

13. Molekulamodellezés

Koltai János és Zólyomi Viktor

2013. április

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	2
2. Sokelektronos rendszerek leírása	2
2.1. A Schrödinger-egyenlet sokelektronos rendszerekre	2
2.2. A Born–Oppenheimer-közelítés	3
2.3. A variációs elv és gyakorlati alkalmazása	4
2.4. Geometria optimalizálás, Hellmann–Feynman-tétel	5
2.5. Pauli-elv, szinglett és triplet spinállapotok	6
2.6. Független részecske módszer, Hartree–Fock-közelítés	7
2.7. Szemiempirikus módszerek és molekulamechanika	8
2.8. Sűrűségfunkcionál elmélet, Hohenberg–Kohn-tételek	9
3. A mérés menete	9
3.1. A bázisválasztás kérdése	10
3.2. Molekulák kvalitatív vizsgálata	10
3.2.1. Sztereokémia	11
3.2.2. Elektronsűrűség-eloszlás	12
4. Számolási feladatok	12
5. Gyakorló kérdések	12
6. Mérési feladatok	13
7. Ajánlott irodalom	14

1. Bevezetés

Fizikai rendszerek kvantummechanikai leírása során az első lépés mindig a Schrödinger-egyenlet megoldása. Ezen egyenlet azonban nagyon kevés rendszerre oldható meg egzaktul (harmonikus oszcillátor, hidrogénatom, hidrogén-molekulaion, ...). Már a két elektront tartalmazó héliumatom alapállapota is csak egy rekurzív formula segítségével állítható elő, amely az összes Laguerre-polinomot tartalmazza [1]. Többelektronos atomok vagy molekulák esetében mindig közelítésekre szorulunk. A mérés során a hallgató a variációs elvre épülő módszerekkel, egy kvantumkémiai program segítségével fog különböző egyszerű molekulákra számítási feladatokat elvégezni. A mérés célja alapvetően az, hogy betekintést nyújtson a számítógépes molekulafizika módszereibe és gyakorlatába. A módszerek háttérében álló fizikai alapelvek teljes megértéséhez elengedhetetlenül szükséges a kvantummechanika ismerete, ezért az alábbiakban – a levezetések mellőzésével – rövid kvalitatív összefoglalót adunk a mérési feladatok szempontjából legfontosabb alapelvekről, melyek már a Schrödinger-egyenlet és a variációs elv ismeretében nagyjából megérthetőek.

2. Sokelektronos rendszerek leírása

2.1. A Schrödinger-egyenlet sokelektronos rendszerekre

Egy N_n atommagból és N_e elektrontól álló molekula stacionárius Schrödinger-egyenlete (relativisztikus korrekciók elhanyagolásával) az alábbi alakban írható fel:

$$H\Psi(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N_n}, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}) = E\Psi(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N_n}, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}), \quad (1)$$

ahol \vec{R}_α -val jelöltük a magok, és \vec{r}_i -vel az elektronok koordinátáit. A Hamilton-operátor a következő alakban írható:

$$H = T + U_{e-e} + U_{e-n} + U_{n-n}, \quad (2)$$

ahol T, U_{e-e}, U_{e-n} és U_{n-n} rendre a teljes kinetikus energia (elektronoké és magoké), a teljes potenciális energiának az elektron-elektron taszításból eredő járuléka, a teljes potenciális energiának az elektron-atommag vonzásából eredő járuléka, és a teljes poten-

ciális energiának az atommag-atommag taszításból eredő járuléka:

$$T = T_{elektron}^{total} + T_{mag}^{total} = \sum_{i=1}^{N_e} -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + \sum_{\alpha=1}^{N_n} -\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \Delta_\alpha \quad (3a)$$

$$U_{e-e} = \sum_{i<j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (3b)$$

$$U_{e-n} = - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \quad (3c)$$

$$U_{n-n} = \sum_{\alpha<\beta} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|}. \quad (3d)$$

A fenti formulákban m_e az elektron tömege, M_α az α -adik atommag tömege, Δ_i az i -edik elektron koordinátáiban ható, Δ_α az α -adik atommag koordinátáiban ható Laplace-operátor, e az elemi töltés, Z_α pedig az α -adik atommag rendszáma. A továbbiakban az (1) egyenlet közelítő megoldásáról lesz szó.

2.2. A Born–Oppenheimer-közelítés

A (3a) egyenlettel adott teljes kinetikus energia az elektronok és magok kinetikus energiájának összege. Mivel az atommagok tömege már a legkönnyebb magtömegű hidrogén esetén is több mint 1000-szer nagyobb az elektronokénál, a kinetikus energiába az elektronok adják a döntő járulékot. Úgy is mondhatjuk, a magok sokkal lassabban mozognak az elektronoknál. Ezért az elektronok szinte pillanatszerűen át tudnak rendeződni, amint a magok elmozdulnak. Így jó közelítéssel az elektronok a magok pillanatnyi helyzetének megfelelő potenciáltérben mozognak, a magok pedig a hozzájuk képest nagyságrendekkel gyorsasabban mozgó elektronok kiátlagolt potenciáletterét érzékelik. A molekula teljes hullámfüggvénye közelítőleg az atommagokat leíró hullámfüggvény és az elektronokat leíró hullámfüggvény szorzataként írható:

$$\Psi = \Psi_e(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N_n}, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}) \Psi_n(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N_n}), \quad (4)$$

ahol az elektronokat leíró Ψ_e paraméterekként tartalmazza az aktuális magkonfigurációnak megfelelő magkoordinátákat is. Triviális átalakítással látszik, hogy vezető rendben az (1) Schrödinger-egyenlet az alábbi két egyenletre esik szét:

$$(T_{elektron}^{total} + U_{e-e} + U_{e-n} + U_{n-n}) \Psi_e = E_e(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N_n}) \Psi_e \quad (5a)$$

$$(T_{mag}^{total} + E_e(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N_n})) \Psi_n = E \Psi_n, \quad (5b)$$

ahol E_e az elektronok teljes energiája, míg E az egész molekula teljes energiája. Az egzakt hullámfüggvény ilyen módon való közelítését nevezzük Born–Oppenheimer-közelítésnek. Egy fontos megjegyzést kell tennünk az elnevezésekkel kapcsolatban. A Born–Oppenheimer-közelítés azon alapszik, hogy az elektronok pillanatszerűen alkalmazkodnak a magok pillanatnyi konfigurációjához, azaz „adiabatikusan” követik a magok mozgását. Ezért szokás – tévesen – a Born–Oppenheimer-közelítést adiabatikus közelítésnek is nevezni. Szigorúan véve adiabatikus közelítésnek mást nevezünk. Az (5) egyenletek levezetésekor elhanyagoltunk olyan tagokat, melyek az elektronok hullámfüggvényének a magkoordináták szerinti deriváltjait tartalmazták; a Born–Oppenheimer-közelítés ezeket teljesen elhanyagolja, de részlegesen (átlagosan) mégis figyelembe vehetők. Ugyanis ezen tagokat az elektronok koordinátái szerint kiátlagolhatjuk az (5a) egyenlet megoldása után, és hozzávehetjük az (5b) egyenlethez [2]. Ezt nevezzük helyesen adiabatikus közelítésnek.

2.3. A variációs elv és gyakorlati alkalmazása

Ha a Schrödinger-egyenlet túl bonyolult ahhoz, hogy egzaktul megoldjuk, két elterjedt módszert alkalmazhatunk a közelítő megoldására. Az egyik a perturbációs számítás (lásd pl. [2]), a másik a variációs elv. Tegyük fel, hogy az (1) egyenlet egzakt megoldása a $\{\Psi_i\}$ teljes ortonormált függvényrendszer, és az alapállapot megoldása Ψ_0 . Ekkor, ha veszünk egy tetszőleges Φ hullámfüggvényt, az kifejezhető a $\{\Psi_i\}$ függvények szerint az alábbi módon:

$$\Phi = \sum_{i=0}^{\infty} c_i \Psi_i, \quad (6)$$

ahol a c_i együtthatókra a normálási feltétel miatt teljesül, hogy

$$\sum_{i=0}^{\infty} |c_i|^2 = 1. \quad (7)$$

Ha a rendszer a Φ állapotban van, energiáját az alábbi várható érték adja meg:

$$E_{\Phi} = \langle \Phi | H | \Phi \rangle = \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} c_i^* c_j \langle \Psi_i | H | \Psi_j \rangle. \quad (8)$$

Mivel Ψ_j sajátfüggvénye H -nak E_j sajátértékkel, $\langle \Psi_i | H | \Psi_j \rangle = E_j \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = E_j \delta_{ij}$, ezért

$$E_{\Phi} = \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} c_i^* c_j E_j \delta_{ij} = \sum_{i=0}^{\infty} |c_i|^2 E_i. \quad (9)$$

Mivel $E_0 \leq E_i$, ezért nyilvánvalóan

$$E_\Phi = \sum_{i=0}^{\infty} |c_i|^2 E_i \geq \sum_{i=0}^{\infty} |c_i|^2 E_0 = E_0 \sum_{i=0}^{\infty} |c_i|^2. \quad (10)$$

Végül a (7) normafeltétel miatt $E_\Phi \geq E_0$. Más szóval, tetszőleges Φ próbafüggvénnyel képezve a Hamilton-operátor várható értékét, a kapott E_Φ nagyobb egyenlő az egzakt alapállapot energiánál, ahol az egyenlőség kizárólag akkor teljesül, ha Φ maga az egzakt alapállapot hullámfüggvénye.

A gyakorlatban a variációs elvet a következőképpen alkalmazzuk: veszünk egy alkalmasan választott paraméteres $\Phi(a_i)$ hullámfüggvényosztályt, és képezzük az E_Φ várható értéket. Majd E_Φ -t minimalizáljuk az a_i paraméterek szerint. Ekkor megkapjuk az alapállapot hullámfüggvénynek a $\Phi(a_i)$ típusú paraméteres függvényosztállyal való lehetséges legjobb közelítését. Ha $\Phi(a_i)$ -t megfelelően választottuk, akkor az így kapott hullámfüggvény megfelelően jó közelítése az alapállapotnak.

A variációs elv kiterjeszhető gerjesztett állapotokra is, feltéve hogy ismert az alapállapot hullámfüggvénye, vagy annak elegendően jó – például variációs – közelítése. Belátható, hogy ha a variációs elvet a fent vázolt séma szerint alkalmazzuk egy olyan $\Phi'(a_i)$ függvényosztállyal, mely ortogonális az alapállapotra, akkor megkapjuk az első gerjesztett állapotnak a $\Phi'(a_i)$ típusú paraméteres függvényosztállyal való lehetséges legjobb közelítését. Ez az eljárás magasabb gerjesztett állapotok vizsgálatára is folytatható.

2.4. Geometria optimalizálás, Hellmann–Feynman-tétel

Egy molekula alapállapotának meghatározásakor fontos kérdés a legkedvezőbb magkonfiguráció, azaz az optimális geometria meghatározása. Ha adott magkonfiguráció mellett meghatározzuk az elektronikus hullámfüggvényt, a magokra ható erőket kiszámolhatjuk. Ha ezek az erők elég kicsik, a magkonfiguráció stabil, ám ha nem, akkor módosítani kell rajta addig, amíg az erők eléggé le nem csökkennek. Ez alapjában véve nem más, mint szélsőérték-keresés egy bonyolult, sokdimenziós hiperfelületen. Ugyanis a potenciális energia, mint az összes mag koordinátájának függvénye, egy hiperfelületet alkot az N_n darab atommag-koordináta $3N_n$ dimenziós terében:

$$V(\underline{x}) = V(\underline{R}_1, \underline{R}_2, \dots, \underline{R}_{N_n}) \quad (11)$$

Itt \underline{x} egy $3N_n$ dimenziós vektor, amely a N_n darab mag koordinátáit tartalmazza. A minimum hely meghatározására több módszer is használatos, itt az elvi szempontból legegyszerűbb kvázi-Newton módszert tárgyaljuk. A potenciális energiát a szélsőérték közelében lévő \underline{x}_0 pont körül a kvadratikus tagig sorba fejthetjük:

$$V(\underline{x}_0 + \underline{\Delta x}) = V(\underline{x}_0) - \underline{f}(\underline{x}_0) \cdot \underline{\Delta x} + \frac{1}{2} \underline{\Delta x} \cdot \underline{K}(\underline{x}_0) \cdot \underline{\Delta x}, \quad (12)$$

ahol

$$f_i = - \frac{\partial V(\underline{x})}{\partial x_i} \quad (13a)$$

$$K_{ij} = \frac{\partial^2 V(\underline{x})}{\partial x_i \partial x_j} \quad (13b)$$

azaz \underline{f} a potenciális energia negatív gradiense (így a magokra ható erőket tartalmazó vektor), \underline{K} pedig a második derivált mátrix, amit Hess-mátrixnak neveznek. Ha tehát \underline{x}_0 -ban ismertek az erők, $(\underline{x}_0 + \underline{\Delta x})$ -ben a fenti közelítés szerint $\underline{f}' = \underline{f}(\underline{x}_0) - \underline{K}(\underline{x}_0) \cdot \underline{\Delta x}$ lesz az erő nagysága. Mivel a keresett minimumban az erők eltűnnek, ezért $\underline{f}' = 0$ megkövetelésével $\underline{\Delta x} = \underline{K}^{-1}(\underline{x}_0) \cdot \underline{f}(\underline{x}_0)$ adódik arra, hogy mennyivel kell módosítani a kiinduló geometriát. Az új geometriában meghatározzuk a hullámfüggvényt, ismét kiszámoljuk az erőket, és ha még mindig túl nagyok, addig folytatjuk az imént vázolt eljárást, ameddig szükséges. Tipikusan elég jónak számít, ha az erők abszolútértéke $0,01 \text{ eV}/\text{Å}^2$ alá esik.

A Hess-mátrixot az első lépésben mindig egyszerű közelítésekkel írják le, majd minden egyes geometriai lépés során frissítik az erők alapján. Az erők meghatározására szinte minden esetben a Hellmann–Feynman-tételt használják, ami a következő egyszerű állítást mondja ki. Ha α a rendszer valamely paramétere, az alapállapot energiája α szerinti deriváltját megkapjuk, ha képezzük a Hamilton operátor α szerinti deriváltjának a várható értékét az alapállapot hullámfüggvény szerint:

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha} = \left\langle \Psi_0 \left| \frac{\partial H}{\partial \alpha} \right| \Psi_0 \right\rangle \quad (14)$$

Ennek az egyszerű állításnak nagyszerű következménye, hogy nem kell az α paraméter változtatásával a költséges sajátérték problémát újra meg újra megoldani, hanem elegendő az egyszer meghatározott alapállapottal a Hamilton-operátor megfelelő derivált operátorainak várható értékét kiszámolni. Ha α valamelyik magkoordináta, akkor a (14) kifejezés éppen az adott magra ható erő mínusz egyszeresét adja meg [2].

2.5. Pauli-elv, szinglett és triplett spinállapotok

A kvantummechanikában a részecskék rendelkeznek egy olyan fizikai tulajdonsággal, mely a klasszikus fizikában még nem volt ismeretes. Ez a spin [3]. Elnevezése onnan ered, hogy impulzusmomentum jellegű mennyiség, de a részecske saját jellemzője, független attól, milyen pályán mozog és mekkora pályá-impulzusmomentuma van; azaz a spin egyfajta *saját-impulzusmomentum*. A spin részletes ismertetésébe itt nem megyünk bele, ez a kvantummechanika előadás feladata.

A mérés szempontjából fontos tudni azonban a következőket. Megkülönböztetünk feles spinű részecskéket (fermionokat, ilyen az elektron is) és egész spinűeket (bozonokat,

pl. ${}^4\text{He}$ atom) aszerint, hogy \hbar -nak fél-egész, vagy egész számú többszöröse a spin. A Pauli-elv kimondja, hogy azonos típusú fermionok (így például elektronok) rendszerének hullámfüggvénye az összes fermion koordinátájára teljesen antiszimmetrikus kell legyen. Azaz, bármely két elektron (hely- és spin-) koordinátáinak cseréjére előjelet kell váltson. (Bozonok esetén pedig teljesen szimmetrikus kell legyen a hullámfüggvény.)

A N darab fermionból álló rendszerek hullámfüggvényét általában egy $N \times N$ ún. Slater-determinánssal lehet felírni (lásd bővebben a 2.6 fejezetben!). A determináns alak biztosítja a hullámfüggvény antiszimmetrikusságát. Kétrészecskés esetben lehetőségünk van arra, hogy a hullámfüggvényt egy tisztán helyfüggő és egy tisztán spinfüggő rész szorzataként írjuk fel. Ilyen esetben a helyfüggő és a spinfüggő tényező közül az egyiknek teljesen szimmetrikusnak, a másiknak teljesen antiszimmetrikusnak kell lennie ahhoz, hogy a teljes hullámfüggvény antiszimmetrikus legyen.

Vegyük példának a H_2 molekulát! Két elektron rendszerének összspinje nem lesz feltétlenül a két elektron spinjének összege. Egy s_1 és egy s_2 spinű részecskéből álló rendszer S összspinje tetszőleges értéket felvehet $|s_1 - s_2|$ és $(s_1 + s_2)$ között, \hbar egységekben lépkedve. Az elektron spinje \hbar egységekben mérve $\frac{1}{2}$, ezért két elektron összspinje \hbar egységekben mérve $|\frac{1}{2} - \frac{1}{2}| = 0$ és $(\frac{1}{2} + \frac{1}{2}) = 1$ között vehet fel értékeket, egyesével lépkedve. Azaz két elektron teljes spinje 0 vagy 1 lehet. Ezen 0 összspinű állapot spinben antiszimmetrikus, míg az 1 összspinű spinben szimmetrikus, így az előbbihez szimmetrikus helyfüggő, míg az utóbbihoz antiszimmetrikus helyfüggő hullámfüggvénynek kell társulnia.

Végül szót kell még ejtenünk a spin multiplicitásáról. Egy s spinű részecske hullámfüggvénye a spin szerint $(2s + 1)$ -szeresen degenerált (ha nincs jelen mágneses tér). A degeneráció fokát multiplicitásnak nevezzük, és eszerint beszélünk multiplettekről. Az iménti példára visszatérve, a 0 összspinű elektronállapot multiplicitása 1, ezt nevezzük *szinglett* állapotnak, míg az 1 összspinű állapot multiplicitása 3, ezt nevezzük *triplett* állapotnak. Egyéb multiplicitásokra hasonló elnevezést alkalmazunk ($S = \frac{1}{2}$ esetén dublett, $S = \frac{3}{2}$ esetén kvartett, és így tovább).

2.6. Független részecske módszer, Hartree–Fock-közelítés

Sokelektronos rendszerek leírására az egyik legegyszerűbb közelítés az úgynevezett Hartree–Fock-közelítés. Ez a módszer alapvetően egy „független részecske módszer”, mert abból a feltevésből indul ki, hogy a sokelektronos hullámfüggvény egyelektron hullámfüggvények szorzataként áll elő:

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_{N_e}) = \varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2) \cdot \dots \cdot \varphi_{N_e}(x_{N_e}), \quad (15)$$

ahol az x_i jelölés a hely és spin koordinátákat foglalja egybe: $x_i = (\underline{r}_i, s_i)$. Ezt nevezzük Hartree-szorzatnak. A Hartree–Fock-közelítés ennél több. A (15) képlet ugyanis nem veszi figyelembe a Pauli-elvet, hiszen két elektron (hely- és spin-) koordinátáinak cseréjére

a hullámfüggvény előjelet kell váltson, és ezt a Hartree-szorzat nem teljesíti. Viszont a belőle képzett úgynevezett Slater-determináns már igen:

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(x_1) & \varphi_2(x_1) & \dots & \varphi_{N_e}(x_1) \\ \varphi_1(x_2) & \varphi_2(x_2) & \dots & \varphi_{N_e}(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(x_{N_e}) & \varphi_2(x_{N_e}) & \dots & \varphi_{N_e}(x_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (16)$$

Ha ezzel a Slater-determináns hullámfüggvénnyel mint próbafüggvénnyel képezzük a Hamilton-operátor várható értékét, és a variációs elv segítségével meghatározzuk azokat a φ_i egyelektron-pályákat (ún. *spin-pályákat*, lásd [2]), ahol ez a várható érték minimális, megkapjuk az alapállapotú hullámfüggvény Slater-determinánssal való legjobb közelítését. Ez a Hartree–Fock-közelítés. A φ_i pályák meghatározására önkonzisztensen megoldandó nemlineáris egyenletrendszer vezethető le, legegyszerűbben a Brillouin-tétel segítségével [2]. Ezeket az egyenleteket tipikusan úgy oldjuk meg, hogy valamilyen véges függvénybázis szerint kifejtjük a φ_i -ket, és a kifejtési együtthatókat önkonzisztensen meghatározzuk.

2.7. Szemiempirikus módszerek és molekulamechanika

A Hartree–Fock-közelítésre átlagtér-elméletként is szokás hivatkozni, mert az elektronok közti Coulomb-taszítást csak átlagosan veszi figyelembe. Mindazt amit elhanyagol, elektron-korrelációnak nevezzük. Ez az elhanyagolás nagyon sok esetben elegendően jó leírást ad a vizsgált rendszerről, ám számos jelenség van, amely kizárólag az elektronkorrelációk figyelembevételével magyarázható; a következő alfejezetben röviden szót ejtünk egy módszerről, mely alkalmas erre. Azonban nagyméretű rendszerek leírására sokszor nem alkalmas már a Hartree–Fock-közelítés sem, egyszerűen a nagy számítási igények miatt. Ilyenkor egyszerűsítéseket kell tennünk. Ez természetesen a pontosság rovására megy, de fizikailag jó, kvalitatív leírást kaphatunk, ha megfelelő közelítéseket alkalmazunk.

Az úgynevezett „szemiempirikus módszerek” teljesen kvantummechanikai módszerek, míg a molekulamechanika egy félig klasszikus közelítés. A szemiempirikus módszerek a kísérletekből származó paraméterek felhasználásával, és/vagy az eredeti Hamilton-operátor helyett egyszerűsített modell Hamilton-operátorral dolgoznak. Ez utóbbi lényegében azt jelenti, hogy bizonyos kölcsönhatásokat elhanyagolunk, de a legfontosabbakat teljes mértékben figyelembe vesszük. A molekulamechanikában a molekulát úgy kezeljük, mintha az atomok rugókkal összekötött klasszikus objektumok lennének, az erőállandókat pedig egyszerű molekulákra nagy pontosságú számításokból és mérésből ismert adatokhoz illesztjük. Mint az érezhető, a szemiempirikus módszerek lényegesen pontosabbak a molekulamechanikai számolásoknál, de az utóbbi módszernek óriási előnye, hogy viszonylag

kevés számítás igénye miatt akár ezernél is több atomból álló rendszerekre is alkalmazható.

2.8. Sűrűségfunkcionál elmélet, Hohenberg–Kohn-tételek

Említettük, hogy a Hartree–Fock-módszer által elhanyagolt elektronkorreláció számos esetben fontos szerephez jut. Egy lehetséges módszer a korrelációk figyelembevételére a sűrűségfunkcionál elmélet (density functional theory, DFT), mely a következő rettenetes egyszerű állításon alapszik: az alapállapot energiája egyértelmű funkcionálja az alapállapot elektronsűrűségnek. Ez az első Hohenberg–Kohn-tétel. Ennél még több állítható, nevezetesen az, hogy variációs elv igaz erre a funkcionálra. Ez a második Hohenberg–Kohn-tétel. Összegezve tehát, adott Hamilton-operátorral leírható rendszer esetén az alapállapot energiája előáll az elektronsűrűség egyértelmű funkcionáljaként, és ezen funkcionálnak minimuma van az alapállapot elektronsűrűségénél.

Ez rendkívül leegyszerűsíti a problémát, hiszen egy N_e -elektronos rendszer hullámfüggvénye $3N_e$ változós, míg az elektronsűrűség

$$\rho(\underline{r}) = N_e \int \Psi^*(\underline{r}_1, \underline{r}_2, \underline{r}_3, \dots, \underline{r}_{N_e}) \Psi(\underline{r}_1, \underline{r}_2, \underline{r}_3, \dots, \underline{r}_{N_e}) d\underline{r}_2 d\underline{r}_3 \dots d\underline{r}_{N_e} \quad (17)$$

csupán 3 változós, ezáltal a szabadsági fokok száma iszonyatosan lecsökkent. Azonban a Hohenberg–Kohn-tétel csupán a funkcionál egzisztenciáját mondja ki, nem mondja meg, hogyan kell megkonstruálni. A mai napig nem ismert ennek a funkcionálnak a pontos kifejezése. Azonban a DFT módszer ennek ellenére alkalmazható a gyakorlatban, mert nagyon jó közelítő funkcionálok lehet felírni. Mivel a Hartree–Fock-közelítéssel szemben a DFT nem átlagtér-közelítés, az elektronkorrelációs effektusokat jól le tudja írni, általánosan igaz, hogy lényegesen jobb eredményeket ad a Hartree–Fock-közelítésnél.

3. A mérés menete

A mérés során a *Spartan* nevű kvantumkémiai programot használva egyszerű, megvárható ideig futó számolásokat végzünk kis molekulákra. Az eredményeket fizikai szempontból értelmezzük. A programban a molekulákat egy grafikus felületen állíthatjuk össze, majd futtatás után a számítási eredményeket is ez a grafikus felület jeleníti meg. Mód van a normálmódusok megjelenítésére, illetve különböző felületek, kontúrok kirajzolására is. Ezeket a program képként tudja számunkra exportálni. A mérés során többnyire Hartree–Fock-közelítésben dolgozunk, amikor más közelítés használandó, akkor azt a helyszínen megkapott feladatsoron mindig tüntetjük!

3.1. A bázisválasztás kérdése

Mint említettük, az egyelektron-pályákat egy véges bázis szerint fejtjük ki és a kifejtési együtthatókat önkonzisztensen határozzuk meg. Pontosabban, a program fogja mindezt megtenni, mi csupán azt mondjuk meg neki, milyen bázison fejtse ki a pályákat. Az LCAO-módszert alkalmazzuk, azaz az egyelektron-pályákat atompályák lineárkombinációjával közelítjük (Linear Combination of Atomic Orbitals). Az egyes atompályákat szokás hidrogénszerű pályákkal leírni, ezeket nevezzük Slater-pályáknak (Slater Type Orbital, STO). Ezek kezelése azonban a számítások szempontjából nehézkes. A Gauss-pályák legfőbb előnye abban rejlik, hogy a többcentrumú integrálok (például különböző atomokra lokalizált Gauss-pályák átfedése) egyszerűen egycentrumú integrálokká alakíthatóak és elvégezhetőek. Azonban a Gauss-pályák (Gauss Type Orbital, GTO) a magok közelében egyáltalán nem hasonlítanak a Slater-pályákhoz, a deriváltjuk zérus a mag helyén, míg a Slater-pályák divergálnak (ezt nevezzük cusp-hibának). Egy további eltérés, hogy a magtól távolodva gyorsabban csengenek le a Gauss-pályák. Ezen problémákat részben el lehet kerülni, ha egy atomi pályát Gauss-függvények lineárkombinációjaként írunk fel. A numerikus előnyöket figyelembe véve a molekulafizikában többnyire a Gauss-pályákat részesítik előnyben a Slater-pályákkal szemben. Mi is ezt fogjuk tenni, ahol lehet a program által használható legjobb, $6 - 311 + G^{**}$ bázisban dolgozva.

3.2. Molekulák kvalitatív vizsgálata

Valójában tudnunk kell, hogy a kémiai (kovalens) kötés kialakulásának pontos mechanizmusa nem igazán ismert. A taszító és vonzó erők bonyolult és távolságfüggő egyensúlyáról van szó. Elmondható, hogy a kémiai gondolkodásban e tekintetben változás állt be, a korábbi kinetikus energia – nagyobb tér-lecsökkenés elképzeléssel szemben inkább azt tartja, hogy a kémiai kötésben a két (több) atommag vonzó potenciálterébe került elektron(ok) potenciális energiájának csökkenése dominál. Áttérve a molekulapályákra, szokás σ, π elektronokról beszélni, σ -vázról, és rajta delokalizált π -elektronrendszerrel.

A definíció szerint egy σ -elektron esetében a pályaimpulzusmomentum vetülete egy kitüntetett irányra nézve 0, míg a π -elektron esetében $1 \hbar$. Szigorúan véve ez a definíció csak kétatomos molekulákra értelmezhető, azonban tágabb értelemben is szokás σ és π kötésekről beszélni. Sík molekulák esetében például úgy szokás a $\sigma - \pi$ szétválasztást elvégezni, hogy a σ -váz a síkra való tükrözéskor szimmetrikus (a hullámfüggvénye nem vált előjelet), míg a p_z pályák delokalizációjaként létrejövő π molekulapályák hullámfüggvénye antiszimmetrikus (előjelet vált).

Általában elmondható, hogy a π elektronok mozgékonyak, lazán kötöttek, nagy energiájúak, reaktívak és elektron nívójuk legfelül helyezkedik el. Az egzaktabb számítások szerint ez nem mindig van így, de a planáris, konjugált, biológiai molekulák esetében ez elfogadható szóhasználat. Azonos atomokból álló kétatomos molekuláknál további megkülönböztetések lehetségesek: bevezethető a g (gerade, páros) és az u (ungerade,

páratlan) index annak jelölésére, hogy a kérdéses molekulapálya a kötés centrumára középpontosan tükrözéskor szimmetrikus vagy antiszimmetrikus. A σ_g pálya kötő, míg a σ_u lazító (csomósíkot tartalmaz), a π_u kötő és a π_g lazító. Meg kell említeni, hogy a kvantummechanika elvei szerint a magasabb kvantumszámú pályák felé haladva a hullámfüggvény csomósíkjainak száma egyre nő és emiatt a kötődési hajlam ezeken pályákon egyre kisebb.

3.2.1. Sztereoekémia

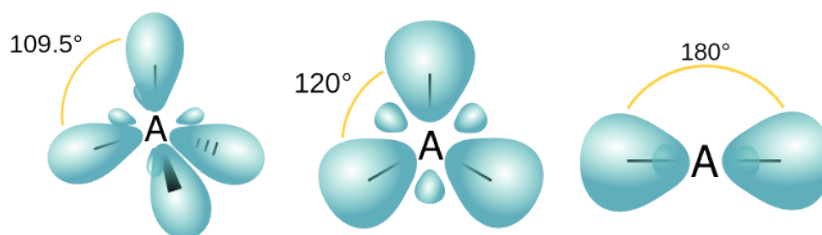
A kovalens kötésű molekulák esetén a kötések térben irányítottak. Felidézve, hogy a $2s$ pálya gömbszimmetrikus, a valós $2p$ pályák pedig a Descartes-koordinátatengelyek mentén irányítottak („súlyzó” alakúak), a teljes vegyértékhéjakra (a periódusos rendszer első sorainak atomjai esetén) az alábbi $2s - 2p$ „hibrid” kombinációkat képezhetjük:

- sp lineáris, többszörös kötés, pl. szénmonoxidban a $C \equiv O$, hármas kötés elektronállapota $(\sigma)^2(\pi)^4$. Ugyanis az $\frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{2s} + \Psi_{2p})$ hibridpálya egy σ -kötést, a merőleges („szabad”) p_x, p_y pályák két π -kötést létesítenek. A fennmaradó két elektron magányos párt alkot a *szén* oldalán.
- sp^2 egymással 120° -ot bezáró három vegyértékpálya a síkban alkotja a σ -vázat, pl. benzol vagy grafén. A síkra merőleges pályán egy párosítatlan, a síkra antiszimmetrikus p_z pálya. Ezek a p_z elektronok alkotják a grafénnek a jól ismert valencia és vezetési sávjait, a „zsebkendőszerű” sávokat, melyek a K-pontokban a Dirac-kúpokban találkoznak.
- sp^3 tetraédes irányítottságú a négy ekvivalens vegyértékpálya, pl. metán. A négy pályát az alábbi kombinációk adják: $\Psi_1 = \frac{1}{2}(\Psi_{2s} + \Psi_{2p_x} + \Psi_{2p_y} + \Psi_{2p_z})$, $\Psi_2 = \frac{1}{2}(\Psi_{2s} + \Psi_{2p_x} - \Psi_{2p_y} - \Psi_{2p_z})$, $\Psi_3 = \frac{1}{2}(\Psi_{2s} - \Psi_{2p_x} + \Psi_{2p_y} - \Psi_{2p_z})$ és $\Psi_4 = \frac{1}{2}(\Psi_{2s} - \Psi_{2p_x} - \Psi_{2p_y} + \Psi_{2p_z})$. Ezek a pályák egymással kb. $109,5^\circ$ -os szöget zárnak be.

Fontos megjegyezni, hogy a szabad állapotú atomokban nem lehetséges ilyen extra energia befektetésével létrehozott hibridpályák kialakulása. A vegyértékállapotot mindig molekulákra kell vonatkoztatnunk, nem az atomokra!

Megjegyezzük továbbá, hogy vannak ún. sp^x hibridizációjú rendszerek, ahol x tört szám is lehet. Képzeljük el, hogy begörbítünk egy eredetileg sp^2 -es grafén darabot, a görbület miatt a σ és π állapotok nem lesznek ortogonálisak, fellép az ún. σ - π rehibridizáció. Fullerén (C_{60} , foci labda alakú molekula) esetén például $x \approx 2,3$ adódik.

Egy egyszerű modell keretében tárgyalhatjuk a molekulák geometriáját: figyelembe vesszük a hibridizációs viszonyokat, valamint azt az egyszerű tényt, hogy az elektrópárok mindig taszítják egymást. Ebben az egyszerű modellben már megérthető például az is, hogy a víz molekula miért nem egyenes és a szöge miért kisebb, mint $109,5^\circ$. Ugyanis



1. ábra. Az sp hibridizáció szemléltetése (forrás: [wikipédia](#)).

az oxigéneken lévő magányos párok taszító hatása csökkenti le az egyébként sp^3 hibridizációjú kötések közti szöveget. Általánosságban megállapítható, hogy a kötések – a taszítás miatt – igyekeznek *egymástól* a lehető legtávolabb helyezkedni el, az *atomokhoz* a lehető legközelebb maradva. Ez az oka a hibridizáció fent látott szimmetriájának is.

3.2.2. Elektronsűrűség-eloszlás

Első benyomásunk szerves molekulák elektronsűrűségének eloszlásáról, hogy mindig egyformán csillognak az oxigén és a nitrogén körül a gömb alakú nagy elektronsűrűségek – ez a nagy elektronegativitásuk következménye. A szénnek környéke csekély sűrűségű, a hidrogéneken pedig alig marad elektron. A kötések mentén is aránylag alacsony az elektronsűrűség. Általánosságban megállapítható, hogy az elektronsűrűség az atommagok közelében koncentrálódik. Az elektronsűrűség-eloszlásból megfelelő analízissel (pl. Bader-analízis) megadható, hogy az adott atom mennyire vonzza magához az elektront, milyen az ionizáció foka.

4. Számolási feladatok

- Bizonyítsuk be a (14) Hellmann–Feynman-tételt!
- Írjuk fel az sp^2 -es hibridizációt leíró három hullámfüggvényt a $2s$, $2p_x$, $2p_y$ pályák kombinációjaként!

5. Gyakorló kérdések

1. Írja fel a Schrödinger-egyenletet!
2. Milyen tagokból épül fel egy molekula Hamilton-operátora?
3. Milyen alakban írható fel egy sokelektron-rendszer hullámfüggvénye?

4. Mi az a Pauli-elv?
5. Hogyan néz ki egy szinglett/triplett spinhullámfüggvény?
6. Írjon fel egy 3 részecskés antiszimmetrikus hullámfüggvényt!
7. Mi az a Born–Oppenheimer-közelítés, és miért működik?
8. Mi a Hess-mátrix?
9. Mi a Hellmann–Feynman-tétel és mire használható?
10. Mi a variációs-elv?
11. Írjon fel egy Gauss-függvény alakú variációs hullámfüggvényt!
12. Mi az a Hartree–Fock-közelítés?
13. Mi a szemempirikus módszerek legfontosabb jellemzője?
14. Mi a sűrűségfacionál elmélet legalapvetőbb feltételezése?
15. Mit jelent az LCAO rövidítés?
16. Mekkora a H atom alapállapotának energiája (eV)?
17. Mekkora a molekuláris rezgések jellemző energiája?

6. Mérési feladatok

A mérés során a mérésvezető az alábbi feladatokat vagy ezekhez hasonlókat ad ki a hallgatóknak. A programból az ábrák képként elmenthetőek és a jegyzőkönyvhez csatolandóak. A jegyzőkönyvnek az eredmények közlésén kívül azok fizikai szempontból történő értelmezését is tartalmaznia kell! Ha a hallgató a laboridő lejárta előtt végez az összes feladattal, a hátralévő időben kedvére játszhat a programmal . . .

1. A H_2 , N_2 , O_2 , és F_2 molekulák optimális geometriájának és alapállapot energiájának meghatározása a szinglett és a triplett spinállapotban egyaránt, Hartree–Fock-közelítésben, $6 - 311 + G^{**}$ bázisban dolgozva!
2. A víz molekula optimális geometriájának és alapállapot energiájának, rezgési módusainak, valamint a dipólmomentumának kiszámítása Hartree–Fock-közelítésben, $6 - 311 + G^{**}$ bázisban dolgozva. Az elektronsűrűségre vetített potenciális energia kirajzolása.

3. A benzol molekula optimális geometriájának és alapállapotú energiájának, valamint a rezgési módusainak meghatározása Hartree–Fock-közelítésben, $3-21G^*$ bázisban dolgozva! A teljesen szimmetrikus, „lélegző” jellegű rezgési módus azonosítása, valamint a mérésvezető által megadott molekulapályák kirajzolása.
4. A buckminsterfullerén-molekula felépítése, optimális geometriájának és képződéshőjének kiszámítása, szemiempirikus közelítésben, az AM1 módszerrel dolgozva.
5. A *all-transz*-hexatrién molekula optimális geometriájának és képződéshőjének meghatározása, szemiempirikus közelítésben, az AM1 módszerrel dolgozva! A mérésvezető által megadott molekulapályák kirajzolása.

7. Ajánlott irodalom

Hivatkozások

- [1] C. L. Pekeris, *Phys. Rev.* **112**, p1649 (1958)
- [2] Mayer István: *Fejezetek a kvantumkémiaiából*, Budapesti Műszaki Egyetem, Mérnöki Továbbképző Intézet, Budapest, 1987
- [3] Kapuy Ede, Török Ferenc: *Az atomok és molekulák kvantumelmélete*, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1975