$$

Mint már említettem, általában csak a nagy A-B magtávolságok esetén tételezhető fel, hogy a (60) jobboldalán szereplő második tag kicsi. Mindazonáltal, behelyettesítve \hat{P}_A explicit (45) kifejezését, átír-

hatjuk (59) jobboldalán az adott A-B atompárra vonatkozó tagot mint

$$\begin{aligned}
 & \sum_{\epsilon \in A} \sum_{\mu, \nu \in AB} S_{(AB)\mu\nu}^{-1} \langle \chi_\nu | \frac{Z_B}{r_B} | \chi_\epsilon \rangle \hat{\chi}_\mu^+ \hat{\varphi}_\epsilon^- = \\
 & = \sum_{\epsilon, \mu, \nu \in A} S_{(A)\mu\nu}^{-1} \langle \chi_\nu | \frac{Z_B}{r_B} | \chi_\epsilon \rangle \hat{\chi}_\mu^+ \hat{\varphi}_\epsilon^- + \\
 & + \sum_{\epsilon \in A} \left[\sum_{\mu, \nu \in AB} S_{(AB)\mu\nu}^{-1} \langle \chi_\nu | \frac{Z_B}{r_B} | \chi_\epsilon \rangle \hat{\chi}_\mu^+ \hat{\varphi}_\epsilon^- - \right. \\
 & \left. - \sum_{\mu, \nu \in A} S_{(A)\mu\nu}^{-1} \langle \chi_\nu | \frac{Z_B}{r_B} | \chi_\epsilon \rangle \hat{\chi}_\mu^+ \hat{\varphi}_\epsilon^- \right]
 \end{aligned} \tag{61}$$

(61) jobboldalának első tagja az A atomon centrált spinpályákon lévő elektronoknak a B atom magjával való elektrosztatikus - a magtávolság növekedtével csak lassan lecsengő - kölcsönhatását tükrözi. Ezzel szemben a második tag (az $1 - \hat{P}_A$ projekciós operátorhoz kapcsolódó különbség) csak akkor jelentős, ha a két atom pályái között számottevő átfedés van: a tagok egy része közvetlenül a $\chi_\nu^* \chi_\epsilon$ ($\epsilon \in A$; $\nu \in B$; $A \neq B$) átfedési töltéssűrűség és a B mag közötti elektrosztatikus kölcsönhatással köthető össze, míg más tagok azért nem ejtik ki egymást, mert az atomok közötti átfedés következtében a kétatomos átfedési mátrix inverzének atomi blokkja eltér az atomi blokk (atomai átfedési mátrix) inverzétől: $S_{(AB)\mu\nu}^{-1} \neq S_{(A)\mu\nu}^{-1}$ ($\mu, \nu \in A$).

Ez az eredmény azt mutatja, hogy a (60) egyenlet segítségével végrehajtott, első pillantásra igen formálisnak tűnő átalakítással sikerült a különböző, fizikai jellegükben eltérő kölcsönhatási tagokat egymástól különválasztani.

Ha a (61) jobboldalának első tagjában szereplő $\langle \chi_\nu | \frac{Z_B}{r_B} | \chi_\epsilon \rangle$

$(\nu, \epsilon \in A; A \neq B)$ integrált tekintjük, érdemes leválasztani belőle az aszimptotikus részét, vagyis a nagy A-B távolságok esetén domináló tiszta Coulomb kölcsönhatást tükröző $\frac{Z_B}{R_{AB}} S_{\nu \epsilon}$ tagot. Triviális átalakítások segítségével kapjuk, hogy a Coulomb-kölcsönhatásnak ez az aszimptotikus része az atomi töltés (19) operátorával fejezhető ki:

$$\sum_{\epsilon, \mu, \nu \in A} S_{\mu \nu}^{-1} \left(\frac{Z_B}{R_{AB}} S_{\nu \epsilon} \right) \hat{\chi}_{\mu}^{+} \hat{\phi}_{\epsilon}^{-} = \frac{Z_B}{R_{AB}} \hat{N}_A \quad (62)$$

Ez egy rendkívül fontos elektrosztatikus kölcsönhatási tag, amely az elektron-mag kölcsönhatást a pont-töltés közelítésben tükrözi. Azt a lehetőséget, hogy ezt a tagot (és kételektronos megfelelőjét) a Hamilton-operátorban külön lehet választani, a "vegyes" másodkvantálási formalizmus alkalmazásának (s az atomi töltés operátor bevezetésének) egyik legfontosabb előnyének tekintem. Ezáltal ugyanis éppen azokat a molekulában ható legdurvább elektrosztatikus kölcsönhatásokat sikerült különválasztani, amelyek ugyan jórészt semlegesítik is egymást, de a szokásos tárgyalásmód keretein belül mégis központi szerepük van abban, hogy a kvantumkémiában a keresett energiajellegű mennyiségek általában mint nagy számok kis különbségei jelennek meg.

A (62)-höz vezető $\langle \chi_{\nu} | \frac{Z_B}{r_B} | \chi_{\epsilon} \rangle \cong \frac{Z_B}{r_B} S_{\nu \epsilon}$ ($\nu, \epsilon \in A; A \neq B$) közelítés maradéka természetesen jelentős kis és közepes magtávolságok esetén, és az atomi pályákon lévő töltéseloszlásnak a pontszerűtől való eltérése fontos "áthatolási" ("penetrációs") kölcsönhatásoknak felel meg.

II.6. A Hamilton-operátor tagjai [Sz. 1]

A (41) LCAO Hamilton-operátor kételektronos tagjai is hasonló átalakításoknak vethetők alá, mint amilyeneket az egyelektronos tagok esetén az előző pontban részletesen diszkutáltam. Ennek eredményeképpen a (41) Hamilton-operátort mint hat különböző fizikai értelemmel és jelentőséggel bíró tag összegét írhatjuk fel:

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_3 + \hat{H}_4 + \hat{H}_5 + \hat{H}_6 \quad (63)$$

Mielőtt e tagok részletes diszkussziójára rátérnék, még egyszer hangsúlyozni szeretném, hogy az átalakítások során a (41) Hamilton-operátorban semmit sem hanyagoltam el vagy változtattam meg: amikor az előző alpontban tárgyalt különböző közelítéseket alkalmaztam, ezek maradékait (az adott közelítés hibáját) is mindig megőriztem és \hat{H} megfelelő másik tagjában gyűjtöttem össze.

A Hamilton-operátor tagjai a következők:

Fizikai tagok

1.) Az effektív atomi Hamilton-operátorok összege:

$$\hat{H}_1 = \sum_A \hat{H}'_A, \quad (64)$$

ahol \hat{H}'_A az A atomhoz rendelhető effektív atomi Hamilton-operátor:

$$\begin{aligned} \hat{H}'_A = & \sum_{\epsilon, \mu, \nu \in A} S_{(A)\nu\mu}^{-1} \langle \chi_\mu | \hat{h}_A | \chi_\epsilon \rangle \hat{\chi}_\nu^+ \hat{\phi}_\epsilon^- \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\kappa, \rho, \mu, \nu, \lambda, \tau \in A} S_{(A)\nu\mu}^{-1} S_{(A)\lambda\tau}^{-1} [\mu\tau | \kappa\rho] \hat{\chi}_\nu^+ \hat{\chi}_\lambda^+ \hat{\phi}_\rho^- \hat{\phi}_\kappa^-. \end{aligned} \quad (65)$$

Ha összehasonlítjuk a (65) operátort (50)-nel, látható, hogy a \hat{H}'_A operátor pontosan ugyanúgy hat egy atomi hullámfüggvényre a teljes, sokatomos bázis használata esetén, mint ahogy az eredeti (50) atomi Hamilton-operátor hat az atomi bázisban. Ennek következtében az olyan hullámfüggvények, amelyek az - akár csak LCAO értelemben véve - egzakt atomi hullámfüggvények* antiszimmetrizált (s esetleg spin-csatolt) szorzataként írhatók fel, sajátfüggvényei \hat{H}_1 -nek is, s a sajátérték is épp az atomi energiák összege.

Meg kell jegyezni, hogy \hat{H}_1 (formálisan) nem hermitikus, így különbséget kell tenni jobb- és baloldali sajátfüggvényei között; az említett hullámfüggvény \hat{H}_1 jobboldali sajátfüggvénye. Ha szükség lenne a baloldali sajátfüggvényekre, akkor azokat a jobboldali sajátfüggvényből kiindulva egy nem túl bonyolult recept [Sz. NP] segítségével szintén meg lehet konstruálni.**

*LCAO értelemben egzaktnak nevezem a véges bázisú teljes CI - ún. "full CI" - atomi hullámfüggvényeket, hiszen ezek a véges bázis bevezetésével előálló modell - Hamilton-operátor egzakt sajátfüggvényei.

**Ha az egyes atomokon belüli bázisok ortonormáltak, a baloldali sajátfüggvényeket megkapjuk, ha a jobboldali sajátfüggvény minden $\hat{X}_1^+ \hat{X}_2^+ \dots \hat{X}_{N-1}^+ \hat{X}_N^+ |vac\rangle$ tagját $\langle vac | \hat{\phi}_{1N}^- \hat{\phi}_{1N-1}^- \dots \hat{\phi}_{12}^- \hat{\phi}_{11}^-$ -re cseréljük. Nem ortonormált atomi bázisok esetén előbb ezek külön-külön való Löwdin-ortogonalizációját kell elvégezni.

2.) Elektrosztatikus kölcsönhatások ponttöltés közelítésben:

$$\hat{H}_2 = \frac{1}{2} \sum_{A,B(A \neq B)} \frac{1}{R_{AB}} (Z_A Z_B - Z_B \hat{N}_A - Z_A \hat{N}_B + \hat{N}_A \hat{N}_B). \quad (66)$$

A Hamilton-operátornak ez a tagja a különböző atomok között ható legnagyobb eredő elektrosztatikus kölcsönhatásokat - egyrészt a magok közötti illetve a különböző atomokon lévő elektronok közötti taszítást, másrészt az elektronok és az "idegen" magok közötti vonzást írja le; ezek jelentős mértékben kompenzálják egymást. Meg kell jegyezni, hogy általában $\langle \hat{N}_A \hat{N}_B \rangle \neq \langle \hat{N}_A \rangle \langle \hat{N}_B \rangle = Q_A^e Q_B^e$, mivel $\langle \hat{N}_A \hat{N}_B \rangle$ egy fontos kicserélődési komponenst is tartalmaz. (Ezzel a kérdéssel még részletesen fogok foglalkozni a III. fejezetben.) Ezen egyenlőtlenség következtében \hat{H}_2 várható értéke sem azonos a Mulliken-féle populációs analízis segítségével kapott eredő atomtöltések alapján a ponttöltés közelítésben számítható elektrosztatikus energiával. Mindazonáltal \hat{H}_2 -t az alternatív

$$\hat{H}_2 = \sum_{A < B} \frac{1}{R_{AB}} (Z_A - \hat{N}_A)(Z_B - \hat{N}_B) \quad (67)$$

alakba írva látható, hogy a tiszta elektrosztatikus kölcsönhatások elősegítik az atomok közötti töltésátvitelt, természetesen ha \hat{H}_1 -nek az ionos állapotokhoz tartozó sajátértéke (a megfelelő ionizációs potenciál ill. elektronaffinitás különbsége) nem túl magas.

3.) A töltéeloszlásnak nem pontszerű jellegével kapcsolatos elektrosztatikus kölcsönhatások:

$$\hat{H}_3 = - \sum_{A,B(A \neq B)} \left[\sum_{\epsilon, \mu, \nu \in A} S_{(A)\nu\mu}^{-1} \left(\langle \chi_\mu | (Z_B/r_B) | \chi_\epsilon \rangle - \frac{Z_B}{R_{AB}} S_{\mu\epsilon} \right) \hat{\chi}_\nu^+ \hat{\phi}_\epsilon^- \right. \quad (68)$$

$$\left. - \frac{1}{2} \sum_{\kappa, \mu, \nu \in A} \sum_{\rho, \tau, \lambda \in B} S_{(A)\nu\mu}^{-1} S_{(B)\lambda\tau}^{-1} \left([\mu\tau | \kappa\rho] - \frac{1}{R_{AB}} S_{\mu\kappa} S_{\tau\rho} \right) \hat{\chi}_\nu^+ \hat{\chi}_\lambda^+ \hat{\phi}_\rho^- \hat{\phi}_\kappa^- \right].$$

(68) minden tagja elég magátólértetődőnek tűnik, úgyhogy elég talán megjegyezni, hogy \hat{H}_3 felelős a multipólus jellegű kölcsönhatásokért, így többek között a semleges atomok között nagy távolságoknál fellépő, R^{-6} -tal arányos diszperziós (van der Waals) kölcsönhatásokért.

4.) Kétcentrumú átfedési effektusok:

$$\hat{H}_4 = - \sum_{A,B(A \neq B)} \left[\sum_{\epsilon \in A} \left(\sum_{\mu, \nu \in AB} S_{(AB)\mu\nu}^{-1} \langle \chi_\nu | (Z_B/r_B) | \chi_\epsilon \rangle \hat{\chi}_\mu^+ \hat{\phi}_\epsilon^- \right. \right. \quad (69)$$

$$\left. \left. - \sum_{\mu, \nu \in A} S_{(A)\mu\nu}^{-1} \langle \chi_\nu | (Z_B/r_B) | \chi_\epsilon \rangle \hat{\chi}_\mu^+ \hat{\phi}_\epsilon^- \right) \right.$$

$$\left. - \frac{1}{2} \sum_{\kappa \in A} \sum_{\rho \in B} \left(\sum_{\lambda, \mu, \nu, \tau \in AB} S_{(AB)\mu\lambda}^{-1} S_{(AB)\nu\tau}^{-1} [\lambda\tau | \kappa\rho] \hat{\chi}_\mu^+ \hat{\chi}_\nu^+ \hat{\phi}_\rho^- \hat{\phi}_\kappa^- \right. \right.$$

$$\left. \left. - \sum_{\lambda, \mu \in A} \sum_{\nu, \tau \in B} S_{(A)\mu\lambda}^{-1} S_{(B)\nu\tau}^{-1} [\lambda\tau | \kappa\rho] \hat{\chi}_\mu^+ \hat{\chi}_\nu^+ \hat{\phi}_\rho^- \hat{\phi}_\kappa^- \right) \right].$$

Mint az előző pontban már említettem, \hat{H}_4 tagjai vagy közvetlenül a kétatomos differenciális átfedésnek az egy- ill. kételektronos integrálokban való megjelenésével kapcsolatosak, vagy az atomok közötti átfedésnek az $S_{(AB)\mu\nu}^{-1} \neq S_{(A)\mu\nu}^{-1}$ ($\mu, \nu \in A$) egyenlőtlenségben va-

ló megnyilvánulása miatt lépnek fel. (Természetesen ezt a kétfajta hatást nem lehet szigorúan szétválasztani.)

Fel kell hívni a figyelmet arra, hogy a Hamilton-operátor $\hat{H}_1 - \hat{H}_4$ "fizikai" tagjai nem tartalmaznak három- ill. négycentrumú integrálokat, hanem csak egy- és kétcentrumú integrálok lépnek fel bennük. Úgy vélem, hogy ez a Hamilton-operátor általam javasolt analízisének egyik legfontosabb (s távlatilag legtöbbet ígérő) eredménye.

Báziskiterjesztési tagok

5.) Az egyedi atomokra vonatkozó báziskiterjesztési tagok:

$$\begin{aligned} \hat{H}_5 = \sum_A \left[\sum_{\epsilon \in A} \left(\sum_{\lambda, \sigma} S_{\sigma\lambda}^{-1} \langle \chi_\lambda | \hat{h}_A | \chi_\epsilon \rangle \hat{\chi}_\sigma^+ \hat{\phi}_\epsilon^- - \sum_{\mu, \nu \in A} S_{(A)\nu\mu}^{-1} \langle \chi_\mu | \hat{h}_A | \chi_\epsilon \rangle \hat{\chi}_\nu^+ \hat{\phi}_\epsilon^- \right) \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \sum_{\kappa, \rho \in A} \left(\sum_{\gamma, \nu, \eta, \epsilon} S_{\eta\gamma}^{-1} S_{\epsilon\nu}^{-1} [\gamma\nu | \kappa\rho] \hat{\chi}_\eta^+ \hat{\chi}_\epsilon^+ \hat{\phi}_\rho^- \hat{\phi}_\kappa^- \right) \right. \\ \left. - \sum_{\mu, \nu, \lambda, \tau \in A} S_{(A)\nu\mu}^{-1} S_{(A)\lambda\tau}^{-1} [\mu\tau | \kappa\rho] \hat{\chi}_\nu^+ \hat{\chi}_\lambda^+ \hat{\phi}_\rho^- \hat{\phi}_\kappa^- \right]. \end{aligned} \quad (70)$$

Mint a II.5. pontban már diszkutáltam, ezek a tagok az egyedi atomokra véges bázisok alkalmazásával kapható leírás nem teljes voltával függenek össze. Kivételt jelent természetesen a hidrogénatom (vagy más hasonló rendszer), amelyre egzakt leírás lehetséges; kételektronos báziskiterjesztési tagok azonban a hidrogénatom vonatkozásában is fellépnek. Megjegyzem, hogy egy egészen más területen folytatott vizsgálat keretében [Sz. A3] korábban már felhasználtam azt a tényt, hogy egy olyan mennyiség, amely tulajdonképpen egyelektronos atomi báziskiterjesztési tagnak tekinthető, numerikusan

kicsinek adódott a szén sp^2 hibridpályái vonatkozásában, és - természetesen - eltűnt a hidrogén egzakt $1s$ pályájára. Várható, hogy elég jó (de még nem irreálisan nagy) bázisok esetén a \hat{H}_5 operátor nem lesz számottevő jelentőségű.

6.) A kétatomos kölcsönhatásokra vonatkozó báziskiterjesztési

tagok:

$$\begin{aligned} \hat{H}_6 = & - \sum_A \sum_{\epsilon \in A} \sum_{B(B \neq A)} \left(\sum_{\lambda, \sigma} S_{\sigma\lambda}^{-1} \langle \chi_\lambda | (Z_B/r_B) | \chi_\epsilon \rangle \hat{\chi}_\sigma^+ \hat{\phi}_\epsilon^- \right. \\ & \left. - \sum_{\mu, \nu \in AB} S_{(\overline{AB})\mu\nu}^{-1} \langle \chi_\nu | (Z_B/r_B) | \chi_\epsilon \rangle \hat{\chi}_\mu^+ \hat{\phi}_\epsilon^- \right) \quad (71) \\ & + \frac{1}{2} \sum_A \sum_{\kappa \in A} \sum_{B(B \neq A)} \sum_{\rho \in B} \left(\sum_{\eta, \gamma, \epsilon, \nu} S_{\eta\gamma}^{-1} S_{\epsilon\nu}^{-1} [\gamma\nu | \kappa\rho] \hat{\chi}_\eta^+ \hat{\chi}_\epsilon^+ \hat{\phi}_\rho^- \hat{\phi}_\kappa^- \right. \\ & \left. - \sum_{\lambda, \mu, \nu, \tau \in AB} S_{(\overline{AB})\mu\lambda}^{-1} S_{(\overline{AB})\nu\tau}^{-1} [\lambda\tau | \kappa\rho] \hat{\chi}_\mu^+ \hat{\chi}_\nu^+ \hat{\phi}_\rho^- \hat{\phi}_\kappa^- \right). \end{aligned}$$

A II.5. pontban leírtakkal összhangban \hat{H}_6 értelme nagyon hasonlít \hat{H}_5 -ére, azonban a környezetnek a kétatomos (s nem az atomi) energia-tagokra való nem fizikai (s nem átvihető) jellegű befolyását tükrözi. Várható, hogy \hat{H}_6 nem lesz különösebben jelentős, ha a bázis polarizációs függvényeket is tartalmaz.

Ha az alkalmazott bázis növekszik, gyorsan el kell tűnjön a \hat{H}_5 és \hat{H}_6 tagok bármiféle jelentősége.* Ugyanakkor az, hogy a $\hat{H}_1 - \hat{H}_4$

* Ez természetszerűleg következik abból, hogy a (48)-(49) közelítések egyre jobbra válnak. Megemlítem, hogy \hat{H}_5 és \hat{H}_6 explicite is felírható a (49) integrálközelítések maradékain keresztül kifejezve; pl. a (70) első sorában szereplő kerek zárójel azonosan átírható mint

$$\sum_{\sigma} \sum_{\lambda \notin A} S_{\sigma\lambda}^{-1} \left(\langle \chi_\lambda | \hat{h}_A | \chi_\epsilon \rangle - \sum_{\mu, \nu \in A} S_{\lambda\nu} S_{(\overline{A})\nu\mu}^{-1} \langle \chi_\mu | \hat{h}_A | \chi_\epsilon \rangle \hat{\chi}_\sigma^+ \hat{\phi}_\epsilon^- \right), \text{ stb.}$$

"fizikai" tagokban nem lépnek fel három- és négycentrumú integrálok, lehetőséget ad arra, hogy újfajta nem-empirikus (bár a szokásos ab initio tárgyalásmód szempontjából nézve talán közelítőnek tekintendő) módszereket dolgozzunk ki molekulák elektronszerkezetének számítására.* Az ilyen sémák speciális előnye lehet az is (pl. egy szemieempirikus módszerhez képest), hogy mód nyílik arra is, hogy pontosan ugyanazzal a bázissal "ortodox" variációs vagy perturbációs számításokat is végrehajtsunk, egyszerűen úgy, hogy az összes integrált figyelembe vesszük, vagyis a teljes (41) LCAO Hamilton-operátort, és nem csak a $\hat{H}_1 - \hat{H}_4$ tagokat tekintjük. Ez hasznos lehet abban is, hogy nyomonkövessük azt, hogy milyen változásokat okoz az egyes centrumokon felvett bázisok különböző módon való megválasztása, vagy hogy vizsgáljuk s ellenőrzésünk alatt tartjuk a különböző közelítések hatását.

A Hamilton-operátor $\hat{H}_1 - \hat{H}_4$ tagjai között fennálló alapvető fizikai különbségek lehetővé teszik, hogy jól megalapozott közelítéseket is bevezessünk, s ezen az alapon olyan számítási módszereket fejlesszünk ki, amelyek különösen egészen nagy molekulák leírására lehetnek igen hasznosak. Egy ilyen módszer keretében pl. az egymástól elég távol lévő atomok közötti kölcsönhatást eleve csak a ponttöltés közelítés keretében tárgyalhatnánk; közepes magtávolságoknál a multipólus kölcsönhatásokat is figyelembe kell venni, míg az átfedési effektusok nyilván csak az egymáshoz elég közel lévő atomok esetén válnak észrevehetővé.

*Az eredmények természetesen az ismert szemieempirikus módszerek (pl. "diatomics in molecules", DIM) analízisére és esetleg jobb megalapozására is felhasználhatónak tűnnek. Számítástechnikai szempontból viszont az a legjelentősebb, hogy az "n⁴ probléma" nem lép fel.

Más esetekben, pl. kisebb molekulák vizsgálata esetén, viszont esetleg nem is célszerű a kétcentrumú kölcsönhatási tagokat fizikai eredetük szerint szétválasztva, külön-külön kezelni; adandó alkalommal kényelmesebb lehet, ha a (41) Hamilton-operátort a következő alakban [Sz. 13] írjuk fel:

$$\hat{H} = \sum_A \hat{H}_A^i + \sum_{A < B} \hat{H}_{AB} + \hat{H}^{b.\text{ext.}} \quad (72)$$

Itt \hat{H}_A^i - ugyanúgy, mint eddig - a (65) effektív atomi Hamilton-operátort jelenti, $\hat{H}^{b.\text{ext.}}$ a Hamilton-operátor kétféle báziski-terjesztési tagja összevonva:

$$\hat{H}^{b.\text{ext.}} = \hat{H}_5 + \hat{H}_6 \quad (73)$$

míg \hat{H}_{AB} a $\hat{H}_2 + \hat{H}_3 + \hat{H}_4$ kölcsönhatási operátornak az adott atom-párhoz tartozó tagja [Sz. NP]:

$$\hat{H}_{AB} = \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \sum_{\mu, \nu \in AB} S_{(AB)\mu\nu}^{-1} \left(\sum_{\epsilon \in A} \langle \chi_\nu | \frac{Z_B}{r_B} | \chi_\epsilon \rangle \hat{\chi}_\mu^+ \hat{\phi}_\epsilon^- + \sum_{\epsilon \in B} \langle \chi_\nu | \frac{Z_A}{r_A} | \chi_\epsilon \rangle \hat{\chi}_\mu^+ \hat{\phi}_\epsilon^- \right) \quad (74)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\kappa \in A} \sum_{\rho \in B} \sum_{\lambda, \mu, \nu, \tau \in AB} S_{(AB)\mu\lambda}^{-1} S_{(AB)\nu\tau}^{-1} ([\lambda\tau|\kappa\rho] - [\lambda\tau|\rho\kappa]) \hat{\chi}_\mu^+ \hat{\chi}_\nu^+ \hat{\phi}_\rho^- \hat{\phi}_\kappa^-$$

Az előző pontban leírt diszkusszió értelmében \hat{H}_{AB} az A és B atomok közötti kétatomos kölcsönhatások effektív operátora, amely pont ugyanúgy hat a teljes bázisban, mint a Hamilton-operátor kölcsönhatási tagja az AB kétatomos molekula esetén (vagyis mintha a bázis csak a két érintett atomon centrált pályákat tartalmazná).

A vázolt formalizmus speciális vonása a "fizikai" \hat{H}_A és \hat{H}_{AB} (ill. $\hat{H}_1 - \hat{H}_4$) operátorok formálisan nem hermitikus volta*. Ez összefügg a különböző (még ha olykor számszerűen egyforma) integrálok tudatosan nem szimmetrikus módon való kezelésével. Ez utóbbira érdemes egy konkrét példát megvizsgálni, amely lehetővé teszi annak illusztrálását, hogy miként következik ez az aszimmetria abból a koncepcióból, amelyből kiindulva vizsgáltam a "báziskiterjesztési problémát", illetve általában különböző operátoroknak különböző függvényekre gyakorolt hatását. (A szokásos módon az egyes operátorokat mindig a tőlük jobbra álló függvényekre "hattatjuk".)

Legyen pl. χ_λ egy az A atomon centrált pálya ($\lambda \in A$), míg χ_μ legyen egy másik, B atomon centrálva ($\mu \in B \neq A$). Ekkor a $\langle \chi_\lambda | \frac{Z_A}{r_A} | \chi_\mu \rangle$ integrált egy "valódi" kétcentrumú kölcsönhatási taghoz rendelhetjük, így szerepel a \hat{H}_{AB} operátorban - összhangban azzal, hogy a benne szereplő "ket" az A atom magjával való kölcsönhatást leíró $\frac{Z_A}{r_A}$ operá-

*Meg kell jegyezni, hogy már a teljes (41) LCAO Hamilton-operátor is bizonyos formális aszimmetriát mutat. Ez azonban csak a bázis nem ortogonális voltának megnyilvánulása, és azzal az ismert ténnyel van közeli kapcsolatban, hogy nem ortogonális bázis esetén a hermitikus operátorok által indukált lineáris transzformációkat nem hermitikus mátrixok írják le: ha az \hat{L} operátornak a bázisfüggvényeken vett integráljait az \mathbf{L} mátrix elemei adják meg ($L_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \hat{L} | \chi_\nu \rangle$), akkor, mint könnyű belátni, $\hat{L}\chi_\mu = \sum (\mathbf{S}^{-1}\mathbf{L})_{\nu\mu}\chi_\nu$, s bár az \mathbf{S}^{-1} és \mathbf{L} mátrixok hermitikusak, az $\mathbf{S}^{-1}\mathbf{L}$ mátrix általában nem az. (Ez a diszkusszió pl. közvetlenül összevethető a Hamilton-operátor egyelektronos részére a (41)-ben szereplő kifejezéssel.) Azonban könnyű belátni, hogy (41)-ben mind az egyelektronos, mind a kételektronos tag hermitikus; nem hermitikus operátorok csak a "báziskiterjesztési effektusok" leválasztása után lépnek fel.

tornak a B atomon centrált χ_μ pályára való hatásából származik. Valós pályák használata esetén ezzel az integrállal pontosan egyenlő a $\langle \chi_\mu | \frac{Z_A}{r_A} | \chi_\lambda \rangle$ integrál. Ebben azonban $\frac{Z_A}{r_A} \chi_\lambda$ egy atomon belüli operátor hatását írja le egy atomi függvényre; a II.4. pontban szereplő diszkusszió szerint ezért ebből elsődlegesen az atomon belüli $\hat{P}_A \frac{Z_A}{r_A} \chi_\lambda$ komponens veendő figyelembe, vagyis bevezetendő a következő approximáció:

$$\langle \chi_\mu | \frac{Z_A}{r_A} | \chi_\lambda \rangle \approx \langle \chi_\mu | \hat{P}_A \frac{Z_A}{r_A} \chi_\lambda \rangle = \sum_{\nu, \rho \in A} S_{\mu\rho} S_{(\rho\nu)}^{-1} \langle \chi_\nu | \frac{Z_A}{r_A} | \chi_\lambda \rangle \quad (75)$$

A (75) jobboldalán szereplő összeg (egy további, μ -szerinti összegzés elvégzése után) az effektív atomi \hat{H}_A' operátor képzéséhez fog hozzájárulni, míg a (75) közelítés maradéka a Hamilton-operátor "nem fizikai" \hat{H}_5 báziskiterjesztési tagjában jelenik majd meg.

Eddigi vizsgálatainkat összefoglalva megállapíthatjuk, hogy a kapott "fizikai" operátorokban nem lépnek fel három- ill. négycentrumos integrálok: a \hat{H}_A' effektív atomi operátorok csak egycentrumos integrálokat, a $\hat{H}_1 - \hat{H}_4$ (ill. \hat{H}_{AB}) kétatomos kölcsönhatási tagok pedig csak egy- és kétcentrumos integrálokat tartalmaznak. A Hamilton-operátor (41) alakjában szereplő, s (látszólagos) globális effektusokat tükröző $S_{\mu\nu}^{-1}$ mátrixelemek is éppen kompenzálódnak a (49) integrálközelítésekben szereplő átfedési integrálokkal. Ezek az eredmények azt jelentik, hogy a célkitűzésnek megfelelően sikerült különválasztani az atomokon belüli, illetve az atompárok közötti kölcsönhatásokat a Hamilton-operátor szintjén.

II.6. Energia-particionálás [Sz. 1]

Ha a vizsgált molekula összenergiájára kapott számértéket fel tudjuk bontani különböző fizikai értelemmel rendelkező komponensek összegére, úgy egy igen hasznos interpretációs eszközre tehetünk szert: különösen abban lehet segítségünkre, hogy részletes összehasonlító analízisnek vessük alá a hasonló molekulákra végzett számítások eredményeit. Az energia-particionálás jól bevált eszköznek bizonyult a szemiepirikus szintű kvantumkémiai módszerek, mint pl. CNDO területén [27,28] - hadd utaljak itt saját konkrét alkalmazásainkra ([Sz. A4, Sz.10]) is. Ab initio szinten azonban a három- és négycentrumú integrálok által okozott komplikációk miatt csak néhány, nem túl sikeres kísérlet történt ilyen jellegű analízis bevezetésére - lásd pl. a Clementi-féle kötési energia analízis leírását [29]-ben. (Ennek során a metán molekulában a három- és négycentrumú energia-komponensekre sokszáz kcal/mól-nyi értékek adódtak, ami kémiaailag nyilván teljes értelmetlenség.)

A Hamilton-operátornak az előző pontokban leírt, különböző, jól definiált fizikai értelemmel rendelkező tagokra való felbontása lehetőséget nyújt arra is, hogy az összenergiából különválasszuk az egyes atomokhoz rendelhető valódi atomi (egycentrumú) energia-tagokat, az energiának az atomok közötti kölcsönhatásoknak megfelelő összetevőit - s természetesen a báziskiterjesztési effektusokhoz kapcsolódó "nem fizikai" komponenseket.

Ahhoz, hogy az energiának ill. egyes komponenseinek várható értékét kiszámítsuk, a Hamilton-operátor különböző tagjaiban sze-

replő $\hat{\chi}_\mu^+ \hat{\phi}_\nu^-$ és $\hat{\chi}_\mu^+ \hat{\chi}_\nu^+ \hat{\phi}_\rho^- \hat{\phi}_\tau^-$ operátorok várható értékeit kell meghatározunk. Mint a II.2. pontban láttuk,

$$\langle \hat{\chi}_\mu^+ \hat{\phi}_\nu^- \rangle = (\mathbf{PS})_{\nu\mu}, \quad (76)$$

s. egyetermináns hullámfüggvények esetén az ott bemutatotthoz hasonló, csak némileg hosszadalmasabb levezetés [Sz. NP] eredményeként adódik [Sz. 1]:

$$\langle \hat{\chi}_\mu^+ \hat{\chi}_\nu^+ \hat{\phi}_\rho^- \hat{\phi}_\tau^- \rangle = (\mathbf{PS})_{\tau\mu} (\mathbf{PS})_{\rho\nu} - (\mathbf{PS})_{\tau\nu} (\mathbf{PS})_{\rho\mu} \quad (77)$$

(77) jobboldalának második tagja a Coulomb-jellegű, első tagja a kicserélődési jellegű kölcsönhatásoknak felel meg. [A (76), (77) egyenletekben szereplő \mathbf{P} -mátrix a (22) definíciónak megfelelően itt is a molekula-spinpályákra vonatkozik.] Természetesen sokdetermináns hullámfüggvények esetén is meghatározhatók a $\langle \hat{\chi}_\mu^+ \hat{\phi}_\nu^- \rangle$ és a $\langle \hat{\chi}_\mu^+ \hat{\chi}_\nu^+ \hat{\phi}_\rho^- \hat{\phi}_\tau^- \rangle$ várható értékek az első ill. másodrendű sűrűségmátrixok ismeretében.

Az előző alpontban szereplő képletek segítségével kapjuk

$$E = \sum_A E_A + \sum_{A<B} E_{AB} + \sum_A \epsilon_A^{\text{b.ext.}} + \sum_{\substack{A,B \\ (A \neq B)}} \epsilon_{AB}^{\text{b.ext.}}, \quad (78)$$

ahol a különböző energiakomponensek és a Hamilton-operátor tagjai között az

$$\begin{aligned} \sum_A E_A &= \langle \hat{H}_1 \rangle, \\ \sum_{A<B} E_{AB} &= \langle \hat{H}_2 \rangle + \langle \hat{H}_3 \rangle + \langle \hat{H}_4 \rangle, \\ \sum_A \epsilon_A^{\text{b.ext.}} &= \langle \hat{H}_5 \rangle, \\ \sum_{A,B(A \neq B)} \epsilon_{AB}^{\text{b.ext.}} &= \langle \hat{H}_6 \rangle. \end{aligned} \quad (79)$$

ill.

$$E_{AB} = \langle \hat{H}_{AB} \rangle \quad (80)$$

összefüggések állnak fent.

A (78)-(80) általános képletek tetszésszerű hullámfüggvényekre érvényesek; egydetermináns hullámfüggvények esetén a (76)-(77) összefüggések segítségével a különböző energiakomponensekre explicit kifejezéseket is megadtam [Sz. 1]:

Egycentrumú energia-komponens:

$$E_A = \sum_{\mu, \nu, \epsilon \in A} (\mathbf{PS})_{\epsilon\nu} S_{(A)\nu\mu}^{-1} \langle \chi_\mu | \hat{h}_A | \chi_\epsilon \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\kappa, \rho, \mu, \nu, \lambda, \tau \in A} [(\mathbf{PS})_{\kappa\nu} (\mathbf{PS})_{\rho\lambda} - (\mathbf{PS})_{\kappa\lambda} (\mathbf{PS})_{\rho\nu}] S_{(A)\nu\mu}^{-1} S_{(A)\lambda\tau}^{-1} [\mu\tau | \kappa\rho], \quad (81)$$

Kétatomos energia-komponens:

$$E_{AB} = \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \sum_{\mu, \nu \in AB} S_{(AB)\mu\nu}^{-1} \left(\sum_{\epsilon \in A} \langle \chi_\nu | (Z_B/r_B) | \chi_\epsilon \rangle (\mathbf{PS})_{\epsilon\mu} + \sum_{\epsilon \in B} \langle \chi_\nu | (Z_A/r_A) | \chi_\epsilon \rangle (\mathbf{PS})_{\epsilon\mu} \right) + \frac{1}{2} \sum_{\lambda, \mu, \nu, \tau \in AB} (S_{(AB)\mu\lambda}^{-1} S_{(AB)\nu\tau}^{-1} - S_{(AB)\mu\tau}^{-1} S_{(AB)\nu\lambda}^{-1}) \times \sum_{\kappa \in A} \sum_{\rho \in B} [\lambda\tau | \kappa\rho] [(\mathbf{PS})_{\kappa\mu} (\mathbf{PS})_{\rho\nu} - (\mathbf{PS})_{\kappa\nu} (\mathbf{PS})_{\rho\mu}]. \quad (82)$$

Az előző pontban leírt analízis alapján a kétcentrumú energia-komponensek további különböző fizikai értelmel bíró tagokra is felbonthatók. Ehhez bevezetjük a következő jelölést

$$E_{AB} = \epsilon_{AB} + \epsilon_{BA}. \quad (83)$$

ϵ_{AB} írható mint*

* ϵ_{BA} az $A \leftrightarrow B$ felcseréléssel kapható meg.

$$\epsilon_{AB} = \epsilon_{AB}^{\text{point}} + \epsilon_{AB}^{\text{penetr.}} + \epsilon_{AB}^{\text{overl.}},$$

és a ponttöltési ("point"), áthatolási ("penetr.") és átfedési ("overl.") kölcsönhatásoknak megfelelő tagok rendre: *

$$\begin{aligned} \epsilon_{AB}^{\text{point}} &= \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{R_{AB}} \left((Z_A - q_A^e)(Z_B - q_B^e) - \sum_{\lambda \in A} \sum_{\omega \in B} (\mathbf{PS})_{\omega\lambda} (\mathbf{PS})_{\lambda\omega} \right), \\ \epsilon_{AB}^{\text{penetr.}} &= - \sum_{\epsilon, \mu, \nu \in A} S_{(A)\nu\mu}^{-1} \left(\langle \chi_\mu | (Z_B/r_B) | \chi_\epsilon \rangle - \frac{Z_B}{r_{AB}} S_{\mu\epsilon} \right) (\mathbf{PS})_{\epsilon\nu} \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{\kappa, \mu, \nu \in A} \sum_{\rho, \tau, \lambda \in B} S_{(A)\nu\mu}^{-1} S_{(B)\lambda\tau}^{-1} \left([\mu\tau | \kappa\rho] - \frac{S_{\mu\kappa} S_{\tau\rho}}{R_{AB}} \right) \\ &\quad \times [(\mathbf{PS})_{\kappa\nu} (\mathbf{PS})_{\rho\lambda} - (\mathbf{PS})_{\kappa\lambda} (\mathbf{PS})_{\rho\nu}], \end{aligned} \quad (84)$$

$$\begin{aligned} \epsilon_{AB}^{\text{overl.}} &= - \sum_{\epsilon \in A} \sum_{\mu, \nu \in AB} S_{(AB)\mu\nu}^{-1} \langle \chi_\nu | (Z_B/r_B) | \chi_\epsilon \rangle (\mathbf{PS})_{\epsilon\mu} \\ &\quad + \sum_{\epsilon, \mu, \nu \in A} S_{(A)\mu\nu}^{-1} \langle \chi_\nu | (Z_B/r_B) | \chi_\epsilon \rangle (\mathbf{PS})_{\epsilon\mu} \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{\kappa \in A} \sum_{\rho \in B} \sum_{\lambda, \mu, \nu, \tau \in AB} S_{(AB)\mu\lambda}^{-1} S_{(AB)\nu\tau}^{-1} [\lambda\tau | \kappa\rho] [(\mathbf{PS})_{\kappa\mu} (\mathbf{PS})_{\rho\nu} - (\mathbf{PS})_{\kappa\nu} (\mathbf{PS})_{\rho\mu}] \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_{\kappa, \mu, \lambda \in A} \sum_{\rho, \nu, \tau \in B} S_{(A)\mu\lambda}^{-1} S_{(B)\nu\tau}^{-1} [\lambda\tau | \kappa\rho] [(\mathbf{PS})_{\kappa\mu} (\mathbf{PS})_{\rho\nu} - (\mathbf{PS})_{\kappa\nu} (\mathbf{PS})_{\rho\mu}]. \end{aligned}$$

A különböző kétcentrumú energia-komponensek és a Hamilton-operátor megfelelő tagjai között a következő nyilvánvaló összefüggések állnak fenn

$$\begin{aligned} \sum_{A < B} \left(\epsilon_{AB}^{\text{point}} + \epsilon_{BA}^{\text{point}} \right) &= \langle \hat{H}_2 \rangle, \\ \sum_{A < B} \left(\epsilon_{AB}^{\text{penetr.}} + \epsilon_{BA}^{\text{penetr.}} \right) &= \langle \hat{H}_3 \rangle, \\ \sum_{A < B} \left(\epsilon_{AB}^{\text{overl.}} + \epsilon_{BA}^{\text{overl.}} \right) &= \langle \hat{H}_4 \rangle. \end{aligned}$$

Hasonlóan, meghatározva a Hamilton-operátor báziskiterjesztési tagjainak várható értékét kapjuk az A atomra ill. az A-B kétato-

* Itt q_A^e az A atom Mulliken-féle bruttó elektron-populációja.

mos fragmentumra vonatkozó báziskiterjesztési effektusoknak megfelelő energia-komponenseket:

$$\begin{aligned} \epsilon_A^{b,ext.} = & \sum_{\epsilon \in A} \sum_{\lambda \notin A} P_{\epsilon\lambda} \left(\langle \chi_\lambda | \hat{h}_A | \chi_\epsilon \rangle - \sum_{\mu, \nu \in A} S_{\lambda\mu} S_{(\lambda)\mu\nu}^{-1} \langle \chi_\nu | \hat{h}_A | \chi_\epsilon \rangle \right) \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\kappa, \rho \in A} \sum_{\substack{\gamma, \vartheta \\ (\gamma \notin A) \vee (\vartheta \notin A)}} (P_{\kappa\gamma} P_{\rho\vartheta} - P_{\kappa\vartheta} P_{\rho\gamma}) \left([\gamma\vartheta | \kappa\rho] \right. \\ & \left. - \sum_{\lambda, \mu, \nu, \tau \in A} S_{\gamma\nu} S_{\vartheta\lambda} S_{(\lambda)\nu\mu}^{-1} S_{(\lambda)\lambda\tau}^{-1} [\mu\tau | \kappa\rho] \right), \end{aligned} \quad (85)$$

ill.

$$\begin{aligned} \epsilon_{AB}^{b,ext.} = & - \sum_{\epsilon \in A} \sum_{\lambda \notin AB} P_{\epsilon\lambda} \left(\langle \chi_\lambda | (Z_B/r_B) | \chi_\epsilon \rangle - \sum_{\mu, \nu \in AB} S_{\lambda\mu} S_{(\lambda)\mu\nu}^{-1} \langle \chi_\nu | (Z_B/r_B) | \chi_\epsilon \rangle \right) \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\kappa \in A} \sum_{\rho \in B} \sum_{\substack{\gamma, \vartheta \\ (\gamma \notin AB) \vee (\vartheta \notin AB)}} (P_{\kappa\gamma} P_{\rho\vartheta} - P_{\kappa\vartheta} P_{\rho\gamma}) \\ & \times \left([\gamma\vartheta | \kappa\rho] - \sum_{\lambda, \mu, \nu, \tau \in AB} S_{\gamma\nu} S_{\vartheta\lambda} S_{(\lambda)\nu\mu}^{-1} S_{(\lambda)\lambda\tau}^{-1} [\mu\tau | \kappa\rho] \right). \end{aligned} \quad (86)$$

A (85), (86) egyenleteket olyan alakban írtam fel, amely közvetlenül a jelen formalizmusra jellemző (49) projekciós integrál-közelítések maradékain keresztül van kifejezve. Megjegyzem, hogy a (85), (86) egyenletekben az összegezésekre vonatkozó $\lambda \notin A$ ill. $(\gamma \notin A) \vee (\vartheta \notin A)$ megszorítások akár el is hagyhatók, mivel a megfelelő tagok automatikusan kiejtik egymást. [Ezek ugyanis olyan atomon belüli integrálokat jelentenek, amelyekre (49) egzakt egyenlőséget ad.] A megszorítások megtartása azonban lehetővé teszi, hogy lássuk, mely integráloknak van tényleges jelentősége ezekben a véges bázisok alkalmazásával kapcsolatos korrekciós tagokban.

Érdemes röviden kitérni arra a kérdésre, hogy a $\langle \hat{\chi}_\mu^+ \hat{\phi}_\nu^- \rangle = (\mathbf{PS})_{\nu\mu}$ stb. mátrixelemek, melyek a (81)-(84) egy- és kétcentrumú energia-

komponensekben fellépnek, implicite sokcentrumú járulékokat is tartalmaznak, hiszen $(\mathbf{PS})_{\nu\mu} = \sum_{\tau} P_{\nu\tau} S_{\tau\mu}$, s a τ összegző index az egész bázison végigfut. Azonban ezek a tagok épp azt a tényt tükrözik, hogy a jelen formalizmus keretében a különböző kölcsönhatásokat megfelelő projekciók végrehajtásával, amennyire csak lehetséges, egy- és kétcentrumú tagokká sűrítjük össze. Valóban, tekintsük a (81) jobboldalán az E_A energia-komponens egyelektronos részét; egyszerű átalakítások segítségével ez átírható mint

$$\begin{aligned} \sum_{\mu, \nu, \epsilon \in A} (\mathbf{PS})_{\epsilon\nu} S_{(A)\nu\mu}^{-1} \langle \chi_{\mu} | \hat{h}_A | \chi_{\epsilon} \rangle &= \sum_{\tau} \sum_{\epsilon \in A} P_{\epsilon\tau} \sum_{\mu, \nu \in A} S_{\tau\nu} S_{(A)\nu\mu}^{-1} \langle \chi_{\mu} | \hat{h}_A | \chi_{\epsilon} \rangle \\ &= \sum_{\epsilon, \tau \in A} P_{\epsilon\tau} \langle \chi_{\tau} | \hat{h}_A | \chi_{\epsilon} \rangle + \sum_{\tau \notin A} \sum_{\epsilon \in A} P_{\epsilon\tau} \langle \hat{P}_A \chi_{\tau} | \hat{h}_A | \chi_{\epsilon} \rangle. \end{aligned}$$

Látható, hogy az A atomon kívül centrált χ_{τ} pályák csak annyiban járulnak hozzá az egycentrumú energia-komponenshez, amennyiben a $\{\chi_{\mu}; \mu \in A\}$ atomi pályák alterére vett $\hat{P}_A \chi_{\tau}$ projekciójuk zérustól eltér. Természetesen hasonló megfontolások érvényesek E_A kételektronos részére s az E_{AB} kétcentrumú energia-komponensek vonatkozásában is.

Érdekes lehet még megjegyezni, hogy bár az $\epsilon_A^{\text{b.ext.}}$ és $\epsilon_{AB}^{\text{b.ext.}}$ báziskiterjesztési energia-komponensek a valódi sokcentrumú báziskiterjesztési effektusokból származtathatók, ezek is egyértelműen a megfelelő atomok ill. atom-párok szerint rendszerezhetőek: a (változó) kémiai környezetnek az adott atom vagy atompár energiáját befolyásoló (várhatóan mélyítő) műtermék jellegű, nem fizikai hatását tükrözik. Vagyis azt is mondhatjuk, hogy sikerült a molekula összenergiáját kizárólag egy- és kétatomos tagok összegére bontani; eb-

ben az esetben az egy- és kétcentrumú energia-komponensek mindegyike egy fizikai és egy nem fizikai (báziskiterjesztési) járulék összegeként írható fel.

II.8. Intermolekuláris kölcsönhatások [Sz. 1, 3]

A Hamilton-operátor felbontása intermolekuláris esetben [Sz. 1]

Az eddig tárgyalt leírásmód alkalmazása az intermolekuláris kölcsönhatások problémájára csak a formalizmus jelentéktelen módosítását igényli [Sz.1]; a kisebb változtatásokra azért van szükség, mert jelen esetben molekulán belüli ill. molekulák közötti (s nem atomon belüli és atomok közötti) kölcsönhatásokat különböztetünk meg, s az egyes molekulák általában egynél több magot tartalmaznak.

Vizsgáljuk két, I-gyel ill. II-vel jelölt molekula kölcsönhatását. Azt, hogy az A atom(mag) ill. a χ_{μ} bázispálya az I-es molekulához tartozik, jelöljük egyszerűen mint $A \in I$ ill. $\chi_{\mu} \in I$. Az előző alpontokban leírtakhoz mindenben hasonló módszerek segítségével felbonthatjuk az I-ből és II-ből képzett szupermolekula LCAO Hamilton-operátorát az effektív molekulán belüli $\hat{H}'_{(I)}$ és $\hat{H}'_{(II)}$ Hamilton-operátoroknak, a molekulák közötti tényleges fizikai kölcsönhatás $\hat{H}_{inter.}$ operátorának, valamint a báziskiterjesztési hiba (BSSE) \hat{H}_{BSSE} operátorának összegére:

$$\hat{H} = \hat{H}'_{(I)} + \hat{H}'_{(II)} + \hat{H}_{inter.} + \hat{H}_{BSSE}. \quad (87)$$

ahol

$$\begin{aligned} \hat{H}_{(I)} = & \sum_{A < B (A, B \in I)} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{\epsilon, \nu, \rho \in I} S_{(I)\rho\nu}^{-1} \langle \chi_\nu | \hat{T} | \chi_\epsilon \rangle \hat{\chi}_\rho^+ \hat{\varphi}_\epsilon^- \\ & - \sum_{A \in I} \sum_{\epsilon, \nu, \rho \in I} S_{(I)\rho\nu}^{-1} \langle \chi_\nu | (Z_A/r_A) | \chi_\epsilon \rangle \hat{\chi}_\rho^+ \hat{\varphi}_\epsilon^- \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\kappa, \rho, \mu, \nu, \lambda, \tau \in I} S_{(I)\nu\mu}^{-1} S_{(I)\lambda\tau}^{-1} [\mu\tau | \kappa\rho] \hat{\chi}_\nu^+ \hat{\chi}_\lambda^+ \hat{\varphi}_\rho^- \hat{\varphi}_\kappa^- \end{aligned} \quad (88)$$

Itt $S_{(I)}^{-1}$ a molekulán belüli átfedési mátrix inverze. \hat{H}_{II}^I (88)-ből úgy kapható meg, ha mindenütt felcseréljük egymással I-et és II-őt.

Az intermolekuláris kölcsönhatás operátorára a következő kifejezést kaptam:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{inter.} = & - \sum_{A \in I} \sum_{\epsilon \in II} \sum_{\lambda, \sigma} S_{\sigma\lambda}^{-1} \langle \chi_\lambda | (Z_A/r_A) | \chi_\epsilon \rangle \hat{\chi}_\sigma^+ \hat{\varphi}_\epsilon^- \\ & - \sum_{A \in II} \sum_{\epsilon \in I} \sum_{\lambda, \sigma} S_{\sigma\lambda}^{-1} \langle \chi_\lambda | (Z_A/r_A) | \chi_\epsilon \rangle \hat{\chi}_\sigma^+ \hat{\varphi}_\epsilon^- \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\kappa \in I} \sum_{\rho \in II} \sum_{\gamma, \nu, \eta, \epsilon} S_{\eta\gamma}^{-1} S_{\nu\epsilon}^{-1} [\gamma\nu | \kappa\rho] \hat{\chi}_\eta^+ \hat{\chi}_\epsilon^+ \hat{\varphi}_\rho^- \hat{\varphi}_\kappa^- \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\kappa \in II} \sum_{\rho \in I} \sum_{\gamma, \nu, \eta, \epsilon} S_{\eta\gamma}^{-1} S_{\nu\epsilon}^{-1} [\gamma\nu | \kappa\rho] \hat{\chi}_\eta^+ \hat{\chi}_\epsilon^+ \hat{\varphi}_\rho^- \hat{\varphi}_\kappa^- \\ & + \sum_{A \in I} \sum_{B \in II} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \end{aligned} \quad (89)$$

Hasonlóan az atomok közötti kölcsönhatásokhoz, $\hat{H}_{inter.}^I$ -t is fel lehetne bontani különböző fizikai értelemmel bíró komponensekre.

Éppen az intermolekuláris kölcsönhatások területe az, ahol a báziskiterjesztési hiba eddig is jól ismert problémát jelentett: a szupermolekulára végzett számítások rendszeresen irreálisan mély energiát adtak annak következtében, hogy az egyedi molekulákra adott leírást a másik molekula bázisfüggvényeinek megjelenése műtermék

jelleggel "megjavította"*. A jelenség eredetét fentebb már kellő részletességgel diszkutáltam, itt csak megadom a Hamilton-operátornak a BSSE-hez rendelhető komponensét [Sz.1]:

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_{\text{BSSE}} = & \sum_{\epsilon \in \text{I}} \sum_{\lambda \in \text{II}} \sum_{\sigma} S_{\sigma\lambda}^{-1} \left(\langle \chi_{\lambda} | \hat{h}_{\text{I}} | \chi_{\epsilon} \rangle - \sum_{\rho, \nu \in \text{I}} S_{\lambda\rho} S_{(\text{I})\rho\nu}^{-1} \langle \chi_{\nu} | \hat{h}_{\text{I}} | \chi_{\epsilon} \rangle \right) \hat{\chi}_{\sigma}^{+} \hat{\varphi}_{\epsilon}^{-} \\
 & + \sum_{\epsilon \in \text{II}} \sum_{\lambda \in \text{I}} \sum_{\sigma} S_{\sigma\lambda}^{-1} \left(\langle \chi_{\lambda} | \hat{h}_{\text{II}} | \chi_{\epsilon} \rangle - \sum_{\rho, \nu \in \text{II}} S_{\lambda\rho} S_{(\text{II})\rho\nu}^{-1} \langle \chi_{\nu} | \hat{h}_{\text{II}} | \chi_{\epsilon} \rangle \right) \hat{\chi}_{\sigma}^{+} \hat{\varphi}_{\epsilon}^{-} \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{\kappa, \rho \in \text{I}} \sum_{\substack{\gamma, \vartheta, \eta, \epsilon \\ (\gamma \in \text{II}) \vee (\vartheta \in \text{II})}} S_{\eta\gamma}^{-1} S_{\epsilon\vartheta}^{-1} \\
 & \times \left([\gamma\vartheta | \kappa\rho] - \sum_{\mu, \nu, \lambda, \tau \in \text{I}} S_{\gamma\nu} S_{\vartheta\lambda} S_{(\text{I})\nu\mu}^{-1} S_{(\text{I})\lambda\tau}^{-1} [\mu\tau | \kappa\rho] \right) \hat{\chi}_{\eta}^{+} \hat{\chi}_{\epsilon}^{+} \hat{\varphi}_{\rho}^{-} \hat{\varphi}_{\kappa}^{-} \quad (90) \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{\kappa, \rho \in \text{II}} \sum_{\gamma, \vartheta, \eta, \epsilon (\gamma \in \text{I}) \vee (\vartheta \in \text{I})} S_{\eta\gamma}^{-1} S_{\epsilon\vartheta}^{-1} \\
 & \times \left([\gamma\vartheta | \kappa\rho] - \sum_{\mu, \nu, \lambda, \tau \in \text{II}} S_{\gamma\nu} S_{\vartheta\lambda} S_{(\text{II})\nu\mu}^{-1} S_{(\text{II})\lambda\tau}^{-1} [\mu\tau | \kappa\rho] \right) \hat{\chi}_{\eta}^{+} \hat{\chi}_{\epsilon}^{+} \hat{\varphi}_{\rho}^{-} \hat{\varphi}_{\kappa}^{-}.
 \end{aligned}$$

Itt $\hat{h}_{\text{I}} = \hat{\text{T}} - \sum_{\text{A} \in \text{I}} \frac{Z_{\text{A}}}{r_{\text{A}}}$ a Hamilton-operátor egyelektronos részének az I-es molekulán belüli komponense.

A \hat{H}_{BSSE} operátor a molekuláris esetben vizsgált \hat{H}_5 operátor analógja; a (90) felírási mód - ugyanúgy, mint azt a (85), (86) egyenletek esetében láttuk - expliciten az alkalmazott projekciós in-

* Jelen dolgozatnak nem célja a báziskiterjesztési hiba többé-kevésbé megalapozott módon való korrigálására alkalmazott eljárások és az ezekkel kapcsolatos polémia részletes diszkussziója; lejjebb ismertetni fogom saját javaslataimat e hiba aktuális értékének kiszámítására, ill. olyan perturbációs séma alkalmazására, amelyben BSSE eleve meg sem jelenik.

tegrálközelítési séma maradékait tartalmazza. Ezért - (85), (86) esetéhez hasonlóan - (90) első két sorában a $\lambda \in \text{II}$ ill. $\lambda \in \text{I}$ helyett a λ (megszorítás nélkül) összegző index is alkalmazható, a képlet további részében pedig a $(\gamma \in \text{II}) \vee (\vartheta \in \text{II})$ ill. $(\gamma \in \text{I}) \vee (\vartheta \in \text{I})$ megszorítások tulajdonképpen elhagyhatók - az így többletként fellépő tagok automatikusan kiejtik egymást.

A molekulák közötti kölcsönhatást leíró (89) \hat{H}_{inter} operátorban szereplő két kételektronos tagról Surján Péter kimutatta, hogy egymással egyenlőek; ehhez a keltő ill. eltüntető operátorok antikommutációs tulajdonságaiból következő $\hat{\chi}_{\varepsilon}^{+} \hat{\chi}_{\eta}^{+} \hat{\varphi}_{\kappa}^{-} \hat{\varphi}_{\rho}^{-} = \hat{\chi}_{\eta}^{+} \hat{\chi}_{\varepsilon}^{+} \hat{\varphi}_{\rho}^{-} \hat{\varphi}_{\kappa}^{-}$ nyilvánvaló összefüggést kell felhasználni, majd be kell vezetni az összegző indexek jelölésében a $\kappa \leftrightarrow \rho$, $\eta \leftrightarrow \varepsilon$ és $\gamma \leftrightarrow \nu$ felcseréléseket. A (42) egyenlethez hasonlóan, \hat{H}_{inter} is átírható úgy, hogy az átfedési mátrix inverzének elemei helyett a biortogonális φ_{μ} pályákat és az eredeti χ_{ν} pályákat vegyesen tartalmazó integrálok segítségével legyen kifejezve:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{inter}} = & - \sum_{A \in \text{I}} \sum_{\varepsilon \in \text{II}} \langle \varphi_{\sigma} | \frac{Z_A}{r_A} | \chi_{\varepsilon} \rangle \hat{\chi}_{\sigma}^{+} \hat{\varphi}_{\varepsilon}^{-} - \\ & - \sum_{A \in \text{II}} \sum_{\varepsilon \in \text{I}} \sum_{\sigma} \langle \varphi_{\sigma} | \frac{Z_A}{r_A} | \chi_{\varepsilon} \rangle \hat{\chi}_{\sigma}^{+} \hat{\varphi}_{\varepsilon}^{-} + \quad (91) \\ & + \sum_{\kappa \in \text{I}} \sum_{\rho \in \text{II}} \sum_{\eta, \varepsilon} [\varphi_{\eta} \varphi_{\varepsilon} | \chi_{\kappa} \chi_{\rho}] \hat{\chi}_{\eta}^{+} \hat{\chi}_{\varepsilon}^{+} \hat{\varphi}_{\rho}^{-} \hat{\varphi}_{\kappa}^{-} + \sum_{A \in \text{I}} \sum_{B \in \text{II}} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \end{aligned}$$

Az intermolekuláris kölcsönhatás operátorának ezt az alakját alkalmaztuk az [Sz. 3]-ban* javasolt perturbációs elméletben (részletesen lásd lejjebb).

*Megjegyzem, hogy [Sz. 3]-ban az ittenitől eltérő jelöléseket és az egyes molekulák MO-iból álló bázist alkalmaztunk.

A szupermolekula energiájának BSSE tartalma [Sz. 1]

A II.6. alpontban tárgyalt energia-partícióhoz hasonlóan az intermolekuláris kölcsönhatások problémája esetén is hasznos lehet kiszámítani azokat az energia-komponenseket, amelyeket a (87) egyenlet jobboldalán szereplő különböző tagoknak (a Hamilton-operátor egyes komponenseinek) várható értékeként kaphatunk meg. Ehhez most is arra van szükség, hogy az adott hullámfüggvény alapján meghatározzuk a különböző $\langle \hat{\chi}_{\mu}^{+} \hat{\phi}_{\nu}^{-} \rangle$ ill. $\langle \hat{\chi}_{\mu}^{+} \hat{\chi}_{\nu}^{+} \hat{\phi}_{\rho}^{-} \hat{\phi}_{\kappa}^{-} \rangle$ várható értékeket. Nem vizsgálom ezeket a könnyen megkapható terjedelmes kifejezéseket; azonban talán érdemes mégis explicite megadni a szupermolekula energiájának konkrét BSSE tartalmát:

$$\Delta E_{\text{BSSE}} = \langle \hat{H}_{\text{BSSE}} \rangle \quad (92)$$

SCF (általában egydetermináns) hullámfüggvény alkalmazása esetén (92) jobboldala az egyedi integrálok és a P-mátrix elemei segítségével a következő alakban adható meg [Sz. 1]:

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{BSSE}}^{\text{SCF}} = & \sum_{\epsilon \in \text{I}} \sum_{\lambda \in \text{II}} P_{\epsilon\lambda} \left(\langle \chi_{\lambda} | -1/2 \Delta | \chi_{\epsilon} \rangle - \sum_{\nu, \rho \in \text{I}} S_{\lambda\rho} S_{(1)\rho\nu}^{-1} \langle \chi_{\nu} | -1/2 \Delta | \chi_{\epsilon} \rangle \right) \\ & + \sum_{\epsilon \in \text{II}} \sum_{\lambda \in \text{I}} P_{\epsilon\lambda} \left(\langle \chi_{\lambda} | -1/2 \Delta | \chi_{\epsilon} \rangle - \sum_{\nu, \rho \in \text{II}} S_{\lambda\rho} S_{(1)\rho\nu}^{-1} \langle \chi_{\nu} | -1/2 \Delta | \chi_{\epsilon} \rangle \right) \\ & - \sum_{A \in \text{I}} \sum_{\epsilon \in \text{I}} \sum_{\lambda \in \text{II}} P_{\epsilon\lambda} \left(\langle \chi_{\lambda} | (Z_A/r_A) | \chi_{\epsilon} \rangle - \sum_{\nu, \rho \in \text{I}} S_{\lambda\rho} S_{(1)\rho\nu}^{-1} \langle \chi_{\nu} | (Z_A/r_A) | \chi_{\epsilon} \rangle \right) \\ & - \sum_{A \in \text{II}} \sum_{\epsilon \in \text{II}} \sum_{\lambda \in \text{I}} P_{\epsilon\lambda} \left(\langle \chi_{\lambda} | (Z_A/r_A) | \chi_{\epsilon} \rangle - \sum_{\nu, \rho \in \text{II}} S_{\lambda\rho} S_{(1)\rho\nu}^{-1} \langle \chi_{\nu} | (Z_A/r_A) | \chi_{\epsilon} \rangle \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \frac{1}{2} \sum_{\kappa, \rho \in I} \sum_{\substack{\gamma, \vartheta \\ (\gamma \in I) \vee (\vartheta \in I)}} (P_{\kappa\gamma} P_{\rho\vartheta} - P_{\kappa\vartheta} P_{\rho\gamma}) \\
 & \times \left([\gamma\vartheta | \kappa\rho] - \sum_{\mu, \nu, \lambda, \tau \in I} S_{\gamma\nu} S_{\vartheta\lambda} S_{(I)\nu\mu}^{-1} S_{(I)\lambda\tau}^{-1} [\mu\tau | \kappa\rho] \right) \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{\kappa, \rho \in II} \sum_{\substack{\gamma, \vartheta \\ (\gamma \in I) \vee (\vartheta \in I)}} (P_{\kappa\gamma} P_{\rho\vartheta} - P_{\kappa\vartheta} P_{\rho\gamma}) \\
 & \times \left([\gamma\vartheta | \kappa\rho] - \sum_{\mu, \nu, \lambda, \tau \in II} S_{\gamma\nu} S_{\vartheta\lambda} S_{(II)\nu\mu}^{-1} S_{(II)\lambda\tau}^{-1} [\mu\tau | \kappa\rho] \right).
 \end{aligned} \tag{93}$$

Ismételten hangsúlyozni szeretném, hogy e fejezetben valamennyi kifejezés spinpályákra vonatkozik, s az integrálásokba a spinek szerinti összegzések is beleértendőek. A (93) egyenletre is vonatkozik az, amit (90) kapcsán az összegző indexekről írtam.

A (92), (93) egyenletek lehetővé teszik, hogy egyszerűen korrekcióba vegyük a BSSE-t egy szupermolekula számítása során, anélkül, hogy kiegészítő számításokat kellene végezni abból a célból, hogy meghatározzuk, mekkora energiacsökkenést okoz az egyes molekulákra, ha a másik molekula bázisfüggvényei is jelen vannak. Ugyanakkor a (92), (93) egyenletek alkalmazása a szokásos eljárásnál korrektebbnek is tekinthető [Sz. 1], mivel e képletek a szupermolekula energiájának valódi BSSE tartalmát adják meg a különböző pályák tényleges betöltése mellett, s így fel sem merül az a sokat vitatott kérdés, hogy a BSSE korrekciót a partner-molekula egész bázisával vagy csak virtuális molekulapályáival kell-e meghatározni.

Másmilyen, talán még jobbnak tekinthető lehetőséget jelent az, ha az intermolekuláris kölcsönhatások számítása során közvetlenül a "fizikai" $\hat{H}_{(I)} + \hat{H}_{(II)} + \hat{H}_{inter}$ Hamilton-operátort alkalmaz-

zuk, vagyis a BSSE-t eredményező effektusokat eleve kizárjuk a vizsgálatból. Egy ilyen perturbációs elmélettel [Sz. 3] kapcsolatos kérdések diskussziójára térek most át.

Biortogonális perturbációs elmélet

Mint már fentebb diszkutáltam, a jelen elméletre jellemző a különböző "effektív" ill. "fizikai" operátorok formálisan nem hermitikus volta. Ez kisebb módosításokat kíván meg a szokásos Rayleigh-Schrödinger perturbációs elmülethez képest.

Legyen adva a λ formális perturbációs paraméter segítségével felírt

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda \hat{W} \quad (94)$$

Hamilton-operátor, és tegyük fel, hogy ismerjük a \hat{H}^0 "perturbálatlan" operátor $|\psi_K^0\rangle$ jobboldali sajátfüggvényeit. Mivel \hat{H}^0 -t nem tekintjük hermitikusnak, a $|\psi_K^0\rangle$ ket-vektorok általában nem alkotnak ortonormált rendszert. Ezért bevezetjük a biortogonális

$$\langle \tilde{\psi}_T^0 | = \sum_K S_{IK}^{-1} \langle \psi_K^0 | \quad (95)$$

bra-vektorokat is. A korábbiakhoz hasonlóan itt S_{IK}^{-1} a jobboldali sajátvektorok $\langle \tilde{\psi}_I^0 | \psi_J^0 \rangle = S_{IJ}$ átfedési integráljaiból képzett mátrix inverzének megfelelő elemét jelöli.

A keresett megoldásokat a perturbálatlan probléma bázisában kifejtve a $\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$ Schrödinger egyenlet írható, mint

$$(\hat{H}^0 + \lambda \hat{W}) \left(\sum_{\mu=0}^{\infty} \lambda^{\mu} \sum_K C_{IK}^{\mu} |\Psi_K^0\rangle \right) = \left(\sum_{\mu=0}^{\infty} \lambda^{\mu} E_I^{\mu} \right) \left(\sum_{\nu=0}^{\infty} \lambda^{\nu} \sum_K C_{IK}^{\nu} |\Psi_K^0\rangle \right). \quad (96)$$

(96)-ból λ nulladik rendjében természetesen visszkapjuk a

$$\hat{H}^0 |\Psi_K^0\rangle = E_K^0 |\Psi_K^0\rangle \quad (97)$$

perturbálatlan problémát. A magasabb rendek vizsgálatához balról $\langle \tilde{\Psi}_L^0 |$ -val szorzunk, s összegyűjtjük a különböző n -edrendű tagokat ($n=1,2,\dots$). Így egy rekurziós eljáráshoz jutunk, mely mindenben hasonló a szokásos Rayleigh-Schrödinger perturbációs elmélet esetén alkalmazotthoz (lásd pl. [Sz. A2]), csak figyelembe kell venni, hogy a $W_{LK}^{\sim} = \langle \tilde{\Psi}_L^0 | \hat{W} | \Psi_K^0 \rangle$ mátrixelem nem komplex konjugáltja a $W_{KL}^{\sim} = \langle \tilde{\Psi}_K^0 | \hat{W} | \Psi_L^0 \rangle$ mátrixelemnek. Kapjuk rendre $n=1$ ill. $n=2$ esetén [Sz. 3]:

$$\begin{aligned} E_I^1 &= \langle \tilde{\Psi}_I^0 | \hat{W} | \Psi_I^0 \rangle = W_{II}^{\sim} \\ C_{IL}^1 &= - \frac{W_{LI}^{\sim}}{E_L^0 - E_I^0} \\ E_I^2 &= \sum_{\substack{K \\ (K \neq I)}} \frac{W_{IK}^{\sim} W_{KI}^{\sim}}{E_K^0 - E_I^0} \end{aligned} \quad (98)$$

Bármely $n > 2$ -re a következő rekurziós összefüggések érvényesek [Sz. NP]:

$$E_I^n = \sum_{\substack{K \\ (K \neq I)}} W_{IK}^{\sim} C_{IK}^{n-1}$$

$$C_{IL}^n = \frac{\sum_K \tilde{W}_{LK} C_{IK}^{n-1} - \sum_{\nu=1}^{n-1} E_I^\nu C_{IL}^{n-\nu}}{E_I^0 - E_L^0} \quad (99)$$

Hermitikus \hat{H}^0 és ortonormált bázis esetén természetesen $\tilde{W}_{LK} = W_{LK}$, és a biortogonális perturbációs elmélet fenti képletei átmennek a szokásos Rayleigh-Schrödinger perturbációs elmélet formuláiba.

Intermolekuláris perturbációs elmélet [Sz. 3]

Az általunk javasolt intermolekuláris perturbációs elmélet jellegzetessége nem csak az, hogy a "kémiai Hamilton-operátor" formalizmuson, vagyis a Hamilton-operátor (87) felbontásán és \hat{H}_{BSSE}^- nek a vizsgálatból való kizárásán alapul, hanem az is, hogy leválasztva kezeltük az egyes molekulákon belüli korrelációs energiát is. A molekulán belüli elektronkorreláció és az intermolekuláris kölcsönhatás között a perturbációs elmélet második rendjében még nem lép fel interferencia.

Az intermolekuláris kölcsönhatásra vonatkozó további vizsgálatokban feltesszük, hogy ismerjük az egyes molekulák betöltött és virtuális ψ_i SCF molekula-spinpályáit és a Hamilton-operátor Møller-Plesset típusú particióját alkalmazzuk:

$$\hat{H}^0 = \hat{F}_I^0 + \hat{F}_{II}^0, \quad (100)$$

ahol \hat{F}_I^0 az egyedi szabad molekula nulladrendű effektív egyelektronos Hamilton-operátora (Fock-operátora) a mindkét molekula MO-iból képzett

teljes (átfedő) bázisban:

$$\hat{F}_I^0 = \sum_{i \in I} \varepsilon_i \hat{\psi}_i^+ \hat{\phi}_i^- \quad (101)$$

Itt $\hat{\psi}_i^+$ a ψ_i molekula-spinpályához rendelhető keltő operátor, ε_i a megfelelő pályaeenergia, míg $\hat{\phi}_i^-$ a ψ_i -hez tartozó "valódi" eltüntető operátor, mely a $\phi_i = \sum_k S_{ki}^{-1} \psi_k$ biortogonális pályának megfelelő $\hat{\phi}_i^+$ keltő operátor adjungáltjaként kapható meg.* A két molekula közötti átfedés miatt ugyanis az egész rendszer bázisfüggvényeire az átfe-
dési mátrix a következő struktúrával jellemezhető:

$$S = \left(\begin{array}{cc|cc} 1 & 0 & & \\ & 1 & & \mathbf{S}_{I,II} \\ & 0 & \ddots & \\ & & & 1 \\ \hline & & & 1 & 0 & \\ & & & \mathbf{S}_{II,I} & & \\ & & & & & 1 \end{array} \right) \quad (102)$$

Éppen ezért szükséges, hogy \hat{F}_I^0 ill. a hasonlóan kapható \hat{F}_{II}^0 "effektív" operátor legyen.

A nulladrendű hullámfüggvényeket a két molekula MO-inak antiszimmetrizált szorzataként vettük fel:

$$|\Psi_K^0\rangle = \hat{\Psi}_{K,I}^{0+} \hat{\Psi}_{K,II}^{0+} |\text{vac}\rangle \quad (103)$$

ahol az $N(K,I)$ elektronos $\hat{\Psi}_{K,I}^{0+}$ összetett keltő operátor definíciója

* A $\hat{\psi}_i^+$ és $\hat{\phi}_i^-$ operátorok a két molekula MO-iból álló bázisban ugyanolyan kapcsolatban vannak egymással, mint azt a $\hat{\chi}_\mu^+$ és $\hat{\phi}_\mu^-$ operátoroknál láttuk AO bázisok alkalmazása esetén.

$$\hat{\Psi}_{K,I}^{0+} = \hat{\psi}_{K_1}^+ \hat{\psi}_{K_2}^+ \cdots \hat{\psi}_{K_{N(K,I)}}^+ \quad (K_i \in \{K, I\} \subset I) \quad (104)$$

Az egyedi molekula $\hat{\Psi}_{K,I}^{0+} |vac\rangle$ hullámfüggvényei természetesen sajátfüggvényei a molekula \hat{F}_I^0 effektív nulladrendű Hamilton-operátorának, s a sajátértékek a konfigurációnak megfelelő (a szabad molekulára számított) pályae energiák összegei:

$$\hat{F}_I^0 \hat{\Psi}_{K,I}^{0+} |vac\rangle = E_{K,I}^0 \hat{\Psi}_{K,I}^{0+} |vac\rangle, \quad (105)$$

$$E_{K,I}^0 = \sum_{i \in \{K, I\}} \epsilon_i$$

Hasonlóan, a két molekulából álló rendszer $|\Psi_K^0\rangle = \hat{\Psi}_{K,I}^{0+} \hat{\Psi}_{K,II}^{0+} |vac\rangle$ hullámfüggvényei is sajátfüggvényei a $\hat{H}^0 = \hat{F}_I^0 + \hat{F}_{II}^0$ nulladrendű Hamilton-operátornak, s a sajátértékek is a két molekulára a pályae energiák alapján külön-külön kapott sajátértékek összegeként állnak elő:

$$\begin{aligned} \hat{H}^0 |\Psi_K^0\rangle &= (\hat{F}_I^0 + \hat{F}_{II}^0) \hat{\Psi}_{K,I}^{0+} \hat{\Psi}_{K,II}^{0+} |vac\rangle = \\ &= (E_{K,I}^0 + E_{K,II}^0) \hat{\Psi}_{K,I}^{0+} \hat{\Psi}_{K,II}^{0+} |vac\rangle = E_K^0 |\Psi_K^0\rangle \end{aligned} \quad (106)$$

Ahhoz, hogy (106) helyességét belássuk, azt kell tekintetbe venni, hogy $\hat{\Psi}_{K,I}^{0+}$ és $\hat{\Psi}_{K,II}^{0+}$ egyelektronos keltő operátorok diszjunkt halmazából épülnek fel, s ezért (az elektronok számától függően) egymással kommutálnak vagy antikommutálnak, s az $[\hat{F}_I^0; \hat{\Psi}_{K,II}^{0+}]$ ill. $[\hat{F}_{II}^0; \hat{\Psi}_{K,I}^{0+}]$ kommutátorok is eltűnnek.

A fenti megfontolások azt jelentik, hogy - más megközelítéskéntől eltérően - olyan korrektül antiszimmetrikus nulladrendű hul-

lámfüggvényekkel tudunk dolgozni az intermolekuláris kölcsönhatás vizsgálata során, amelyek ugyanakkor sajátfüggvényei is a nulladrendű (perturbálatlan) Hamilton-operátornak.*

Az eddigi diszkusszióknak megfelelően a két molekulából álló rendszer LCAO Hamilton-operátorát a

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}_I^{\text{corr}} + \hat{H}_{II}^{\text{corr}} + \hat{H}_{\text{inter}} + \hat{H}_{\text{BSSE}} \quad (107)$$

alakban vesszük fel. \hat{H}^0 a (100)-(101) képletek által definiált perturbálatlan operátor. A csak műtermékeket eredményező \hat{H}_{BSSE} elhagyása után a perturbáció operátora $\hat{W} = \hat{H}_I^{\text{corr}} + \hat{H}_{II}^{\text{corr}} + \hat{H}_{\text{inter}}$, ahol \hat{H}_I^{corr} ill. $\hat{H}_{II}^{\text{corr}}$ az egyedi molekulákon belüli elektronkorreláció effektív operátora. Mivel az egyes molekulák Hartree-Fock alapállapotainak antiszimmetrizált szorzataként előálló $|\hat{\Psi}_0^0\rangle$ hullámfüggvényt \hat{H}_I^{corr} ; $\hat{H}_{II}^{\text{corr}}$ ill. \hat{H}_{inter} a rendszer más-más gerjesztett állapotai-val csatolja össze, az intermolekuláris kölcsönhatás problémájának a perturbációs elmélet második rendjéig való tárgyalásához nincs szükség \hat{H}_I^{corr} ill. $\hat{H}_{II}^{\text{corr}}$ explicit vizsgálatára**, s a (98) képlete-

* Ismeretes, hogy e két követelmény összeegyeztetése általában nehézségbe ütközik. Nekünk azért sikerült ezt megoldani, mert egyrészt másodkvantált formalizmust alkalmazunk, másrészt pedig a teljes bázis metrikáját figyelembe vevő effektív nulladrendű (intramolekuláris) Hamilton-operátorral dolgozunk.

** Szokásos módon az ezekkel az operátorokkal kapcsolatos elsőrendű korrekciók az egyes molekulák Hartree-Fock összenergiája és a pályaenergia-ák összege közötti különbséget, a másodrendű tagok pedig a szokásos, a szabad molekulákra vonatkozó másodrendű korrelációs energiakorrekciókat adják meg; ezek a mennyiségek azonban nem relevánsak az intermolekuláris kölcsönhatások vizsgálata szempontjából.

ket $\hat{W} = \hat{H}_{inter}$ -re kell csak alkalmazni. Megjegyzem, hogy a perturbációs elmélet magasabb rendjeiben természetesen már nem kezelhetők függetlenül egymástól az intermolekuláris kölcsönhatások és az egyedi molekulákon belüli korrelációs effektusok. Arra lehet azonban számítani, hogy a molekulák közötti távolság elég széles intervallumban a perturbációs elmélet második rendje már kielégítő pontosságot nyújt, s feltehető, hogy (különösen zárthéjú molekulák esetén) az eredményeket nem befolyásolná számottevően, ha a kiindulási hullámfüggvények a szabad molekulákon belüli korreláció akár egzakt leírását is tartalmazzák.

A fenti megfontolások alapján az intermolekuláris kölcsönhatási energia különböző tagjaira Surján Péterrel és Lukovits Istvánal az alábbi kifejezéseket kaptuk* [Sz. 3].

Első rend:

$$\begin{aligned}
 E^{(1)} = & - \sum_{A \in I} \sum_{i \in II}^{occ.} \langle \phi_i | \frac{Z_A}{r_A} | \psi_i \rangle - \sum_{A \in II} \sum_{i \in I}^{occ.} \langle \phi_i | \frac{Z_A}{r_A} | \psi_i \rangle + \\
 & + \sum_{i \in I}^{occ.} \sum_{k \in II}^{occ.} ([\phi_i \phi_k | \psi_i \psi_k] - [\phi_i \phi_k | \psi_k \psi_i]) + \sum_{A \in I} \sum_{B \in II} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}
 \end{aligned}
 \tag{108}$$

Ez az energia-járulék a perturbálatlan hullámfüggvényekkel reprezentált egyedi molekulák elektrosztatikus és bizonyos átfedési kölcsönhatásait írja le; ez utóbbiak a biortogonális pályák meg-

*A jelöléseket igyekeztem összhangba hozni a disszertáció előző pontjaiban használt jelölésekkel, ezért ezek eltérnek az [Sz.3]-ban alkalmazottaktól. Az "occ." ill. "virt." jelölés arra utal, hogy az összegzés a szóbanforgó molekula alapállapotában betöltött ill. virtuális pályákra terjed ki.

jelenésében nyilvánulnak meg.

A másodrendű perturbációs korrekció három különböző fizikai értelemmel rendelkező tag összegeként írható fel, melyek a molekulák kölcsönös polarizációját ("Pol."), a közöttük fellépő delokalizációt (töltésátvitelt; "CT" - charge transfer), valamint diszperziós kölcsönhatást ("Disp.") írják le [Sz.3]:

$$E^{(2)} = E_{\text{Pol.}}^{(2)} + E_{\text{CT}}^{(2)} + E_{\text{Disp.}}^{(2)} \quad (109)$$

ahol

$$E_{\text{Pol.}}^{(2)} = E_{\text{Pol.}(I)}^{(2)} + E_{\text{Pol.}(II)}^{(2)}, \quad (110)$$

$$E_{\text{CT}}^{(2)} = E_{\text{CT}(I,II)}^{(2)} + E_{\text{CT}(II,I)}^{(2)} \quad (111)$$

és

$$\begin{aligned} E_{\text{Pol.}(I)}^{(2)} = & - \sum_{i \in I}^{\text{occ.}} \sum_{j \in I}^{\text{virt.}} \frac{1}{\epsilon_j - \epsilon_i} \left[\sum_{k \in II}^{\text{occ.}} \left\{ [\phi_i \phi_k | \psi_j \psi_k] - \right. \right. \\ & \left. \left. - [\phi_i \phi_k | \psi_k \psi_j] \right\} - \sum_{A \in II} \langle \phi_i | \frac{Z_A}{r_A} | \psi_j \rangle \right] \left[\sum_{k \in II}^{\text{occ.}} \left\{ [\phi_j \phi_k | \psi_i \psi_k] - \right. \right. \\ & \left. \left. - [\phi_j \phi_k | \psi_k \psi_i] \right\} - \sum_{A \in II} \langle \phi_j | \frac{Z_A}{r_A} | \psi_i \rangle \right]; \quad (112) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_{\text{CT}(I,II)}^{(2)} = & - \sum_{i \in I}^{\text{occ.}} \sum_{j \in II}^{\text{virt.}} \frac{1}{\epsilon_j - \epsilon_i} \left[\sum_{k \in I}^{\text{occ.}} \left\{ [\phi_i \phi_k | \psi_j \psi_k] - \right. \right. \\ & \left. \left. - [\phi_i \phi_k | \psi_k \psi_j] \right\} - \sum_{A \in I} \langle \phi_i | \frac{Z_A}{r_A} | \psi_j \rangle \right] \left[\sum_{k \in II}^{\text{occ.}} \left\{ [\phi_j \phi_k | \psi_i \psi_k] - \right. \right. \\ & \left. \left. - [\phi_j \phi_k | \psi_k \psi_i] \right\} - \sum_{A \in II} \langle \phi_j | \frac{Z_A}{r_A} | \psi_i \rangle \right]; \quad (113) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 E_{\text{Disp.}}^{(2)} = & \sum_{i,k}^{\text{occ.}} \sum_{j,l}^{\text{virt.}} \frac{1}{\epsilon_j + \epsilon_l - \epsilon_i - \epsilon_i} \left\{ \left[[\phi_i \phi_k | \psi_j \psi_l] - \right. \right. \\
 & (i \in I; k \in II) V(i \in II; k \in I) \\
 & (j \in I; l \in II) V(j \in II; l \in I) \\
 & \left. \left. - [\phi_i \phi_k | \psi_l \psi_j] \right] \left[[\phi_j \phi_l | \psi_i \psi_k] - [\phi_j \phi_l | \psi_k \psi_i] \right] \right\}
 \end{aligned} \tag{114}$$

$E_{\text{Pol.}(II)}^{(2)}$ kifejezését $E_{\text{Pol.}(I)}^{(2)}$ -ből ill. $E_{\text{CT}(II,I)}^{(2)}$ kifejezését $E_{\text{CT}(I,II)}^{(2)}$ -ből úgy kapjuk meg, ha mindenütt felcseréljük egymással az I és II jelöléseket.

A fenti kifejezések hasonlítanak az irodalomban [10-12] leírtakhoz, de nem azonosak azokkal, mivel nálunk nem jelennek meg BSSE-t okozó tagok. Ismét megjegyzem, hogy ezek a kifejezések spinpályákra vonatkoznak, s az integrálásokba a spinek szerinti összegzések is beleértendőek.

Az intermolekuláris kölcsönhatások számítására javasolt fenti formalizmust nemrég Surján Péter és R.Poirier sikeresen alkalmazták konkrét rendszerek számítására.

III. KÖTÉSREND- ÉS VEGYÉRTÉKINDEXEK AZ AB INITIO ELMÉLETBEN

Mint a Bevezetésben már említettem, gyakran távolról sem triviális feladatot jelent, ha közvetlen kapcsolatot akarunk találni egy molekula ab initio szintű hullámfüggvénye és klasszikus kémiai szerkezeti képlete között. A gyakorlati kémiában a szerkezeti képletnek hatalmas jelentősége van, hiszen a molekulára vonatkozó legkülönbözőbb információk rendkívül nagyfokú sűrítését teszi lehetővé. Ezért nagy konceptuális jelentősége lehet annak, ha sikerül olyan kvantumkémiai indexeket konstruálnunk, amelyek lehetővé teszik, hogy az ab initio hullámfüggvények és a szerkezeti képlet kapcsolatát elméletileg feltárjuk. Természetesen a megfelelően definiált kötésrend- és vegyértékindexek jól segíthetik az egyedi kvantumkémiai számítások eredményeinek jobb megértését és "kémiai nyelven" való interpretálását, s a rokon molekulákra kapott eredmények feldolgozását és rendszerezését is.

III.1. Kötésrend egydetermináns hullámfüggvények esetén [Sz. 2, Sz. 4.-Sz. 8]

A π -elektron-szintű kvantumkémia korszakában a Coulson-féle "töltéssűrűség-kötésrend" mátrix nem diagonális elemeit tekintet-

ték π -elektronos kötésrendnek.* A σ -kötésrendeket a szomszédos atomok között egyszerűen egynek, a nem szomszédos atomok között pedig zérusnak tekintették, s a teljes kötésrendet a σ és π komponensek összegeként értelmezték. Megjegyzem, hogy a π -elektronos kötésrendek közül is általában csak a nem zérus β -paraméterrel rendelkező - azaz első szomszéd - atompárokhoz tartozó értékeket vették tekintetbe pl. az ún. "szabad vegyérték-index" számításánál. A π -elektronos (Hückel, PPP) számítások alapján rajzolt molekuladiagramok a kor lehetőségeinek és igényeinek szintjén lényegében megoldották a kvantumkémiai számítások és a szerkezeti képlet közötti kapcsolat tisztázását és szemléltetését.

A ZDO-típusú összvegyérték-elektron módszerekben, amelyekben atomonként általában egynél több bázispálya szerepel, a P-mátrix diagonális elemeinek megmaradt az elektron-populáció értelme, de a nemdiagonális elemeknek már nem lehetett kötésrend (multiplicitás) értelmet tulajdonítani.** Ugyanis, ha két (pl. egymással kémiai kötésben lévő) atomot tekintünk, a két atomon kiválasztott egy-egy egyedi

*Nem foglalkozom itt az egyszerű VB módszer ún. Penney-Dirac-féle kötésrendjével, amely lényegében a megfelelő centrumok $\langle \vec{s}_i \vec{s}_j \rangle$ spin-korrelációs függvényének $(-\frac{4}{3})$ -szorososa. Ez természetesen nem jelenti azt, hogy vitatnám e paraméter hasznosságát a különböző határszerkezetek relatív súlyának kvalitatív megítélésében (lásd [Sz.A5] is), vagy gyakorlati alkalmazhatóságát pl. NMR kapcsolási állandók félkvantitatív elméleti meghatározásában.

**Sajnos a P-mátrix nemdiagonális elemeinek "kötésrend" elnevezését több szerző megtartotta a π -elektronosnál általánosabb elméletek esetén is, s ez néha félreértésekre is okot adott.

atompályát összekötő P-mátrix-elem általában függni fog a molekula térbeli orientációjától. Ezen túlmenően, nem létezik a két atom közötti P-mátrix-elemeknek olyan egyszerű lineáris kombinációja sem, amely invariáns lenne a bázispályáknak azokkal az (unitér) transzformációival szemben, melyeket a molekula egészének a külső (laboratóriumi) koordinátarendszerhez képest való elforgatása vált ki. Ugyanez a helyzet akkor is, ha valamelyik atomon a pályákat hibridizációs transzformációnak vetjük alá. Minden megengedett skálár paraméternek azonban szükségszerűen invariánsnak kell lennie bármely rotációs vagy hibridizációs transzformációra. Ezért megítélésem szerint egyértelműen el kell utasítani azokat az irodalomban vissza-visszatérő próbálkozásokat, amelyek az invariancia kérdését valamely kiválasztott, "standard" orientáció bevezetésével vélik megoldani: fizikai (vagy kémiai) értelmet csak korrekt invarianciatulajdonságokkal rendelkező mennyiségeknek szabad tulajdonítani. Megjegyzem, hogy ab initio esetben az atomon belüli átfedések azt involválják, hogy a skalár mennyiségek invarianciáját nem csak unitér, hanem tetszésszerűen nem szinguláris hibridizációs transzformációk vonatkozásában is meg kell követelni.*

A bázispályák átfedését explicite figyelembevevő ab initio (vagy EHT) elméletben viszont a Mulliken-féle átfedési töltéssűrűség

*A fentiekkel kapcsolatban szeretném felhívni a figyelmet Giambiagi és munkatársai legújabb munkáira [30,31], amelyekben a kötésrend- és vegyértékfogalom vonatkozásában releváns mennyiségek tenzoriális transzformációs tulajdonságainak részletes analízisét adják.

egy olyan mennyiség, amely lineáris az atomok közötti P-mátrix-elemekben, és ugyanakkor rendelkezik a megkívánt rotációs és hibridizációs invarianciatulajdonságokkal. Az átfedési töltéssűrűség valóban fontos és könnyen kiszámítható paraméter, amely jól tükrözi az elektron-töltés akkumulációját a kötési tartományban, és ezért gyakran jól korrelálható a különböző kémiai kötések erősségével. Azonban az átfedési töltéssűrűség nem kötésrend (kötésszám, multipllicitás) index: értéke nem (közelítőleg) egy, kettő vagy három a hagyományos egyes, kettős ill. hármas kötések esetén.

A definíció [Sz. 2, Sz. 5, Sz. 7]

A fenti megfontolások azt mutatják, hogy a π -elektron szinten túllépve a kötésrendet csak egy jellegében más, a P-mátrix elemeiben nem lineáris mennyiség írhatja adekvát módon le. Egy ilyen, az egyes kémiai kötések klasszikus értelemben vett multipllicitásával jól párhuzamba állítható kötésrendindex bevezetéséhez az energiapartíció vizsgálata során [Sz. 1] kapott kifejezések (lásd a II.6.pont) bizonyos jellegzetességéből indultam ki [Sz. 2], nevezetesen abból a megfigyelésből, hogy a (84) alatti első egyenlőség jobboldalán fellépett a kicserélődési jellegű második tag.

A részletesebb vizsgálathoz tekintsük a kétatomos kölcsönhatás \hat{H}_{AB} operátorának a (67) egyenlettel leírt vezető elektrosztatikus komponensét, amely az atomok elektrosztatikus kölcsönhatását írja le a ponttöltés közelítésben:

$$\hat{H}_{AB}^{\text{pont}} = \frac{1}{R_{AB}} (Z_A - \hat{N}_A)(Z_B - \hat{N}_B) \quad (115)$$

Bár az \hat{N}_A atomi töltés (populáció) operátorának várható értéke egyenlő a Mulliken-féle bruttó atomi populációval, a (115) operátor várható értéke nem egyenlő a Mulliken-féle populációkból számolható (pontoszerű) atomtöltések elektrosztatikus kölcsönhatási energiájával:

$$\langle \hat{H}_{AB}^{\text{pont}} \rangle \neq \frac{1}{R_{AB}} (Z_A - Q_A^e)(Z_B - Q_B^e). \quad (116)$$

Ugyanis - mint a II.6.pontban már említettem - az \hat{N}_A atomi töltés operátorok szorzatának várható értéke nem egyenlő a várható értékek (Mulliken-féle bruttó elektronpopulációk) szorzatával: $\langle \hat{N}_A \hat{N}_B \rangle \neq \langle \hat{N}_A \rangle \langle \hat{N}_B \rangle = Q_A^e Q_B^e$, hanem tartalmaz egy kicserélődési jellegű tagot is. Az $\langle \hat{N}_A \hat{N}_B \rangle$ várható érték egydetermináns hullámfüggvény használata esetén könnyen megkapható a (77) képlet segítségével:

$$\begin{aligned} \langle \hat{N}_A \hat{N}_B \rangle &= \langle \sum_{\mu \in A} \hat{\chi}_{\mu}^{+} \hat{\phi}_{\nu}^{-} \sum_{\nu \in B} \hat{\chi}_{\nu}^{+} \hat{\phi}_{\nu}^{-} \rangle = \\ &= - \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} \langle \hat{\chi}_{\mu}^{+} \hat{\chi}_{\nu}^{+} \hat{\phi}_{\mu}^{-} \hat{\phi}_{\nu}^{-} \rangle = - \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} [(\text{PS})_{\nu\mu} (\text{PS})_{\mu\nu} - (\text{PS})_{\nu\nu} (\text{PS})_{\mu\mu}] = \quad (117) \\ &= Q_A^e Q_B^e - \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} (\text{PS})_{\mu\nu} (\text{PS})_{\nu\mu} \end{aligned}$$

A $Q_A^e Q_B^e$ szorzat mellett megjelenő másik tag az energiapartíciós képletekben is egy (általában negatív) kicserélődési energia-komponens fel lépését eredményezi - lásd a már említett (84) egyenletet. Ezzel összhangban egydetermináns hullámfüggvény használata esetén az A és B atomok közötti kötésrendet az $\langle \hat{N}_A \hat{N}_B \rangle$ várható érték kicserélődési komponense segítségével definiáljuk:

$$B_{AB} = 2(\langle \hat{N}_A \rangle \langle \hat{N}_B \rangle - \langle \hat{N}_A \hat{N}_B \rangle) = 2(Q_A^e Q_B^e - \langle \hat{N}_A \hat{N}_B \rangle) \quad (118)$$

A kötésrend e definíció szerint tehát a kétcentrumú energia nem-klaszikus kicserélődési részét tükrözi (ponttöltés közelítésben):

$$E_{AB;kics.}^{pont.} = - \frac{1}{2R_{AB}} B_{AB} \quad (119)$$

Egymással kémiai kötésben lévő atomok esetén (119) számottevő negatív érték, s a molekula energiájának jelentős stabilizálódásához vezet.

E fejezet további részében célszerű lesz a spinpályákról áttérni a térbeli pályákra vonatkozó jelölésekre. Egydetermináns, általános esetben nyílthéjú, DODS (UHF) hullámfüggvényt feltételezve, jelöljük c_i^σ -val ($\sigma = \alpha$ vagy β) az i -edik σ -spinű elektronnal betöltött molekulapálya LCAO koefficienseiből képzett oszlopvektort. Akkor a σ -spinű pályákhoz tartozó "P-mátrix" definíciója:

$$P^\sigma = \sum_i^{occ.} c_i^\sigma c_i^{\sigma\dagger} \quad (120)$$

Célszerű még bevezetni a

$$D = P^\alpha + P^\beta \quad (121)$$

mátrixot, mely a szokásos LCAO "spinmentes sűrűségmátrix", valamint a spinsűrűség

$$P^s = P^\alpha - P^\beta \quad (122)$$

mátrixát. A fejezet hátralevő részében az S jelölés a térbeli pályák átfedési mátrixára vonatkozik.

Ezeket a jelöléseket alkalmazva, a (117) és (118) egyenletek alapján a következő explicit kifejezést kapjuk a kötésrendre:

$$B_{AB} = 2 \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} [(P^\alpha S)_{\mu\nu} (P^\alpha S)_{\nu\mu} + (P^\beta S)_{\mu\nu} (P^\beta S)_{\nu\mu}] \equiv \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} [(DS)_{\mu\nu} (DS)_{\nu\mu} + (P^s S)_{\mu\nu} (P^s S)_{\nu\mu}] \quad (123)$$

A kétféle alak azonossága triviálisan belátható.

Zárthéjú SCF számítás esetén természetesen $P^\alpha = P^\beta$, úgyhogy $P^S = 0$, és (123) második sorában csak a $D = 2P^\alpha = 2P^\beta$ mátrixot kell figyelembe venni. Az így adódó

$$B_{AB} = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} (DS)_{\mu\nu} (DS)_{\nu\mu} \quad (\text{zárt héj}) \quad (124)$$

kifejezést korábban Giambiagi és munkatársai [32] intuitív alapon javasolták az iteratív extended Hückel módszer keretében. Sajnos francia nyelvű, nem túl szerencsés jelöléseket alkalmazó úttörő munkájuk teljesen elsikkadt az irodalomban. (Én is csak Giambiagi aszszony kedves leveléből szereztem róla nemrég tudomást.)

Invariancia

A (123) kötésrend index rendelkezik a megkívánt invarianciatulajdonsággal [Sz. NP] (v.ö. [30] is): B_{AB} invarianciatulajdonságainak vizsgálatához a

$$K_{AB}^\sigma = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} (P^\sigma S)_{\mu\nu}^{AB} (P^\sigma S)_{\nu\mu}^{BA} \quad (125)$$

($\sigma = \alpha$ vagy β) kifejezés transzformációs tulajdonságait kell tárgyalni. [(125)-ben bevezettem az AB ill. BA felső indexeket, hogy kiemeljem, a $P^\sigma S$ mátrixszorzat melyik blokkjáról van szó.] Ha bevezetjük az A atomon centrált pályák tetszésszerinti nem szinguláris

$$\chi'_\mu = \sum_{\nu \in A} X_{\nu\mu} \chi_\nu \quad (126)$$

transzformációját, a PS mátrix blokkjai - mint könnyű belátni - a következőképpen transzformálódnak:

$$(\mathbf{PS})^{AB'} = \mathbf{X}^{-1}(\mathbf{PS})^{AB}; \quad (\mathbf{PS})^{BA'} = (\mathbf{PS})^{BA} \mathbf{X}. \quad (127)$$

(127) segítségével kapjuk, hogy a transzformáció után

$$\begin{aligned} K_{AB}^{\sigma'} &= \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} (\mathbf{PS})_{\mu\nu}^{AB'} (\mathbf{PS})_{\nu\mu}^{BA'} = \\ &= \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} [\mathbf{X}^{-1}(\mathbf{PS})^{AB}]_{\mu\nu} [(\mathbf{PS})^{BA} \mathbf{X}]_{\nu\mu} = \\ &= \sum_{\mu, \rho, \tau \in A} \sum_{\nu \in B} X_{\mu\rho}^{-1} (\mathbf{PS})_{\rho\nu}^{AB} (\mathbf{PS})_{\nu\tau}^{BA} X_{\tau\mu} = K_{AB}^{\sigma}, \end{aligned} \quad (128)$$

Q.E.D.

Kapcsolat a Wiberg-indexszel [Sz. 2., Sz. 4., Sz. 5.]

Látható, hogy ortonormált bázis ($\mathbf{S} = \mathbf{1}$) esetén a B_{AB} kötésrend (124) kifejezése a CNDO elméletből jól ismert Wiberg-index [33]

$$W_{AB} = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} |D_{\mu\nu}|^2 \quad (129)$$

kifejezésbe megy át. A Wiberg-indexet gyakran sikerrel alkalmazzák szemiemprikus számítások eredményeinek feldolgozása s értelmezése során.

A B_{AB} kötésrendindexnek az energiaparticionálás eredményeiből való származtatása illetve a Wiberg-indexszel megfigyelt kapcsolata között teljes összhang van. Ugyanis zárthéjú molekulák esetén a (129) Wiberg-index ill. a CNDO-szintű energiaparticionálás során fellépő (mindig negatív) kétcentrumú kicserélődési energiakomponens között a következő összefüggés áll fenn [28,34, Sz. 2]:

$$E_{AB, \text{kics.}}^{\text{CNDO}} = -\frac{1}{2} \gamma_{AB} W_{AB} \quad (130)$$

Itt γ_{AB} a két centrum közötti elektrontaszítási (Coulomb) integrál.

A (119) és (130) összefüggések analógiája nyilvánvaló. Megjegyzem, hogy nyílthéjú molekulákra végzett szemempirikus (CNDO stb.) számítások során is a Wiberg-index (129) definícióját szokták alkalmazni; ekkor azonban, mint könnyű belátni, (130) nem teljesül. (Az eltérés azzal kapcsolatos, hogy kicserélődés csak egyforma spinű elektronok között lép fel.) Ezért helyesebb, ha nyílthéjú rendszerek ZDO szintű vizsgálata esetén a Wiberg-indexre is az általános (123) képletből az $S = 1$ esetben kapható

$$W_{AB} = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} (|D_{\mu\nu}|^2 + |P_{\mu\nu}^s|^2) \quad (131)$$

definíciót alkalmazzuk [Sz. 5]: ebben az esetben ugyanis (130) a nyílthéjú rendszerekre is érvényes marad.

Korábban már Boriszova és Szemjonov [35] intuitív alapon javasolta a (131) kifejezés alkalmazását a (129) kifejezés helyett nyílthéjú rendszerek esetén - ezzel a korrekcióval volt ugyanis elérhető, hogy egy kétatomos molekulában egy, a két centrum között egyenletesen delokalizált elektron hozzájárulása az atomok közötti teljes kötésrendhez ne $\frac{1}{4}$, hanem a kémiai szemlélet által várt $\frac{1}{2}$ legyen.* Boriszovának és Szemjonovnak ez a munkája indított engem is arra, hogy a kicserélődéssel kapcsolatos kérdések mélyebb vizsgálata (lásd lejjebb) alapján tökéletesítsem nyílthéjú rendszerek esetén az ab initio szintű kötésrendindex definícióját.

*Köszönettel tartozom O.Castaño professzornak (Szófia), hogy felhívta figyelmemet Boriszova és Szemjonov eldugott helyen megjelent de igen érdekes [35,36] dolgozataira.

Azonos magú kétatomos molekulák kötésrend-indexei

Boriszova és Szemjonov egy rendkívül fontos tételt bizonyított az azonos magú kétatomos molekulák alapállapotbeli Wiberg-indexeivel kapcsolatban. E tétel egy lehetséges megfogalmazása a következő: Amennyiben az egymásnak megfeleltethető (ugyanazoknak a hibrideknek összegeként ill. különbségeként előállítható) kötő és lazító molekula-spinpályák közül vagy mindkettő, vagy csak a kötőpálya van betöltve*, a két atom közötti Wiberg-index a betöltött kötő- és lazítópályák számán keresztül fejezhető ki: [36]:

$$W_{AB} = \frac{1}{2}(n_{\text{kötő}} - n_{\text{lazító}}), \quad (132)$$

ahol $n_{\text{kötő}}$ és $n_{\text{lazító}}$ a kötő ill. lazítópályákon lévő elektronok száma. Ez az eredmény azt jelenti, hogy a ZDO elméletben valóban jogosultak vagyunk a Wiberg-indexet kötésrend (kötésszám, multiplicitás) indexnek tekinteni.

A fentiekkel összhangban, az azonos magú kétatomos molekulákra végzett CNDO számítások eredményeként adódó Wiberg-indexek általában azonosak a klasszikus elmélet alapján várt egész számokkal. Érdekes kivétel a C_2 molekula [37], amelynek ${}^1\Sigma_g^+$ állapotára 3-nál nagyobb, nem egész Wiberg-index adódik. Ennek magyarázata [Sz. NP] az, hogy Boriszova és Szemjonov tételének egyik feltétele nem teljesül: a betöltött $2\sigma_g$ és $2\sigma_u$ kötő- és lazítópályák nem egymás párjai,

*Vagyis a betöltött kötőpályák száma eléri vagy meghaladja a betöltött lazítópályák számát, s nem fordul elő olyan eset, amikor egy kötő ill. lazító pálya-párból csak a lazítópálya van betöltve.

s így a betöltött $2\sigma_u$ lazítópálya kötő párja nincs betöltve.*

Minimális bázisú (STO-3G ill. STO-6G) ab initio számítások esetén ugyanazt tapasztaltam [Sz. 2, Sz. 5] a (123) általános kötésrendindex vonatkozásában, mint amit Boriszova és Szemjonov tételével összhangban a CNDO számítások mutatnak. Az azonos magú kétatomos molekulákban a kötésrendek (az alkalmazott $\sim 10^{-5}$ -ös pontosságon belül) a várt klasszikus egész értékeknek adódtak. Így a kötésrend 1 H_2 -re, 0 He_2 -re, 2 szingulett O_2 -re, 3 N_2 -re, 1 F_2 -re stb. A C_2 molekula itt is kivétel, kötésrendje STO-3G bázisban 3,39-nak adódott [Sz. 2]. Érdekes még a Li_2 molekula esete: a különböző magtávolságoknál 0,99-et mindenütt meghaladó, de 1-nél mégis megbízhatóan kisebb kötésrend-értékeket kaptam [Sz. NP] (pl. 2,2 Å-ös magtávolságnál 0,99672, 5,2 Å-nél 0,99994 adódott).

A Boriszova és Szemjonov által adott bizonyítás az átfedés által okozott komplikációk miatt közvetlenül nem volt általánosítható

*Valószínűleg a szokványos kanonikus MO képnél mélyebb betekintést lehet kapni a C_2 molekula elektronszerkezetébe a következő fejezetben leírt lokalizált leírásból kiindulva [Sz. NP]. Úgy lehet elképzelni, hogy az $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$ alapállapotú szénatomok kölcsönhatása során a négy p-elektron kialakítja a két π -kötés, a 2s pályákhoz pedig kisebb-nagyobb mértékben hozzákeverednek a p_σ pályák. A másik atom pályáival való keveredés részleges σ -kötés kialakulását jelenti, s a kötésrend így jelentősen megnő. A 2s pályák delokalizációja útján létrejött nem ortogonális molekulapályák ortogonalizálása és szimmetrizálása segítségével kapható $2\sigma_g$ és $2\sigma_u$ MO-kat nem ugyanazok az atomi hibridpályák építik fel; a kanonikus MO-k nyelvén így adódhat nem egészszerű kötésrend. (Ezek a megfontolások összhangban vannak Gagarin és munkatársai [38] eredményeivel, akik különböző kétatomos molekulák vibrónikus állandóinak vizsgálata alapján arra a következtetésre jutottak, hogy a mélyebben fekvő 3σ pályák - C_2 esetén ez a $2\sigma_g$ pályának felel meg - erősen kötő jellegűek, míg az utánuk következő 4σ pályák - C_2 esetén a $2\sigma_u$ pálya - a különböző molekulák esetén változóan enyhén kötő vagy enyhén lazító jellegűek, úgyhogy a 3σ és 4σ pályák egymást semmiképp sem kompenzálják.)

az ab initio esetre, ezért másképp kellett megközelíteni az azonos magú kétatomos molekulák kötésrendjének problémáját. A kérdés tárgyalásához [Sz. NP] célszerű kihasználni B_{AB} invarianciáját, s mindkét atomon egy speciálisan választott ortonormált AO bázisra térni át: arra, amelyet a Löwdin [39] által javasolt s Amos és Hall [40] által bizonyított ún. "párosítási tétel" alkalmazásával kaphatunk.* E tétel az adott probléma esetére a következő módon fogalmazható meg [Sz. NP]: Mindig elérhetjük a két atomon felvett AO bázisok külön-külön való transzformációja segítségével - tehát anélkül, hogy megváltoztatnánk az egyelektron-függvényeknek az egyes atomokhoz tartozó alterét-, hogy az adott atomon centrált valamennyi bázispálya ortonormált legyen, s minden atompályának a másik atom pályái közül is legfeljebb csak egyvel legyen nem zérus átfedése. (A csak egymással átfedő ilyen pálya-párokra használatos a "corresponding orbitals" - "megfelelő pályák" - kifejezés is.)

A probléma szimmetriájából következik, hogy az egymásnak megfelelő pályák a két atom felcserélése esetén egymásba mennek át. (Esetleges degeneráció esetén megválaszthatók ilyen módon.) Az ilyen pálya-párok normált összegeként ill. különbségeként kötő és lazító MO-k konstruálhatók:

$$\begin{aligned}\psi_{k_i} &= [2(1+S_i)]^{-1}(\chi_{a_i} + \chi_{b_i}); \\ \psi_{l_i} &= [2(1-S_i)]^{-1}(\chi_{a_i} - \chi_{b_i})\end{aligned}\tag{133}$$

*A párosítási tétel részletes diszkusszióját lásd [Sz. A6]-ban. További adalékok találhatóak [Sz. A7] 2.sz. Függelékében, ill. legújabbban [41]-ben és [Sz. A8]-ban.

Itt ψ_{ki} ill. ψ_{li} az i -edik kötő ill. lazítópálya, χ_{ai} és χ_{bi} az A és B atom i -edik egymásnak megfelelő két hibridpályája, s $S_i = \langle \chi_{ai} | \chi_{bi} \rangle$ ezek átfedése. (Feltesszük, hogy a szabad fázisfaktorok megválasztásával elértük, hogy csak valós, pozitív S_i átfedésekkel legyen dolgunk.)

Ha olyan determináns hullámfüggvényeket tekintünk, amelyeket a megfelelő spinű elektronokkal betöltött ψ_{ki}^σ ill. ψ_{li}^σ spinpályák építenek fel, s a bázispályák sorrendjének a $\chi_{a1}, \chi_{b1}, \chi_{a2}, \chi_{b2} \dots$ sorrendet választjuk, mind az átfedési mátrix, mind a P^σ mátrixok blokk-diagonálisak lesznek. Ez azt jelenti, hogy a (123) kötésrend-index az egyes χ_{ai}, χ_{bi} párok járulékainak összegeként áll elő. Ezek külön-külön vizsgálhatók, s vizsgálatukhoz elég a különböző mátrixok megfelelő 2×2 -es blokkjait tekinteni. Ez utóbbiakat célszerűen S_i -vel ill. P_i^σ -vel jelölhetjük.

Tekintsük először azt az esetet, amikor a ψ_{ki}^σ kötő spinpálya be van töltve, de lazító párja nincs. Ebben az esetben, mint könnyen belátható,

$$P_i^\sigma = \frac{1}{2(1+S_i)} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}, \quad (134)$$

a $P_i^\sigma S_i$ szorzat pedig

$$P_i^\sigma S_i = \frac{1}{2(1+S_i)} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & S_i \\ S_i & 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \quad (135)$$

Következésképp $(P_i^\sigma S_i)_{12} (P_i^\sigma S_i)_{21} = \frac{1}{4}$, s (123)-ba behelyettesítve látható, hogy ha a ψ_{ki} térbeli pálya egyszer van betöltve, úgy $\frac{1}{2}$ -nyi, ha kétszer, úgy épp egységnyi járulékot ad a B_{AB} kötésrendhez.

Ha mind a ψ_{ki}^σ , mind a ψ_{li}^σ pálya be van töltve, a P_i^σ mátrixra kapjuk

$$P_i^\sigma = \frac{1}{1 - S_i^2} \begin{pmatrix} 1 & -S_i \\ -S_i & 1 \end{pmatrix} \quad (136)$$

s így

$$P_i^{\sigma} S_i^{\sigma} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (137)$$

Következésképp, ha valamely ψ_{ki}^σ kötőpálya s annak ψ_{li}^σ lazító párja is be van töltve, úgy teljes kompenzáció lép fel, s az adott pálya-pár nem ad járulékot a B_{AB} kötésrendhez.

A fenti eredmények azt mutatják, hogy az azonos magú kétatomos molekulákban a kötésrend egész vagy félegész értékének elégséges feltétele az, hogy a betöltött SCF molekulapályák összeessenek a párosítási tétel alapján konstruált ψ_{ki}, ψ_{li} kötő- ill. lazítópályákkal. Erre az estre visszavezethető az az eset is, ha valamely szimmetriafajta-speciesből (adott spinnel) csak egy betöltött pálya van. Ekkor ugyanis az adott szimmetriájú virtuális MO-kat felépítő atomi hibrideket formálisan elhagyhatjuk a bázisból - ettől nem változik meg a hullámfüggvény, s így semmilyen, a hullámfüggvényből számolt mennyiség sem - s az így "csonkolt" bázisban hajtjuk bégre a párosítást (biztosítjuk a mátrixok blokk-diagonális voltát).

Megállapítható tehát, hogy a fenti körülmények között a (123) B_{AB} kötésindexre is teljesül a (132) összefüggés. Azonos magvú kétatomos molekulák ab initio szintű leírása esetén ezek a feltételek akkor realizálódnak, ha minimális bázist használunk és ezenkívül teljesen elhanyagolható az egyik atom törzsének (az első sorbeli elemek esetén 1s pályáinak) a másik atom pályáival való átfedése ill. kölcsönhatása. Ebben az esetben ugyanis az 1s SCF atompályák nem keverednek más pályákkal a párosítás során, s ugyanakkor éppen összegük ill.

különbségük adja az $1\sigma_g$, $1\sigma_u$ kanonikus SCF MO-kat is. Az $1s$ pályák különválasztása után a minimális bázis már olyan kicsi, hogy a legtöbb esetben szimmetria-okokból automatikusan teljesülnek a fenti elégséges feltételek, s (123)-ból a CNDO esetben is tapasztalt klasszikus kötésrend-értékek adódnak. A Li_2 molekula esetén megfigyelt kis eltérés annak tudható be, hogy a Li atom $1s$ pályája más atomokhoz képest kevésbé koncentrálódik a mag körül, s így átfedése a másik atom pályáival még nem hanyagolható teljesen el.

Minimálisnál nagyobb bázisok használata esetén természetesen a kötésrendre általában nem kapunk egész értékeket - a fenti feltételek sem teljesülnek. Azonban ismeretes, hogy elsősorban jelentősen átfedő pályák között van számottevő kölcsönhatás. Azonos magú kétatomos molekulák esetén ez azt eredményezi, hogy az SCF molekulapályák várhatóan nem nagyon térnek el a párosítási séma alapján kapott ψ_{ki} , ψ_{li} kötő- ill. lazítópályáktól^{*}; ennek megfelelően a kötésrend nagyobb bázisok használata esetén is többé-kevésbé közel marad a klasszikus értékekhez. Mint a III.3. pontban látni fogjuk, ugyanez érvényes a különböző magú kétatomos molekulákra ill. a kétatomosnál nagyobb molekulák esetére is. Az ilyen molekuláknál nem is lehet (még minimális bázis alkalmazása esetén sem) feltételezni, hogy pontosan egészszámú kötésrend-értékek adódnának; egy-egy kötés kötésrendjét a kötés polaritása, különböző delokalizációs effektusok stb. is befolyásolják.

^{*}Elsősorban annak van jelentősége, hogy az egymásnak megfeleltethető kötő- és lazítópályák némileg eltérő atomi hibridekből épülnek fel.

Kapcsolat a másodrendű sűrűségmátrixszal [Sz. 4, Sz. 5, Sz. 7]

Mint láttuk, a (123) kötésrend bevezetésére a kétcentrumú kicserélődési energia-komponens vizsgálata alapján került sor. A különböző kicserélődési effektusok legközvetlenebbül a másodrendű sűrűségmátrix segítségével tanulmányozhatók.

Jólismert az egydetermináns hullámfüggvényeknek az a jellegzetes tulajdonsága, hogy a másodrendű sűrűségmátrix kifejezhető az elsőrendű sűrűségmátrix segítségével:

$$\rho_2(1,2;1',2') = \rho_1(1;1')\rho_1(2;2') - \rho_1(1;2')\rho_1(2;1') \quad (138)$$

Itt 1,2 stb. az "első" ill. "második" elektron térbeli és spinkoordinátáinak együttesét jelöli. (138)-ban a jobboldal második tagja a másodrendű sűrűségmátrix kicserélődési komponense.

A sűrűségmátrixok McWeeny-féle normálását használom:

$$\iint \rho_2(1,2;1,2) \cdot d\tau_1 d\tau_2 = N(N-1), \quad (139)$$

ahol N az elektronok száma és $d\tau = dv d\sigma$ azt jelöli, hogy az integrálásba a spinek szerinti összegezés is beleértendő. Mivel $\int \rho_1(1;1) d\tau_1 = N$, (138)-ból és (139)-ből egyszerűen kapjuk ρ_2 kicserélődési részének normálását:

$$\iint \rho_1(1;2)\rho_1(2;1) d\tau_1 d\tau_2 = N \quad (140)$$

Behelyettesítve ρ_1 kifejtését a P^α és P^β (ill. D és P^S) mátrixok segítségével kapjuk [Sz. 5, Sz. 7]:

$$\begin{aligned} N = & \frac{1}{2} \sum_A \sum_{\mu, \nu \in A} [(\mathbf{DS})_{\mu\nu} (\mathbf{DS})_{\nu\mu} + (\mathbf{P}^S \mathbf{S})_{\mu\nu} (\mathbf{P}^S \mathbf{S})_{\nu\mu}] + \\ & + \sum_{A < B} \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} [(\mathbf{DS})_{\mu\nu} (\mathbf{DS})_{\nu\mu} + (\mathbf{P}^S \mathbf{S})_{\mu\nu} (\mathbf{P}^S \mathbf{S})_{\nu\mu}] \end{aligned} \quad (141)$$

Összevetve a (141) jobboldalán szereplő második összeget a (123) definícióval, látható, hogy a B_{AB} kötésrend nem egyéb, mint a kétcentrumú hozzájárulás a másodrendű sűrűségmátrix kicserélődési részének normálásához. Ez teljes összhangban van a kötésrend és a kicserélődési energiakomponens közötti szoros kapcsolattal.

III.2. Vegyérték egydetermináns hullámfüggvények esetén [Sz. 2, Sz. 4 - Sz. 8]

A másodrendű sűrűségmátrix kicserélődési komponensének normálására vonatkozó (141) kifejezést átírhatjuk az egyes atomok szerint csoportosítva a különböző tagokat és elhagyva az atomok szerinti összegzést:*

$$2Q_A^e - \sum_{\mu, \nu \in A} (\mathbf{DS})_{\mu\nu} (\mathbf{DS})_{\nu\mu} = \sum_{\substack{B \\ (B \neq A)}} B_{AB} + \sum_{\mu, \nu \in A} (\mathbf{P}^S \mathbf{S})_{\mu\nu} (\mathbf{P}^S \mathbf{S})_{\nu\mu} \quad (142)$$

A baloldalon szereplő mennyiséget definiálhatjuk, mint az A atom V_A aktuális teljes vegyértékét az adott molekulában:

$$V_A = 2Q_A^e - \sum_{\mu, \nu \in A} (\mathbf{DS})_{\mu\nu} (\mathbf{DS})_{\nu\mu} \quad (144)$$

(Mint látni fogjuk, ez a kifejezés a teljes vegyérték általános - nem csak egydetermináns hullámfüggvényekre érvényes - definíciójának tekinthető.) A (142) kifejezés jobboldalán szereplő második összeg az atom F_A szabad vegyértékét adja a molekulában:

* Mind (141), mind (142) megkapható közvetlenül a következő könnyen belátható azonosság [Sz. 6] alapján is:

$$(\mathbf{DS})^2 = 2\mathbf{DS} - (\mathbf{P}^S \mathbf{S})^2 \quad (143)$$

$$F_A = \sum_{\mu, \nu \in A} (P^S S)_{\mu\nu} (P^S S)_{\nu\mu} \quad (145)$$

(Ez a definíció - változtatás nélkül - csak egydetermináns hullámfüggvényekre érvényes.)

Ezekkel a definíciókkal (142) a következő alakot veszi fel:

$$V_A = \sum_{\substack{B \\ (B \neq A)}} B_{AB} + F_A \quad (146)$$

ami a vegyértékek és kötésrendek közötti legfontosabb összefüggésnek tekinthető.

Zárthéjú rendszer esetén a spinsűrűség eltűnik ($P^S = 0$), így az F_A szabadvegyérték-index is zérus. Így a leggyakrabban használt zárthéjú SCF módszer esetén

$$\left. \begin{aligned} V_A &= \sum_{\substack{B \\ (B \neq A)}} B_{AB} \\ F_A &= 0 \end{aligned} \right\} \text{(zárthéjú SCF)} \quad (147)$$

- vagyis a vegyérték egyenlő az adott atom által képzett kötésrendek összegével. Megjegyzem, hogy fogalmilag innen származtatható a szabad vegyérték legáltalánosabb definíciója

$$F_A = V_A - \sum_{\substack{B \\ (B \neq A)}} B_{AB} \quad (148)$$

mint az atom teljes vegyértéke és az általa képzett kötésrendek összege közötti különbség.

A fenti definíciók rendelkeznek a megkívánt invariancia-tulajdonsággal: V_A és F_A változatlanok maradnak, ha az adott atomon felvett bázist a (126) tetszőszerinti nem szinguláris transzformációnak vetjük alá. Tekintettel arra, hogy a B_{AB} kötésrendek invarianciáját már fentebb bizonyítottam, elég V_A invarianciáját bizonyítani;

F_A invarianciája akkor már következik a (146) összefüggés alapján. (Természetesen F_A invarianciája közvetlenül is bizonyítható, mégpedig pontosan ugyanolyan módon, mint amelyet alább V_A vonatkozásában bemutatok.)

Könnyű belátni, hogy a (126) transzformáció hatására a DS mátrix atomon belüli $(DS)^{AA}$ blokkja a következőképp transzformálódik [Sz. 7]:

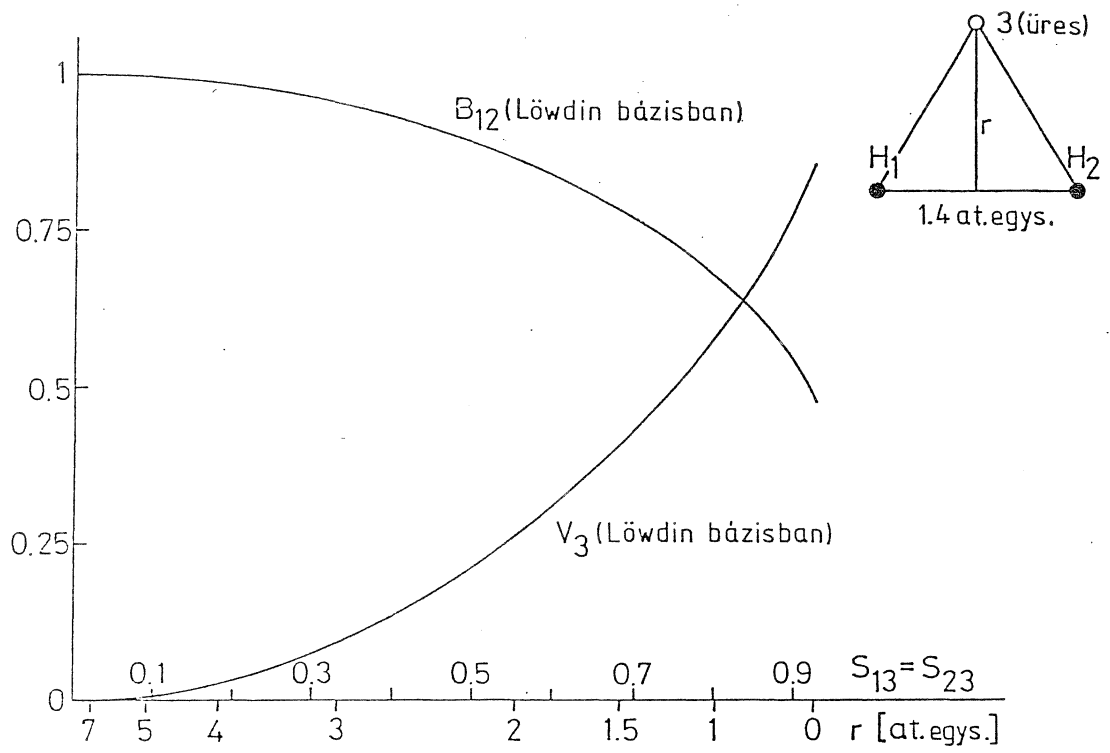
$$(DS)^{AA'} = X^{-1} (DS)^{AA} X \quad (149)$$

Kírva a Mulliken-féle bruttó atomi populáció $Q_A^{e'} = \sum_{\mu \in A} (DS)_{\mu\mu}^{AA'}$ explicit kifejezését is a transzformált bázis esetére, s behelyettesítve (149)-et a (144) definícióba, kapjuk [Sz. 7]:

$$\begin{aligned} V_A' &= 2 \sum_{\mu \in A} (DS)_{\mu\mu}^{AA'} - \sum_{\mu, \nu \in A} (DS)_{\mu\nu}^{AA'} (DS)_{\nu\mu}^{AA'} = \\ &= 2 \sum_{\mu \in A} [X^{-1} (DS)^{AA} X]_{\mu\mu} - \sum_{\mu, \nu \in A} [X^{-1} (DS)^{AA} X]_{\mu\nu} [X^{-1} (DS)^{AA} X]_{\nu\mu} = \quad (150) \\ &= 2 \sum_{\mu \in A} [X^{-1} (DS)^{AA} X]_{\mu\mu} - \sum_{\mu \in A} \{X^{-1} [(DS)^{AA}]^2 X\}_{\mu\mu} = V_A, \end{aligned}$$

ahol az utolsó egyenlőség abból következik, hogy egy mátrix spurja hasonlósági transzformációkkal szemben invariáns. Q.E.D.

Meg kell jegyezni, hogy ortonormált bázis ($S = \mathbf{1}$) esetén a V_A teljes vegyérték-index (144) definíciója átmegy abba, amit korábban Boriszova és Szemjonov [35,36] illetve Armstrong és munkatársai [42,43] javasoltak a CNDO elmélet (ill. általában ortogonalizált bázisok) esetére. Az F_A szabadvegyérték-indexet korábban nem vezették még be, bár CNDO-megfelelőjéről Armstrong és munkatársai [42] megjegyzték, hogy az adott atom reaktivitásának mértéke lehet. Jug CNDO-jellegű (ún. "SINDO1") szemiempirikus elméletének keretében nemrég



1.ábra: Modellszámítás a Löwdin-féle ortogonalizációnak a kötésrend- és vegyértékindexek értékére gyakorolt torzító hatásának illusztrálására.

Gopinathan és Jug [44] a vegyértéket mint az atom Wiberg-indexeinek összegét definiálták, "szabad vegyértéknek" pedig az atom tényleges vegyértékének valamely idealizált (egésszájú) referencia-értéktől való eltérését nevezték. Sémájuk nyílthéjú rendszereknél (ill. általában DODS hullámfüggvények használata esetén) teljesen felmondja a szolgálatot - részletes kritikáját lásd [Sz. 5]-ben.

Ki kell térni azokra a megközelítésekre [35,36,45-48] is, amelyek lényege az, hogy átfedő bázis esetén először Löwdin-féle ortogonalizációt hajtanak végre, majd a kötésrendeket és vegyértékeket az így kapott új bázisban, az ortonormált esetre vonatkozó egyszerűbb képletekkel számítják ki. Ez természetesen egy igencsak formális eljárás [Sz. 4], hiszen a Löwdin-bázis bázisfüggvényei már nem tekinthetők szigorúan atomi függvényeknek, ami indokolatlan (látszólagos) globális effektusok, sőt esetleg műtermékek fellépését eredményezi. Az 1. ábra ilyen műtermékre mutat be egy kifejezetten illusztrációs céllal konstruált példát [Sz. 4]: Egy (a szokványos LCAO-MO szinten leírt H_2 molekulára merőlegesen egy üres pályát mozgatunk*; bár ennek során a tényleges hullámfüggvény nem változik, a Löwdin-ortogonalizáció globális jellege azt eredményezi, hogy a Löwdin-bázisban az atomok közötti kötésrend függni fog az üres pálya helyzetétől, sőt az üres pályát hordozó centrumon is jelentős vegyérték adódik [Sz. 4]. Az általam javasolt indexek értéke viszont független az üres pálya helyzetétől: a H-atomok vegyértéke és kötésrendje egységnyi, az üres pályához pedig zérus vegyérték és kötésrendek tartoznak.) A fenti példához hasonló jellegű ef-

* Mindhárom pályát a H-atom egzakt 1s pályájaként vettem fel.

fektus (lényegében üres, de a többi atom pályáival számottevően átfedő bázispályák jelenléte) eredményezhette [46]-ban a Löwdin-ortogonalizációs séma alkalmazásával kapott egyes értelmetlen vegyértékeket: a szerzők pl. 1,499-et kaptak a vízmolekula H-atomjaira "dupla zéta plusz polarizációs függvények" bázis használatára esetén. Ugyanakkor legújabbán Baker [48] azt találta, hogy negatív ionok számítása során, amikor a bázisban annyi diffúz függvényt vett fel, hogy közéltő lineáris függőség lépett fel, a Mulliken-féle populációs analízis eredményei s ezzel egyidejűleg az átfedő bázisban számított kötésrend- és vegyérték-indexek értelmetlenné adódtak, míg Löwdin-bázisban értelmes populációkat s vegyértékeket lehetett kapni. Megítélésem szerint azonban a valódi megoldás ilyen esetben sem a Löwdin-bázisban végzett analízis, hanem olyan számítási eljárások alkalmazása, amelyekben a hullámfüggvény meghatározása során kizárjuk az atomi ill. kétatomos báziskiterjesztési effektusok (az előző fejezetben vizsgált \hat{H}_5 és \hat{H}_6 operátorok) hatását. Arra lehet számítani, hogy ilyen módon a Mulliken-féle populációk közismerten túlzott bázisfüggése is megszüntethető vagy legalábbis csökkenthető.

A vegyérték-indexek fizikai értelmezése

A fent definiált V_A és F_A mennyiségek fizikai értelmének jobb megközelítéséhez célszerűen kihasználhatjuk hibridizációs transzformációkkal szemben való invarianciájukat. Így választhatjuk azt a hibridizációs transzformációt, amely diagonalizálja a DS mátrix intra-atomai $(DS)^{AA}$ blokkját, azaz az így kapott "természetes hibridekkel"

$$(\mathbf{DS})_{\mu\nu}^{AA'} = q_{\mu}^{\prime} \delta_{\mu\nu} \quad (\mu, \nu \in A), \quad (151)$$

ahol q_{μ}^{\prime} a χ_{μ}^{\prime} hibridpálya Mulliken-féle bruttó populációja. Ezt behelyettesítve a V_A vegyérték (144) definíciójába, írhatjuk

$$V_A = \sum_{\mu \in A} (2q_{\mu}^{\prime} - q_{\mu}^{\prime 2}) = \sum_{\mu \in A} b_{\mu}^{\prime} \quad (152)$$

Salem [49] ill. Wiberg [133] nyomán a

$$b_{\mu}^{\prime} = 2q_{\mu}^{\prime} - q_{\mu}^{\prime 2} \quad (153)$$

mennyiséget a χ_{μ}^{\prime} pálya molekulán belüli potenciális kötőképessége mértékének tekinthetjük. Ugyanis b_{μ}^{\prime} maximális ($b_{\mu}^{\prime} = 1$) értéket vesz fel egyszeresen betöltött atompályák ($q_{\mu}^{\prime} = 1$) esetén - ilyen egy nem polarizált kovalens kötés kialakításában részt vevő atompálya, vagy egy olyan atompálya, amelyen egy lokalizált párosítatlan elektron található. Ugyanakkor b_{μ}^{\prime} egyaránt zérussal egyenlő egy üres pálya ($q_{\mu}^{\prime} = 0$) vagy egy kétszeresen betöltött törzs- ill. osztatlan pár pálya ($q_{\mu}^{\prime} = 2$) esetén, amelyek tehát nem alkalmasak arra, hogy hozzájáruljanak kémiai kötések kialakításához. Ily módon V_A úgy értelmezhető, mint az A atom egyszeresen betöltött pályáinak effektív száma a molekulában.

Egy lokalizált, nem polarizált, kétcentrumú-kételektronos kémiai kötés kialakításában résztvevő atompálya (hibrid) egységnyi b_{μ}^{\prime} értékkel rendelkezik, s így egységnyi hozzájárulást ad az atom teljes vegyértékéhez. Egy ilyen pálya effektíve egyszeresen betöltött ($q_{\mu}^{\prime} = 1$), hiszen azok az ionos konfigurációk, amelyekben két elektron van rajta, ill. amelyekben üres, éppen kompenzálják egymást.

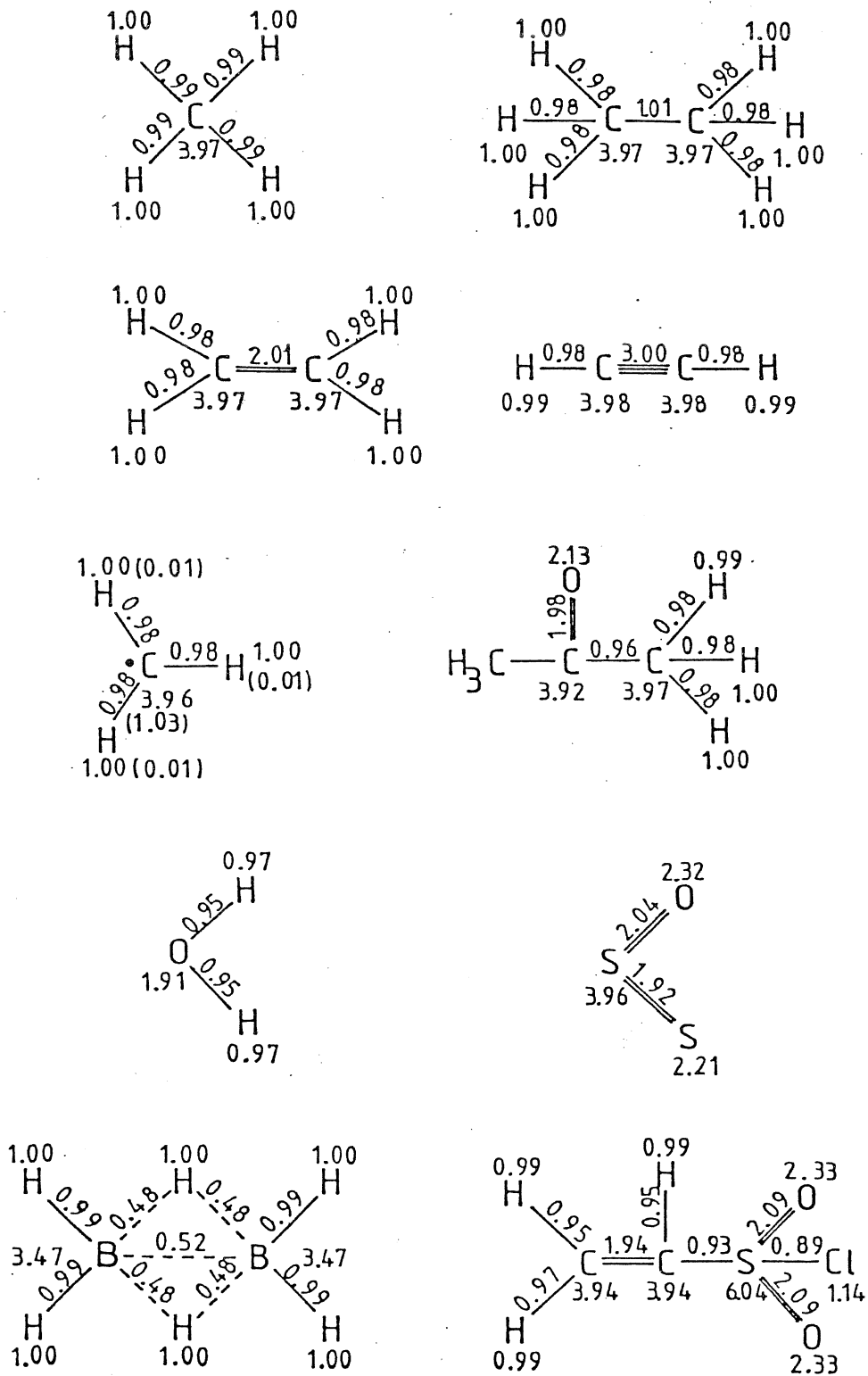
(Ez a megfontolás korrelált hullámfüggvények esetén is érvényes ma-

rad.) A kötések részleges ionos jellege és a különböző delokalizációs effektusok eltéréseket fognak eredményezni az egészszámú b_{μ}^{\prime} (és így V_A) értékektől. (Megjegyzem ezzel kapcsolatban, hogy b_{μ}^{\prime} szimmetrikusan csökken, ha a q_{μ}^{\prime} populáció a $q_{\mu}^{\prime} = 1$ értéktől akár egyik, akár másik irányba tér el: átírhatjuk (153)-at mint $b_{\mu}^{\prime} = 1 - |\delta_{\mu}^{\prime}|^2$, ahol $\delta_{\mu}^{\prime} = 1 - q_{\mu}^{\prime}$.)

Az F_A szabad-vegyérték index azoknak a "pontoknak" elméleti megfelelője, amelyekkel a szerves kémikusok a párosítatlan elektronok lokalizációját szokták jelölni a gyökök szerkezeti képletén; ezek a "pontok" teszik lehetővé, hogy "elszámoljunk" pl. a szén négy vegyértékével a gyökös centrumon. Ezzel teljes összhangban van az, hogy a fenti formalizmusban egy lokalizált párosítatlan elektron egységnyi hozzájárulást ad az atom mind teljes (V_A), mind szabad (F_A) vegyértékéhez. Így pl. egy metilgyökben a szénatom teljes vegyértéke négy körül van, amiből három van lekötve a C-H kötésekben, egy pedig szabad*. Az F_A szabad vegyérték várhatóan a különböző atomok gyökös reakcióképességének viszonylagos mértéke. (A klasszikus vegyértékfogalmak nagy empirikus értékét mutatja az is, hogy általában a párosítatlan elektron valóban akörül az atom körül szokott nagymértékben lokalizálódni, amelynél a klasszikus kötésrendek összeszámlálása hiányt mutat az adott típusú atom "normális" vegyértékéhez képest.)

Mint ez a kétféle paraméter közötti szoros kapcsolatból következik, a vegyértékindexek ugyanazokban az esetekben egyenlőek a klasz-

*Gopinathan és Jug már említett szemiempirikus sémájukban egy ilyen szénatomot egyszerűen háromértékűnek tekintenek, ami persze kémiaiilag teljesen értelmetlen.



2.ábra: Néhány molekula vegyérték- (V_A) és kötésrend-indexeket (B_{AB}) feltüntető molekuladiagramja STO-3G (S és Cl esetén STO-3G*) bázisú számítások alapján. (A metilgyöknél zárójelben az F_A szabad vegyértékek szerepelnek.)

szikus egész értékekkel, amikor ez a kötésrendekre is teljesül. Általános esetben a vegyértékek természetesen nem szigorúan egész számok, de - mint látni fogjuk - többnyire a klasszikus értékekhez közeli értékek adódnak*, s az eredmények jól jellemzik azt a kémiai, kötési szituációt, amelyben az adott atom található.

III.3. Néhány alkalmazás [Sz. 2, Sz. 6, Sz. 8-14]

A jelen formalizmusban mind a kötésrendek, mindpedig az atomok teljes és szabad vegyértékei egyaránt a hullámfüggvényből meghatározható, származtatott mennyiségek. Érdekes és tanulságos összevetni az így kapható eredményeket a klasszikus kémiai kép által posztulált értékekkel. A 2. ábrára néhány molekuladiagramot mutat be, amelyeken felüntettem a legegyszerűbb STO-3G bázisú ab initio számításokban kapott kötésrendeket és vegyértékeket**. Látható, hogy egyszerű "szokványos" molekulák esetén az így kapott számértékek igen jól megfelelnek a klasszikus kémiai szemléletnek, s az is, hogy bonyolultabb esetekben az ilyen molekuladiagramok a molekula kötésviszonyainak gyors kvalitatív áttekintését teszik lehetővé. Például közvetlenül leolvasható a molekuladiagramról, hogy a diborán molekulát nemcsak a hidrogének tartják össze (azáltal, hogy kb. 1/2-es kötést alkotnak mindkét bóratommal), hanem jelentős, közvetlen kölcsönhatás (részleges kötés) van a két bóratom között is. (Erre a kérdésre alább még visszatérek.)

* Mint a III.3. pontban diszkutálni fogom, kivételt jelentenek azok az esetek, amikor az alkalmazott bázis kvalitatíve rossz.

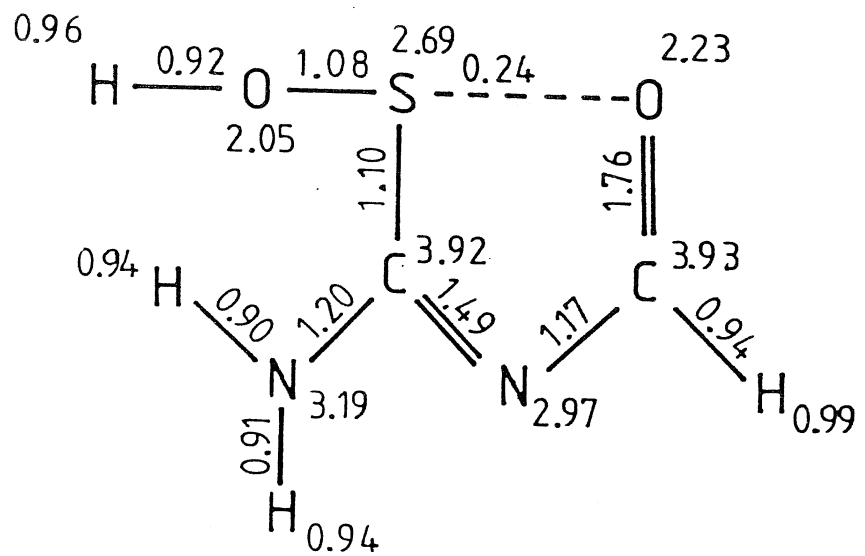
** Kén- és klóratomok esetén a d-pályákat is tartalmazó STO-3G* bázist használtam.

I. Táblázat

Néhány egyszerű molekula STO-3G és 4-31G bázisban számított kötésrend- és vegyértékindexei.

Molekula	Kötésrend			Vegyérték		
	kötés	STO-3G	4-31G	atom	STO-3G	4-31G
H ₂	H-H	1,0	1,0	H	1,0	1,0
metán	C-H	0,99 ^{a)}	0,96	C	3,97 ^{a)}	3,85
				H	1,00 ^{a)}	0,94
etán	C-H	0,98	0,96	C	3,97	3,78
	C-C	1,01	0,94	H	1,00	0,93
etilén	C-H	0,98	0,96	C	3,97	3,85
	C-C	2,01	1,96	H	1,00	0,94
acetilén	C-H	0,98	0,86	C	3,98	4,16
	C-C	3,00	3,27	H	0,99	0,89
metil gyök	C-H	0,98	0,95	C teljes	3,96	3,87
				C szabad	1,03	1,04
				H teljes	1,00	0,95
				H szabad	0,009	0,012
víz	O-H	0,95	0,80 ^{b)}	O	1,91	1,61 ^{b)}
				H	0,97	0,80 ^{b)}
C ₂	C-C	3,39	3,34	C	3,39	3,34
N ₂	N-N	3,0	2,67	N	3,0	2,67
CO	C-O	2,52	2,14	C	2,52	2,14
				O	2,52	2,14
HCN	H-C	0,97	0,86	H	0,98	0,87
	C-N	2,99	2,91	C	3,96	3,77
				N	3,00	2,92
CN ⁻ ion	C-N	2,88	2,75	C	2,88	2,75
				N	2,88	2,75
CN gyök	C-N	2,90	c)	C teljes	3,81	c)
				C szabad	0,90	
				N teljes	3,09	c)
				N szabad	0,19	

a) STO-6G eredmények, b) 6-31G eredmények, c) Nem konvergál.



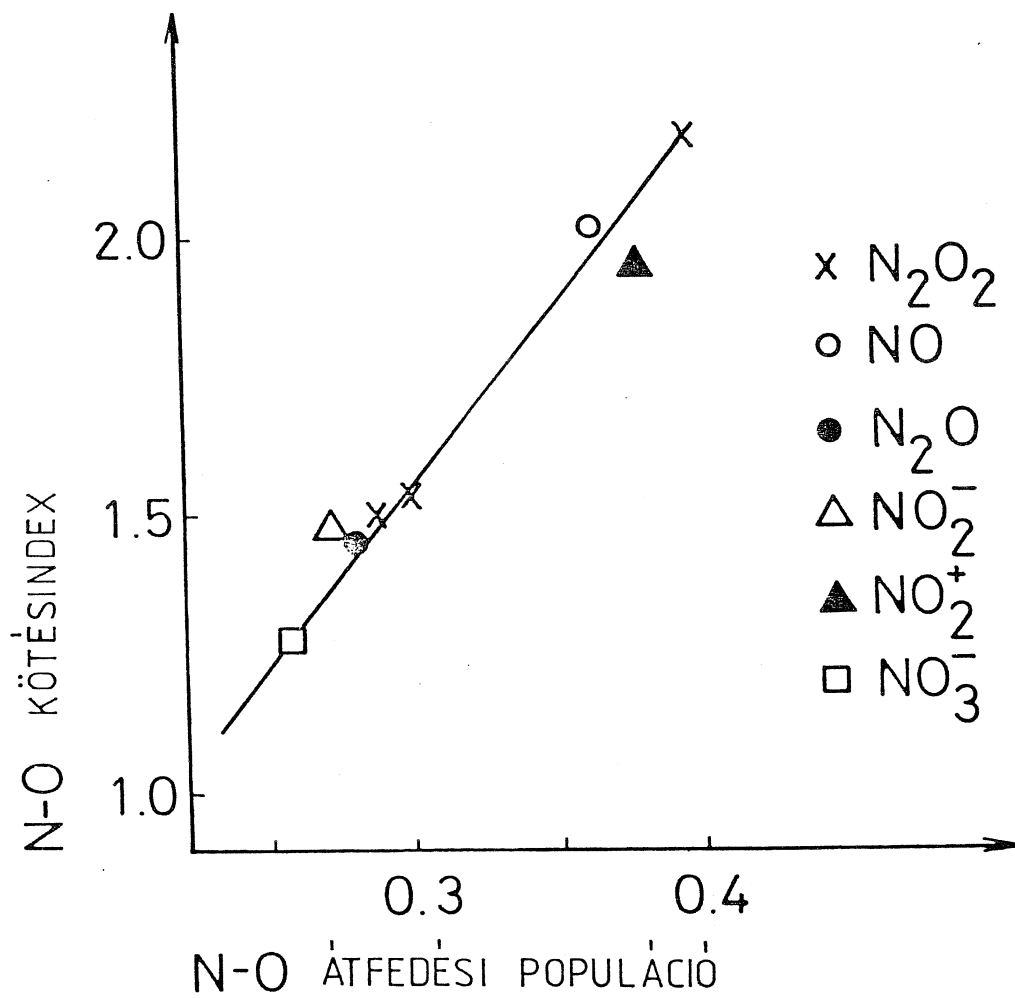
3.ábra: Egy igen rövid "nemkötő" S...O távolsággal rendelkező molekula egyszerűsített modelljének STO-3G* bázissal számolt molekuladiagramja (V_A és B_{AB} értékek).

A molekulák szerkezetére vonatkozó egészen általános, kvalitatív következtetéseken túlmenően, a kötésrendekre ill. vegyértékekre kapott értékek, és különösen ezek változásai hasonló molekulák sorában (pl. egy szubsztitúció stb. következtében) viszonylag finomabb effektusok számbavételét illetve interpretálását is lehetővé tehetik. Hangsúlyozni szeretném, hogy természetesen a kötésrendekre és vegyértékekre kapott számértékek észrevehetően függenek az alkalmazott bázistól is, ennek megfelelően csak a szigorúan azonos bázissal kapott eredményeket szabad összevetni. Az I.táblázat néhány molekula kétféle bázisban számolt kötésrend- és vegyértékindexeit hasonlítja össze.*

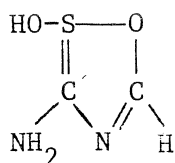
A kötésrend- és vegyértékindexek alkalmazása a legkülönbözőbb molekulaszervezeti problémák tárgyalása során lehet igen hasznos. Egy ilyen - még folyamatban lévő, Párkányi Lászlóval közös - vizsgálatra [Sz. 14] mutat be példát a 3.ábra.

A számításokat egy kísérletileg vizsgált [50] és feltűnően rövid S...O nemkötő távolsággal rendelkező nagy molekulának az ábrán látható egyszerűsített modelljére végeztük. A kötésrend- és vegyérték-indexek segítségével nemcsak az S és O atomok közötti parciális kötés volt így elméletileg kimutatható, hanem (megfelelő összehasonlító számítások segítségével) belátható volt, hogy az S...O kölcsönhatás a kén d-pályáinak tulajdonítható, s analizálható volt a kénatomhoz csatlakozó szubsztituens szerepe is. A kén jelentősen megnőtt vegyértéke azt mutatja, hogy a jelenség úgy interpretálható, hogy a hullámfüggvényben fellép egy olyan komponens is, amely a négyvegyértékű kénatomot tartalmazó határszerkezetnek felel meg:

* A 4-31G bázisban kapott valamivel kisebb számértékeket a kötéseknek a bázisra jellemző "túlpolarizált" voltával lehet kapcsolatba hozni.



4.ábra: Korreláció a B_{AB} kötésrendek és a Mulliken-féle átfedési populációk között (STO-3G bázis).

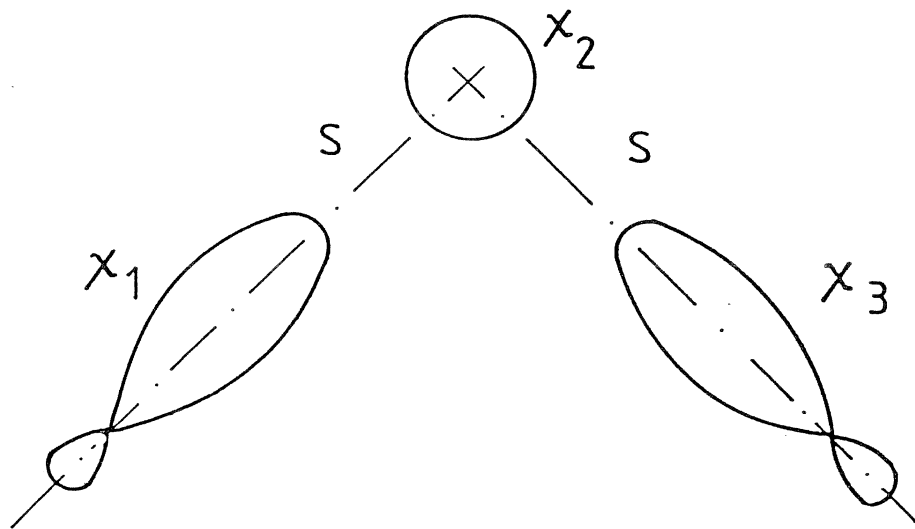


A 4. ábra azt mutatja, hogy jó korreláció figyelhető meg a kötésrend-indexek, illetve a kötéserősségek jellemzésére használt másik kvantumkémiái mennyiség, a Mulliken-féle átfedési populáció között [Sz. 6].

Kötésrendek háromcentrumú kételektronos kötések esetén [Sz. NP]

Érdemes talán röviden diszkutálni a diboránban talált bór-bór kölcsönhatás természetét. A diborán szerkezetét általában a két bór-atom megfelelő hibridpályái ill. a "híd" szerepét betöltő hidrogén által képzett háromcentrumú kételektronos kötésekkel szokták értelmezni (pl. [51]). E leírás helyességével kapcsolatban nem is vetődnek fel kétségek, pl. tökéletes összhangban vannak vele a Boys-féle eljárással kapott lokalizált pályák is [Sz. NP]. E kép alapján arra lehetne számítani, hogy elsősorban parciális bór-hidrogén kötések jönnek létre, míg az egymástól elég távol lévő bóratomok közötti közvetlen kölcsönhatás nem számottevő. Valójában azonban egy háromcentrumú kételektronos kötés létrejötte mindig nem zérus kötésrend kialakulását eredményezi a szélső "pillératomok" között is. Még ha a pillératomok pályáinak átfedése s közöttük az átfedéssel kapcsolatos egyéb kölcsönhatások el is hanyagolhatók^{*}, a Coulomb-kölcsön-

* A diborán bóratomjai között van némi pozitív átfedési populáció is, ez azonban a jelen kvalitatív analízis szempontjából másodlagosnak tekinthető.



5.ábra: Háromcentrumú kételektronos kötés modellje.

hatás a távolsággal lassan cseng le, így a (119) egyenlettel összhangban a pillératomok közötti parciális kötésrend megjelenése számottevő vonzó kicserélődési kölcsönhatást eredményez közöttük [Sz. NP]. Feltehető, hogy ez a legfontosabb tényező, amely a háromcentrumú rendszert stabilizálja egy kétatomos kétcentrumú kötést, ill. egy üres pályát tartalmazó alrendszerekre való szétbomlás ellen.

A fentiek illusztrálására tekintsük a legegyszerűbb szimmetrikus háromcentrumú rendszert (5. ábra); a három centrumon vegyük fel a χ_1 , χ_2 és χ_3 bázispályákat. Feltesszük, hogy $\langle \chi_1 | \chi_2 \rangle = \langle \chi_2 | \chi_3 \rangle = S$, míg $\langle \chi_1 | \chi_3 \rangle$ elhanyagolható. Ha a χ_2 pálya a tükörsíkra vonatkozóan σ -szimmetriájú, a χ_1 és χ_3 pályák pedig tükrözéskor egymásba mennek át, a legegyszerűbb polarizálatlan háromcentrumú kötőpálya

$$\psi_k = \frac{1}{\sqrt{2(1+\sqrt{2}S)}} \chi_2 + \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_1 + \chi_3) . \quad (154)$$

Egyszerű számolással kapjuk az ehhez tartozó

$$D = \frac{1}{2(1+\sqrt{2}S)} \begin{pmatrix} 1 & \sqrt{2} & 1 \\ \sqrt{2} & 2 & \sqrt{2} \\ 1 & \sqrt{2} & 1 \end{pmatrix} \quad (155)$$

ill.

$$DS = \frac{1}{2(1+\sqrt{2}S)} \begin{pmatrix} 1+\sqrt{2}S & \sqrt{2}+2S & 1+\sqrt{2}S \\ \sqrt{2}+2S & 2+2\sqrt{2}S & \sqrt{2}+2S \\ 1+\sqrt{2}S & \sqrt{2}+2S & 1+\sqrt{2}S \end{pmatrix} \quad (156)$$

mátrixokat. Behelyettesítve a (123) egyenletbe, kapjuk, hogy $B_{12} = B_{23} = \frac{1}{2}$, illetve $B_{13} = \frac{1}{4}$. Ezzel az eredménnyel összhangban a diborán molekula esetén a bór és a "hidat" alkotó hidrogénatomok között $\frac{1}{2}$

körüli kötésrendet kaptunk; ugyanakkor a molekulában két háromcentrumú kötés van, s mindkettő hozzájárul a bóratomok közötti kötéshez: így alakul ki közöttük a kb. 0,5-es kötésrend.

A d-pályák szerepe hipervalens kénvegyületekben [Sz. 9-12]

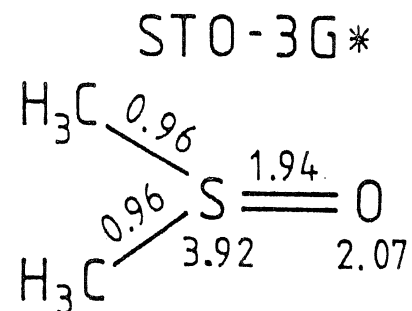
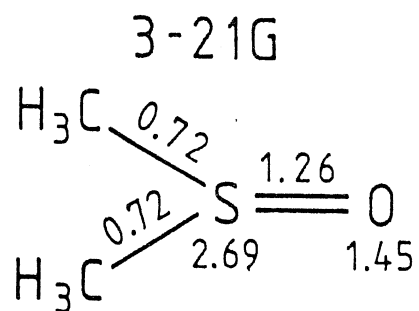
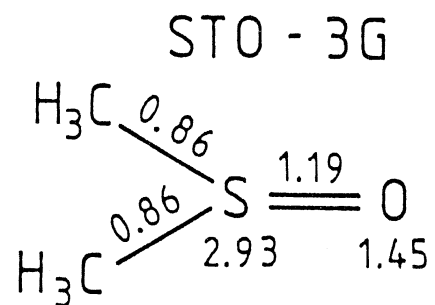
Az elmúlt évtizedekben sok vita tárgya volt az, hogy mekkora a (többnyire a 3d atompályákkal azonosított) d-pályák szerepe és jelentősége a kén és a többi második sorbeli elem által alkotott kötésekben. Az ab initio számítások elterjedtével ismételten megfigyelték, hogy a d-pályáknak, mint polarizációs függvényeknek a használata jelentős lehet olyan első sorbeli elemek esetén is, mint pl. a szén vagy az oxigén, ha pontos energetikai jellegű eredményeket akarunk kapni - pl. pontos geometriákat vagy megbízható energiakülönbségeket a vizsgált rendszer különböző állapotai között. (Természetesen, ha az elektronkorrelációt is figyelembe vesszük, pl. a CI módszer keretében, a magasabb mellékkvantumszámú pályák használata még szabad atomok esetén is elengedhetetlen lesz.) Több adat utal azonban arra (pl. [52-54]), hogy második sorbeli elemek esetén a d-pályák használata összehasonlíthatatlanul fontosabb lehet a korrekt geometriák szempontjából, mint azoknál a molekuláknál, amelyek csak első sorbeli atomokat tartalmaznak.

Megítélésem szerint azonban az az elterjedt gyakorlat, amely szerint kizárólag a geometriai-energetikai kritériumokat használják fel arra, hogy véleményt alkossanak a kvantumkémiai számítások eredményeiről, nem segítette elő annak tisztázást, hogy vajon vannak-e,

II. Táblázat

Néhány kénvegyület háromféle bázisban számított kötésrend- és vegyértékindexei.

Molekula Atomok	B _{AB}			V _A		
	STO-3G	3-21G	STO-3G*	STO-3G	3-21G	STO-3G*
<u>H₂S</u>						
S-H	0,99	0,95	1,00	S 2,00 H 1,00	1,90 0,93	1,99 1,00
<u>SO (szingulett)</u>						
S-O	1,94	1,71	2,18	S 1,94 O 1,94	1,71 1,71	2,18 2,18
<u>OSSO</u>						
S-O	1,67	1,50	1,96	S 2,04	1,56	3,72
S-S	0,32	0,01	1,50	O 1,95	1,70	2,29
<u>SO₂</u>						
S-O	1,46	1,46	2,16	S 2,93	2,93	4,31
O...O	0,50	0,30	0,22	O 1,97	1,77	2,37
<u>SO₃</u>						
S-O	1,26	1,39	2,08	S 3,78	4,18	6,23
O...O	0,31	0,17	0,14	O 1,87	1,74	2,36
<u>(CH₃)₂SO</u>						
S-O	1,19	1,26	1,94	S 2,93	2,69	3,92
S-C	0,86	0,72	0,96	O 1,45	1,45	2,07
C-H	0,98	0,90	0,97	C 3,94 H 0,99	3,50 0,89	3,96 0,99
<u>(CH₃)₂SO₂</u>						
S-O	1,22	1,28	2,24	S 3,83	4,07	6,37
S-C	0,69	0,75	0,91	O 1,80	1,54	2,43
C-H	0,98	0,90	0,97	C 3,93 H 1,00	3,54 0,91	3,96 1,00
<u>Cl₂SO₂</u>						
S-O	1,30	1,32	2,12	S 3,73	3,90	6,10
S-Cl	0,56	0,63	0,93	O 1,89 Cl 1,00	1,68 0,93	2,39 1,18
<u>H₂SO</u>						
S-H	0,84	0,74	0,89	S 2,65	2,55	3,55
S-O	0,97	1,08	1,76	H 1,00 O 1,18	0,94 1,33	0,99 1,89



6.ábra: A dimetilszulfoxid molekula háromféle bázisban számított molekuladiagramja (V_A és B_{AB} értékek). Csak a d-pályákat is tartalmazó STO-3G* bázisban kapott értékek felelnek meg a kémiai elvárásnak.

s ha igen, mely esetekben kvalitatív különbségek az első és második sorbeli elemek viselkedése között, s hogy a különböző szituációkban mi a d-pályák tényleges szerepe a kémiai kötések kialakításában. Azt kell valójában tisztázni, hogy mikor kell a d-pályáknak közvetlenül kémiai jelentőséget tulajdonítani, s mikor van csak azért szükség a d-pályák alkalmazására, hogy pontosabban tudjuk leírni az elektron-eloszlás finomabb részleteit. Úgy vélem, hogy ennek megértéséhez az energetikai mennyiségeken kívül célszerű a hullámfüggvényeket is analizálni; erre a célra igen hasznosnak bizonyultak a hullámfüggvényeket jellemző olyan paraméterek, mint a kötésrend- és vegyértékindexek.

A II.táblázat néhány egyszerű kénvegyület háromféle bázis alkalmazásával számított kötésrend- és vegyértékindex értékeit mutatja be (Révész Mártával végzett számítások [Sz. 9]). A 6.ábra a dimetilszulfoxid (DMSO) molekulára kapott kötésrend és vegyértékindexeket molekuladiagram formájában is szemlélteti. Látható, hogy a DMSO molekula esetén mind az STO-3G bázissal, mind a sokkal flexibilisebb "split shell" 3-21G bázissal kémiailag teljesen értelmetlen kötésrendek és vegyértékek adódnak. Ugyanakkor az STO-3G* bázisban, vagyis egyetlen készlet d-szimmetriájú primitív Gauss-függvény hozzáadásával a kémiai várakozásnak teljesen megfelelő értékeket kapunk. Ugyanez a jellemző a II.táblázat többi hipervalens (4 ill. 6 formális vegyértékű) kénatomot tartalmazó molekulájára is. Így az adatok vizsgálata a következő fontos következtetések levonását teszi lehetővé:

Hipervalens kénatomok esetén (vagyis olyan kénatomoknál, amelyek formális vegyértéke 4 vagy 6) a kémiailag értelmes kötésrend- és

vegyértékindex értékeket csak akkor lehet megkapni, ha a bázis a kénatomon d-szimmetriájú pályákat is tartalmaz.

Másszóval, a következő lényeges megkülönböztetést tehetjük:

1.) Kétvegyértékű kénatom esetén a d-pályák pusztán polarizációs függvények szerepét töltik be. Ez az eset igen hasonlít az oxigénvegyületekéhez, összhangban azzal, hogy a kétértékű kén általában az oxigén analógjának tekinthető.

2.) A négy- és hatértékű kénatomok esetén a d-pályák valódi vegyértékpályák, s nem helyettesíthetők flexibilisebb s-p bázis alkalmazásával. Ezekben a molekulákban a d-pályák szükségesek ahhoz, hogy leírjuk a kénatom kötésrendszerének legfontosabb általános vonásait. Ez azzal van kapcsolatban, hogy a hipervalens kénatomok esetén nem érvényes az oktett-szabály: a vegyértékelektronok száma a kénatom körül tíz (négyértékű kén) ill. tizenkettő (hatértékű kén), s nem nyolc, mint az első sorbeli elemek vagy kétértékű kénatomok esetén. Meg kell jegyezni, hogy "vegyértékpályának" nevezek minden olyan atompályát, amely szerepel abban a minimális bázisban, amely szükséges ahhoz, hogy "elhelyezzünk" valamennyi vegyértékelektront, s így kialakítsuk a lehető legegyszerűbb fizikai képet az adott atom kötésrendszeréről. (Nem szükséges feltenni, hogy közvetlen kapcsolat van e vegyértékpályák s a szabad atom betöltött ill. üres atompályái között, így az adott esetben a hipervalens kén d-típusú vegyértékpályái jelentősen eltérhetnek a szabad kénatom betöltetlen 3d pályáitól.)

Az említett megfigyelések alapján a következő tapasztalati szabályt javasoltam [Sz. 9, Sz. 12]: A d-pályák használata elengedhe-

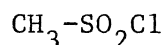
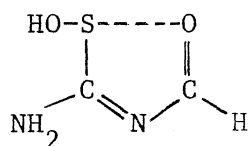
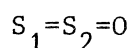
III. Táblázat

Az I-III molekulákban szereplő kénatomok vegyértéke és d-pálya populációja STO-3G* számítások alapján.

Molekula (kénatom)	I (S_1)	II	I (S_2)	III
S vegyértéke	2,21	2,64	3,96	6,00
d-pálya populáció	0,081	0,32	0,65	1,31

tetlen az adott molekula kötésviszonyainak akárcsak kvalitatív leírásához, ha az s-p bázisban kapott kötésrend- és vegyértékindex értékek távol vannak a klasszikus kémiai fogalmak által előírt értékektől. A d-pályák jelentőségének megítélése szempontjából a különböző bázisok alkalmazásával számolt energiaértékek nem mindig elég informatívak; ugyanakkor a kötésrend- és vegyértékindexek vizsgálata lehetővé teszi, hogy kvalitatív következtetéseket vonjunk le még azelőtt, hogy az s-p bázis telítődését az energia szempontjából megközelítettük volna [Sz. 12]. Másszóval a B_{AB} és V_A indexek hasznos információt adnak a különböző bázisok kvalitatív értelemben megfelelő vagy nem megfelelő voltát illetően.

A III. táblázat az alábbi



I.

II.

III.

I-III molekulában szereplő négy kénatom STO-3G* bázissal számított vegyértékindexei és d-pálya populációi között fellelhető szoros korrelációt mutatja be*. Ezek az eredmények ismét azt mutatják, hogy a d-pályáknak döntő szerepe van a hipervalens kénatomok esetén, de nem különösebben fontosak kétértékű kénél. Ezzel kapcsolatban külön említésre méltó az a nagy különbség, amely az I molekulában szereplő kétféle kénatom d-pálya populációi között van: mivel ezt a két, egymástól nagyságrendileg eltérő értéket ugyanabban a molekulában, ugyanazzal a

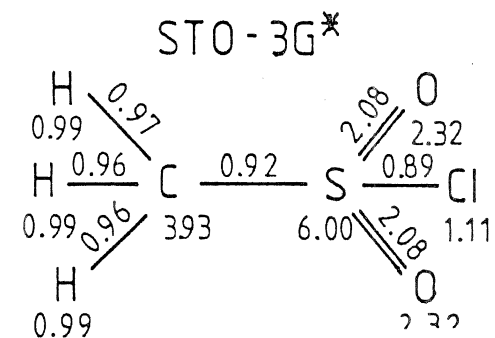
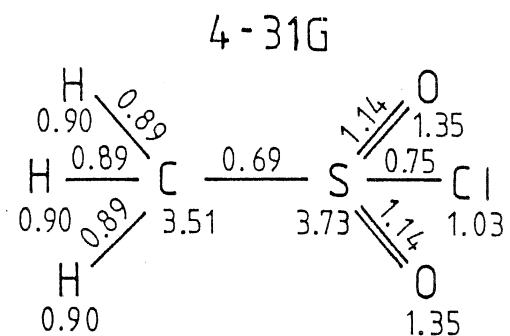
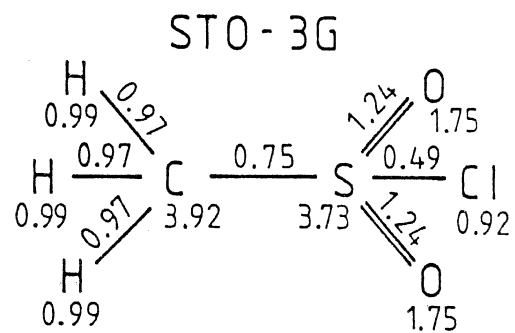
* A II molekula a fentebb már diszkutált modellvegyület.

bázissal kaptuk, a különbség egyértelműen a két kénatom különböző vegyértékállapotához rendelendő.

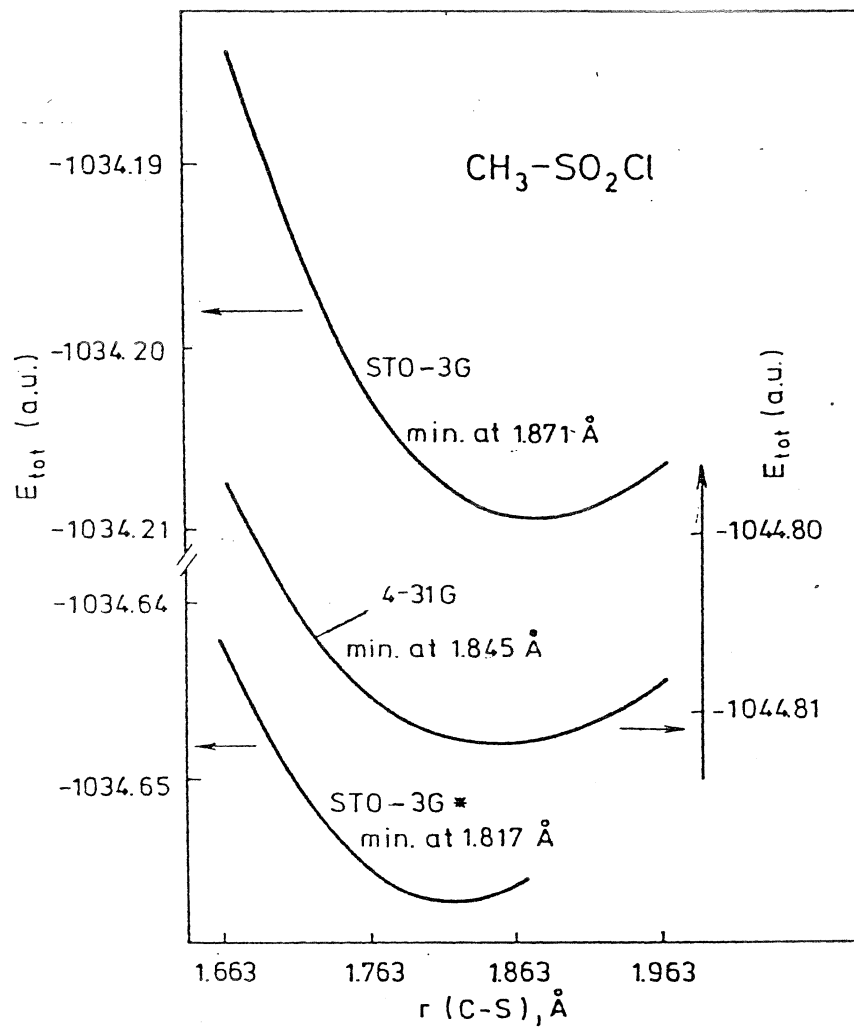
Érdemes hangsúlyozni, hogy az STO-3G* bázis csak egyetlen készlet d-szimmetriájú primitív Gauss-pályát tartalmaz, egyforma (0,39-es) exponenssel az S és Cl atomok esetén. Figyelembevételre, hogy ez egy igen gyenge d-bázis, a hipervalens kénatomoknak a III. táblázatban szereplő d-pálya populációit inkább alulbecsültnek, mintsem túlbecsültnek tekinthetjük. Ugyanakkor - a várakozásnak megfelelően - a III molekulában a klóratom d-pálya populációja elhanyagolható: 0,041, szemben a kén 1,31-es d-pálya populációjával ugyanebben a molekulában.

Az a kérdés, hogy a hipervalens kén esetében miért van különös jelentősége a d-pályáknak, legegyszerűbben és legjobban a lokalizált kötő elektronpárok klasszikus képét felhasználva válaszolható meg [Sz. 11, Sz. 12]: s-p bázisban csak négy orientált kötő ill. magányos pár hibridpálya képezhető. Nagyobb s-p bázisban a minimálisnál több pálya jelenléte megnöveli a flexibilitást, így lehetővé teszi, hogy optimalizáljuk ezt a négy hibridet, de nem teszi lehetővé, hogy olyan új irányított pályákat képezzünk, amelyek sem nem lazító jellegűek, (vagyis nincs csomófelületük a két szomszédos atom között) sem pedig túlzottan diffúzak ill. ellenkezőleg, kontraháltak. Kétvegyértékű kén (két kötés, két magányos pár) esetén a négy hibrid elégséges, de nem elégséges négyértékű kén (négy kötés, egy magányos pár) vagy hatértékű kén (hat kötés) esetén - vagyis azokban az esetekben, amelyekben nem teljesül az oktett-szabály.

Ha egy ilyen hipervalens kénatomot mégis csak s- és p-típusú pályákkal próbálunk meg leírni, úgy az a tény, hogy a bázis nem teszi



7.ábra: A metánszulfonilklorid molekula háromféle bázisban számított molekuladiagramja (V_A és B_{AB} értékek). Csak a d-pályákat is tartalmazó STO-3G* bázisban kapott eredmények felelnek meg a kémiai elvárásnak.



8. ábra: A metánszulfonilklorid molekula háromféle bázisban számított C-S potenciálgörbéi.
(A nyilak az alkalmazandó energiaskálát mutatják.)

IV. Táblázat

A Mulliken-féle populációs analízis néhány eredménye $\text{CH}_3\text{-SO}_2\text{Cl}$ molekulára.

Bázis	STO-3G	4-31G	STO-3G*
Eredő atomtöltés			
S	<u>1,28</u>	<u>1,55</u>	0,51
Cl	-0,34	-0,10	-0,22
O	-0,50	-0,79	-0,22
C	-0,29	-0,68	-0,17
H	0,11	0,27	0,11
Átfedési populáció			
S-Cl	<u>0,04</u>	0,17	0,24
S-O	0,17	<u>-0,06</u>	0,53
S-C	0,22	<u>0,06</u>	0,34
C-H	0,38	0,33	0,38

lehetővé azt, hogy kötő jellegű hibrideken "helyezzük el" a kén valamennyi vegyértékelektronját, irreálisan nagy pozitív töltéseket eredményez a kénatomon. Mint Surján Péterrel hangsúlyoztuk [Sz. 11], a kén fennmaradó vegyértékelektronjai kényszerűen lazító jellegű molekulapályákra kerülnek. Ez a Mulliken-féle átfedési populációk patológikus értékéhez is vezet, s főleg azt eredményezi, hogy a rendszer elektrosztatikusan erősen kiegyensúlyozatlanná válik, s a kötések irreálisan meggyöngülnek (megnyúlnak).

Az elmondottakat jól illusztrálják a metánszulfonilklorid molekulára végzett számításaink [Sz. 10, Sz. 12] eredményei. A 7. ábrán látható, hogy a háromféle bázis közül ennél a molekulánál is csak a d-pályákat is tartalmazó STO-3G* bázissal kapott kötésrend- és vegyértékindexek felelnek meg a kémiai elvárásnak. A 8. ábra azt mutatja, hogy d-pályák használata nélkül a C-S kötés hosszúvá és lazává válik.* A IV. táblázat a Mulliken-féle populációs analízis eredményei közül mutat be néhányat. Az aláhúzott számok itt is az s-p bázis kvalitatíve nem megfelelő voltára utalnak: a kénatom patológikusan pozitív, s hiányzik a kötés kialakulását kísérő elektron-akkumuláció a kénatom s valamelyik szomszédja között.

A fenti molekuláknál van egy speciális tényező, amelyre érdemes kitérni: a kénatomhoz viszonyítva d-típusú szögfüggést mutató pályák elengedhetetlenek ahhoz, hogy leírjuk az $S=0$ kettős kötések

* E számítások során az összes többi kötéstávolságot s valamennyi kötésszöget rögzítettük - az elektrondiffrakcióval meghatározott kísérleti értékeket [55] alkalmaztuk. (A metánszulfonilklorid molekulára vonatkozó vizsgálatokat Révész Mártával és Hargittai Istvánnal végeztük.)

lokális π -komponensét: ezeknek a négy- ill. hatértékű kénatomoknak a kötésrendszere ugyanis nem sík (mint a kettős kötések alkotó első sorbeli elemeké vagy a kétértékű kéné), hanem a kötések és magános párok elrendeződése torzult tetraéder jellegű. Nem zárható ki, hogy a csupa 90° -os vegyértékszöggel jellemezhető ("T"-alakú) rendszereknél a hipervalenciának háromcentrumú kötések alapján (jelentősebb d-pálya részvétel feltételezése nélkül) való Musher-féle klasszikus magyarázata alapvetően megfelelőnek tekinthető - ilyen molekulákkal azonban nem foglalkoztam.

Janszky, Bartram és munkatársaik [56] nemrég a kén d-pályáira vonatkozó eredményeimre támaszkodva sikerrel értelmezték a kénnel analóg szelén és tellúr egyes vegyületeiben az elektronszerkezetet és geometriát meghatározó tényezőket. Számításaik nemcsak megerősítették azt a következtetésemet, hogy a kén d-pályái kritikusak a négyértékű kén (SO_2) - de nem a kétértékű kén (H_2S) - szempontjából, hanem megmutatták azt is, hogy ez a következtetés általánosítható (sőt még fokozottabban érvényes) Se és Te esetére is. Megállapították, hogy SeO_2 és TeO_2 esetén a d-pályák használata nélkül a potenciálfelületen nincs is minimum, mely leírná az atomok kötött állapotát*; ugyanakkor mind H_2S , mind H_2Se ill. H_2Te esetén s-p bázisban is jó geometriát lehetett kapni, s a d-pályák használata csak a vegyértékszög pontosítását eredményezte [56]. (Hasonlóan az oxigéne felvett d-pályáknak is csak má-

* SO_2 esetén kaptak kötött állapotot d-pályák használata nélkül is, de az $\text{S}=\text{O}$ kötés feltűnően (mintegy $0,12 \text{ \AA}$ -mel) megnyúlt [56].

sodlagos jelentősége volt.) Az [56]-ban kapott d-pálya populációk is kitűnően egyeznek a fentebb leírt megfontolásokkal és a III.táblázat eredményeivel.

III.4. Általánosítás korrelált hullámfüggvényekre [Sz. 7, Sz. 8, Sz. 13]

A kötésrend-indexek általánosítása az elektronkorreláció figyelembevételére alkalmas "korrelált" - nem egydetermináns, pl. CI - hullámfüggvényekre elég nehéz problémának bizonyult. (A vegyértékindexekkel, úgy tűnik, valamivel egyszerűbb a helyzet.) Ugyanis bármily vonzó is lenne ugyanazt a (118)-as összefüggésben szereplő $B_{AB} = 2(\langle \hat{N}_A \rangle \langle \hat{N}_B \rangle - \langle \hat{N}_A \hat{N}_B \rangle)$ definíciót alkalmazni a kötésrendre, mint amiből az egydetermináns hullámfüggvények esetén kiindultam, kiderült, hogy az így kapható mennyiség általános (korrelált) esetben a célnak nem megfelelő.

A kötésrend általánosítása során fellépő problémákat a legegyszerűbb példa - H_2 molekula minimális Slater-bázisban - segítségével fogom röviden bemutatni. E modellben a legáltalánosabb térbelileg szimmetrikus szingulett hullámfüggvény a Weinbaum-típusú hullámfüggvény:

$$\Psi = N\{a(1)b(2) + a(2)b(1) + q[a(1)a(2) + b(1)b(2)]\} \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \quad (157)$$

Itt a és b a két hidrogéne centrált atompálya, N normáló tényező. Az ionos tagok viszonylagos súlyát megadó q koefficiens speciális értékei mellett (157)-ből megkaphatjuk a különböző ismert hullámfüggvényeket: q = 0 esetén a Heitler-London hullámfüggvényt, q = 1 esetén a szokványos LCAO-MO hullámfüggvényt (a magas szimmetria miatt ez automatikusan az

SCF hullámfüggvény is), q variációsan meghatározott értéke mellett pedig az "optimalizált" Weinbaum hullámfüggvényt* [57] kapjuk. Egyszerű levezetésből adódik, hogy a $2(\langle \hat{N}_A \rangle \langle \hat{N}_B \rangle - \langle \hat{N}_A \hat{N}_B \rangle)$ különbség az $S = \langle a|b \rangle$ átfedési integrálnak és a q paraméternek függvénye; ezt a függvényt $F(q,S)$ -sel jelölöm:

$$2(\langle \hat{N}_A \rangle \langle \hat{N}_B \rangle - \langle \hat{N}_A \hat{N}_B \rangle) = \frac{2(q^2 + 2qS + q^2 S^2)}{(1+q^2)(1+S^2) + 4qS} = F(q,S) \quad (158)$$

A (158) összefüggés azt mutatja, hogy $F(q,S) = 0$ a Heitler-London hullámfüggvényre ($q = 0$) a magtávolságtól (S értékétől) függetlenül, bár ismeretes, hogy ez a hullámfüggvény számottevő kötést ír le a két hidrogénatom között, s helyesen tükrözi a kémiai kötés kialakulásának néhány alapvető aspektusát. Könnyű belátni, hogy ennek az eredménynek forrása az a tény, hogy a Heitler-London hullámfüggvény - mint a II.2. pontban említettem - sajátfüggvénye az \hat{N}_A , \hat{N}_B operátoroknak, így $\langle \hat{N}_A \hat{N}_B \rangle = \langle \hat{N}_A \rangle \langle \hat{N}_B \rangle$.

A (157) általános alakból $q = 1$ esetén az egydetermináns LCAO-MO hullámfüggvényt kapjuk. Ekkor $F(q,S) = 1$ a magtávolságtól (S -től) függetlenül. Természetesen ez teljes összhangban van a III.1.pontban tárgyaltakkal - egyszerű homonukleáris kétatomos molekulákra minimális bázis és SCF (egydetermináns) hullámfüggvény esetén a kötésrend- és vegyértékindexekre a klasszikus kémiai elképzeléseknek megfelelő egész számok adódnak, és ezek függetlenek a magtávolságtól. Ez utóbbi körülmény

* q értéke függ attól, hogy a pályaeindexet is optimalizáljuk-e vagy sem: $\zeta = 1$ esetén az energiaminimum $R = 1,53$ at.egys.-nél van, s itt $q = 0,158$; ha mindkét (ζ és q) paraméter szerint optimalizált, az energiaminimumban ($R = 1,46$ at.egys.) Weinbaum a $\zeta = 1,193$, $q = 0,258$ értékeket kapta [57].

természetesen összefüggésben van a kétszeresen betöltött pályákból felépített egydetermináns hullámfüggvényt használó szokványos ("restricted") Hartree-Fock módszer (zárthéjú SCF módszer) ismert rossz disszociációs viselkedésével. Nyilvánvaló, hogy fizikailag nem sok értelmet lehet tulajdonítani annak, hogy a hidrogénatomok közötti kötésrend még akkor is változatlanul 1 legyen, amikor az atomok távolsága már végtelen nagyra nőtt.

A (158)-as összefüggésből $F(q,S) = 0,393$ adódik a H_2 molekula Weinbaum-féle optimalizált hullámfüggvényére a minimális energiának megfelelő magtávolságnál. (Ezt az eredményt arra az esetre kaptam, ha a pályaeponensre az optimalizált értéket alkalmaztam. Konstans $\zeta = 1$ pályaeponens alkalmazása esetén még kisebb, 0,264-es $F(q,S)$ érték adódik.) A Weinbaum-féle hullámfüggvény azonos a minimális bázisra vonatkozó teljes CI hullámfüggvénnyel, vagyis a minimális bázis által meghatározott modellproblémára a Schrödinger-egyenlet egzakt megoldását adja. Ebből az eredményből következik, hogy korrelált hullámfüggvények esetén a $2(\langle \hat{N}_A \rangle \langle \hat{N}_B \rangle - \langle \hat{N}_A \hat{N}_B \rangle)$ mennyiséget nem lehet kötésrendként (multiplicitásként) értelmezni. (Ez természetesen nem jelenti azt, hogy e mennyiség nem bizonyulhat a kötésviszonyokra jellemző hasznos paraméternek.)

A fenti megfontolások tükrében a következő eljárást javaslom a kötésrend- és vegyértékindexek általánosítására korrelált hullámfüggvények esetére [Sz. 7, Sz. 8, Sz. 13]:

- 1) Definiáljuk a B_{AB} kötésrendre és a V_A teljes vegyértékre ugyanazokat a D és P^S mátrixokkal felírt (123) és (144) explicit kife-

jezéseket, amelyeket egydetermináns hullámfüggvények esetén használtunk.*

- 2) Definiáljuk az F_A szabad-vegyérték indexeket a (146) egyenlettel, vagyis mint az atom teljes vegyértéke és kötésrendjeinek összege közötti $V_A - \sum_{B(B \neq A)} B_{AB}$ különbséget. Az egydetermináns esettől eltérően, korrelált hullámfüggvények esetén F_A általában még zárt-héjú molekulákban sem egyenlő zérussal.

A fenti javaslat ekvivalens azzal, hogy a másodrendű sűrűségmátrixnak a kicserélődési és korrelációs effektusokat együttesen leíró tagját formálisan egy kicserélődési és egy korrelációs tag összegére bontjuk fel:

$$\rho_2(1,2;1',2') = \rho_1(1;1')\rho_1(2;2') - \rho_2^{\text{kics.}}(1,2;1',2') - \rho_2^{\text{kor.}}(1,2;1',2') \quad (159)$$

Itt a jobboldal első tagja az elsőrendű sűrűségmátrixok egyszerű szorzataként előálló, az elektronok közötti közvetlen Coulomb-effektusokat leíró "direkt" tag, míg ρ_2 kicserélődési komponensét (mely csupán egy segédmennyiség) ugyanúgy definiáljuk az elsőrendű sűrűségmátrixon keresztül, mint amilyen összefüggés ρ_2 kicserélődési részére egydetermináns hullámfüggvények esetén érvényes: $\rho_2^{\text{kics.}}(1,2;1',2') = \rho_1(2;1')\rho_1(1;2')$. Ezt követően a B_{AB} kötésrendeket (és a V_A vegyértékeket) a másodrendű sűrűségmátrix így kapott nominális "kicserélődési" komponenséhez rendeljük, ugyanolyan kapcsolatot tételezve fel, mint amilyen egydetermináns hullámfüggvények esetén fennáll.

* Szingulett esetben ez azt jelenti, hogy a kötésrendet mint a **DS** mátrix atomok közötti elemeinek lehető legegyszerűbb rotációsan és hibridizációsan invariáns kombinációját definiáljuk; átfedő bázis ($\mathbf{S} \neq \mathbf{1}$) esetén éppen a **DS** mátrix tekinthető a spinmentes elsőrendű sűrűségmátrix LCAO reprezentációjának.

A kötésrend- és vegyértékindexek számításához szükséges \mathbf{D} és \mathbf{P}^S -vagy \mathbf{P}^α és \mathbf{P}^β -mátrixokat az adott korrelált hullámfüggvény segítségével kell kiszámítani. A \mathbf{P}^σ mátrixok ($\sigma = \alpha$ vagy β) illetve a természetes spinpályák LCAO koefficienseiből képzett \mathbf{d}_i^σ oszlopvektorok és a megfelelő n_i^σ betöltési számok között a következő jólismert kapcsolat áll fenn:

$$\mathbf{P}^\sigma = \sum_{i=1}^m n_i^\sigma \mathbf{d}_i^\sigma \mathbf{d}_i^{\sigma\dagger}, \quad (160)$$

ahol m az LCAO bázis dimenziója. A \mathbf{P}^σ mátrixok természetesen nem idempotensek ha a hullámfüggvény nem egyetlen determináns (n_i^σ nem vagy 1, vagy 0), de a \mathbf{D} és \mathbf{P}^S mátrixok ill. a \mathbf{P}^α és \mathbf{P}^β mátrixok közötti kapcsolatot megadó (121), (122) egyenlőségek változatlanul érvényesek.

Egyszerű levezetés segítségével a következő összefüggés kapható az F_A szabad-vegyérték indexre [Sz. 7]:

$$F_A = 2 \sum_{\mu \in A} \{ (\mathbf{P}^\alpha \mathbf{S})_{\mu\mu} - [(\mathbf{P}^\alpha \mathbf{S})^2]_{\mu\mu} + (\mathbf{P}^\beta \mathbf{S})_{\mu\mu} - [(\mathbf{P}^\beta \mathbf{S})^2]_{\mu\mu} \} + \sum_{\mu, \nu \in A} (\mathbf{P}^S \mathbf{S})_{\mu\nu} (\mathbf{P}^S \mathbf{S})_{\nu\mu}, \quad (161)$$

ami $\mathbf{P}^S = \mathbf{0}$ (pl. szingulett rendszer) esetén a következőképp egyszerűsíthető le:

$$F_A = \sum_{\mu \in A} \{ 2(\mathbf{D} \mathbf{S})_{\mu\mu} - [(\mathbf{D} \mathbf{S})^2]_{\mu\mu} \} \quad (162)$$

Látható, hogy F_A mértékét adja annak, hogy (az adott atom környezetében) mennyire tér el az elsőrendű sűrűségmátrix viselkedése a zárthéjú SCF (RHF) esetre jellemző $2\mathbf{D} \mathbf{S} = (\mathbf{D} \mathbf{S})^2$ idempotenciától.

A $\mathbf{P}^S = \mathbf{0}$ esetben a szabad-vegyérték index könnyen felírható (162) alapján az n_i betöltési számokkal és a $d_{i,\mu}$ LCAO koefficiensekkel le-

írható természetes pályákon keresztül is [Sz. 7]:

$$F_A = \sum_{i=1}^m (2n_i - n_i^2) q_A^i, \quad (163)$$

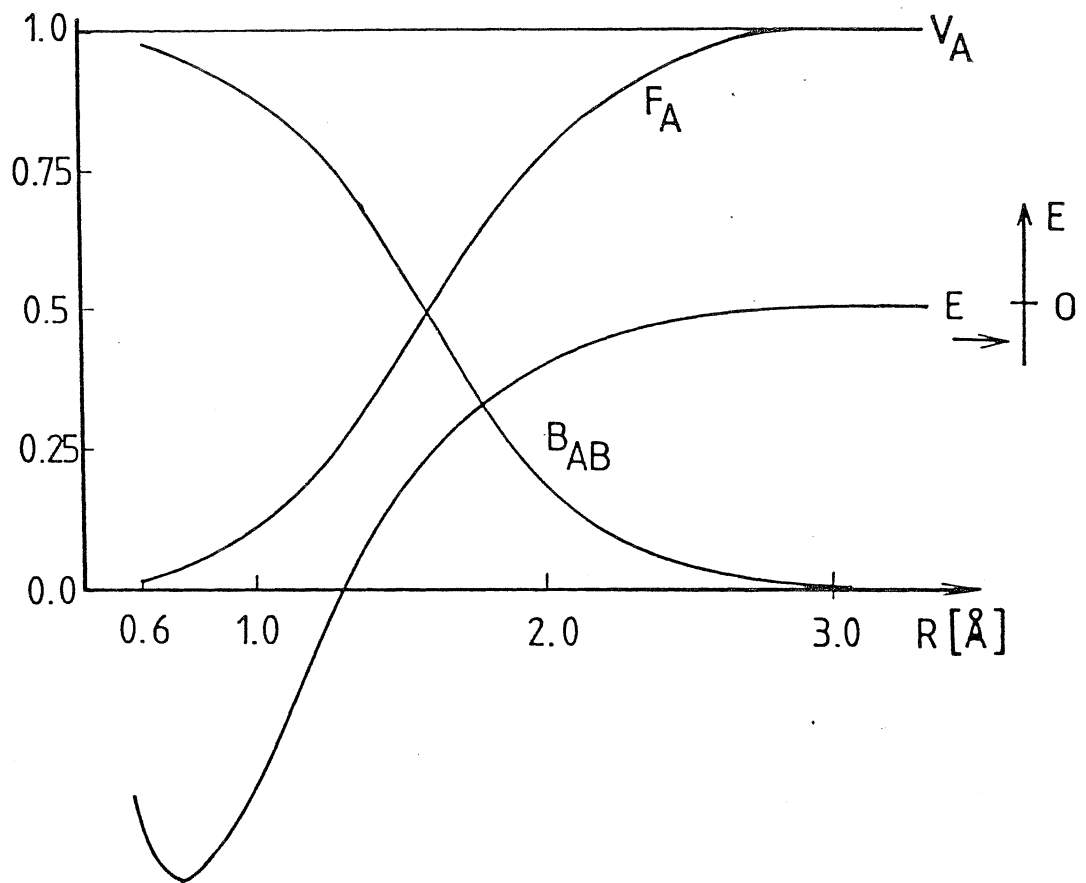
ahol $q_A^i = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu} d_{i,\mu} d_{i,\nu}^* S_{\nu\mu}$ az A atomon centrált atompályák súlya az i-edik természetes pályában a Mulliken-féle populációs analízis sémája szerint.

Tekintettel arra, hogy $2n_i - n_i^2$ egyel egyenlő $n_i = 1$ és nullával $n_i = 0$ vagy $n_i = 2$ esetén, ez a mennyiség többé-kevésbé összefüggésbe hozható annak valószínűségével, hogy az i-edik természetes pályán egy elektront találunk, akár α , akár β spinnel, de nem egy α és egy β spinű elektront egyszerre. Ezért - legalábbis bizonyos értelemben - az F_A szabad-vegyérték index az A-atomon lokalizált spinek effektív számának tekinthető.*

A fent részletesen vizsgált modellrendszer, azaz a H_2 molekula Weinbaum-típusú hullámfüggvénye esetén azt kapjuk, hogy a kötésrend mint az S és q paraméterek függvénye:

$$B_{AB} = 4 \left[\frac{(S+q)(1+qS)}{(1+q^2)(1+S^2) + 4qS} \right]^2 \quad (164)$$

* Így az F_A mennyiség bevezetése arra is alkalmas, hogy szemléltessük azt az alapvető különbséget, ami egy szingulett állapotú kovalens rendszer, s egy ugyancsak szingulett állapotú antiferromágneses rendszer elektronszerkezete között fennáll. Kovalens rendszerek esetén az elektronszerkezet elég jól közelíthető az RHF módszerrel is, így (162)-nek megfelelően zérushoz közeli F_A értékek adódnak; ezzel összhangban nem lehet lokalizált spinek létéről beszélni. Átmeneti fémek ionjait tartalmazó ún. Mott-szigetelő rendszerekben viszont sokszor találunk gyakorlatilag teljesen a d (vagy f) pályákon lokalizált párosítatlan spinű elektronokat; ezek - mint azt pl. a neutronszerkezeti kísérletek is mutatják -, akkor is jól lokalizált s beállításukban hosszútávú korrelációt mutató spinekként viselkednek, amikor a rendszer egésze nem-mágneses (szingulett) állapotú. Az ilyen rendszerekben az adott atomon lévő minden párosítatlan spinű elektron épp egységnyi hozzájárulást ad az atom F_A értékéhez.

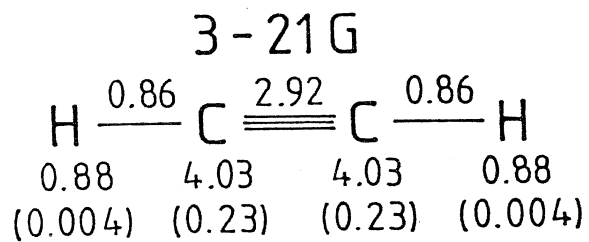
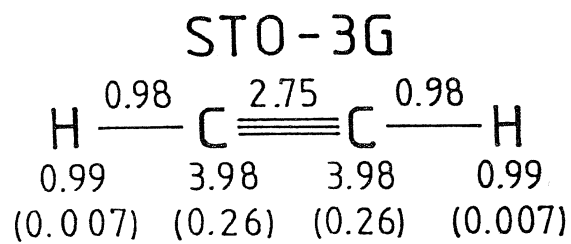


9.ábra: A vegyérték- és kötésrend-indexek ill. az összenergia változása a magtávolság függvényében a H_2 molekula korrelált hullámfüggvényére (STO-3G bázis).

Ebből az egyenletből természetesen ismét visszacapjuk a $B_{AB} = 1$ értéket $q = 1$ - azaz a szokványos MO hullámfüggvény - esetén (S értéktől függetlenül), s $B_{AB} = 0,85$ adódik a Heitler-London hullámfüggvényre, illetve $B_{AB} = 0,947$ a Weinbaum-féle optimalizált hullámfüggvény esetén. Ezek az értékek (különösen az utóbbi) már racionálisan megfeleltethetők a kötésrend kémiai fogalmának, hiszen nem volt várható az, hogy olyan általánosított definíciót lehetne találni a kötésrend-indexre, amely - s épp az energia-minimum helyén - pontosan 1-gyel egyenlő értéket adna.

Amikor a két hidrogénatom közötti távolság nő, mind az S átfe-
dési integrál, mindpedig a q paraméter optimális értéke csökken, s
végtelen nagy magtávolság esetén B_{AB} nullához tart. Ugyanakkor az igen
kis magtávolságok határesetében $S \rightarrow 1$ és - q értékétől függetlenül -
 $B_{AB} \rightarrow 1$. Mivel a V_A vegyértéknek a b'_μ mennyiségek segítségével adott
interpretálása változatlanul érvényes, könnyű belátni, hogy a magtá-
volságtól függetlenül $V_A = 1$, míg az $F_A = V_A - B_{AB}$ szabad-vegyérték index
a magtávolság növekedésével 0-ról 1-re nő.

A kötésrend- és vegyértékindexeknek a magtávolságtól való füg-
gésére a 9. ábra mutat be példát Ángyán Jánosnak és R.A.Poirier-nak az
általam javasolt fenti definíciók felhasználásával végzett számításai
alapján. Mivel a H_2 molekula esetén az alkalmazott multikonfigurációs
SCF (MC SCF) hullámfüggvény azonos a Weinbaum-féle hullámfüggvénnyel,
ez a példa az előbbi, analitikusan vizsgált problémától csak abban kü-
lönbözik, hogy Slater-pályák helyett STO-3G bázispályákat használunk.



10. ábra: Az acetilén molekula MC SCF hullám-
függvénnyel számolt molekuladiagram-
ja kétféle bázis használata esetén
(B_{AB} és V_A , ill. - zárójelben - F_A
értékek).

Látható, hogy a fenti diszkusszióval összhangban a hidrogénatom teljes vegyértéke mindenütt 1-gyel egyenlő; az egyensúlyi magtávolság tartományában ennek kb. 95 %-a le van kötve a kötésben, s a fennmaradó 5 % szabad. A magtávolság növekedésével a kötésrend csökken, következésképp a két hidrogénatom vegyértékének egyre nagyobb hányada válik szabaddá (F_A nő). A végtelen nagy magtávolság határesetében két független hidrogénatom van, mindkettő vegyértéke 1, de az teljesen szabad ($F_A = V_A$), összhangban azzal, hogy az atomok semmifajta tényleges kötésben nem vesznek részt.

A 10. ábra az acetilén molekula kétféle bázissal és MC SCF módszerrel kapott molekuladiagramjait mutatja be szintén Ángyán és Poirier számításai nyomán. Látható, hogy a kapott kötésrendek és vegyértékek igen jól megfelelnek a klasszikus kémiai szemléletnek; az egyedüli feltűnő eredmény a szénatomokra kapott viszonylag magas szabad-vegyérték indexek. Csak a tapasztalat fogja megmutatni, vajon a zárthéjú molekulákra korrelált hullámfüggvényekkel kapható szabad-vegyérték-értékek is kapcsolatba hozhatók-e a különböző atomok gyökös reakcióképességével.

IV. NEMORTOGONÁLIS LOKALIZÁLT PÁLYÁK

IV.1. A posteriori lokalizálás Magnasco—Perico-féle ill. projekciós kritérium szerint [Sz. 15-16]

A különböző molekuláknak az MO módszerre alapozott hullámfüggvényei és e molekulák kémiai leírásmódja közötti viszony kérdését hagyományosan a lokalizált pályák segítségével tárgyalják. A Hartree-Fock (SCF-LCAO-MO) módszer keretében elsődlegesen kapott kanonikus molekulapályák ugyanis általában a molekula egészére, vagy jelentős részére kiterjednek, s nem hozhatók közvetlen kapcsolatba az egyes atomok közötti kémiai kötésekkel. (Előnyük viszont, hogy a molekula pontcsoportjának irreducibilis reprezentációi szerint transzformálódnak.) Az egydetermináns hullámfüggvények azonban invariánsak a betöltött MO-k "összekeverésére" (egymás közötti lineáris transzformációira), így mód van arra, hogy különböző "belső" (pl. Edminston—Ruedenberg-féle [58], Boys-féle [59]) vagy "külső" (pl. Magnasco-Perico-féle [60]) lokalizációs kritériumok bevezetésével olyan egyelektron-pályákra térjünk át, amelyek többé-kevésbé egyik vagy másik atom (törzs- és magányos párpályák), illetve egy-egy kötés tartományára (kötőpályák) lokalizálódnak. Bár az ilyen eljárás bizonyos értelemben véve önkényes jellege nyilvánvaló, a lokalizált pálya analízis általában jó szolgálatot tesz abban, hogy kapcsolatot teremtsünk az SCF hullámfüggvények és a kémiai kötésekhez lokalizált elektronpárokat rendelő klasszikus kép között.

A szokásos módszerekkel meghatározott lokalizált pályák a kanonikus SCF pályákból unitér transzformációval állíthatók elő, s ennek

megfelelően - a kanonikus pályákhoz hasonlóan - ortonormáltak. Az ortogonalitás megőrzésében viszont gyakran számottevő tényezőt jelent az, hogy a kapott pályák nincsenek tökéletesen a molekula meghatározott fragmentumára lokalizálva (ún. "farkak" lépnek fel). Az egy Slater-determinásból álló SCF hullámfüggvény azonban nemcsak a pályák unitér transzformációira invariáns, hanem (konstans normáló tényezőtől eltekintve) a pályák tetszésszerű nemszinguláris lineáris transzformációira is. Ha a transzformáció nem unitér, akkor az így nyert pályák már nem lesznek ortogonálisak egymásra, ami számottevően megnehezíti a determináns hullámfüggvény kezelését. A pályák ortonormált voltának kikötését tehát elsősorban kényelmi szempontok diktálják, de a pályák ortogonalitása nem tekinthető elvi jelentőségű megszorításnak.

Érdekesnek tűnt ezért megvizsgálni, hogy az ortogonalitási megszorítás elhagyásával nem lehet-e nagyobb mértékben lokalizált és esetleg hasonló molekulák között jobban átvihető lokalizált pályákat kapni. Képletesen szólva az volt a kérdés, hogy az ortogonalitási megszorítás elvetése lehetővé teszi-e, hogy bizonyos értelemben különbséget tegyünk "fizikai" (a vizsgált rendszerben fellépő tényleges kölcsönhatások által létrehozott) és "matematikai" (az ortogonalitási megszorítás által kikényszerített) delokalizációs effektusok között.

Mivel a nem ortogonális lokalizált molekulapályák használata nagyon megnehezíti a különböző várható értékek számítását, nem jöhetett szóba az Edminston—Ruedenberg vagy Boys-féle szokásos lokalizációs kritériumok alkalmazása. Ezért Révész Mártával [Sz. 15-16] egy egyszerű "külső" (algebrai) lokalizációs kritériumot alkalmaztunk. Kivá-

lasztottuk a molekulában a megfelelő fragmentumokat (általában két egymással kötésben lévő atom, ill. nemkötő elektronpárok esetén egy-egy atom) és meghatároztuk, hogy az egyszerű kémiai kép szerint az adott fragmentumhoz hány lokalizált pálya tartozik.* Ezt követően megkerestük a betöltött Hartree-Fock pályáknak azt a nem szinguláris lineáris transzformációját, amely lehetővé tette, hogy minden lokalizált molekulapálya esetén maximális legyen a Mulliken-féle populációs analízisből származtatott Magnasco-Perico-féle kritérium (azaz az adott fragmentumon centrált bázispályák súlya a lokalizált pályában a Mulliken-féle populációs analízis sémája szerint**). (Mivel nem kötjük ki, hogy a transzformáció unitér legyen, azaz megengedjük, hogy a lokalizált pályák ne legyenek egymásra ortogonálisak, a különböző fragmentumokhoz tartozó lokalizált pályák megkeresése egymástól függetlenül hajtható végre.) Ortonormált bázisfüggvények (pl. CNDO módszer) alkalmazása esetén e kritérium alkalmazása ekvivalens

* Egyes esetekben csak a fragmentumokat határoztuk meg előre, és automatikus eljárással kerestük meg a betöltött Hartree-Fock pályák alterét kifesztítő s valamelyik fragmentumra maximális mértékben lokalizált pályákat. Nemkötő elektronpárokat tartalmazó molekulák esetén az ilyen eljárás abba a nehézségbe ütközik, hogy egy, az adott atomon lokalizált magányos pár pálya különböző kétatomos fragmentumokba is besorolható, így néha nem kaptunk lineárisan független pályákat. Ettől eltekintve az eredmények (a különböző fragmentumokhoz tartozó lokalizált pályák száma) mindig összhangban voltak az egyszerű kémiai képpel.

** A Magnasco-Perico-féle kritérium alkalmazásánál - ellentétben a fentebb a szabad vegyérték index(163)-as kifejezésével kapcsolatban említett q_A^1 mennyiséggel - nem veszik figyelembe az adott fragmentum pályái és az azon kívül centrált pályák közötti átfedési populációt.

azzal, hogy megköveteljük, hogy minden lokalizált pálya maximális projekcióval rendelkezzen a megfelelő fragmentumhoz tartozó atompályák által kifeszített altérre.

A lokalizált pályák meghatározására szolgáló egyenletek [Sz. NP]

A Magnasco-Perico-féle lokalizáció esetén a lokalizált pályáknak a következő lokalizációs kritériumot kell maximalizálniuk:

$$M = \sum_{i=1}^n M_i = \sum_{i=1}^n \frac{\sum_{\mu, \nu \in X_i} c_{i,\mu}^{\ell*} S_{\mu\nu} c_{i,\nu}^{\ell}}{\sum_{\mu, \nu} c_{i,\mu}^{\ell*} S_{\mu\nu} c_{i,\nu}^{\ell}}, \quad (164)$$

ahol n a betöltött pályák száma, $c_{i,\mu}^{\ell}$ az i -edik $\varphi_i^{\ell} = \sum_{\mu} c_{i,\mu}^{\ell} \chi_{\mu}$ lokalizált pálya LCAO együtthatói, X_i pedig az i -edik lokalizált pályához rendelt fragmentumhoz tartozó bázispályák halmaza. Megköveteljük, hogy M stacionárius (maximális) legyen:

$$\delta M = \sum_{i=1}^n \delta M_i = 0 \quad (165)$$

Mivel nincs megszorítás a lokalizációs transzformáció unitér voltát illetően, az egyes pályák külön is variálhatók, így meg kell követelni, hogy külön-külön is minden

$$\delta M_i = 0 \quad (166)$$

legyen.

A φ_i^{ℓ} lokalizált pályák a $\varphi_j^c = \sum_{\mu} c_{j,\mu}^c \chi_{\mu}$ kanonikus pályákból az A mátrixszal leírt lineáris transzformáció segítségével állíthatók elő:

$$\varphi_i^{\ell} = \sum_{j=1}^n A_{ji} \varphi_j^c \quad (167)$$

[Az egyetlen kikötés $\det(\mathbf{A}) \neq 0$.] Ha az \mathbf{A} mátrix i -edik oszlopát az n -dimenziós \mathbf{a}^i vektorként definiáljuk (ennek elemei $a_j^i = A_{ji}$), a lokalizált és a kanonikus pályák LCAO koefficiensei közötti kapcsolat a

$$c_{i,\mu}^{\ell} = \sum_{j=1}^n a_j^i c_{j,\mu}^c \quad (168)$$

kifejezéssel adható meg. Ezt felhasználva, triviális levezetéssel kapjuk (mátrix-jelölésben)

$$M_i = \frac{\mathbf{a}^{i\dagger} \mathbf{Q}^i \mathbf{a}^i}{\mathbf{a}^{i\dagger} \mathbf{a}^i}, \quad (169)$$

ahol az $n \times n$ -es \mathbf{Q}^i mátrix elemeit a következő definíció adja meg:

$$Q_{jk}^i = \sum_{\mu, \nu \in X_i} c_{j,\mu}^{c*} S_{\mu\nu} c_{k,\nu}^c. \quad (170)$$

(169)-ből standard úton kapjuk, hogy a $M_i = 0$ követelmény ekvivalens a

$$\sum_{j=1}^n Q_{kj}^i a_j^i = M_i a_k^i \quad (171)$$

$n \times n$ -es hermitikus mátrix sajátérték-egyenlettel a (168)-ba behelyettesítendő a_j^i koefficiensek meghatározására. Ilyen egyenletet kell konstruálni és megoldani minden egyes X_i fragmentum esetére. Nagyobb rendszereknél, ahol a betöltött pályák száma nagy, kedvezőbb lehet, ha a problémát $n \times n$ -es egyenletek helyett $m_i \times m_i$ méretű egyenletek megoldására lehet visszavezetni, ahol m_i az X_i fragmentumhoz tartozó bázispályák száma.

A lokalizált pályák $c_{i,\mu}^\ell$ együtthatói (164)-ben nem variálhatók szabadon, mivel a φ_i^ℓ lokalizált pályának a variáció után is benne kell maradnia a betöltött pályák alterében. A φ_i^ℓ lokalizált pálya LCAO koefficienseiből képzett c_i^ℓ vektor legáltalánosabb megengedett variációja ezért

$$\delta c_i^\ell = \eta \mathbf{P}^R \mathbf{S} \mathbf{d} , \quad (172)$$

ahol \mathbf{d} tetszésszerű vektor, $\eta \rightarrow 0$ (általános esetben komplex) variációs paraméter, és

$$\mathbf{P}^R = \sum_{j=1}^n \mathbf{c}_j^c \mathbf{c}_j^{c\dagger} \quad (173)$$

(Vagyis $\mathbf{P}^R \mathbf{S}$ a betöltött pályák alterébe való projekció mátrixa.)

A tört variálását elvégezve, M_i variációja írható, mint

$$\begin{aligned} \delta M_i = & \left(\sum_{\mu, \nu} c_{i,\mu}^{\ell*} S_{\mu\nu} c_{i,\nu}^\ell \right)^{-1} \left\{ \sum_{\mu, \nu \in X_i} \delta c_{i,\mu}^{\ell*} S_{\mu\nu} c_{i,\nu}^\ell - \right. \\ & \left. - M_i \sum_{\mu, \nu} \delta c_{i,\mu}^{\ell*} S_{\mu\nu} c_{i,\nu}^\ell \right\} + \text{c.c.} = 0 \end{aligned} \quad (174)$$

Mivel η tartalmaz egy tetszésszerű fázisfaktort, a (174) jobboldalán explicite kiírt mennyiség és komplex konjugáltja (c.c.) külön-külön is nulla kell legyen. Ebből következik, hogy a jobboldalon kapcsos zárójelben lévő kifejezés zérus. Behelyettesítjük (172) alapján a megengedett variációk $\delta c_{i,\mu}^{\ell*} = \eta^* \sum_{\rho, \tau} d_\tau^* S_{\tau\rho} \mathbf{P}^R_{\rho\mu}$ kifejezését (\mathbf{P}^R és \mathbf{S} hermitikusak), figyelembe vesszük, hogy a d_τ^* mennyiségek tetszésszerűek, s így az egyenlőségnek minden d_τ^* melletti koefficiensre külön-külön is teljesülnie kell, majd szorozva balról $(\mathbf{S}^{-1})_{\lambda\tau}^{-1}$ val és összegezve kapjuk:

$$\sum_{\mu, \nu \in X_i} P_{\lambda\mu}^R S_{\mu\nu} c_{i,\nu}^\ell = M_i \sum_{\mu, \nu} P_{\lambda\mu}^R S_{\mu\nu} c_{i,\nu}^\ell \quad (\lambda = 1, 2, \dots, m) \quad (175)$$

Itt m a teljes bázis dimenziója. Ahhoz, hogy a (175) egyenletrendszer mátrix alakra hozhassuk, bevezetjük az L^i "levágó" mátrixot, melynek az adott X_i fragmentumnak megfelelő blokkja az egységmátrix, a többi eleme pedig nulla:

$$L_{\mu\nu}^i = \begin{cases} 1, & \text{ha } \mu = \nu \in X_i; \\ 0 & \text{egyébként.} \end{cases} \quad (176)$$

(Ezt írhatjuk az $L_{\mu\nu}^i = \sum_{\lambda \in X_i} \delta_{\mu\nu} \delta_{\nu\lambda}$ stb. alakban is.) Az L^i mátrix segítségével (175) mátrix alakjára kapjuk:

$$P^R L^i S L^i c_i^\ell = M_i P^R S c_i^\ell. \quad (177)$$

A jobboldalon kihasználhatjuk, hogy a lokalizált pályák benne vannak a betöltött pályák alterében, azaz $P^R S c_i^\ell = c_i^\ell$; így

$$P^R L^i S L^i c_i^\ell = M_i c_i^\ell. \quad (178)$$

(178) egy nem hermitikus mátrix sajátérték-egyenlete. Ebből egy hermitikus mátrix általánosított sajátérték-problémáját kapjuk, ha ismét (most a baloldalon) kihasználjuk a $c_i^\ell = P^R S c_i^\ell$ összefüggést s balról szorzunk az S mátrixszal:

$$S P^R L^i S L^i P^R c_i^\ell = M_i S c_i^\ell \quad (179)$$

Könnyen belátható, hogy a (178) egyenlet nem zérus M_i sajátértékekhez tartozó sajátvektorai automatikusan benne vannak a betöltött pályák alterében, vagyis tényleg teljesül a $c_i^\ell = P^R S c_i^\ell$ összefüggés, valamint az is, hogy a (178) egyenletnek sajátfüggvénye zérus saját-

értékekkel minden olyan d vektor, amelynek koefficienseire teljesül, hogy $d_\nu = 0$ ha $\nu \in X_i$. Ebből következik, hogy a (178) egyenletnek legfeljebb m_i darab nem zérus M_i sajátértékű sajátvektora lehet. Mivel (178) teljesüléséből következik (179) teljesülése is, az M_i sajátértékek valószínűsége.

Ha a P^R mátrix μ -edik oszlopát mint az m -dimenziós p^μ vektort definiáljuk (ennek komponensei tehát $p_\lambda^\mu = p_{\lambda\mu}^R$) egyszerű számítással kapjuk, hogy bármely q vektorra

$$P^R L^i S L^i q = \sum_{\eta \in X_i} \left(\sum_{\nu \in X_i} S_{\mu\nu} q_\nu \right) p^\eta, \quad (180)$$

amiből következik, hogy a p^η ; $\eta \in X_i$ vektorok a $P^R L^i S L^i$ mátrix invariáns alterét alkotják. Ezért (178) minden $M_i \neq 0$ sajátértékkel rendelkező sajátvektora is e vektorok lineáris kombinációjaként állítható elő*.

$$c_i^{(k)} = \sum_{\mu \in X_i} d_\mu^{(k)} p^\mu. \quad (181)$$

Itt a "(k)" felső index az ugyanahhoz a fragmentumhoz tartozó lokalizált pályákat különbözteti meg. Behelyettesítve (178)-ba és kihasználva (180)-at ($q = p^\mu$ -t feltételezve) kapjuk:

$$\sum_{\mu, \nu, \eta \in X_i} d_\mu^{(k)} S_{\eta\nu} p_\nu^\mu p^\eta = \sum_{\eta \in X_i} M_i^{(k)} d_\eta^{(k)} p^\eta. \quad (182)$$

Ha a p^η ; $\eta \in X_i$ vektorok (a P^R mátrix megfelelő oszlopai) lineárisan függetlenek (ami általában teljesül, ha $m_i \leq n$), akkor (182)-ben a

* Abban a speciális esetben, ha $m_i = 1$, azaz az X_i altér az egyetlen χ_μ pályából áll, a megfelelő lokalizált pálya éppen a P^R mátrix μ -edik oszlopa; belátható, hogy ezt a következő módon lehet egyre normálni:
 $c_i^{(k)} = (1/\sqrt{P_{\mu\mu}^R}) p^\mu.$

\mathbf{p}^η vektorok melletti koefficienseknek külön-külön is egyenlőeknek kell lenniük; visszatérve a $P_{\nu\mu}^R = P_\nu^\mu$ jelölésekhez, kapjuk a

$$\sum_{\mu, \nu \in X_i} S_{\eta\nu} P_{\nu\mu}^R d_\mu^{(k)} = M_i^{(k)} d_\eta^{(k)} \quad (k = 1, 2, \dots, m_i) \quad (183)$$

$m_i \times m_i$ méretű általánosított mátrix sajátérték-egyenletet a $d_\eta^{(k)}$ együtthatók meghatározására. Valóban, ha S_i -vel ill. P_i -vel jelöljük azokat az $m_i \times m_i$ méretű mátrixokat, amelyeket az $S_{\mu\nu}$ ill. $P_{\mu\nu}^R$ ($\mu, \nu \in X_i$) elemekből építhetünk fel, (183) írható mint

$$S_i P_i \mathbf{d}^{(k)} = M_i^{(k)} \mathbf{d}^{(k)} \quad (k = 1, 2, \dots, m_i), \quad (184)$$

ahol $\mathbf{d}^{(k)}$ a $d_\mu^{(k)}$ koefficiensekből felépített m_i méretű oszlopvektor.

Ha a $\chi_\mu; \mu \in X_i$ bázispályák lineárisan függetlenek, az S_i mátrix nem szinguláris, és (184) könnyen visszavezethető egy hermitikus mátrix sajátérték-egyenletére, pl. a szokásos Löwdin-féle transzformáció minimális módosításával*. Egyszerű levezetéssel bizonyítható, hogy a (184) egyenletek megoldásai során kapott koefficiensekkel felépített (181) vektorok a (171) ill. (178) egyenletnek is sajátvektorait állítják elő ugyanazzal az M_i értékekkel, vagyis e három egyenlet nem zérus M_i sajátértékek esetén ekvivalens.

* Az alkalmazandó eljárás csak abban különbözik a szokványos $\mathbf{F}\mathbf{c} = \epsilon\mathbf{S}\mathbf{c}$ általánosított sajátérték-egyenlet esetén használttól, hogy mindenütt az \mathbf{S}^2 - és nem az \mathbf{S}^{-2} - mátrixot kell alkalmazni.

Részleges ortogonalitási tulajdonságok

A fenti módszerrel meghatározott nem ortogonális lokalizált pályák a következő részleges ortogonalitási tulajdonságokkal rendelkeznek:

1.) Az azonos X_i fragmentumhoz tartozó lokalizált pályák egymásra automatikusan ortogonálisak, ha az M_i lokalizációs kritériumok (sajátértékek) különbözőek (degenerált M_i értékek esetén megválaszthatók úgy, hogy ortogonálisak legyenek). Ez következik pl. abból, hogy a lokalizált pályák a kanonikus pályákból a (171) hermitikus sajátérték-egyenlet megoldásán keresztül állíthatók elő, de könnyen bizonyítható a (178) egyenlet alapján is.

2.) Egymástól különböző M_i sajátértékek esetén az ugyanahhoz a fragmentumhoz tartozó lokalizált pályáknak az X_i altérbe eső "levágott" részei is automatikusan ortogonálisak egymásra:

$$\sum_{\rho, \tau \in X_i} c_{i,\rho}^{\ell(j)*} s_{\rho\tau} c_{i,\nu}^{\ell(k)} = 0 \quad (185)$$

Bizonyítás: Felírjuk a (178) egyenletet két különböző - $c_i^{\ell(k)}$ és $c_i^{\ell(j)}$ - megoldásra, a második egyenlet adjungáltját vesszük, majd az első egyenletet balról $c_i^{\ell(j)\dagger} L^i S L^i$ -vel, a másodikat jobbról $L^i S L^i c_i^{\ell(k)}$ -vel megszorozzuk, s a két egyenletet egymásból kivonjuk. Kapjuk:

$$0 = (M_i^{(k)} - M_i^{(j)}) c_i^{\ell(j)\dagger} L^i S L^i c_i^{\ell(k)} \quad (186)$$

Ha $M_i^{(k)} \neq M_i^{(j)}$, (186)-ból következik a $c_i^{\ell(j)\dagger} L^i S L^i c_i^{\ell(k)} = 0$ egyenlőség; ha ezt kiírjuk komponensekben, figyelembevéve az L^i mátrix definícióját, megkapjuk (185)-öt. Q.E.D.

Ez az ortogonalitási tulajdonság jól felhasználható arra, hogy - az X_i fragmentum jellegétől függően - az egyes atomokra az adott molekulában jellemző ortogonális hibrideket, kötések kötő- és lazító pályáit stb. határozzuk meg.

CNDO-szintű modellszámítások [Sz. 15-16]

A fenti egyenletek alapján Révész Mártával különböző alacsony szénatomszámú telített vegyületekre CNDO szintű modellszámításokat* végeztünk. Ezek alapján az alábbi következtetéseket lehetett levonni [Sz. 15-16]:

a) A σ -kötésekhez, mint az várható is volt, rendkívül jól lokalizált pályák rendelhetők: pl. C-H kötésre a pályák lokalizációs foka (1-re normált lokalizált pályák esetén a szén- és hidrogénatom pályáinak megfelelő koefficiensek négyzetösszege) minden esetben nagyobb volt, mint 0,98, sőt többnyire 0,99 fölötti értéket kaptunk.

b) A nemkötő elektronpárok pályái általában sokkal kisebb mértékben voltak a megfelelő atomra lokalizálhatók. Például formamid és szerves savak esetén az oxigén egyik nemkötő pályája csak 0,94 - 0,96 közötti lokalizációs fokkal rendelkezett. (Összehasonlításként megemlítem, hogy a tipikusan delokalizált benzol molekula π -elektronrendszerének PPP modelljében a pályák 0,83-as lokalizációs fokkal voltak az egyik Kekulé-szerkezet kettőskötéseire lokalizálhatók.)

* CNDO szinten $S = 1$, ami az egyenletek számottevő egyszerűsödését eredményezi. Ellenőrzési célból a számításokat több molekula esetén mind a (171), mind a (184) egyenletek alkalmazásával elvégeztük - az eredmények minden esetben a teljes gépi pontossággal azonosak voltak.

V. Táblázat

Azonos helyzetű CH kötésekre lokalizált pályák jelentős LCAO
koefficiensei.

	-CH ₃ -csoport			-CH ₂ -csoport	
	Etán	Propán	Bután	Propán	Bután
2s (C)	0,3631	0,3624	0,3615	0,3498	0,3510
2p _x (C)	-0,3649	-0,3644	-0,3651	0,3348	0,3360
2p _y (C)	0,3184	0,3184	0,3175	0,3817	0,3809
2p _z (C)	-0,3649	-0,3644	-0,3651	-0,3348	-0,3346
1s (H)	0,7039	0,7060	0,7062	0,7053	0,7052
a lokalizált rész súlya (%)	99,5	99,7	99,7	99,0	99,0

c) Hasonló molekulákban hasonló kötésekhez igen közeli pályakoefficiensekkel rendelkező pályák tartoznak (lásd az V.táblázatot).

d) Ortogonális bázisfüggvények esetén a maximálisan lokalizált pályák eltérése az ortogonalitástól általában csekély; ennek megfelelően Löwdin-ortogonalizációjuk során a pályák lokalizációs foka csak kis mértékben csökken. Ily módon tehát jól lokalizált ortogonális lokalizált pályák is előállíthatók.

e) Az összenergia szempontjából még a tipikusan jól lokalizálható szénhidrogének esetében sem volt elhanyagolható a fennmaradó csekély delokalizáció, illetve a hasonló pályák koefficiensei közötti kis eltérések: Megkíséreltük, hogy a propán hullámfüggvényének lokalizálásával nyert pályák segítségével építsük fel a bután hullámfüggvényét. E vizsgálatban tetraéderes szögeket és standard magtávolságokat használtunk mindkét molekulára, a lokalizált pályák "farkait" elhagytuk, s a sűrűségmátrix meghatározásához az így kapott pályákat ortonormáltuk. A kapott hullámfüggvényhez azonban nem alacsonyabb, hanem némileg magasabb energia tartozott, mint a CNDO eljárás során szokványos (extended Hückel típusú egyenlet megoldásával nyert) kiindulási hullámfüggvényhez; a konvergencia eléréséhez is eggyel több iterációra volt szükség.

Ez utóbbi megfigyelés és a más molekulákra kapott hasonló eredmények [Sz. 16] alapján azt a következtetést kellett levonni [Sz. 15-16], hogy az ortogonalitási megszorítás elhagyása önmagában nem oldja meg a lokalizált pályák átvihetőségével kapcsolatos nehézségeket. (Velünk párhuzamosan hasonló következtetésre jutottak [61] szerzői is.)

Ezen túlmenően, az eredmények rávilágítottak arra is, hogy ha a lokalizált pályákat a molekulán belüli finomabb effektusok interpretálására - s még inkább, ha ilyenek leírására alkalmas hullámfüggvények generálására - akarjuk alkalmazni, úgy gondos analízisnek kell alávetni a lokalizált pályák kis delokalizált komponenseit ("farkait") is: láthatóan ezek kicsinyek, de jelentős tényezőt jelentenek a molekulán belüli kölcsönhatások leírásában.

Mielőtt a delokalizációs effektusok tárgyalására rátérnék, talán érdemes némileg részletesebben kitérni a metán- és etánmolekulákkal kapcsolatban kapott eredményekre. Metán esetén a lokalizáció tökéletesen (1-es lokalizációs fokkal) hajtható végre, vagyis a CNDO/2 szintű SCF hullámfüggvény előállítható négy ekvivalens kötőpálya segítségével, amelyek mindegyike a szén atompályáin kívül csak egy hidrogén atompályáját tartalmazza. Ezek a tökéletesen lokalizált pályák természetesen nem ortogonálisak egymásra: átfedési integráljaik $\pm 0,0163$ -mal egyenlők. Ennél és a rokon molekuláknál a lokalizált pályák nem zérus átfedése közvetlenül összefüggésbe hozható a C-H kötés s-karakterével: a kötőpályákban a szénatom 2s pályájának a megfelelő irányítájú 2p pályához viszonyított súlya nagyobb, mint tiszta sp^2 hibrid esetén lenne: ez természetesen annak tudható be, hogy a 2s atompálya energiája valamivel alacsonyabb, mint a 2p pályáé. Ha végrehajtjuk a nemortogonális lokalizált pályák Löwdin-ortogonalizációját (vagy ha eleve ortogonális lokalizált pályákat határozunk meg valamely ismert módszer - ill. metán esetén szimmetriamegfontolások - segítségével), akkor a nagyobb s-karakterből származó átfedést az kompenzálja, hogy minden lokalizált C-H pályához megfelelő előjellel kismértékben hoz-

zákeverednek a többi hidrogénatom pályái is.

Be lehet látni, hogy a pályák tökéletes lokalizálhatósága a metán molekula magas szimmetriájával hozható kapcsolatba. Etán esetén már csak a C-C kötésnek megfelelő pálya tökéletesen lokalizált - és érdekes módon majdnem teljesen tiszta sp^3 hibridekből épül fel -, a C-H kötésekhez rendelhető lokalizált pályák kicsi, de nem zérus koefficiensekkel tartalmazzák a többi (elsősorban a másik CH_3 -csoport-hoz tartozó) atompályákat is. Az etán C-H pályáira 0,995-ös lokalizációs fok adódott; ez az érték jellemzőnek tekinthető más szénhidrogének metilcsoportjaira is. (Megjegyzendő, hogy propántól kezdve a C-C kötések lokalizációs foka is 1-nél valamivel kisebbé válik.)

Vizsgáltuk az etán molekulában a lokalizált pályákat felépítő atomi hibridek térbeli orientációját is a C-C-H vegyértékszögek különböző értékei esetén, és azt találtuk, hogy ezek egyes esetekben számottevően eltérnek a megfelelő C-H kötés irányától (részletesebb diszkussziót lásd [Sz. 15]-ben). Ezeknek az eredményeknek fényében felvetődött, hogy a lokalizációt úgy hajtsuk végre, hogy az egyelektrom-függvényeknek az az altere, amelyre nézve a lokalizált pályák projekcióját maximalizáljuk, eleve csak a szóbanforgó kötésnek megfelelő irányítású pályákat tartalmazza. A következő vizsgálatssorozatot hajtottuk végre alifás szénhidrogénekre (metántól butánig), tetraéderes szögeket és standard magtávolságokat alkalmazva: A szénatomra sp^3 hibridpályákra tértünk át, és megkerestük a semleges környezetben lévő C-H kötésre vonatkozó 2×2 -es Fock-mátrix SCF sajátvektorait. Ez lehetővé tette, hogy az atompálya-bázisról áttérjünk

egy olyan új ortonormált bázisra, amely a C-H és C-C kötéseknek megfelelő kötő- és lazítópályákból áll. (A szén atompályái ezekben a bázispályákban tiszta sp^3 hibridek formájában szerepelnek.) Ennek alapján a lokalizációt úgy hajtottuk végre, hogy megkívántuk, hogy minden lokalizált pályának a megfelelő kötőpályára vett projekciója maximális legyen. (Ehhez egyszerűen a 122. oldalon lévő lábjegyzetben leírt eredményt kellett alkalmazni az új bázisban.)

A kötőpályákra való lokalizációval kapott pályák, mint várható is volt, 1-hez közeli koefficienssel tartalmazzák a szóbanforgó kötéshez tartozó kötőpályát - ez a koefficiens mindig nagyobb volt 0,99-nél, vagyis a pályák az alifás szénhidrogének esetén mindig legalább 0,988-as lokalizációs fokkal voltak a megfelelő kötőpályára lokalizálhatók. A lokalizált pályákban az adott kötés kötőpályáján kívül elsősorban a többi kötéshez tartozó lazítópályák szerepelnek, a többi kötés kötőpályájának hozzákeveredése rendkívül kicsinek bizonyult. Ebben a képben a többi kötés lazítópályájának hozzákeveredése írja le az s-karakter eltolódását a tiszta sp^3 hibridpályákhoz képest: a lazítópályák p komponensei a különböző irányítás miatt többé-kevésbé kompenzálódnak, míg az s-karakterek összeadódnak [Sz. 15].

A kötőpályákra való lokalizációval kapott pályákra az is jellemző volt, hogy az adott pálya kifejtésében fellépő lazítópálya-komponensek súlya számottevően függ a kötések egymáshoz viszonyított térbeli irányától [Sz. 15]. (Megemlítem ezzel kapcsolatban, hogy valószínűleg Brunck és Weinhold [62] voltak az elsők, akik a forgási potenciálgátak eredetét a kötő- és lazítópályák közötti kölcsönhatások

irányfüggése alapján igyekeztek értelmezni.) Ezért további vizsgálatainkban arra törekedtünk, hogy olyan módszereket dolgozzunk ki, amelyek segítségével a lazítópálya-járulékok kiszámíthatók, vagy legalábbis jól megbecsülhetők, hogy ezen az alapon sikerüljön transzferábilis lokalizált pályákat konstruálni és a fizikailag lényeges delokalizációs effektusokra megfelelő korrekciókat meghatározni.

IV.2. Tétel speciális struktúrájú lokalizált pályák létezéséről [Sz.17]

Mint az előző pontban diszkutáltam, a kötőpályákra való lokalizációval [Sz. 15-16] kapott nemortogonális lokalizált pályák jellegzetes struktúrája a következőképp volt felírható a kötő- és lazítópályákból álló bázisban:

$$\varphi_i \cong b_i^0 + \sum_j \eta_{ij} a_j^0 . \quad (187)$$

Itt φ_i az i -edik nemortogonális lokalizált pálya, b_i^0 a neki megfelelő kötő bázispálya, a_j^0 pedig a j -edik kötéshez tartozó lazító bázispálya; az η_{ij} együtthatók határozzák meg az i -edik lokalizált pályában szereplő lazítópálya-járulékok nagyságát. Mint fentebb már említettem, a kötőpályák keveredését igen kicsi együtthatók jellemezték, ezért a (187) egyenlet felírásánál a φ_i -ben fellépő kötőpálya-komponenseket (természetesen b_i^0 kivételével) elhanyagoltam. Ilyen struktúrájú pályák léptek fel az [Sz. 18]-ban tárgyalt "linearizált SCF közelítés" (lásd IV.4.pont) keretében is.

Felvetődött az a kérdés, hogy vajon a (187)-ra jellemző struktúra (egy kötőpálya, amihez csak lazítópálya-járulékok keverednek)

csak közelítőleg érvényes-e, vagy pedig fel lehet építeni az egzakt SCF hullámfüggvényt is úgy, hogy olyan (nemortogonális) egyelektron-pályákat használunk, amelyekre a (187) struktúra nem csak közelítőleg, hanem egzakt egyenlőségként érvényes. Erre a kérdésre igenlő választ ad a következő tétel:

Egzisztencia-tétel [Sz. 17]

Vizsgáljuk az SCF-LCAO-MO problémát m bázispálya és n betöltött pálya esetén, és vegyünk fel n darab tetszésszerű, lineárisan független φ_i^0 ($i = 1, 2, \dots, n$) pályát. Tekintsük ezeket a φ_i^0 pályákat az egzakt SCF pályák valamely - általában nemortogonális - készletéhez felvett valamilyen, mondjuk "nulladrendű" közelítésnek. (Pl. a φ_i^0 pályák a molekula kötéseinek, vagy más alegységeinek valamilyen módszerrel megbecsült kötőpályái lehetnek.) Hasonlóan, vegyünk fel további $m-n$ darab tetszésszerű, egymástól és a φ_i^0 pályáktól lineárisan független ψ_j^0 pályát; ezeket a virtuális SCF pályák "nulladrendű" közelítésének tekintjük. A betöltött és virtuális pályáknak a φ_i^0 és ψ_j^0 pályákkal való "nulladrendű" közelítését "nem szingulárisan rossznak" nevezzük mindannyiszor, amikor nincs olyan pálya a valódi SCF betöltött pályák alterében, amely egzaktul kifejthető lenne a "nulladrendű" közelítés ψ_j^0 virtuális pályái segítségével.

Tétel: Ha a φ_i^0 , ψ_j^0 pályák által előállított "nulladrendű" közelítés nem "szingulárisan rossz", akkor mindig lehet találni n darab (általában nemortogonális) φ_i pályát, amelyek a következő speciális struktúrával rendelkeznek

$$\varphi_i = \varphi_i^0 + \sum_{j=1}^{m-n} \kappa_{ij} \psi_j^0 \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (188)$$

(a κ_{ij} -k valamilyen koefficiensek) és kifeszítik az egzakt betöltött pályák alterét. Másszóval: mindig lehet olyan (nemortogonális) egzakt betöltött pályákat konstruálni, amelyek mindegyike a közelítő betöltött pályák közül egyet és csak egyet tartalmaz.

Bizonyítás: A lineárisan független φ_i^0 és ψ_j^0 pályák együttesen a vizsgált m -dimenziós térben egy lehetséges bázist alkotnak. Egy adott i esetén azok a pályák, amelyeknek kifejtése nem tartalmazza az $n-1$ darab φ_j^0 ; $j \neq i$ pályát, felírhatók mint

$$\varphi_i^1 = \alpha_i \varphi_i^0 + \sum_{j=1}^{m-n} \lambda_{ij} \psi_j^0, \quad (189)$$

ahol α_i és λ_{ij} tetszésszerű koefficiensek. A (189) által definiált pályák egy $m-(n-1) = m-n+1$ dimenziós alteret alkotnak. Az egzakt betöltött pályák alterének dimenziója n . E két dimenzió összege $m-n+1+n = m+1$, vagyis meghaladja a bázis dimenzióját (m -et). Következésképp a két alternek van közös vektora. A tétel feltételei szerint erre a vektorra a (189)-ben szereplő α_i koefficiens nem lehet zérus, abban az esetben ugyanis a φ_i^0 , ψ_j^0 pályák által előállított közelítés "szingulárisan rossz" lenne. Ezért (189) mindkét oldalát eloszthatjuk $\alpha_i \neq 0$ -val, hogy megkapjuk a (188)-ban használt "közbülső" normálást. Tehát minden i -re ($i = 1, 2, \dots, n$) létezik egy (188) struktúrájú vektor, amely teljesen benne van az egzakt betöltött pályák alterében. Mivel a φ_i^0 és ψ_j^0 pályák lineárisan függetlenek, a fenti módon konstruált n darab (188)

struktúrájú pálya szintén szükségszerűen lineárisan független, tehát együtt kifeszítik az egzakt betöltött pályák teljes alterét. Q.E.D.

A most bizonyított tétel azt jelenti, hogy egy adott rendszer alegységei (kötések, nagyobb molekuláris fragmentumok vagy akár egy szupermolekulán belüli egyedi molekulák) között fellépő kölcsönhatások az egyelektron-közelítés keretein belül mindig leírhatók a következő séma szerint: Kiindulunk az alegységek (fragmentumok) betöltött "kötő" pályáiból, és úgy építjük fel az egész rendszer egzakt betöltött pályáinak alterét, hogy minden betöltött fragmentum-pályára meghatározzuk, hogy milyen mértékben fognak hozzákeveredni az ugyanahhoz, s különösen a többi fragmentumhoz tartozó virtuális pályák. Tehát bármifajta keveredés akár az ugyanahhoz, akár a különböző alegységekhez tartozó betöltött pályák között, amely a kanonikus molekulapályák vagy bármely lokalizációs kritérium szerint meghatározott ortogonális lokalizált pályák esetén megfigyelhető, csupán ortogonális lokalizációs effektusnak tekintendő, és így inkább csak matematikai, mintsem fizikai jelentőséggel bír.

A fenti tételre alapoztuk a delokalizációs effektusoknak az alább (a IV.3. és IV.4.pontban) leírt a posteriori ill. (közelítő) a priori tárgyalását; úgyszintén erre a tételekre támaszkodott pl. Smits [63] a delokalizációs hatások vizsgálatánál energiadekompozíciós sémája keretében.

IV.3. A speciális struktúrájú lokalizált pályák a posteriori meghatározása [Sz. 17]

A (188) struktúrájú lokalizált pályák a posteriori meghatározása hasznos segédeszköz lehet abban, hogy egy nagyobb rendszerre végzett SCF számítás eredményeit a rendszert alkotó fragmentumok pályái alapján elemezzük.

Vezessük be a következő jelöléseket és segédmennyiségeket:

Jelöljük ϕ_i^0 -val az előző pontban bevezetett φ_i^0 és ψ_i^0 bázisfüggvényeket együttesen véve:

$$\phi_i^0 = \begin{cases} \varphi_i^0 & (1 \leq i \leq n) \\ \psi_{i-n}^0 & (n < i \leq m) \end{cases} \quad ; \quad (190)$$

Jelöljük továbbá R -rel a ϕ_i függvények $m \times m$ -es átfedési mátrixát:

$$R_{ij} = \langle \phi_i^0 | \phi_j^0 \rangle \quad . \quad (191)$$

Az R_{ij} mátrixelemek és a többi hasonló jellegű átfedési integrál könnyen meghatározható a pályáknak valamilyen "eredeti" χ_μ ; $\mu = 1, 2, \dots, m$ AO bázisban érvényes LCAO koefficiensei és az AO bázis függvényeinek ismert $S_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle$ átfedési integráljai alapján.

A ϕ_i^0 pályákról megköveteltük, hogy lineárisan függetlenek legyenek, következésképp az R mátrix nem szinguláris, és meghatározhatjuk

$$Q = R^{-1} \quad (192)$$

inverzét.

Tegyük fel, hogy ismerjük az egzakt betöltött pályák egy (pl. kanonikus) φ_i^{SCF} ($i = 1, 2, \dots, n$) készletét, és vezessük be az $m \times n$ -es \mathbf{D} téglalap-mátrixot, melynek elemei

$$D_{ki} = \langle \phi_k^0 | \varphi_i^{\text{SCF}} \rangle . \quad (193)$$

A φ_i^{SCF} betöltött pályát ki lehet fejteni a ϕ_j^0 pályák bázisában:

$$\varphi_i^{\text{SCF}} = \sum_{\ell=1}^m f_{i,\ell} \phi_{\ell}^0 , \quad (194)$$

és triviális számítással kapjuk az $f_{i,\ell}$ koefficiensekre:

$$f_{i,\ell} = \sum_{k=1}^m Q_{\ell k} D_{ki} = (\mathbf{QD})_{\ell i} \quad (195)$$

Vizsgáljuk a betöltött SCF pályák egymás közötti lineáris transzformációját, s vezessük be ennek $n \times n$ -es \mathbf{A} mátrixát:

$$\varphi_i = \sum_{j=1}^n A_{ji} \varphi_j^{\text{SCF}} \quad (i = 1, 2, \dots, n) . \quad (196)$$

Ha behelyettesítjük (194)-et és (195)-öt (196)-ba, kapjuk:

$$\varphi_i = \sum_{\ell=1}^m \sum_{j=1}^n (\mathbf{QD})_{\ell j} A_{ji} \phi_{\ell}^0 , \quad (197)$$

vagy, visszatérve az eredeti φ_i^0 , ψ_j^0 jelölésekre:

$$\varphi_i = \sum_{\ell=1}^n \sum_{j=1}^n (\mathbf{QD})_{\ell j} A_{ji} \varphi_{\ell}^0 + \sum_{\ell=1}^{m-n} \sum_{j=1}^n (\mathbf{QD})_{\ell+n,j} A_{ji} \psi_{\ell}^0 . \quad (198)$$

Meg kell követelnünk, hogy φ_i (188) alakú legyen, vagyis (198) jobboldalán csak egy (az i -edik) φ_{ℓ}^0 mellett lehet nem nulla koefficiens:

$$\sum_{j=1}^n (\mathbf{QD})_{\ell j} A_{ji} = \delta_{i\ell} \quad (\ell = 1, 2, \dots, n) . \quad (199)$$

Következésképp az **A** mátrix mint a **QD** mátrix felső $n \times n$ -es blokkjának inverze határozandó meg.

Miután az **A** mátrixot meghatároztuk, a (188) lokalizált pályák megkaphatók vagy explicite végrehajtva a betöltött SCF pályák (196) lineáris transzformációját, vagy úgy, hogy (188)-ba közvetlenül behelyettesítjük a $\kappa_{i\ell}$ koefфициenseknek a (198) alapján adódó

$$\kappa_{i\ell} = \sum_{j=1}^n (\mathbf{QD})_{\ell+n,j} A_{ji} \quad (200)$$

értékét.

A most leírt algoritmust alkalmaztuk az egzakt lokalizált pályák megkeresésére az [Sz. 19, Sz. 21]-ben tárgyalt összehasonlító vizsgálatok során.

IV.4. A speciális struktúrájú lokalizált pályák közelítő a priori meghatározása [Sz. 17 - Sz. 21]

A lokalizált pályák közelítő a priori meghatározásának akkor van gyakorlati jelentősége, ha a vizsgált rendszer "jól lokalizálható" - ilyenek pl. a szerves σ -rendszerek és csak izolált kettős kötések tartalmazó molekulák. Ezeknél a molekuláknál gyakran mód van arra, hogy a lokalizált pályáknak a vizsgált atomhoz vagy atompárhoz tartozó "szigorúan lokalizált" részét több-kevesebb pontossággal közvetlenül a szerkezeti képlet alapján felvegyük, vagyis anélkül, hogy az adott molekulára konkrét kvantumkémiai számítást hajtanánk végre: Mint ismeretes, s fentebb már említettem, a lokalizált pályák szigorúan lokalizált része a különböző molekulákban előforduló hasonló köt-

sekre igen hasonló, így a lokalizált pályák szigorúan lokalizált részét leíró pályakoefficienseket átvehetjük egy hasonló kötést tartalmazó másik (kisebb) molekulára vonatkozó számítás eredményeiből. (Igényesebb esetben a pályakoefficienseket "összeiterálhatjuk", ami lehetővé teszi az adott molekulára jellemző induktív effektusoknak már az SLMO szinten való figyelembevételét.)

Ha rendelkezünk a lokalizált pályáknak egy elfogadható SLMO szintű kiindulási becslésével, akkor a viszonylag kicsi, de fontos delokalizációs ill. polarizációs effektusok figyelembevétele célszerűen egy megfelelő perturbációs séma keretében lehetséges. Nem lehet azonban a szokványos perturbációs elméletet alkalmazni: a lokalizált pályák (a kanonikus pályákkal ellentétben) nem sajátfüggvényei a Fock-operátornak, a lokalizált pályák delokalizációs korrekcióinak ("farkainak") keresése során tehát nem egy operátor sajátfüggvényeinek perturbációjával van dolgunk. Ezért egy kifejezetten a lokalizált pályák meghatározására szolgáló speciális perturbációs elmélet kifejlesztésére volt szükség [Sz. 17, Sz. 19, Sz. 21].

Ortogonalis bázis esete [Sz. 17, Sz. 19]

Tekintsük a betöltött pályák alterét kifeszítő, egyébként tetszőszerinti φ_i ($i = 1, 2, \dots, n$) vektorokat ill. a virtuális pályák ortogonalis alterét, melyet a ψ_j ($j = 1, 2, \dots, m-n$) vektorok feszítenek ki. Ebben az esetben az energia stacionárius voltának szükséges és elégséges feltételét - amely meghatározza a szóban forgó két alteret - a Fock-operátor mátrixának blokk-diagonális volta

$$\langle \varphi_i | \hat{F} | \psi_j \rangle = 0 \quad (1 \leq i \leq n; 1 \leq j \leq m-n) \quad (201)$$

(ún. "lokális Brillóuin-tétel) adja meg*. Az ebben az alpontban leírt eljárások a (201) egyenlet megoldásainak (közelítő) megkeresésre szolgálnak.

A most következő diszkusszióban feltesszük, hogy a Fock-operátor (legalábbis kielégítő közelítésben) eleve ismert.** Azt a tényt, hogy SCF effektusokat explicite nem vizsgálunk, úgy is kiemelem, hogy \hat{F} (Fock-operátor) helyett a \hat{H} jelölést alkalmazom az effektív egyelektronos Hamilton-operátorra. Feltesszük továbbá, hogy a φ_i^0 ($i = 1, 2, \dots, n$) és ψ_j^0 ($j = 1, 2, \dots, m-n$) a betöltött ("o") ill. virtuális ("v") pályák ortonormált nulladrendű közelítését adják. Mivel a mi szempontunkból a \hat{H} operátornak két betöltött, vagy két virtuális pálya között vett mátrixelemei érdektelenek, a Hamilton-operátor mátrixának perturbálatlan és perturbációs tagok összegére ($H = H^0 + \lambda W$) való leg-egyszerűbb felbontása

A (201) összefüggés a következőképp vezethető le a HF egyenletek legismertebb kanonikus alakjából: A φ_i pályákat a $\varphi_i = \sum_{k=1}^n a_{ki} \varphi_k^c$ lineáris transzformáció köti össze a φ_k^c kanonikus pályákkal. Ezt behelyettesítve (201) baloldalára, s kihasználva, hogy φ_k^c sajátfüggvénye a kanonikus HF egyenleteknek ϵ_k sajátértékkel, valamint azt, hogy a betöltött és a virtuális altér egymásra ortogonális, kapjuk $\langle \varphi_i | \hat{F} | \psi_j \rangle = \sum_{k=1}^n a_{ki}^ \langle \varphi_k^c | \hat{F} | \psi_j \rangle = \sum_{k=1}^n a_{ki}^* \epsilon_k \langle \varphi_k^c | \psi_j \rangle = 0$, ami épp a (201) összefüggés. Visszafelé: (201) azt jelenti, hogy a betöltött ill. a virtuális pályák altere a Fock operátornak egy-egy invariáns altere (pl. [64]); a betöltött altér vonatkozásában ez felírható úgy is, mint $\hat{F} \varphi_i = \sum_{k=1}^n \epsilon_{ki} \varphi_k^c$, ami épp a HF egyenletek általános (nem kanonikus) alakja (pl. [65, Sz. A9]).

** Ha nem ez a helyzet, a vizsgált sémákat iterációs értelemben általánosítani kell, ill. a lejjebb diszkutált "linearizált SCF közelítést" kell alkalmazni.

$$\mathbf{H} = \left(\begin{array}{c|c} \mathbf{H}^{oo} & \mathbf{H}^{ov} \\ \hline \mathbf{H}^{vo} & \mathbf{H}^{vv} \end{array} \right), \quad \mathbf{H}^0 = \left(\begin{array}{c|c} \mathbf{H}^{oo} & \mathbf{0} \\ \hline \mathbf{0} & \mathbf{H}^{vv} \end{array} \right),$$

$$\lambda \mathbf{W} = \left(\begin{array}{c|c} \mathbf{0} & \mathbf{H}^{ov} \\ \hline \mathbf{H}^{vo} & \mathbf{0} \end{array} \right),$$
(202)

Itt λ formális perturbációs paraméter; elkerülhetjük, hogy számos köz-
bülső jelölést vezessünk be (amilyenek pl. [29,66,Sz.A2]-ben is sze-
repelnek), ha feltesszük, hogy a végző képletekben a $\lambda = 1$ helyette-
sítést hajtjuk végre. (202)-ben \mathbf{H} -nak a \mathbf{H}^{oo} , $\mathbf{H}^{ov} = \lambda \mathbf{W}^{ov} = \lambda \mathbf{W}^{vo\dagger}$ és \mathbf{H}^{vv}
blokkjai rendre $n \times n$ -es, $n \times (m-n)$ -es és $(m-n) \times (m-n)$ -es mátrixok, ame-
lyek elemei értelemszerűen $\langle \varphi_i^0 | \hat{H} | \varphi_i^0 \rangle$, $\langle \varphi_i^0 | \hat{H} | \psi_j^0 \rangle$ és $\langle \psi_i^0 | \hat{H} | \psi_j^0 \rangle$.

A (188) struktúrájú lokalizált pályák λ hatványai szerint per-
turbációs sorba fejthetők [Sz. 17]:

$$\varphi_i = \varphi_i^0 + \sum_{k=1}^{\infty} \lambda^k \sum_{q=1}^{m-n} \kappa_{iq}^{[k]} \psi_q^0. \quad (203)$$

Itt bevezettem az $n \times (m-n)$ -es $\kappa^{[k]}$ mátrixokat, melyeknek $\kappa_{iq}^{[k]}$ elemei
megadják a φ_i^0 lokalizált pálya k -adrendű perturbációs korrekcióit. A
virtuális pályák perturbációs sorát (valós pályákat feltételezve)
ugyanazok a $\kappa^{[k]}$ mátrixok határozzák meg:

$$\psi_j = \psi_j^0 - \sum_{k=1}^{\infty} \lambda^k \sum_{r=1}^n \kappa_{rj}^{[k]} \varphi_r^0, \quad (204)$$

ami biztosítja, hogy a betöltött és virtuális pályák ortogonálisak a
perturbációs elmélet minden egyes rendjében [Sz.17].

Ha behelyettesítjük (203)-at és (204)-et (201)-be, felhasznál-
juk \mathbf{H} (202) felbontását és összegyűjtjük a λ azonos hatványai mellett

szereplő tagokat, kapjuk, hogy a φ_i^0, ψ_i^0 pályák eleget tesznek (201)-nek λ nulladik rendjében, s a magasabb rendekben a következő egyenletek adódnak (mátrix-jelölésben) [Sz. 17]:

$$\begin{aligned} \kappa^{[1]}_{H^{vv}} - H^{oo} \kappa^{[1]} + W^{ov} &= \mathbf{0} , \\ \kappa^{[2]}_{H^{vv}} - H^{oo} \kappa^{[2]} &= \mathbf{0} , \\ \dots\dots \\ \kappa^{[n]}_{H^{vv}} - H^{oo} \kappa^{[n]} - \sum_{k=1}^{n-2} \kappa^{[k]} W^{vo} \kappa^{[n-k-1]} &= \mathbf{0} . \end{aligned} \tag{205}$$

A (205)-ben szereplő minden mátrix-egyenlet egy-egy $n(m-n)$ egyenletből álló lineáris algebrai egyenletrendszert jelent ugyanannyi ismeretlen $\kappa_{ij}^{[k]}$ koefficiens meghatározására. (205) érdekessége, hogy a (203) és (204) sorok csak λ páratlan hatványainak megfelelő korrekciókat tartalmaznak: (205) második egyenletéből következik, hogy általában $\kappa^{[2]} = \mathbf{0}$, s ennek következtében minden $\kappa^{[2k]}$ ($k = 1, 2, \dots$) eltűnik. [Sz. 17].

Ha egy összetett rendszer különböző alegységei között fellépő delokalizációkat vizsgáljuk, célszerű lehet perturbációnak tekinteni a különböző fragmentumok közötti minden kölcsönhatást, és a perturbálatlan effektív Hamilton-operátorban csak fragmentumon belüli kölcsönhatásokat figyelembe venni. Ebben az esetben a $\hat{\lambda W}$ perturbációnak általában lesznek mátrixelemei a nulladrendű betöltött és virtuális pályák altereiben is. Ebben az esetben célszerű megőrizni a H^{oo} és H^{vv} jelöléseket a perturbálatlan Hamilton-mátrix blokkjaira és bevezetni a λW^{oo} és λW^{vv} jelöléseket a perturbáció mátrixának megfelelő blokkjaira. (Az előző esethez hasonlóan a nulladrendű betöltött és virtuális alterek között

ti minden mátrixelemet a perturbáció λW^{ov} blokkjába sorolunk be.) Ily módon (205) következő általánosítását kapjuk [Sz. 17]:

$$\begin{aligned} \kappa^{[1]} H^{vv} - H^{oo} \kappa^{[1]} + W^{ov} &= \mathbf{0} , \\ \kappa^{[2]} H^{vv} - H^{oo} \kappa^{[2]} + \kappa^{[1]} W^{vv} - W^{oo} \kappa^{[1]} &= \mathbf{0} , \end{aligned} \quad (206)$$

....

$$\kappa^{[n]} H^{vv} - H^{oo} \kappa^{[n]} + \kappa^{[n-1]} W^{vv} - W^{oo} \kappa^{[n-1]} - \sum_{k=1}^{n-2} \kappa^{[k]} W^{vo} \kappa^{[n-k-1]} = \mathbf{0} .$$

Ha azt is feltesszük, hogy φ_i^0 és ψ_j^0 az alegységek kanonikus pályái, akkor H^{oo} és H^{vv} diagonális mátrixok:

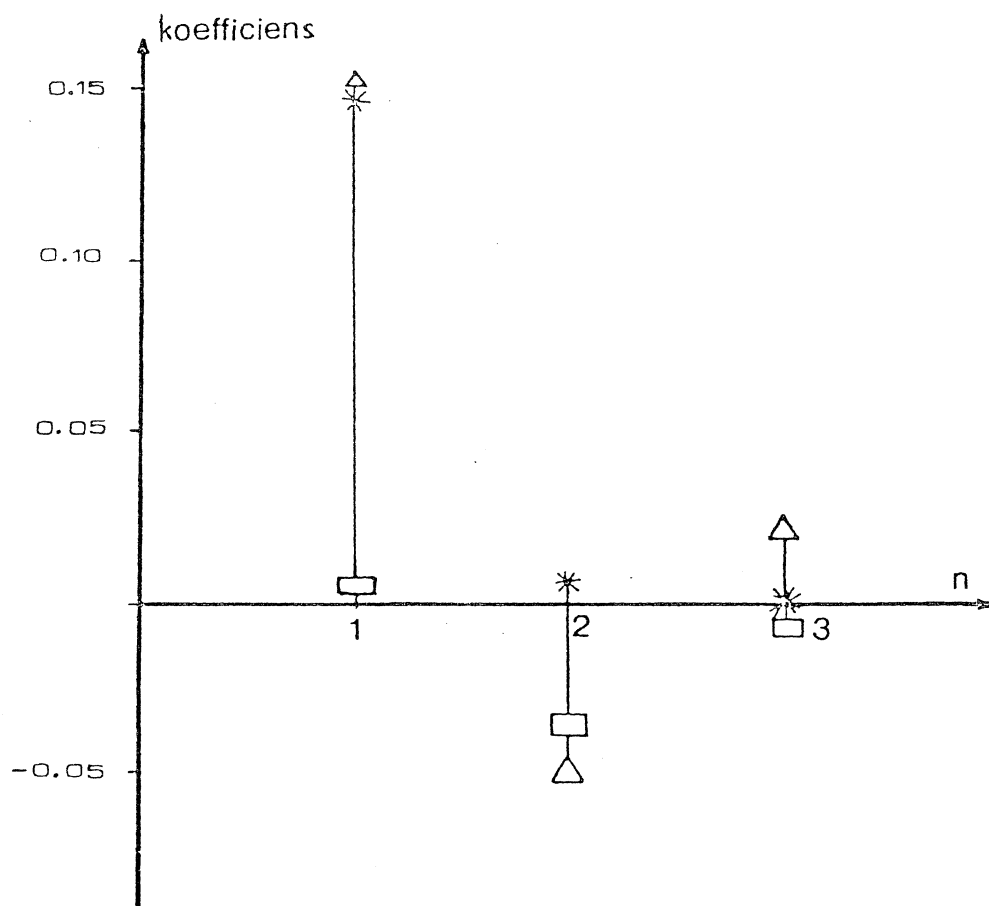
$$H_{ij}^{oo} = \varepsilon_i \delta_{ij} , \quad H_{ij}^{vv} = \eta_i \delta_{ij} , \quad (207)$$

és a (206) egyenletrendszer rekurzív módon megoldható; a $\kappa_{ij}^{[k]}$ koeffi-
censekre a következő kifejezéseket kapjuk [Sz. 17]:

$$\begin{aligned} \kappa_{ik}^{[1]} &= -W_{ik}^{ov} / (\eta_k - \varepsilon_i) , \\ \kappa_{ik}^{[2]} &= (\eta_k - \varepsilon_i)^{-1} [(W^{oo} \kappa^{[1]})_{ik} - (\kappa^{[1]} W^{vv})_{ik}] \\ &\dots \end{aligned} \quad (208)$$

$$\kappa_{ik}^{[n]} = (\eta_k - \varepsilon_i)^{-1} [(W^{oo} \kappa^{[n-1]})_{ik} - (\kappa^{[n-1]} W^{vv})_{ik} + \sum_{k=1}^{n-2} (\kappa^{[k]} W^{vo} \kappa^{[n-k-1]})_{ik}] .$$

A (208) egyenletet Surján Péter közvetlenül komponensekben függetlenül is levezette arra a speciális esetre, amikor a φ_i^0 és ψ_j^0 pályákat az egyes kötések nulladrendű kötő- és lazítópályáiként vettük fel (lásd [Sz. 19] ill. [64]). Az eredményeket Surján Péterrel és Kertész Miklóssal [Sz. 19] igen jól tudtuk alkalmazni a delokalizációs effektusok "terjedésének" vizsgálatára: Mint (208)-ból következik, el-



11.ábra: Lokalizált pálya delokalizációs korrekciói H_{20} atomlánc gyengén alkternáló CNDO modelljében.

Δ: egzakt (a posteriori) lokalizált MO,

*: a perturbációs elmélet első rendje,

□: a perturbációs elmélet első és második rendje.

sőrendű $\kappa_{ik}^{[1]}$ csak akkor lép fel, ha az i -edik kötő- és a k -edik lazítópálya között közvetlenül nem zérus W_{ik} mátrixelem van ("téren át" ható kölcsönhatások). A magasabb rendekben minden tag tartalmaz egy vagy több alacsonyabbrendű κ mátrixot. Ez azt jelenti, hogy másodrendben például már olyan kötő- és lazítópályák között is fellép delokalizáció, amelyek ugyan egymással nem hatnak közvetlenül kölcsön, de mindkettő kölcsönhat valamely (pl. térben közöttük lévő) harmadik kötés pályáival ("kötésen át ható kölcsönhatás"). Általában a perturbációs elmélet n -edik rendjében $n-1$ kötésen át terjedő effektusok jelennek meg. Ha a különböző kötések közötti kölcsönhatások lényegében az első szomszéd kötésekre korlátozódnak, úgy a fenti eredmény azt jelenti, hogy az adott kötés kötőpályájához a perturbációs elmélet első rendjében csak az első szomszéd kötések lazítópályái keverednek hozzá, másodrendben megjelennek a második szomszéd lazítópályák is, míg az n -edik szomszéd kötések lazítópályáinak hozzájárulásai csak n -edrendű effektusként lépnek fel.

Az elmondottakat illusztrálja a 11. ábrán egy CNDO—szintű modell [Sz. 19], 20 atomból álló, gyengén alternáló hidrogén-lánc ($r_{<} = 0,9737 \text{ \AA}$ és $r_{>} = 1,016 \text{ \AA}$) esetére. Szándékosan vettük fel Surján Péterrel és Kertész Miklóssal ezt a kifejezetten rosszul lokalizálható modellt - a releváns β -integrálok csak 5 %-kal különböznek ($-0,1757$ ill. $-0,1676$ at.egység) -, hogy a különböző effektusok jobban megfigyelhetőek legyenek. Látható, hogy az első szomszéd delokalizációk meghatározásához gyakorlatilag elég a "téren át" ható effektusok figyelembev-

tele.* Ugyanakkor a közvetlen kölcsönhatás második szomszéd kötéseknél még előjelét is tekintve rossz delokalizációs korrekciót eredményez. Az egy kötésen át terjedő (másodrendű) hatások figyelembevétele már lehetővé teszi a második kötésre való delokalizáció félkvantitatív figyelembevételét, de még teljesen rossz eredményeket ad harmadik szomszéd kötésekre - ez utóbbiak elfogadható tárgyalására a harmadrendű korrekciók (két kötésen át terjedő delokalizációs effektusok) kiszámítására is szükség lenne. Szeretném felhívni a figyelmet arra a nagyon szemléletes, illusztrációként is és mnemotechnikai szabályként egyaránt jól alkalmazható speciális diagram-technikára, amit Surján Péter közös munkánk időszakában kidolgozott (lásd [Sz. 21], ill. [64,67]).

E vizsgálatok konklúziói közé tartozik az is, hogy ortonormált bázis (pl. a CNDO módszer) használata esetén a molekulák konformációs viszonyaiért elsődlegesen a közvetlen "téren át" ható elsőrendű delokalizációs kölcsönhatások felelősek; segítségükkel pl. az egyszeres kötések körüli forgási gátak már igen jól megbecsülhetők. Annak okát, hogy a "kötés(ek)en át" ható effektusok - melyek igen fontosak lehetnek pl. a molekula távoli részei között fellépő töltésátvitel szempontjából - gyakorlatilag közönbösek a konformációk szempontjából, az etán példáján jól lehet szemléltetni. Az etánmolekulában két viciná-

* A "téren át" ható kölcsönhatásokat az SCF effektusokat is korrekcióba vevő "linearizált SCF módszerrel" (lásd lejjebb) számoltuk, a most diszkutált formalizmust explicite a delokalizáció "terjedésének" leírására alkalmaztuk. Az egzakt a posteriori lokalizált pályákat a IV.3. pontban leírt algoritmussal számítottuk [Sz. 19].

lis C-H kötés között fellépő "téren át" ható (közvetlen) kölcsönhatások nagymértékben eltérnek egymástól a molekula fedő és nyitott állásában; az egyes C-H kötéseknek a köztük lévő C-C kötéshez képest elfoglalt helyzete azonban azonos a két konformációban, így ugyanez érvényes a C-C kötésen keresztül terjedő delokalizációs korrekciókra is [64,67, Sz. 19].

Érdeemes talán még néhány szót szólni a fenti (205) és (208) perturbációs sorfejtések közötti kapcsolatáról, s egy a (205) egyenletek megoldására alkalmas algoritmusról [Sz. NP]. A (205) egyenletek közül az elsőt átrendezve írhatjuk

$$\kappa_{ik}^{[1]} = -(H_{kk}^{vv} - H_{ii}^{oo})^{-1} \left[W_{ik}^{ov} + \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq k)}}^{m-n} \kappa_{ij}^{[1]} H_{jk}^{vv} - \sum_{\substack{\ell=1 \\ (\ell \neq i)}}^n H^{\text{oo}} \kappa_{\ell k}^{[1]} \right] \quad (209)$$

$$(1 \leq i \leq n; \quad 1 \leq k \leq m-n)$$

Tegyük fel, hogy a (209) egyenletrendszerrel iterációsan oldjuk meg, úgy, hogy a jobboldalon először zérust helyettesítünk be minden κ -ra, így meghatározzuk a $\kappa_{ik}^{[1]}$ -ek első becslését, majd ezeket behelyettesítve a jobboldalakba kapjuk a második becsléseket, stb. Ebben az esetben - mint könnyű belátni - ugyanazt az eredményt kapjuk $\kappa^{[1]}$ -re, mintha a (208) sort végtelen rendig felösszegeznénk, azonban úgy, hogy elhagyjuk az utolsó (208) egyenletben szereplő összeget.* (Ennek során η_k -t H_{kk}^{vv} -nak, ϵ_i -t H_{ii}^{oo} -nek, s a W^{oo} és W^{vv} mátrixokat a H^{oo} és H^{vv} mátrixok nemdiagonális részének kell megfeleltetni.) Ez a megállá-

* Az egyes lépésekben kapott korrekciók is ugyanazok.

pítés teljes összhangban van azzal, hogy az így kapott $\kappa^{[1]}$ a

$$\kappa^{[1]} \mathbf{H}^{vv} - \mathbf{H}^{oo} \kappa^{[1]} + \mathbf{W}^{ov} = 0 \quad (210)$$

egyenletnek [(205) első egyenlősége] tesz eleget, míg a (208) egyenlet teljes felösszegzésével a (201)-gyel ekvivalens

$$\kappa \mathbf{H}^{vv} - \mathbf{H}^{oo} \kappa + \kappa \mathbf{H}^{vo} \kappa + \mathbf{H}^{ov} = 0 \quad (211)$$

egyenletet kielégítő κ -kat kapjuk meg - hiszen a κ mátrixot kétszer tartalmazó $\kappa \mathbf{H}^{vo} \kappa$ tag elhagyásával (211) épp (210)-re redukálódik. E diszkusszió azt is mutatja, hogy ha - az említett iterációs séma segítségével vagy más módszerrel - sikerült (205)-ben az elsőrendű korrekciókat tartalmazó $\kappa^{[1]}$ mátrixot meghatározni, akkor ez a (208) első egyenletéből kapható elsőrendű korrekciókhoz viszonyítva már bizonyos magasabbrendű effektusokat is tartalmazni fog. Ezzel a konklúzióval összhangban van az, hogy a (205) sorban - (208) esetétől eltérően - eltűnik a másodrendű korrekció. A (205) egyenletben a magasabb (mint már említettem, csak páratlan) rendeknek megfelelő korrekciók megkeresésére ugyanazzal az iterációs technikával lehet próbálkozni, mint amit az első rend kapcsán leírtam, a \mathbf{W}^{ov} mátrix helyett

- $\sum_{k=1}^{n-2} \kappa^{[k]} \mathbf{W}^{ov} \kappa^{[n-k-1]}$ -et felvéve. Lehetséges, hogy ily módon egy, a (208)-nál hatékonyabb algoritmust kapnánk a delokalizációs korrekciók meghatározására; ehhez azonban - legalábbis ezideig - nem sikerült egy hasonlóan szemléletes fizikai interpretációt találni.

Átfedő bázis esete [Sz. 21]

Ortogonalis AO bázis esetén nem jelent különösebb nehézséget, hogy olyan nulladrendű kötő- és lazítópályákat konstruáljunk, amelyek egymásra mind ortogonálisak. Átfedő bázis esetén viszont nem látszik megoldhatónak, hogy elég egyszerű módon elfogadható ortogonalis kiindulási közelítéseket kapjunk. A IV.2.pontban bizonyított tételben azonban csak a pályák lineáris függetlenségét (de nem ortogonalitását) kellett feltételezni ahhoz, hogy bizonyítani tudjam a speciális (188) alakú egzakt lokalizált pályák létezését. Ezen az alapon átfedő AO bázis esetére is megoldható a delokalizációs korrekciók perturbációs módszerrel való számítása.

Az alábbiakban az [Sz.21] munkában Surján Péterrel kapott egyes eredményeinket foglalom röviden össze. Ennek során ([Sz. 21]-től eltérően) a II.fejezetben leírt másodkvantált formalizmust használom, mely jobb betekintést tesz lehetővé az egyes kifejezések értelmébe; a különböző jelöléseket is a lehetőséghez mérten igyekszem a II.fejezet jelöléseire közelíteni.

Vizsgáljuk az A ill. B atomon az egymás felé irányított h_i^A és h_i^B klasszikus atomi hibridpályákat, melyek az i-edik kémiai kötést kialakítják*. Az i-edik kötés nulladrendű betöltött kötőpályáját (ψ_i^0) és virtuális lazítópályáját ($\psi_{i^*}^0$). a

* A törzs- és magános pár pályák általánosított értelemben vett (egycentrumú) "kötéseknek" felelnek meg, s nincs lazító megfelelőjük. Hasonlóan, tetszőszerinti számú további pálya vehető fel a bázisban mint független "virtuális" (lazító) SLMO, amelynek nincs nulladrendben betöltött (kötő) párja.

$$\begin{aligned}\psi_i^0 &= N_i (h_i^A + \lambda_i h_i^B) \\ \psi_{i^*}^0 &= N_{i^*} (\lambda_{i^*} h_{i^*}^A - h_{i^*}^B)\end{aligned}\tag{212}$$

kifejezések adják meg. (212)-ben λ_i és λ_{i^*} a megfelelő kötéspolaritási paraméterek, N_i és N_{i^*} pedig normáló tényezők. Ha a $\lambda_{i^*} = (s_i + \lambda_i) / (1 + s_i \lambda_i)$ választással élünk, ahol $s_i = \langle h_i^A | h_i^B \rangle$, akkor az ugyanahhoz a kötéshez tartozó kötő- és lazítópályák egymásra ortogonálisak lesznek. A különböző kötésekhez tartozó SLMO-k általában nem ortogonálisak, átfedésük azonban várhatóan viszonylag kicsi az egymással kötést alkotó hibridek kötésen belüli s_i átfedéseihez képest.*

A továbbiakban a h_i^A atompályák helyett a ψ_i^0 , $\psi_{i^*}^0$ kötő- és lazítópályák bázisával fogunk dolgozni, s azt a konvenciót alkalmazzuk, hogy a latin betűs indexek a kötések kötő- ill. (csillaggal) lazítópályáit jelölik, míg a görög (összegző) indexek mind a kötő-, mind a lazítópályákon végigfutnak. Mivel nem tehetjük fel, hogy a betöltött ill. virtuális pályákra ortogonális altereket tudunk nagyobb nehézségek nélkül konstruálni, nem használhatjuk fel a (201) "lokális Brillouin-tételt". Ezért a II.8.ponthez hasonlóan bevezetjük a ψ_μ^0 bázisra biortogonális $\phi_\mu^0 = \sum_\nu S_{\nu\mu}^{-1} \psi_\nu^0$ függvényeket, s a delokalizációs korrekciók keresésére az általunk "biortogonális lokális Brillouin-tételnek" nevezett [Sz.21]

*A λ_i kötéspolaritási paramétereket variációs módszerrel "össze lehet iterálni"; az ab initio SCF módszer keretében ehhez szükséges algoritmusokat pl. [68,69]-ben javasoltak. Mi az előző esethez hasonlóan felteesszük, hogy - legalábbis jó közelítésben - ismert a \hat{H} effektív egyelektron-operátor, hogy figyelmünket a delokalizációs effektusok terjedésére tudjuk koncentrálni.

$$\langle \phi_{j*} | \hat{H} | \psi_i \rangle = 0 \quad (213)$$

összefüggést alkalmazzuk, amely szintén ekvivalens a HF egyenletekkel.*

Nem teljesen triviális problémát jelentett a \hat{H} effektív egyelektronos Hamilton-operátor felbontása perturbálatlan (\hat{H}^0) és perturbációs ($\lambda \hat{H}^{(1)}$) részekre. Bevezetve a ψ_μ pályáknak megfelelő $\hat{\psi}_\mu^{0+}$ keltő és $\hat{\phi}_\mu^{0-}$ "valódi" eltüntető operátorokat,** \hat{H} írható mint

$$\hat{H} = \sum_{\lambda, \nu, \sigma} S_{\lambda\sigma}^{-1} H_{\sigma\mu} \hat{\psi}_\lambda^{0+} \hat{\phi}_\mu^{0-} \quad (214)$$

A \hat{H}^0 perturbálatlan operátort a következő alakban lehetett célszerűen felvenni:

$$\hat{H}^0 = \sum_{\mu} E_{\mu}^0 \hat{\psi}_\mu^{0+} \hat{\phi}_\mu^{0-}, \quad (215)$$

ahol $E_{\mu}^0 = \langle \psi_\mu^0 | \hat{H} | \psi_\mu^0 \rangle$. A (215) operátorra érvényes, hogy a $|\psi_\mu^0\rangle = \hat{\psi}_\mu^{0+} |vac\rangle$ nulladrendű bázisfüggvények jobboldali sajátfüggvényei E_{μ}^0 sajátértékkel. Ezzel szemben a

$$H_{\mu\nu}^0 = \langle \psi_\mu^0 | \hat{H}^0 | \psi_\nu^0 \rangle = E_{\nu}^0 S_{\mu\nu} \quad (216)$$

elemekből felépített \mathbf{H}^0 mátrix általában nem diagonális. Diagonálisak viszont kötésen belüli blokkjai: $H_{ii}^0 = E_i^0$, $H_{i*i*}^0 = E_{i*}^0$ s $H_{i*i}^0 = H_{ii*}^0 = 0$. Tehát E_{σ}^0 bizonyos értelemben a ψ_{σ}^0 SLMO pályae energiájának tekinthető. Ha a λ_i kötéspolaritásokat úgy határoztuk meg, hogy minden kötésre $H_{ii*}^0 = 0$ is teljesüljön, akkor az SLMO-k a megfelelő kötésen belüli Hamilton-ope-

* Ez az ekvivalencia a 138. oldal lábjegyzetében leírttal analóg módon látható be.

** Ezekkel az operátorokkal kapcsolatban lásd a 67. oldal lábjegyzetét; a különbség csak az, hogy itt még a "0" felső indexet is bevezettem, hangsúlyozandó, hogy a nulladrendű közelítés pályáinak megfelelő operátorokról van szó.

rátor sajátfüggvényei. Ebben az esetben a \hat{H}^0 operátor az effektív kötésen belüli Hamilton-operátorok összege, amelyek mindegyike ugyanúgy hat a teljes átfedő bázisban, mint ahogy hat egy (fiktív) izolált kötés esetén a megfelelő kötésen belüli Hamilton-operátor. Ez azt jelenti, hogy \hat{H}^0 analóg a \hat{H}'_A effektív atomi Hamilton-operátoroknak a II. fejezetben tárgyalt $\hat{H}_1 = \sum_A \hat{H}'_A$ összegével; \hat{H}_1 -hez hasonlóan \hat{H}^0 is formálisan nem hermitikus.

A keresett betöltött pályákat (188)-nak megfelelően

$$\psi_i = \psi_i^0 + \sum_{k^*}^{\text{virt.}} \kappa_{ik^*} \psi_{k^*}^0 \quad (217)$$

alakban írjuk fel, amiből következően (valós esetben) a biortogonális virtuális pályák alakja

$$\phi_{j^*} = \phi_{j^*}^0 - \sum_k^{\text{occ.}} \kappa_{kj^*} \phi_k^0 \quad (218)$$

lesz. A κ_{ik^*} kifejtési együtthatókat az előzőekhez hasonlóan a λ perturbációs paraméter hatványai szerint kifejtve Surján Péterrel [Sz.21] visszakaptuk a (208) egyenleteket, azzal a különbséggel, hogy a \mathbf{W} mátrix különböző blokkjai helyett mindenütt a (nem szimmetrikus) $\tilde{\mathbf{G}} = \mathbf{S}^{-1}\mathbf{G}$ mátrix megfelelő blokkjai jelennek meg. Az itt bevezetett \mathbf{G} mátrix elemei

$$G_{\rho\tau} = \lambda \langle \psi_\rho^0 | \hat{H}^{(1)} | \psi_\tau^0 \rangle = \langle \psi_\rho^0 | \hat{H} - \hat{H}^0 | \psi_\tau^0 \rangle = H_{\rho\tau} - E_\tau^0 S_{\rho\tau} \quad (219)$$

(Belátható, hogy $G_{ii} = G_{ii^*} = G_{i^*i} = G_{i^*i^*} = 0$.) Másképp írhatjuk azt is, hogy

$$\tilde{G}_{\mu\nu} = \lambda \langle \phi_\mu | \hat{H}^{(1)} | \psi_\nu \rangle = \langle \phi_\mu | \hat{H} - \hat{H}^0 | \psi_\nu \rangle \quad (220)$$

vagyis átfedő bázis esetén (208)-ban a W mátrix minden eleme helyett a megfelelő (220) $\tilde{G}_{\mu\nu}$ mátrixelem alkalmazandó.

A most diszkutált perturbációs kifejtést Surján Péterrel [Sz.21] "biortogonális formalizmusnak" neveztük, tekintettel arra, hogy a (213), (220) képletekben explicite is megjelennek a ϕ_{μ} biortogonális pályák. Ezért, mint [Sz.21]-ben hangsúlyoztuk (lásd [64] is) az így kapható képletek egy nem lokális leírásnak felelnek meg, hiszen a biortogonális pályák többé-kevésbé az egész molekulára delokalizáltak, s így különböző globális effektusokat tükröznek. Kémiai szempontból - különösen jól lokalizálható (σ) rendszerek esetén - egy lokális leírás, melyben a különböző mennyiségek jól hozzárendelhetők az egyes kötésekhez, kötés-párokhoz stb. nyilván sokkal megfelelőbb. Mint már említettem, az azonos kötésekhez tartozó pályák egymásra ortogonálisak, a különböző kötésekhez tartozó pályák átfedése pedig várhatóan viszonylag kicsi. Ezért végrehajthatjuk az átfedési mátrix particionálását egy kötésekben belüli rész (ez egyszerűen az egységmátrix) s egy a kötések közötti átfedéseket tartalmazó tag összegére. A kötések közötti átfedésekről feltehető, hogy ugyanolyan nagyságrendűek, mint a Hamilton-mátrix megfelelő elemei, így ugyanazzal a λ paraméterrel jellemezhetők:

$$S = 1 + \lambda S^{(1)} \quad (221)$$

(221) alapján kapjuk az

$$S^{-1} = 1 + \sum_{\mu=1}^{\infty} (-1)^{\mu} \lambda^{\mu} [S^{(1)}]^{\mu} \quad (222)$$

Taylor-sorfejtést, amely lehetővé teszi a leírás lokális jellegének helyreállítását.

A következő képletekben a félreértések elkerülésére az κ_{ik^*} je-
lölés helyett a ϑ_{ik^*} jelölést fogjuk alkalmazni.*

$$\psi_i = \psi_i^0 + \sum_{\mu=1}^{\infty} \lambda^\mu \sum_{k^*}^{\text{virt.}} \vartheta_{ik^*}^{(\mu)} \psi_{k^*}^0 \quad (223)$$

alakban írható fel. (Hasonlóan megváltoznak a virtuális pályákra hasz-
nalandó jelölések.) Behelyettesítve S^{-1} (222) sorát a ϕ_μ biortogonális
pályák kifejezésébe, s a (213) "biortogonális lokális Brillouin-tétel"
kifejtésében újra összegyűjtve a λ egyforma hatványainál fellépő koef-
ficienseket, Surján Péterrel megkaptuk [Sz.21] a $\vartheta_{ij^*}^{(n)}$ együtthatók re-
kurzív kifejezéseit:

$$\begin{aligned} \vartheta_{ij^*}^{(1)} &= -G_{j^*i} / (E_{j^*}^{(0)} - E_i^{(0)}) , \\ \vartheta_{ij^*}^{(2)} &= \frac{(S^{(1)}G)_{j^*i} + \sum_l^{\text{occ}} \vartheta_{lj^*}^{(1)} G_{li} - \sum_{k^*}^{\text{virt}} \vartheta_{ik^*}^{(1)} G_{j^*k^*}}{E_{j^*}^{(0)} - E_i^{(0)}} \end{aligned} \quad (224)$$

a perturbációs elmélet első ill. második rendjében, míg az általános
 $n \geq 3$ rendekben**

$$\begin{aligned} \vartheta_{ij^*}^{(n)} &= \frac{1}{E_{j^*}^{(0)} - E_i^{(0)}} \left[(-1)^n ([S^{(1)}]^{n-1} G)_{j^*i} + \sum_{\mu=1}^{n-1} (-1)^{n-\mu} \sum_{k^*}^{\text{virt}} \vartheta_{ik^*}^{(\mu)} ([S^{(1)}]^{n-\mu-1} G)_{j^*k^*} \right. \\ &\quad - \sum_{\mu=1}^{n-1} (-1)^{n-\mu} \sum_l^{\text{occ}} \vartheta_{lj^*}^{(\mu)} ([S^{(1)}]^{n-\mu-1} G)_{li} \\ &\quad \left. - \sum_{\mu=1}^{n-2} \sum_{\nu=\mu+1}^{n-1} (-1)^{n-\nu} \sum_l^{\text{occ}} \sum_{k^*}^{\text{virt}} \vartheta_{ik^*}^{(\mu)} ([S^{(1)}]^{n-\nu-1} G)_{lk^*} \cdot \vartheta_{lj^*}^{(\nu-\mu)} \right] . \end{aligned} \quad (225)$$

* Ezzel kapcsolatban megjegyzem [Sz.21], hogy ha a kötések közötti átfedés bizonyos elemeit az átfedési mátrix (221) particionálása segítségével a perturbációhoz soroljuk, úgy minden a perturbációs elmélet adott rendjében fellépő mennyiség szükségszerűen megváltozik. A végső LMO-k - a végtelen sorok összegei - természetesen ugyanazok lesznek, feltéve, hogy minden sor (abszolút) konvergens. (Ugyanez a megjegyzés érvényes természetesen az ortogonális bázis esetén vizsgált különböző sorokra is.)

** Surján Péter a bonyolultabb (224), (225) képletek esetére is általánosította már említett, mind szemléltetésre, mind mnemotechnikai szabályként jól használható diagramtechnikáját [64,67, Sz. 21].

VI. Táblázat.

Alternáló H_6 atomláncra ($r_{<} = 0,74 \text{ \AA}$, $r_{>} = 1,0 \text{ \AA}$) végzett modell-
számítás eredményei

	A perturbáció- számítás rendje	$\langle \hat{H} \rangle$	Delokalizációs koefﬁciensek (κ_{ij^*} ill. ϑ_{ij^*})		
			11^*	12^*	13^*
			SLMO	-3,552 72	0,0
"Sorfejtett formalizmus"					
	1	-3,584 55	0,0	0,0545	0,0108
	2	-3,599 59	0,0355	0,0597	-0,0139
"Biortogonális formalizmus"					
	1	-3,596 09	0,0584	0,0938	0,0001
	2	-3,599 65	0,0325	0,0357	-0,0345
	3	-3,602 15	0,0477	0,0689	-0,0145
	4	-3,602 77	0,0406	0,0574	-0,0207
	5	-3,602 69	0,0400	0,0597	-0,0219
Egzakt SCF		-3,602 79	0,0418	0,0585	-0,0210

Ezt az eljárást Surján Péterrel "sorfejtett formalizmusnak" neveztük el [Sz. 21]. Ez valóban lokális jellegű, s lehetővé teszi, hogy nyomonkövessük a kölcsönhatások kötésről kötésre való terjedését.

Átfedő bázis esetén a perturbációs kifejezések legfőbb jellegzetessége (mindkét vizsgált formalizmus keretében) az, hogy a $H_{\sigma\lambda}$ mátrixelemek soha sem fordulnak elő magukban, hanem mindig csak a $-E_{\lambda} S_{\lambda\sigma}$ "átfedési korrekcióval" együtt. Ez azt jelenti, hogy átfedő bázisban a Hamilton-operátor $H_{\sigma\lambda}$ mátrixelemei önmagukban nem tekinthetők a ψ_{σ} és ψ_{λ} pályákat tartalmazó kötések közötti fizikai kölcsönhatás mértékének. Természetesen ez általában is igaz átfedő bázisok esetén, nemcsak a kötő- és lazítópályák bázisára vonatkozik.* Az "átfedéssel korrigált kölcsönhatás" értelmét úgy lehet legjobban megvilágítani, ha triviális átalakítások segítségével felírjuk [Sz. NP] $G_{\sigma\lambda} = \langle \psi_{\sigma} | (1 - \hat{P}_{\lambda}) \hat{H} | \psi_{\lambda} \rangle$, ahol bra-ket jelölésben $\hat{P}_{\lambda} = |\psi_{\lambda}\rangle\langle\psi_{\lambda}|$ a ψ_{λ} pálya egydimenziós alterére vett projekció operátora. Ennek alapján a báziskiterjesztési probléma (II.4. pont) vizsgálata során a 28-30. oldalon leírt diszkusszióval való kapcsolat is nyilvánvalóvá válik - csak itt nem műtermék jellegű effektusokból, hanem tényleges fizikai kölcsönhatásokból származó delokalizációról van szó.

A VI. táblázat modellszámítást mutat be mindkét megközelítés (a "biortogonális" és a "sorfejtett" formalizmus) alkalmazására ST0-6G szinten leírt alternáló H_6 atomlánc ($r_{<} = 0,74 \text{ \AA}$, $r_{>} = 1,0 \text{ \AA}$) esetére (Sur-

* Illusztrációként tekintsük azt a példát, amikor ψ_{λ} a \hat{H} operátor egzakt sajátfüggvénye; ekkor $H_{\sigma\lambda}$ csak annyiban tér el zérústól, amennyiben ψ_{σ} és ψ_{λ} átfednek egymással; mivel ψ_{λ} sajátfüggvény, $H_{\sigma\lambda} = E_{\lambda} S_{\lambda\sigma}$, úgyhogy a $G_{\sigma\lambda} = H_{\sigma\lambda} - E_{\lambda} S_{\lambda\sigma}$ "átfedéssel korrigált kölcsönhatás" éppen eltűnik, összhangban azzal, hogy a példában természetesen nem is lép fel delokalizáció, azaz ψ_{σ} nem keveredik hozzá ψ_{λ} -hoz. (Az "átfedéssel korrigált kölcsönhatásnak" megfelelő képleteket korábban már intermolekuláris kölcsönhatások vizsgálatánál alkalmaztunk [70-73].)

ján Péterrel végzett számítások [Sz. 21]). A \hat{H} effektív egyelektronoperátor a rendszer valódi konvergált Fock-operátora volt; ahhoz, hogy ennek $\langle \hat{H} \rangle$ várható értékét kiszámítsuk, végrehajtottuk a nemortogonális lokalizált pályák ortonormálását. A másodrendig kapott eredmények összehasonlítása arra mutat, hogy a "sorfejtett formalizmus" valamivel talán kiegyensúlyozottabb. A "biortogonális formalizmus" esetén sikerült viszonylag magasabb rendekig is elmenni; a negyedik és ötödik rend eredményeinek összevetése alapján felvetődik annak gyanúja, hogy a perturbációs sor esetleg csak ún. aszimptotikus sor, vagyis olyan, hogy az eredmények egy meghatározott rendig javulnak - a vizsgált rendszertől is függ, hogy hanyadik rendig - de a sor egészében véve végül divergál. (Ez a lehetőség más perturbációs sorok esetén sem kizárt [74].)

A nemortogonális lokalizált pályák átfedő bázisban való perturbációs vizsgálatával kapcsolatos további kérdések és példák részletes diskusszióját illetően szeretnék a [64,67, Sz. 21] munkákra utalni.

A "linearizált SCF módszer" [Sz. 18, Sz. 20]

Gyakorlati kvantumkémiai problémák vizsgálata esetén (a Hückel ill. extended Hückel szintű leírás esetét kivéve) természetesen nem áll ténylegesen rendelkezésre a rendszer valódi Fock-mátrixa, s többnyira azt sem lehet feltételezni, hogy a Fock-operátornak az SLMO szintű hullámfüggvény alapján meghatározott közelítése már kielégítő pontosságú lenne. Másszóval - legalábbis a legnagyobb delokalizációs effektusok, a közeli kötések "téren át" ható kölcsönhatása vonatkozásban - szükségesnek látszik figyelembe venni a delokalizációk "vissza-

hatását" magára a Fock-operátorra is. Mint Surján Péterrel megmutattuk [Sz. 18], ez iterációs eljárás alkalmazása nélkül is jó közelítéssel elvégezhető. A delokalizációs korrekciók ugyanis elég kicsik ahhoz, hogy a következő két közelítéssel éljünk: egyrészt elhanyagoljunk minden olyan tagot, amely a delokalizációs korrekciók szorzatát (négyzet) tartalmazza, másrészt a különböző fragmentumok (kötések) közötti kölcsönhatásokat páronként külön-külön vizsgáljuk; a három-fragmens kölcsönhatások magasabbrendű effektusoknak felelnek meg.

A továbbiakban ortogonális kötő- ill. lazítópályákból álló bázist tételezünk fel (pl. CNDO szintű probléma). Ha csak két kötést vizsgálunk - az i -ediket és j -ediket -, a keresett (188) struktúrájú lokalizált pályák és virtuális megfelelőik a következő alakban lesznek felírhatók:

$$\begin{aligned} \psi_i &= \psi_i^0 + \eta\psi_{j*}^0; & \psi_j &= \psi_j^0 + \vartheta\psi_{i*}^0; \\ \psi_{i*} &= \psi_{i*}^0 - \vartheta\psi_j^0; & \psi_{j*} &= \psi_{j*}^0 - \eta\psi_i^0, \end{aligned} \quad (226)$$

ahol ψ_i^0 és ψ_{i*}^0 az i -edik kötés nulladrendű kötő- és lazítópályái.*

A (226) pályák a kiindulási pályákhoz hasonlóan egymásra ortogonálisak, de csak η -ban ill. ϑ -ban első rendig bezárólag normáltak. Ennek megfelelően a segítségükkel felépített

* Ha valamelyik fragmentum egy magányos párnak felel meg, a megfelelő lazítópálya hiányzik, s a képletek ennek megfelelően leegyszerűsödnek.

$$\mathbf{D} = 2 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & \eta \\ 0 & 0 & \vartheta & 0 \\ 0 & \vartheta & 1 & 0 \\ \eta & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{matrix} i \\ i^* \\ j \\ j^* \end{matrix} \quad (227)$$

sűrűségmátrix $\mathbf{D}^2 = 2\mathbf{D}$ idempotencia-tulajdonsága is csak első rendig teljesül.* Feltesszük, hogy a (226) pályákat az SLMO szintű (fragmentumokon belüli, de az induktív effektusok figyelembevételével megfelelően "összeiterált" [64,75, Sz. 16]) SCF problémák megoldásából kap-
tuk; ekkor a (201) "lokális Brillouin-tétel" a

$$\langle \psi_i | \hat{F} | \psi_{j^*} \rangle = \langle \psi_j | \hat{F} | \psi_{i^*} \rangle = 0 \quad (228)$$

feltételekre redukálódik. Kifejtve (228)-at, behelyettesítve a (227) segítségével számolt 4×4 -es Fock-mátrix explicit kifejezését és elhanyagolva minden másod- és magasabbrendű tagot, (228)-ból Surján Péterrel egy kétismeretlenes inhomogén algebrai egyenletrendszeret kaptunk [Sz. 18]. Ennek megoldása

$$\eta = \frac{I_2 F_{ii^*}^0 - (J_1 + F_{i^*i^*}^0 - F_{jj}^0) F_{ij^*}^0}{(F_{j^*j^*}^0 - F_{ii}^0 + I_1)(F_{i^*i^*}^0 - F_{jj}^0 + J_1) - I_2 J_2} \quad (229)$$

s egy hasonló kifejezés ϑ -ra [Sz. 18]. (229)-ben \mathbf{F}^0 a nulladrendű (SLMO) pályákból felépített Fock-mátrix, s I_1 és I_2 az $[12|12]$ konvencióban felírt kételektronos integráloknak következő kombinációit jelölik: $I_1 = 3[ii|j^*j^*] - [ij^*|ij^*]$; $I_2 = 4[ii^*|j^*j] - [ij|i^*j^*] - [ii^*|jj^*]$,

Mindenütt valós pályákat tételezünk fel. (227)-ben a pályák sorrendjét i, i^, j, j^* -ként vettem fel, s az elsőnél magasabb rendű tagokat elhagytam.

**Ezért nem vizsgáljuk (226)-ban a "saját" lazítópályák fellépését (ψ_i kifejezésében nem szerepel $\psi_{i^*}^0$, stb.).

s a J_1, J_2 mennyiségeket az $i \leftrightarrow j$ felcserélésekkel lehet I_1 -ből ill. I_2 -ből előállítani [Sz. 18].

Ha az atompályákra a ZDO feltételezéssel élünk, akkor a két (228) egyenletet csak az $[ij|i^*j^*]$ integrál csatolja össze. Ez az integrál a kötő- és lazítópályák vonatkozásában két differenciális átfedést $[(ii^*)$ és $(jj^*)]$ tartalmaz, így várhatóan igen kicsiny. Ha ezt elhanyagoljuk, a delokalizációs korrekciókat teljesen függetlenül számíthatjuk [Sz. 18]:

$$\eta = h_{ij^*} / (F_{ii}^0 - F_{j^*j^*}^0 + [ij^*|ij^*]) . \quad (230)$$

h_{ij^*} a Hamilton-operátor valódi egyelektronos részének mátrixeleme. (Ha F^0 -t az SLMO-kkal építjük fel, $F_{ij^*}^0 = h_{ij^*}$ a ZDO feltétel következtében.) A (230) képlet szerint számított delokalizációs korrekciók számottevően eltérhetnek attól, amit az SLMO-k segítségével felépített F^0 alapján a (208) egyszerű perturbációs képlettel számolhatunk, tekintettel a (230) nevezőjében megjelenő, általában elég nagy (Coulomb-jellegű) $[ij^*|ij^*]$ integrálra, mely éppen az SCF effektusokból - az F_{ij^*} Fock-mátrix elemnek az η koefficiensből való függéséből - származik.

Érdekes megjegyezni, hogy a (230) egyenlet - de nem az összezsátozott (229) egyenlet - formálisan ugyanaz, mint amit az ismert PCILO módszer [76] keretében a hullámfüggvény elsőrendű ill. az energia másodrendű delokalizációs korrekcióinak számításánál használnak. A PCILO módszertől eltérően azonban a "linearizált" SCF módszer" [Sz. 18, Sz. 20] megmarad az egydetermináns hullámfüggvény keretében, s az energiákat - végrehajtva a delokalizációs korrekciók kiszámítása után kapott

VII. Táblázat

Néhány egyszerű molekula CNDO szintű energiája és rotációs barrierje

Molekula	Összenergia (at.egys.)			Barrier (kcal/mol)		
	SLMO	(230)-as egyenlet	Standard CNDO/2	SLMO	(230)-as egyenlet	Standard CNDO/2
CH ₄	-10,11219	-10,11337	-10,11359			
C ₂ H ₆						
nyitott	-18,75608	-18,80519	-18,80748	0,24	2,29	2,27
fedő	-18,75646	-18,80885	-18,81110			
H ₂ O	-19,86191	-19,86271	-19,86288			
CH ₂ O	-26,75291	-26,82912	-26,83590			
HCOOH	-45,14581	-45,29080	-45,30924			
CH ₃ NH ₂						
nyitott	-22,52124	-22,56153	-22,56443	0,21	1,56	1,56
fedő	-22,52157	-22,56402	-22,56691			
CH ₃ OH						
nyitott	-28,50736	-28,54741	-28,55053	0,13	0,77	0,79
fedő	-28,50756	-28,54863	-28,55179			

nemortogonális lokalizált pályák ortonormálását - mint valódi várható értékeket számítottuk ki, vagyis felső korlátot kaptunk az (adott modellben) egzakt SCF energiákra.

A VII.táblázat - Surján Péterrel végzett számítások [Sz. 18] alapján - néhány CNDO szintű példát mutat be arra, hogy a linearizált SCF módszer lehetővé teszi az SLMO és egzakt SCF energiák közötti különbség 80-95 %-ának figyelembevételét, s gyakorlatilag ugyanazokat a rotációs gátakat szolgáltatja, mint az adott esetben referenciának tekintendő egzakt CNDO szintű SCF számítások.

A "linearizált SCF módszer" által adott eredmények - mint fentebb egy példa kapcsán bemutattam - szükség esetén tovább javíthatók a "kötések keresztül" terjedő kölcsönhatásoknak a korábban tárgyalt perturbációs elmélet keretében való figyelembevételével.

A "linearizált SCF módszerrel" kapcsolatos további kérdések és példák részletes diszkusszióját illetően szeretnék a [64, Sz. 21] munkákra utalni. A Surján Péterrel és Náray-Szabó Gáborral végzett összehasonlító számítások [Sz. 21] megmutatták, hogy a módszer alkalmas olyan nagy rendszerek, mint egy biológiailag lényeges enzimrészlet konformációs viszonyainak vizsgálatára is, a teljes SCF számításánál összehasonlíthatatlanul kisebb gépidőigény mellett.

IV.5. Nem ortogonális lokalizált geminálok alkalmazása a kémiai kötések leírására [Sz. 22]

Bár a HF módszer sokszor kielégítő pontossággal képes leírni a molekulákban ható kémiaailag érdekes kölcsönhatásokat, gyakran kívánatos

az elektronkorreláció figyelembevételére is. Az egyes atomok belső héjáihoz rendelhető korrelációs effektusok nagyok, de a molekulákban is megőrzik alapvetően atomi jellegüket, így kémiai szempontból messze legfontosabbnak az egyes kötések alkotó elektronpárok ún. bal-jobb ("left-right") korrelációját tekinthetjük - ez adja az "extra" molekuláris korrelációs energia túlnyomó részét, s ennek elhanyagolása okozza az RHF módszer rossz disszociációs tulajdonságait is. Ez a megállapítás teljes összhangban van azzal, hogy - mint azt az előző pontokban diszkutáltam -, Hartree-Fock szinten is a kötéseken belüli effektusokat nulladrendben kellett tárgyalni, míg a kötések közötti kölcsönhatásokat viszonylag kis perturbációként lehetett figyelembe venni. Elég természetesen vetődött fel ezért az az elképzelés, hogy az egyes kötéseknek megfelelő kétszeresen betöltött SLMO-kat szigorúan lokalizált geminállokkal ("strictly localized geminals", SLG) kell helyettesíteni, s ezáltal a kötések belüli korrelációt viszonylag egyszerűen s (az adott bázis keretein belül) lényegében teljesen figyelembe vegyük.

A szükséges formalizmus alapjait ortogonális AO bázis esetére Surján Péter dolgozta ki SLG szinten [77], majd vele és Lukovits Istvánnal általánosítottuk [Sz. 22] átfedő bázis esetére s a kötések közötti kölcsönhatások perturbációs figyelembevételére. A javasolt séma jellegzetességei éppen a fentebb részletesen tárgyalt LMO szintű leírással való szoros konceptuális kapcsolatból következnek, s ezek a jellegzetességek különböztetik meg az ismertebb geminál-módszerektől (pl. [78-81]), az ún. GVB módszertől [82] vagy a PCILO módszer ab initio szintű általánosítására tett kísérletektől [83,84] stb. Már a Surján Péter által vizsgált CNDO-szintű SLG modelleket [77] is alapvetően megkülönböztette a

PCILO leírástól az, hogy a kötések szigorúan lokalizált részén belül a korrelációt az SLG modell egzaktul tárgyalja, míg a PCILO módszer a kötésekben belüli (nagy) korrelációt és a kötések közötti (általában viszonylag kisebb) különböző kölcsönhatásokat megkülönböztetés nélkül, a perturbációs elmélet ugyanolyan rendjében tárgyalja.*

Az előző alpont egy-egy kötéshez rendelt kötő- és lazítópályáihoz hasonlóan az egyes kötésekhez most is a bázisfüggvények diszjunkt halmazait rendeljük. A kifejezések egyszerűsítése céljából az ugyanahhoz a kötéshez tartozó χ_{μ} bázisfüggvényeket ortonormálnak tételezzük fel** - a különböző kötésekhez tartozó pályák általában nem ortogonálisak egymásra. (Az atomtörzsek és magányos párok most is mint általánosított értelemben vett kötések lépnek fel, amelyekhez csak ugyanazon az atomon centrált bázispályák tartoznak.)

Nulladrendben a hullámfüggvényt mint a szigorúan lokalizált geminálok antiszimmetrizált szorzatát vesszük fel. (A hullámfüggvény anti-

* Ennek megfelelően az SLG hullámfüggvény (a PCILO-tól eltérően) kifogástalanul írja le a σ -kötések disszociációját [77]. Megállapíthatjuk azt is, hogy az általunk javasolt séma nemcsak egy nulladrendű egydetermináns hullámfüggvény megkonstruálása erejéig támaszkodik a molekula kémiai szerkezeti képletére, mint a PCILO módszer, hanem a különböző effektusok leírásának szintjét és elméleti eszközeit következetesen a konjugált ketős kötések nem tartalmazó molekulákra vonatkozó általános kémiai tapasztalat figyelembevételével igyekszik megválasztani.

**

Minimális bázis használata esetén ezek a pályák pl. mint a fent tárgyalt ortonormális kötő- és lazítópálya vehetők fel. Általános esetben az ugyanahhoz a kötéshez tartozó pályák ortogonalitása pl. Löwdin-ortogonalizációval biztosítható. (A kötésen belüli ortogonalitás feltételezése nem jelent kémiai értelemben megszorítást, mivel a kötéshez tartozó hullámfüggvényt ugyanis "teljes CI" szinten határozzuk meg.) Megjegyzem, hogy [Sz.22]-ben még nem éltünk ezzel az ortogonalitási feltételezéssel; az alábbi leírásban másutt is bevezettem az előzetes numerikus vizsgálatok által sugallt kisebb változtatásokat; a jelöléseket is minimálisan megváltoztattam.

szimmetriáját a II. fejezetben tárgyalt másodkvantált formalizmus alkalmazása biztosítja.) Minden kötésre definiáljuk [77, Sz. 22] a

$$\hat{\Psi}_i^{q+} = \sum_{\mu < \nu}^{(i)} c_{\mu\nu}^{iq} \hat{\chi}_\mu^+ \hat{\chi}_\nu^+ \quad (231)$$

összetett keltő operátorokat, melyek az i -edik kötés q -adik állapotának megfelelő kételektronos függvényt (geminált) generálják. (231)-ben a szumma-jel feletti "(i)" azt jelzi, hogy az összegzés csak az i -edik kötéshez sorolt bázispályákra terjed ki. A nulladrendű (SLG) hullámfüggvényt tehát a következő alakban lehet felírni:

$$|\psi_0\rangle = \hat{\Psi}_1^{0+} \hat{\Psi}_2^{0+} \dots \hat{\Psi}_n^{0+} |\text{vac}\rangle \quad (232)$$

A $\hat{\Psi}_i^{q+}$ -nek megfelelő kételektronos "valódi" eltüntető operátor a (13)-ban definiált $\hat{\Phi}_\mu$ egyelektronos "valódi" eltüntető operátorokkal fejezhető ki [Sz. 22]; valós esetet feltételezve:

$$\hat{\Phi}_i^{q-} = \sum_{\mu < \nu}^{(i)} c_{\mu\nu}^{iq} \hat{\Phi}_\mu^- \hat{\Phi}_\nu^- \quad (233)$$

Mint azt eredetileg ortogonális bázis esetére Surján Péter megmutatta [77], a $\hat{\Psi}_i^{q+}$, $\hat{\Phi}_i^{q-}$ operátorok összetett volta a következő sajátos kommutációs tulajdonságokat eredményezi:

$$\begin{aligned} [\hat{\Psi}_i^{q+} ; \hat{\Psi}_k^{p+}] &= [\hat{\Phi}_i^{q-} ; \hat{\Phi}_k^{p-}] = 0; \\ [\hat{\Phi}_i^{q-} ; \hat{\Psi}_k^{p+}] &= \delta_{ik} \delta_{pq} \hat{Q}_i^p, \end{aligned} \quad (234)$$

ahol

$$\hat{Q}_i^p = 1 + \sum_{\mu, \nu, \lambda}^{(i)} c_{\nu\lambda}^{ip} c_{\lambda\mu}^{ip} \hat{\chi}_\mu^+ \hat{\Phi}_\nu^- \quad (235)$$

A (235)-ben fellépő összeg mutatja, hogy a kételektronos állapotok nem elemi Bose-részecskék; azonban [77; Sz. 22]

$$\hat{Q}_i^p |vac\rangle = |vac\rangle, \quad (236)$$

és ezért a \hat{Q}_i^p operátor nem lép fel egyetlen további kifejezésben sem.

A (41)-nek megfelelő alakban felírt Hamilton-operátor egy-, két-, három- és négykötésű tagok összegeként írható fel; a perturbációs elmélet második rendjéig bezárólag azonban a három- és négykötésű tagok még nem játszanak szerepet.* Ha bevezetjük az egyedi kötéseknek a kötések közötti induktív effektusokat is figyelembevevő effektív Hamilton-operátort**

$$\hat{H}_i^{eff} = \sum_{\mu, \nu} \overline{h_{\mu\nu}^{eff}} \hat{\chi}_\mu^+ \hat{\phi}_\nu^- + \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu, \lambda, \sigma} [\chi_\mu \chi_\nu | \chi_\lambda \chi_\sigma] \hat{\chi}_\mu^+ \hat{\chi}_\nu^+ \hat{\phi}_\sigma^- \hat{\phi}_\lambda^- \quad (237)$$

ahol

$$\overline{h_{\mu\nu}^{eff}} = (h_{\mu\nu}^{eff} + h_{\nu\mu}^{eff})/2, \quad (238)$$

$$h_{\mu\nu}^{eff} = h_{\mu\nu} + \sum_{\substack{j \\ (j \neq i)}} \sum_{\lambda, \sigma} P_{\lambda\sigma}^j ([\varphi_\mu \varphi_\lambda | \chi_\nu \chi_\sigma] - [\varphi_\mu \varphi_\lambda | \chi_\sigma \chi_\nu]), \quad (239)$$

és

$$P_{\lambda\sigma}^j = \langle vac | \hat{\phi}_j^0 \hat{\chi}_\lambda^+ \hat{\phi}_\sigma^- \hat{\phi}_j^0 | vac \rangle, \quad (240)$$

akkor nagyobb nehézségek nélkül meg lehet oldani az egyes kötések teljes ("full") CI problémáját, ami a megfelelő kételektronos modell-problémák Schrödinger-egyenletének egzakt megoldását adja. (Ezek az egyenletek a $P_{\lambda\sigma}^j$ általánosított sűrűségmátrix-elemekeken keresztül természetesen

* A "kémiai Hamilton-operátornak" megfelelő formalizmus alkalmazásával a három- és négykötésű tagok feltehetően ki is zárhatók az explicit vizsgálatból a báziskiterjesztési probléma megfelelő analizise segítségével.

** Valamennyi kifejezés spinpályákra vonatkozik.

tesen össze vannak csatolva, úgyhogy a megoldások iterációs úton kereshetők csak még.)

Megjegyzem, hogy azért kellett bevezetni az effektív egyelektronmátrix (238) szimmetrizálását, hogy az egyes kötések effektív Schrödinger-egyenleteire hermitikus mátrix sajátérték-egyenletet kapjunk, és ezáltal az azonos kötések különböző nulladrendű gemináljainak ortogonalitását biztosítsuk. Ez a szimmetrizálás egy "átfedési-polarizációs" tagot eredményez a perturbációs energiakifejezésben, aminek nincs megfelelője ortogonális bázisok használata esetén.

A Surján Péterrel és Lukovits Istvánnal kapott előzetes numerikus eredmények is megerősítik azt a várakozást, hogy már a nulladrendű SLG hullámfüggvényekből számolható elsőrendű perturbációs energiák is igen jók kell legyenek, hiszen tükrözik mind a kötések közötti induktív effektusokat, mind a kötésekben belüli (az adott bázisban figyelembevehető) teljes "bal-jobb" korrelációt [Sz. 22]. Az eredmények további számottevő javulása várható, ha a kötések közötti kölcsönhatásokat is figyelembe vesszük a II.8.pontban leírt biortogonális perturbációs elmélet segítségével. Surján Péterrel és Lukovits Istvánnal levezettük, s [Sz. 22]-ben megadtuk azokat a terjedelmes (de valószínűleg elég könnyen programozható) kifejezéseket, amelyek ahhoz szükségesek, hogy az egyes kötések között a perturbációs elmélet második rendjében fellépő polarizációs, delokalizációs és diszperziós jellegű kölcsönhatásokat kiszámítsuk.

V. ÖSSZEFOGLALÁS

Disszertációm a kémiai kötéssel kapcsolatos egyes kvantum-kémiai problémák vizsgálatának szenteltem. Mint a Bevezetésben (I. fejezet) részletesen kifejtettem, ennek során figyelmemet elsősorban nem a konkrét molekulák hullámfüggvényeinek meghatározására szolgáló számítási metodikák felé fordítottam, hanem a molekulák fizikai és kémiai nézőpontból való leírása közötti kapcsolat elvi, fogalmi kérdéseire igyekeztem koncentrálni.

Munkám egyik legfontosabb célja az volt, hogy előrelépjünk az olyan, a kémiai általánosítást lehetővé tevő rendkívül fontos tapasztalati tények kvantummechanikai alapokról való értelmezésében, mint pl. az, hogy léteznek hasonló kötések hasonló molekulákban, amelyek nyilvánvalóan az egyik molekuláról a másokra átvihető kölcsönhatások eredményeként jönnek létre. Ezért értekezésem II. fejezetében speciális kémiai szempontú analízisnek vettem elé a kvantumkémia-ban szokásos Born-Oppenheimer Hamilton-operátort az LCAO séma és a nem ortogonális bázisfüggvényekre vonatkozó "vegyes" másodkvantált formalizmus felhasználásával.

Az említett formalizmus keretében először definiáltam az atomi töltés (populáció) operátorát, és bizonyítottam, hogy ennek várható értéke éppen az adott atom Mulliken-féle bruttó populációja. Ebből következik, hogy az atomi töltés Mulliken-féle definíciója az egyetlen, amely konzisztens az LCAO módszer belső (matematikai) struktúrájával.

Ezt követően felbontottam a molekulán belül ható kölcsönhatásokat leíró Born-Oppenheimer Hamilton-operátort oly módon, hogy elkülöníthetővé váltak

- a) az egyes atomokon belül ható kölcsönhatások;
- b) az egyes atom-párok közötti elektrosztatikus, illetve átfedési kölcsönhatások;
- c) a véges bázis használata miatt feléépítő - fizikai értelemmel nem rendelkező - korrekciós tagok.

A Hamilton-operátor fizikai jelentéssel bíró tagjaiban nem lépnek fel három- és négycentrumú integrálok. Ezáltal a kapott elmélet lehetővé tette, hogy szigorú kvantummechanikai alapokról kiindulva megfelelően értelmezzük azt a tapasztalati tényt, hogy az atomok között elsődlegesen páronkénti kölcsönhatások működnek. Az elmélet keretében a Hamilton-operátor atomon belüli tagjai adott bázis használata esetén mindannyiszor azonosak, valahányszor az adott atom előfordul egy molekulában; ugyanez érvényes az egyes atompárokra, melyek kölcsönhatási operátora csak a magtávolságtól (és természetesen az alkalmazott bázistól) függ. Ezért a kapott elméletet "kémiai Hamilton-operátor" formalizmusnak neveztem el.

Az egyes atomokon belüli tagoknak, illetve a közöttük ható elektrosztatikus kölcsönhatásoknak a Hamilton-operátorban való különválasztása lehetővé teszi, hogy külön kezeljük az atomi energiákat, valamint az egymást jórészt kompenzáló durva elektrosztatikus effektusokat. Így a "kémiai Hamilton-operátor" formalizmus segítségével csökkenthetők az abból adódó nehézségek, hogy a kvantumkémiai számítások során a keresett energia-jellegű mennyiségek mint nagy számok kis különbségei állnak elő.

A Hamilton-operátor felbontása alapján az energia hasonló particionálása is lehetséges; levezettem a megfelelő képleteket az ab initio SCF-LCAO-MO módszerrel kapott hullámfüggvények esetére.

A "kémiai Hamilton-operátor" formalizmust intermolekuláris kölcsönhatások esetére is alkalmaztam. Ennek segítségével bevezettem a molekulák közötti kölcsönhatás operátorát, leválasztva a műtermékeket eredményező ún. "bázisszuperpozíciós hibáért" (BSSE) felelős nem fizikai tagokat. Explicit képletet adtam meg egy "szupermolekulára" végzett szokványos SCF-LCAO-MO számítás során kapott energia aktuális BSSE tartalmára.

A Rayleigh-Schrödinger perturbációs elméletet biortogonális függvényekre általánosítva olyan Møller-Plesset típusú perturbációs elméletet javasoltunk az intermolekuláris kölcsönhatások számítására, amelyben BSSE eleve fel sem lép. A perturbációs számítás második rendjéig nincs interferencia a molekulán belüli elektronkorreláció és az intermolekuláris kölcsönhatások között és így a megfelelő másodrendű energiakorrekciók egymástól függetlenül határozhatók meg.

Értekezésem III. fejezetében azzal a kérdéssel foglalkoztam, hogy miként lehet az ab initio hullámfüggvények a posteriori analízisével közvetlen kémiai értelemmel bíró információkhoz jutni. Ebből a célból definiáltam az ab initio kvantumkémiai elmélet keretében az egyes atompárok közötti kötésrendet (multiplicitást), valamint az egyes atomok molekulán belüli teljes, ill. szabad vegyértékét jellemző kvantumkémiai indexeket és vizsgáltam különböző tulajdonságaikat. A kötésrendeket és vegyértékeket feltüntető molekuladiagramok a mole-

kulák kötésviszonyainak gyors kvalitatív áttekintését teszik lehetővé és közvetlen kapcsolatot teremtenek a kvantumkémiai leírás és a klasszikus kémiai szerkezeti képletek között. Ugyanis a kötésrend- és vegyértékindexek a hullámfüggvény alapján könnyen számolható paraméterek, és a következő hasznos tulajdonságokkal rendelkeznek:

- a) A legegyszerűbb esetekben - pl. H_2 , N_2 molekulákra végzett minimális bázisú SCF számítások - a kötésrendekre és vegyértékekre kapott eredmények összeesnek a klasszikus vegyérték-elmélet által előírt egész számokkal;
- b) Általános esetben a kötésrendek és vegyértékek nem szigorúan egész számok, de még nagyobb molekulák esetén is a megfelelő klasszikus értékekhez közeli eredményeket kapunk;
- c) Az egész értékektől való eltérések a különböző bázisok hatásával, valamint a kötések részleges poláros jellegével és delokalizációs effektusokkal hozhatók kapcsolatba; ennek megfelelően gyakran jól interpretálhatók egyszerű fizikai megfontolások segítségével;
- d) A kötésrend- és vegyértékindexek különösen alkalmasak arra, hogy leírjuk és interpretáljuk a hasonló molekulák sorában fellépő molekulaszervezeti változásokat;
- e) A kémiai elvárásnak durván ellentmondó kötésrendek és vegyértékek arra utalnak, hogy a felhasznált bázis valószínűleg kvalitatív értelemben is alkalmatlan az adott molekula vizsgálatára;

- f) Az F_A szabadvegyérték-index azoknak a "pontoknak" elméleti megfelelője, amelyekkel a gyökös centrum helyét szokták jelölni a szerkezeti képleteken; várható, hogy az F_A értékek a különböző atomok gyökös reaktivitásának mértékéül szolgálhatnak;
- g) Eltérő fizikai tartalmuk ellenére jó korreláció figyelhető meg az általam javasolt kötésrendindexek és a kötések erősségének jellemzésére használt másik paraméter, a Mulliken-féle átfedési populáció értékei között;
- h) A kötésrend- és vegyértékindexek univerzálisan alkalmazhatók, felhasználhatók az extended Hückel módszer és más szemiempirikus elméletek keretében is. Ortonormált bázis és zárthéjú SCF módszer alkalmazása esetén az általam bevezetett indexek definíciói átmennek a CNDO elmélet keretében az irodalomban korábban javasolt képletekbe; ennek megfelelően az ab initio kötésrendindex a CNDO módszer keretében jól bevált, közismert Wiberg-index átfedő bázis esetére való általánosításának tekinthető;
- i) A kötésrend- és vegyértékindexek rotációsan és hibridizációsan invariáns mennyiségek.

Tisztáztam a kötésrend- és vegyértékindexeknek a kétcentrumú elektrosztatikus kölcsönhatások kicserélődési komponensével, illetve a másodrendű sűrűségmátrix kicserélődési tagjával fennálló szoros kapcsolatot. A kötésrend a kétcentrumú kölcsönhatások nem klasszikus ki-

cserélődési részét tükrözi, a teljes vegyérték az atom egyszeresen betöltött pályáinak effektív számát adja meg.

Analizáltam azokat a feltételeket, amelyek mellett az azonosmagvú kétatomos molekulák átfedő bázisban számolt LCAO-MO hullámfüggvényeiből kapott kötésrendek egész ill. félegész számok. Bizonyítottam, hogy ennek elégséges feltétele az, ha az atompályák ortonormálásával és ún. párosításával nyert speciális bázisban (minden pályának a másik atom pályái közül csak eggyel van nem zérus átfedése) az egymásnak megfelelő pályákból felépített kötő és lazító pálya-párokból vagy mindkettő betöltött ill. üres, vagy csak a kötőpálya van betöltve. (Erre az esetre vezethető vissza az is, ha minden szimmetria-speciesben csak egy betöltött MO van.) Ezekben az esetekben a kötésrend a kötő- ill. lazítópályákon lévő elektronok száma közötti különbség felével egyenlő.

Egyszerű modell segítségével analitikusan vizsgáltam a háromcentrumú kételektronos kötések és megállapítottam, hogy a középső atomnak a két szélsővel $\frac{1}{2}$ -es, a két szélső atomnak egymással $\frac{1}{4}$ -es kötésrendje van. Ez az eredmény jól felhasználható a diborán molekula szerkezetének értelmezéséhez, amelyben a két háromcentrumú kötés eredményeként a bóratomok között 0,5 körüli kötésrend jelenik meg.

Részletesen vizsgáltuk a d-pályák jelentőségét hipervalens (négyes ill. hatos formális vegyértékű) kétatomok esetén. Megállapítottam, hogy a d-pályák kétértékű kén esetén (az oxigén esetéhez hasonlóan) polarizációs függvények szerepét töltik be, hipervalens kén esetén azonban valódi vegyértékpályáknak tekintendők: d-pályák nélkül a torzult tetraéderes geometriájú, négy- ill. hatértékű kén tartalmazó

csoportok elektronszerkezetének alapvető kvalitatív aspektusai sem írhatók le.

Végrehajtottam a kötésrend- és vegyértékindexek korrelált (nem egydetermináns) hullámfüggvények esetére való általánosítását. Megállapítottam, hogy a kötésrend megfelelő értelmezéséhez a másodrendű sűrűségmátrixban külön kell választani a kicserélődési és korrelációs effektusokat. Korrelált hullámfüggvények esetén a szabadvegyérték-index még zárthéjú molekulák esetén sem zérus, és az adott atomon lokalizált spinek effektív számának mértékét adja meg.

A H_2 molekula Weinbaum-féle hullámfüggvényét analitikusan vizsgálva megállapítottam, hogy ha a hullámfüggvény korrektül írja le a molekula disszociációját, a kötésrend- és vegyértékindexek is a fizikai várakozásnak megfelelő módon viselkednek a disszociáció során: a H_2 molekulában az atomok teljes vegyértéke minden magtávolságnál egyenlő; egyensúlyi magtávolságnál ennek $\cong 95\%$ -a van lekötve a kötésben és a fennmaradó $\cong 5\%$ szabad. A magtávolság növekedésével a kötésrend csökken, a szabad vegyérték nő; a végtelen magtávolság esetén a kötésrend zérus és az egész vegyérték szabaddá válik.

A molekulapálya módszer keretében gyakran viszonylag jó hullámfüggvények írhatók fel közvetlenül a molekula szerkezeti képlete alapján, oly módon, hogy az egyes kötések leírására a szomszédos atomok egymás felé mutató hibrid atompályáiból egy-egy lokalizált molekulapályát konstruálunk. Értekezésem IV. fejezetében azzal a lehetőséggel foglalkoztam, hogy nemortogonális lokalizált pályák alkalmazásával velük figyelembe az egyes kötések között ható delokalizációs stb. kölcsönhatásokat, illetve, hogy a hullámfüggvények a posteriori analízi-

se során megtaláljuk az egyes kötéseknek megfelelő, s a kötések közötti kölcsönhatásokat is tükröző nemortogonális lokalizált pályákat. Levezettem a Mulliken-féle populációs analízisből származó Magnasco-Perico-féle (ortonormált bázis esetén projekciós) kritérium szerint maximálisan egy-egy atomra vagy atompárra lokalizált pályák meghatározására szolgáló egyenleteket. Ezek felhasználásával CNDO szintű modelszámításokat végeztünk különböző szénatomszámú telített molekulákra. Megállapítottuk, hogy a hasonló molekulákban hasonló kötésekhez tartozó lokalizált pályák szigorúan lokalizált részei rendkívül hasonlók. A pályák fennmaradó delokalizált komponensei - bár kicsik -, igen fontosak a molekula megfelelő leírása szempontjából, s még rokon molekulák esetén is teljesen eltérőek. Az ortogonalitási megszorítás elhagyása tehát önmagában nem oldja meg a lokalizált pályák átvihetőségével kapcsolatos nehézségeket.

Az egyes kötéseknek megfelelő kötő- és lazítópályák bázisára áttérve kimutattuk, hogy a delokalizációs komponensek lényegében úgy jönnek létre, hogy az adott kötés kötőpályájához kismértékben hozzákeveredik a többi kötéslazítópályája.

Bizonyítottam egy általános tételt speciális struktúrájú lokalizált pályák létezéséről. E tétel egy lehetséges megfogalmazása: mindig lehet olyan (nemortogonális) egzakt betöltött pályákat konstruálni, amelyek mindegyike a közelítő betöltött pályák közül egyet és csak egyet tartalmaz. Az ilyen speciális struktúrájú lokalizált pályák a posteriori meghatározására megfelelő algoritmust dolgoztam ki.

A speciális struktúrájú lokalizált pályák közelítő a priori meghatározására különböző perturbációs jellegű rekurziós algoritmusokat javasoltam, ill. javasoltunk az egyes kötések kötő- ill. lazító pályáiból álló bázis esetére. Ezek egyikét sikerrel alkalmaztuk a molekulán belüli "téren át" és "kötés(ek)en át" terjedő delokalizációs kölcsönhatások megkülönböztetésére ill. megbecslésére. Kidolgoztuk a bázisfüggvények közötti átfedés ill. az SCF effektusok figyelembevételére szolgáló algoritmusokat is.

A lokalizált pályák általánosításaként szigorúan lokalizált geminálokat javasoltunk az egyes kötések leírására. Ez lehetővé teszi a kötéson belüli elektronkorreláció és a disszociáció megfelelő leírását. A kötések közötti kölcsönhatás perturbációs módszerrel vehető figyelembe.

Befejezésül szeretnék hangot adni annak a reményemnek, hogy a disszertációban összefoglalt eredményeim elősegíthetik, hogy jobban megértsük a molekulákon belül és az egyes molekulák között ható különböző kölcsönhatásokat, világosabbá tegyük a molekulák fizikai és kémiai leírásmódja közötti kapcsolatot, pontosítsuk az általános kémia egyes fogalmait. A kötésrend- és vegyértékindexeknek illetve a nemortogonális lokalizált pályáknak konkrét kvantumkémiai számítások eredményeinek a posteriori analízisére való felhasználása segítséget adhat a kémiai kutatás során felmerülő különböző elméleti-kémiai és szerkezeti-kémiai kérdések megoldásában. Remélem azt is, hogy kutatásaim a kvantumkémia számítási módszereinek fejlesztéséhez is hasznos új szempontokkal járulnak hozzá.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Mindenekelőtt szeretnék köszönetet mondani azoknak a kollégáknak, akik a disszertációban összefoglalt munka egy-egy részében részt vettek, akikkel a közös eredményekről közös publikációkban számoltunk be: *Hargittai Istvánnak, Kálmán Alajosnak, Kertész Miklósnak, Lukovits Istvánnak, Náray-Szabó Gábornak, Párkányi Lászlónak, Révész Mártának és Surján Péternek*. A velük folytatott együttműködés nagyon sokkal járult hozzá munkám eredményeihez. Külön ki szeretném emelni, hogy igen sokat köszönhetek a Surján Péterrel való tartós, intenzív szakmai kontaktusnak.

Köszönetet szeretnék mondani *Schay Géza* Professzor Úrnak azért a morális támogatásért, amivel megerősített engem abban, hogy kutatásaimban helyes célkitűzések vezetnek, és úgyszintén a disszertáció kéziratához fűzött hasznos megjegyzéseiért. Köszönettel tartozom még az alábbi kollégáknak, akik a disszertációt szintén elolvasták s kritikájukkal segítettek a végső szöveg kialakításában: *Kapuy Edének, Lukovits Istvánnak, Náray-Szabó Gábornak, Révész Mártának és Surján Péternek*.

Szeretném megköszönni az MTA Központi Kémiai Kutató Intézete vezetőségének a munkám iránt tanúsított megbecsülést és azt, hogy biztosították az elvégzéséhez szükséges feltételeket.

Végül, de nem utolsósorban, szeretném megköszönni *Leszták Sándornak* azt a rendkívüli gondosságot, amivel dolgozatomat legépelte. Külön köszönöm neki azt a találékonyságot, hogy megoldotta a mátrixok vastag betűvel való gépelését, amitől a bonyolult kifejezések sokkal áttekinthetőbbé váltak.

PUBLIKÁCIÓS JEGYZÉK

I. Az értekezés témaköréből készült publikációk (a disszertáció fejezeteinek megfelelő sorrendben)

- Sz.1. I. MAYER: Towards a "chemical" Hamiltonian. Internat. J. Quantum Chem. 23, 341-363 (1983)
- Sz.2. I. MAYER: Charge, bond order and valence in the ab initio SCF theory. Chem. Phys. Letters, 97, 270-274 (1983)
- Sz.3. P.R. SURJÁN, I. MAYER, I. LUKOVITS: Second-quantization-based perturbation theory for intermolecular interactions without basis set superposition error. Chem. Phys. Letters, 119, 538-542 (1985)
- Sz.4. I. MAYER: Comments on the quantum theory of valence and bonding: Choosing between alternative definitions. Chem. Phys. Letters, 110, 440-444 (1984)
- Sz.5. I. MAYER: Bond orders and valences in the SCF theory: A comment. Theor. Chim. Acta, 67, 315-322 (1985)
- Sz.6. I. MAYER: Bond order and valence: Relations to Mulliken's population analysis. Internat. J. Quantum Chem. 26, 151-154 (1984)
- Sz.7. I. MAYER: On bond orders and valences in the ab initio quantum chemical theory. Internat. J. Quantum Chem. 29, 73-84 (1986)
- Sz.8. I. MAYER: Bond orders and valences from ab initio wave functions. Internat. J. Quantum Chem. 29, 477-483 (1986)

- Sz. 9. I. MAYER, M. RÉVÉSZ: Bond orders and valences in some simple sulphur compounds. Inorg. Chim. Acta, 77, L205-L206 (1983)
- Sz.10. I. MAYER, M. RÉVÉSZ, I. HARGITTAI: On the C-S bond length variations and d-orbital participation in some sulphonyl chloride derivatives. Acta Chim. Hung. 114, 159-172 (1983)
- Sz.11. I. MAYER, P.R. SURJÁN: Hypervalency and the sulphur d-orbital problem. Acta Chim. Hung. 117, 85-87 (1984)
- Sz.12. I. MAYER: Bond orders and valences: Role of d-orbitals for hypervalent sulphur. THEOCHEM, elfogadva
- Sz.13. MAYER I.: Kötésrend- és vegyértékindexek az ab initio kvantumkémiában. Kém. Közl. elfogadva
- Sz.14. I. MAYER, L. PÁRKÁNYI, A. KÁLMÁN: On the role of sulphur d-orbitals in forming the S...O short contacts. (előkészületben)
- Sz.15. MAYER I., RÉVÉSZ M.: Nemortogonális lokalizált pályák. Kém. Közl. 54, 205-212 (1980)
- Sz.16. P.R. SURJÁN, M. RÉVÉSZ, I. MAYER: Strictly localized molecular orbitals. J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 77, 1129-1131 (1981)
- Sz.17. I. MAYER: Non-orthogonal localized orbitals to study delocalization effects. Chem. Phys. Letters, 89, 390-394 (1982)
- Sz.18. P.R. SURJÁN, I. MAYER: Delocalization corrections to the strictly localized molecular orbitals. A linearized SCF approximation. Theor. Chim. Acta, 59, 603-607 (1981)

- Sz.19. P.R. SURJÁN, I. MAYER, M. KERTÉSZ: Localization and delocalization: Distinction between through space and through bond interactions. J. Chem. Phys. 77, 2452-2459 (1982)
- Sz.20. P.R. SURJÁN, G.NÁRAY-SZABÓ, I. MAYER: Conformational analysis by bond orbitals with delocalization corrections: Rotation of the Ser-195 side chain in α -chymotrypsin. Internat. J. Quantum Chem. 22, 929-938 (1982)
- Sz.21. I. MAYER, P.R. SURJÁN: Localization and delocalization II. Role of overlap in interbond interactions. J. Chem. Phys. 80, 5649-5658 (1984)
- Sz.22. P.R. SURJÁN, I. MAYER, I. LUKOVITS: The interaction of chemical bonds II. Ab initio theory for overlap, delocalization and dispersion interactions. Phys. Rev. A, 32, 748-755 (1985)

II. Szerzőnek az értekezésben hivatkozott egyéb dolgozatai

- Sz.A1. MAYER I.: Kém.Közl., 44, 480 (1975).
- Sz.A2. MAYER I.: "Fejezetek a kvantumkémiaiából" (Szakmérnöki jegyzet).
Mérnöktovábbképző Intézet, Budapest, nyomdában.
- Sz.A3. MAYER I.: Magy.Kém.Foly., 76, 607 (1970)
- Sz.A4. I. MAYER, I. HARGITTAI: Z.Naturforsch., 34A, 911 (1979)
- Sz.A5. S. ANGELOV, I. MAYER: Acta Phys.Hung., nyomdában
- Sz.A6. I. MAYER: Advances Quantum Chem., 12, 189 (1980)
- Sz.A7. MAYER I.: Kandidátusi értekezés, Budapest, 1977
- Sz.A8. I. MAYER: Internat.J.Quantum Chem., 29, 31 (1986)
- Sz.A9. I. MAYER: Acta Phys.Hung. 30, 373 (1971)

IRODALOMJEGYZÉK

1. H.C.Longuet-Higgins: p.105 in "Quantum Theory of Atoms, Molecules and the Solid State" (ed. P.-O.Löwdin), Academic Press, New York, 1966.
2. E.S.Krjacsco, Ju.A.Krugljak: Dokl.Akad.Nauk Ukr.SzSzR. A (3), 253 (1976).
3. E.S.Kryachko, Yu.A.Kruglyak: "Nonorthogonal Representation of the Second Quantization" Preprint No. ITP-75-112E, Kijev, 1975.
4. V.Kvasnička: Chem.Phys.Letters, 51, 165 (1977)
5. M.Moshinsky, T.Y.Seligman: Ann.Phys. (N.Y.) 66, 311 (1971).
6. Ph.W.Payne: J.Chem.Phys., 77, 5630 (1982).
7. J.F.Gouyet: J.Chem.Phys., 59, 4637 (1973).
8. N.Fuchikami, R.Block: Physica (Utrecht) B112, 369 (1982).
9. J.Koutecký, A.Laforge: Int.J.Quantum Chem., 11, 505 (1977).
10. J.F.Gouyet: J.Chem.Phys., 60, 3690 (1974).
11. E.Kochanski, J.F.Gouyet: Mol.Phys., 29, 693 (1975).
12. E.Kochanski, J.F.Gouyet: Theor.Chim.Acta, 39, 329 (1975).
13. J.M.Norbek, R.McWeeny: Chem.Phys.Letters, 34, 206 (1975).
14. J.G.Schubert, P.R.Certain, J.M.Norbeck: J.Chem.Phys., 66, 2331 (1977).
15. J.P.Dahl: Int.J.Quantum Chem., 14, 191 (1978).
16. H.Stoll, G.Wagenblast, H.Preuss: Theor.Chim.Acta 57, 169 (1980).
17. L.Lathouwers: p.77 in "Quantum Science" (ed. J.-L.Calais, O.Goscinski, J.Linderberg, Y.Öhrn) Plenum Press, New York, 1976.

18. R.S.Mulliken: J.Chem.Phys., 23, 1833, 1841, 2338, 2343 (1955).
19. G.G.Hall: "Chairman's remarks" Előadás az 5-ik Nemzetközi Kvantumkémiai Kongresszuson, Montreal, 1985. augusztus.
20. K.R.Roby: Mol.Phys., 27, 81 (1974).
21. R.F.W.Bader, T.T.Nguyen-Dang: Advances Quantum Chem., 14, 63 (1981).
22. P.-O.Löwdin: Phys.Rev., 97, 1974 (1955).
23. M.Gussoni, C.Castiglioni, M.Miragoli, G.Luigi, G.Zerbi: Spectrochim.Acta A41, 371 (1985).
24. a) C.Castiglioni, M.Gussoni, G.Zerbi: J.Chem.Phys., 80, 3916 (1984).
b) C.Castiglioni, M.Gussoni, M.Miragoli, G.Zerbi: Mol.Cryst.Liq. Cryst., 117, 295 (1985).
25. K.Ruedenberg: J.Chem.Phys., 19, 1433 (1951).
26. R.S.Mulliken: J.Chim.Phys., 46, 675 (1949).
27. H.Fischer, H.Kollmar: Theor.Chim.Acta, 16, 163 (1970).
28. M.C.Zerner, R.G.Parr: J.Chem.Phys., 69, 3858 (1978).
29. Kapuy E., Török F.: "Az atomok és molekulák kvantumelmélete". Akadémiai Kiadó, Budapest, 1975.
30. M.S.de Giambiagi, M.Giambiagi, F.E.Jorge: Z.Naturforsch., 39A, 1259 (1984).
31. M.S.de Giambiagi, M.Giambiagi, F.E.Jorge: Theor.Chim.Acta, 68, 337 (1985).
32. M.Giambiagi, M.S.de Giambiagi, D.R.Grepel, C.D.Heymann: J.Chim. Phys., 72, 15 (1975).
33. K.A.Wiberg: Tetrahedron, 24, 1083 (1968).
34. S.Ehrenson, S.Seltzer: Theor.Chim.Acta, 20, 17 (1971).

35. N.P.Boriszova, Sz.G.Szemjonov: Vesztn.Leningrad.Univ., 1976,
No.16, 98.
36. N.P.Boriszova, Sz.G.Szemjonov: Vesztn.Leningrad.Univ., 1973,
No.16, 119.
37. K.Jug: személyes közlés
38. Sz.G.Gagarin, Ju.A.Tyetyerin, Ju.P.Dikov: Zs.Fiz.Himiji, 57,
2622 (1983).
39. P.-O.Löwdin: J.Appl.Phys.Suppl., 33, 251 (1962).
40. A.T.Amos, G.G.Hall: Proc.Roy.Soc., A263, 483 (1961).
41. P.Karadakov: Int.J.Quantum Chem., 27, 699 (1985).
42. D.R.Armstrong, P.G.Perkins, J.J.P.Stewart: J.Chem.Soc.Dalton
Trans., 1973, 838.
43. D.R.Armstrong, P.G.Perkins, J.J.P.Stewart: J.Chem.Soc.Dalton
Trans. 1973, 2273.
44. M.S.Gopinathan, K.Jug: Theor.Chim.Acta, 63, 497,511 (1983).
45. D.A.Dixon, D.L.Lindner, W.N.Lipscomb: Biochemistry, 18, 5770
(1979).
46. M.A.Natiello, J.A.Medrano: Chem.Phys.Letters, 105, 180 (1984).
47. M.A.Natiello, J.A.Medrano: J.Compat.Chem., 6, 108 (1985).
48. J.Baker: Theor.Chim.Acta, 68, 221 (1985).
49. L.Salem: "The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems",
Benjamin,New York, 1966.
50. C.Cohen-Addad, M.S.Lehmann, P.Becker, L.Párkányi, A.Kálmán:
J.Chem.Soc.Perkin Trans.II., 1984, 191.
51. R.Zahradnik, R.Polák: "Zaklady kvantové chemie" SNTL-Naklada-

- telstvi technické literatury, Praha 1976. (Orosz fordítása: R. Zahradnik, R. Polák: "Osznovi kvantovoj himiji" Mir, Moszkva, 1979; angol fordítása: R. Zahradnik, R. Polák: "Elements of Quantum Chemistry", Plenum Press, New York 1981).
52. A. Schmiedekamp, D.W.J. Cruickshank, S. Skaarup, P. Pulay, I. Hargittai, J.E. Boggs: J. Am. Chem. Soc., 101, 2002 (1979).
53. N.C. Baird, K.F. Taylor: J. Comput. Chem., 2, 225 (1981).
54. P.G. Mezey, E.-C. Haas: J. Chem. Phys., 77, 870 (1982).
55. M. Hargittai, I. Hargittai: J. Chem. Phys., 59, 2513 (1973).
56. J. Janszky, R.H. Bartram, A.R. Rossi, G. Corradi: Chem. Phys. Letters, 124, 26 (1986).
57. S. Weinbaum: J. Chem. Phys., 1, 593 (1933).
58. C. Edmiston, K. Ruedenberg: p.263 in "Quantum Theory of Atoms, Molecules and the Solid State" (ed. P.-O. Löwdin), Academic Press, New York, 1966.
59. S.F. Boys: p.253 in "Quantum Theory of Atoms, Molecules and the Solid State" (ed. P.-O. Löwdin), Academic Press, New York, 1966.
60. V. Magnasco, A. Perico: J. Chem. Phys., 47, 971 (1967).
61. K.R. Sundberg, J. Bicerano, W.N. Lipscomb: J. Chem. Phys., 71, 1515 (1979).
62. T.K. Brunck, F. Weinhold: J. Am. Chem. Soc., 101, 1700 (1979).
63. G.F. Smits: "Theoretical Investigations on the Nature of Intramolecular Interactions", Doktori értekezés, Leiden, 1985.
64. Surján P.: "A kémiai kötés közvetlen ábrázolása a Hartree-Fock modellben: lokalizált molekulapályák perturbációs elmélete" Kandidátusi értekezés, Budapest, 1984.

65. H.A.Bethe: "Intermediate Quantum Mechanics", Benhamin, New York, 1964.
66. D.I.Blohincev: "Osznovi kvantovoj mechaniki" (4.kiadás) Viszsaja Skola, Moszkva, 1963.
67. P.R.Surján: Croat.Chim.Acta, 56, 289 (1983); 57, 833 (1984).
68. H.Stoll, G.Wagenblast, H.Preuss: Theor.Chim.Acta, 49, 67 (1978); 57, 189 (1980).
69. E.L.Mehler: J.Chem.Phys., 67, 2728 (1977).
70. J.O.Hirschfelder: Chem.Phys.Letters, 1, 325 (1967).
71. J.I.Musher, A.T.Amos: Phys.Rev., 164, 31 (1967).
72. Van der Avoird: Chem.Phys.Letters, 1, 24 (1967).
73. L.Salem: J.Am.Chem.Soc., 90, 543 (1968).
74. A.Sz.Davidov: "Kvantovaja mechanika" Fizmatgiz, Moszkva, 1963.
75. V.Barone, J.Douady, Y.Ellinger, R.Subra, G.Del Re: J.Chem.Soc. Faraday Trans II., 12, 1597 (1979).
76. J.P.Malrieu: in "Semiempirical Methods of Electronic Structure Calculations" (ed. G.A.Segal), Plenum Press, New York, 1977.
77. P.R.Surján: Phys.Rev., 30A, 43 (1984).
78. J.M.Parks, R.G.Parr: J.Chem.Phys., 28, 335 (1958).
79. W.Kutzelnig: J.Chem.Phys., 40, 3640 (1964).
80. E.Kapuy: Theor.Chim.Acta, 6, 281 (1966).
81. W.L.Luken: Theor.Chim.Acta, 78, 1420 (1983).
82. W.A.Goddard III, T.H.Dunnig Jr., W.J.Hunt, P.J.Hay: Accounts Chem.Res., 6, 368 (1973).

83. J.P.Daudey, J.Langlet, J.P.Malrieu: J.Am.Chem.Soc., 96, 3393 (1974).
84. P.Otto, J.Ladik: Int.J.Quantum Chem., 22, 169 (1982).
85. B.Ng, D.J.Newman: J.Chem.Phys., 83, 1758 (1985).

AZ ALKALMAZOTT RÖVIDÍTÉSEK JEGYZÉKE

- AO: atomic orbital - atompálya
- b.ext.: basis extension - báziskiterjesztési (komponens)
- CI: configuration interaction - konfigurációs kölcsönhatás
- CNDO: complete neglect of differential overlap - a differenciális átfedés teljes elhanyagolása
- DODS: different orbitals for different spins - különböző pályák különböző spinre
- GVB: generalized valence bond - általánosított VB
- HF: Hartree-Fock (egyenletek, módszer)
- LCAO: linear combination of atomic orbitals - az atompályák lineáris kombinációja
- LMO: localized molecular orbital - lokalizált molekulapálya
- MC SCF: multiconfigurational SCF - multikonfigurációs SCF (módszer)
- MO: molecular orbital - molekulapálya
- o, occ.: occupied - betöltött (pálya)
- PCILO: perturbational configuration interaction (using) localized orbitals - lokalizált pályákat használó perturbációs CI (módszer)
- PPP: Pariser-Parr-Pople (módszer)
- Q.E.D.: quod erat demonstrandum - amit bizonyítani kellett
- RHF: restricted Hartree-Fock - megszorításos HF
- SCF: self consistent field - önkonzisztens tér; a Hartree-Fock probléma nemlineáris jellegére utaló, a megoldás szokásos iteratív módszeréhez kapcsolódó elnevezés
- SLG: strictly localized geminal - szigorúan lokalizált geminál
- SLMO: strictly localized molecular orbital - szigorúan lokalizált molekulapálya
- UHF: unrestricted Hartree-Fock - megszorítás nélküli HF
- v,virt.: virtuális - üres (pálya)
- VB: valence bond - vegyértékkötés
- ZDO: zero differential overlap - zérus (teljesen elhanyagolt) differenciális átfedés