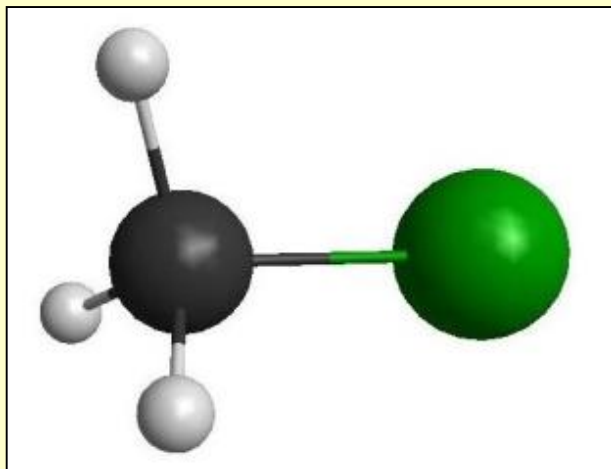


# A molekulaszerkezet leírásának alapjai

**Czakó Gábor**



Szeged

# Tematika

- 1. Bevezetés, történeti áttekintés**
- 2. A VSEPR elmélet és csoportelmélet (pontcsoportok)**
- 3. A kvantummechanika története és axiómái**
- 4. Atomok elektronszerkezete**
  - H atom, kvantumszámok
  - Többelelektronos atomok
- 5. Molekulák elektronszerkezete**
  - LCAO-MO elmélet
- 6. Elektronszerkezet számítás a gyakorlatban**
  - Pálya, pályaenergia, elektronkorreláció
  - Elektronszerkezet számító módszerek

# 1. Bevezetés, történeti áttekintés

- **John Dalton** (1766-1844): Az atom oszthatatlan
- **Kekulé** (1865): A benzol gyűrűs szerkezete
- **van 't Hoff és Le Bell** (1874): A C atom tetraéderes vegyérték orientációja
- **Sir Joseph John „J.J.” Thomson** (1897): Az elektron felfedezése
- **Mazsolás puding modell** (Thomson, 1904)
- **Ernest Rutherford** (1911 és 1919): Atommag és a proton felfedezése  
Alfa részecskék szóródása arany lemezen
- **Bohr-féle atommodell**
- **Werner Heisenberg** (1925): Mátrixmechanika
- **Erwin Schrödinger** (1926): Hullámmechanika
- **James Chadwick** (1932): A neutron felfedezése

## 2. A VSEPR elmélet és csoportelmélet (pontcsoportok)

### Molekulák szerkezete

VSEPR (*Valence Shell Electron Pair Repulsion*) elmélet

### Csoportelmélet

Pontcsoportok ( $C_1$ ,  $C_s$ ,  $C_{nv}$ ,  $D_{nh}$ ,  $C_{\infty v}$ ,  $D_{\infty h}$ ,  $T_d$ )

# Molekulák szerkezete

VSEPR (*Valence Shell Electron Pair Repulsion*) elmélet

$A_2$ ,  $AX$ : lineáris ( $H_2$ ,  $HCl$ , stb.)

$AX_2$ : lineáris ( $CO_2$ )

$AX_3$ : síkháromszög ( $BF_3$ ,  $SO_3$ )

$AX_4$ : szabályos tetraéder ( $CH_4$ )

$AX_5$ : trigonális bipiramis ( $PCl_5$ )

$AX_6$ : tetragonális bipiramis ( $SF_6$ )

$AX_7$ : pentagonális bipiramis ( $IF_7$ )

$AX_8$ : négyzetes antiprizma ( $XeF_8^{2-}$ )

$AX_3E$ : trigonális piramis ( $NH_3$ )

$AX_2E_2$ : V-alak ( $H_2O$ )

$AX_2E$ : V-alak ( $SO_2$ )

$AX_4E_2$ : síknégyzet ( $XeF_4$ )

$AX_2E_3$ : lineáris ( $XeF_2$ )

# Csoportelmélet

Pontcsoportok ( $C_1$ ,  $C_s$ ,  $C_{nv}$ ,  $D_{nh}$ ,  $C_{\infty v}$ ,  $D_{\infty h}$ ,  $T_d$ )

$C_1$ : E (CHFCIBr)

$C_s$ : E és  $\sigma$  (HOCl)

$C_{nv}$ : E,  $C_n$  és  $n$  db  $\sigma_v$

- $C_{2v}$ : E,  $C_2$  és 2 db  $\sigma_v$  ( $H_2O$ )

- $C_{3v}$ : E,  $C_3$  és 3 db  $\sigma_v$  ( $NH_3$ )

$D_{nh}$ : E,  $C_n$ ,  $n$  db  $\sigma_v$  és  $\sigma_h$

- $D_{3h}$ : E,  $C_3$ , 3 db  $\sigma_v$  és  $\sigma_h$  ( $SO_3$ )

- $D_{6h}$ : E,  $C_6$ , 6 db  $\sigma_v$  és  $\sigma_h$  ( $C_6H_6$ )

$C_{\infty v}$ : lineáris  $\sigma_h$  nélkül (HCl, HCN)

$D_{\infty h}$ : lineáris  $\sigma_h$  van ( $H_2$ ,  $CO_2$ )

$T_d$ : szabályos tetraéder ( $CH_4$ )

### 3. A kvantummechanika története és axiómái

**Klasszikus mechanika (Newton, 1687)**

$$\mathbf{F} = m\mathbf{a}$$

**A klasszikus mechanika korlátai**

**Nagy  $v$**  → speciális relativitáselmélet (Einstein, 1905)

Newton 2. törvénye:  $\mathbf{F} = m\mathbf{a}$ , ahol  $m$  állandó

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

**Kis  $m$**  → kvantummechanika (Schrödinger, 1926)

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

# A kvantummechanika kialakulása

## Feketetest-sugárzás

Wien-féle eltolódási törvény (1893)

$$T\lambda_{\max} = \text{konstans}$$

Stefan-törvény (1879)

$$E = \text{konstans} \times T^4 \quad E: \text{teljes energiasűrűség (J/m}^3\text{)}$$

$$M = \sigma T^4$$

$M$ : felületi teljesítmény (W/m<sup>2</sup>)  
 $\sigma$ : Stefan–Boltzmann-állandó

Rayleigh–Jeans-törvény (klasszikus szemlélet alapján)

$$dE = \rho d\lambda \quad \rho = \frac{8\pi kT}{\lambda^4} \quad \rho \rightarrow \infty, \text{ ha } \lambda \rightarrow 0 \quad \text{ultraibolya katasztrófa}$$

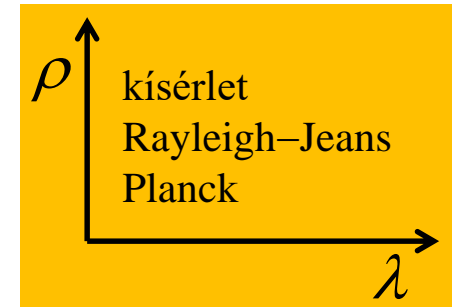
Planck-eloszlás (az energia kvantálása, 1900)

$$E = nh\nu \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad h\nu \text{ energiájú részecske: foton}$$

$$\rho = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1}$$

$$\rho \rightarrow 0, \text{ ha } \lambda \rightarrow 0$$

$$\rho \rightarrow \frac{8\pi kT}{\lambda^4}, \text{ ha } \lambda \rightarrow \infty \text{ vagy ha } h \rightarrow 0$$





# A kvantummechanika kialakulása

## Hőkapacitás

Dulong–Petit-törvény (szilárd anyagok:  $3N$  rezgési szabadsági fok)

$$U_m = 3N_A kT = 3RT \quad C_V = \left( \frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V = 3R$$

Mérés:  $C_V \rightarrow 0$ , ha  $T \rightarrow 0$

Einstein-formula ( $\nu$  azonos minden atomra és  $E = n h \nu$ , ahol  $n = 0, 1, 2, \dots$ )

$$U_m = \frac{3N_A h \nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

$$C_V = \left( \frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V = 3R \left( \frac{h\nu}{kT} \right)^2 \left( \frac{e^{h\nu/2kT}}{e^{h\nu/kT} - 1} \right)^2$$

$C_V \rightarrow 3R$ , ha  $kT \gg h\nu$

$C_V \rightarrow 0$ , ha  $T \rightarrow 0$

# A kvantummechanika kialakulása

**Fotoelektromos effektus** (Einstein, 1905)

$$h\nu = W_{\text{ki}} + \frac{1}{2} m_e v^2 \quad \text{független a fény intenzitásától}$$

**Compton-effektus** (röntgensugár +  $e^-$ , 1923)

a fény részecsketermészete

$$\lambda - \lambda_0 = \lambda_C (1 - \cos \theta) = \frac{h}{m_e c} (1 - \cos \theta)$$

foton impulzusa:  $p = h / \lambda$   
 $E$  és  $\mathbf{p}$  megmaradás

de Broglie-egyenlet (bármely részecskére, 1924)

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

**Elektron diffrakció**

Davisson–Germer kísérlet ( $e^-$  + kristály (Ni), 1925) részecskék hullámtermészete

**Az atomok és molekulák spektruma**

az energia kvantált

$$\nu = \Delta E / h$$

# Kvantummechanika



**Werner Heisenberg**  
**1901-1976**



**Erwin Schrödinger**  
**1887-1961**



**Paul Dirac**  
**1902-1984**

# A kvantummechanika posztulátumai

1. Minden fizikai mennyiséghez önadjungált operátort rendelünk.

Teljesülnie kell:  $[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar$

A többi operátor a klasszikus képlet alapján származtatható.

Koordináta reprezentáció:  $\hat{x} \rightarrow x \cdot$

$$\hat{p}_x \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$$

$$K = \frac{1}{2m} p_x^2 \rightarrow \hat{K} = \frac{1}{2m} \hat{p}_x^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

$$\hat{V} = V(x) \cdot$$

$$\hat{H} = \hat{K} + \hat{V}$$

2. Egy fizikai mennyiség mérésének eredménye csak a megfelelő operátor sajátértéke (illetve folytonos spektrumpontja) lehet. A rendszer a mérés után a mért sajátértékhez tartozó sajátállapotba kerül.
3. A rendszer állapotát a hullámfüggvény jellemzi. Ennek ismeretében tetszőleges mérés várható eredménye megjósolható.

$$\Psi^*(x_0, y_0, z_0) \Psi(x_0, y_0, z_0) dx dy dz$$

4. Egy  $\hat{A}$  operátorhoz tartozó fizikai mennyiség mérésének várható értéke:

$$\bar{A} = \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle, \text{ ha } \Psi \text{ normált.}$$

5. A hullámfüggvény időbeli változását az

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi$$

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} = \hat{H}(x) \Psi(x,t)$$

$$\hat{H}(x) \Phi(x) = E \Phi(x)$$

$$\Psi(x,t) = \Phi(x) e^{-\frac{i}{\hbar} E t}$$

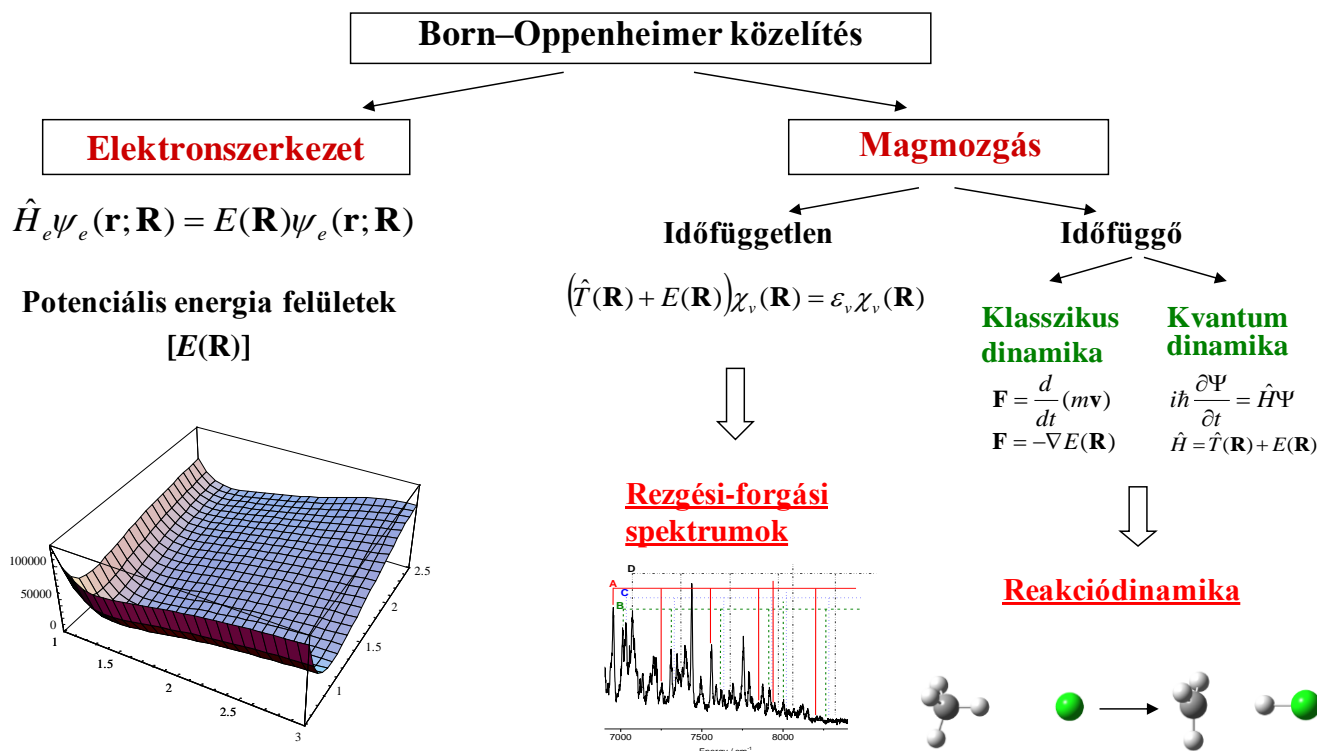
ún. időfüggő Schrödinger-egyenlet írja le.

6. Ha egy többrészecske-rendszerben kicserélünk két részecskét, akkor a hullámfüggvény előjelet vált (antiszimmetrikus a koordináták felcserélésére) fermionoknál (pl. elektron) és megmarad bozonoknál.

Pauli-elv: két azonos fermion (félegész spinű részecske) nem foglalhatja el ugyanazt a kvantumállapotot egyidőben.

# A kvantumkémia közelítései

- Nem-relativisztikus kvantummechanika
- Born–Oppenheimer (BO) közelítés



# 4. Atomok elektronszerkezete

## Hidrogén atom, kvantumszámok

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \hat{\Delta} + \hat{V}$$

Descartes koordinátarendszer

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left[ \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$$

Gömbi polár koordinátarendszer

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left[ \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left( \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \text{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \right] - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left[ \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{\hbar^2 r^2} \hat{L}^2 \right] - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$\hat{L}^2 Y_{\ell, m_\ell}(\theta, \varphi) = \ell(\ell + 1) \hbar^2 Y_{\ell, m_\ell}(\theta, \varphi)$$

$$\ell = 0, 1, 2, \dots$$

$$m_\ell = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell$$

$$Y_{0,0} = \left( \frac{1}{4\pi} \right)^{1/2}$$

$$Y_{1,0} = \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/2} \cos \theta$$

$$Y_{1,\pm 1} = \mp \left( \frac{3}{8\pi} \right)^{1/2} \sin \theta e^{\pm i\varphi}$$

$$Y_{2,0} = \left( \frac{5}{16\pi} \right)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

$$Y_{2,\pm 1} = \mp \left( \frac{15}{8\pi} \right)^{1/2} \cos \theta \sin \theta e^{\pm i\varphi}$$

$$Y_{2,\pm 2} = \left( \frac{15}{32\pi} \right)^{1/2} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi}$$

# Hidrogén atom, kvantumszámok

$$\hat{H}_\ell(r) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left[ \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$R_{n,\ell}(r) = \rho^\ell L_{n,\ell}(\rho) e^{-\rho/2} \quad \rho = \frac{2r}{na_0} \quad a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$$

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2} \frac{1}{n^2}$$

Atomi egységek :  $\hbar = 1$ ,  $m_e = 1$ ,  $e = 1$  és  $4\pi\epsilon_0 = 1$

$$E_n = -\frac{1}{2n^2}$$

$$\Psi_{n,\ell,m_\ell}(r, \theta, \varphi) = R_{n,\ell}(r) Y_{\ell,m_\ell}(\theta, \varphi)$$

**Spin:**  $s = \frac{1}{2}$  és  $m_s = \pm \frac{1}{2}$

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$$\ell = 0(s), 1(p), 2(d), \dots, n-1$$

$$m_\ell = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell$$

$$R_{1,0} = 2e^{-r}$$

$$R_{2,0} = \frac{1}{2\sqrt{2}} (2-r)e^{-r/2}$$

$$R_{2,1} = \frac{1}{2\sqrt{6}} r e^{-r/2}$$

$$R_{3,0} = \frac{2}{9\sqrt{3}} (3-2r+\frac{2}{9}r^2)e^{-r/3}$$

$$R_{3,1} = \frac{4}{27\sqrt{6}} (2r-\frac{1}{3}r^2)e^{-r/3}$$

$$R_{3,2} = \frac{4}{81\sqrt{30}} r^2 e^{-r/3}$$

radiális eloszlásfüggvény

$$P_n(r) = 4\pi r^2 (\Psi_{n,0,0}(r))^2$$



# Többelektronos atomok

BO Hamilton operátor (atomi egységekben)

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \hat{\Delta}_i - \sum_{i=1}^{N_e} \frac{Z}{r_i} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=i+1}^{N_e} \frac{1}{r_{ij}}$$

## Az atomi pálya közelítés

- Elektron konfiguráció: betöltött alhéjak<sup>elektronok száma</sup>
- Aufbau elv: 1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s (héj és alhéj)
- Pauli elv  $\Rightarrow$  H(1s<sup>1</sup>), He(1s<sup>2</sup>), Li(1s<sup>2</sup>2s<sup>1</sup>), Be(1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>), B(1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>1</sup>), C(1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>2</sup>), N(1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>3</sup>), O(1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>4</sup>), F(1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>5</sup>), Ne(1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>)
- Hund szabály (maximális multiplicitás elve)
- Állapotok és termszimbólumok

$$2S+1 \quad L$$
$$\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{l}_i \quad L = \ell_1 + \ell_2, \dots, |\ell_1 - \ell_2|$$
$$\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i \quad S = s_1 + s_2, \dots, |s_1 - s_2|$$

**C(1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>2</sup>)**

$l_1 = l_2 = 1 \Rightarrow L = 2(\mathbf{D}), 1(\mathbf{P}), 0(\mathbf{S})$

$s_1 = s_2 = 1/2 \Rightarrow S = 1, 0$

**<sup>3</sup>D <sup>3</sup>P <sup>3</sup>S**

**<sup>1</sup>D <sup>1</sup>P <sup>1</sup>S**

$E(\mathbf{3P}) < E(\mathbf{1D}) < E(\mathbf{1S})$

## 5. Molekulák elektronszerkezete

Hamilton operátor BO nélkül (atomi egységekben)

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \hat{\Delta}_i - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{A=1}^{N_{\text{mag}}} \frac{z_A}{r_{Ai}} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=i+1}^{N_e} \frac{1}{r_{ij}} - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^{N_{\text{mag}}} \frac{1}{m_A} \hat{\Delta}_A + \sum_{A=1}^{N_{\text{mag}}} \sum_{B=A+1}^{N_{\text{mag}}} \frac{z_A z_B}{r_{AB}}$$

BO Hamilton operátor (atomi egységekben)

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \hat{\Delta}_i - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{A=1}^{N_{\text{mag}}} \frac{z_A}{r_{Ai}} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=i+1}^{N_e} \frac{1}{r_{ij}} + \left( \sum_{A=1}^{N_{\text{mag}}} \sum_{B=A+1}^{N_{\text{mag}}} \frac{z_A z_B}{r_{AB}} \right)$$

**Potenciális energia függvény/felület**

$$\hat{H}_e \psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E(\mathbf{R}) \psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})$$

- Egyensúlyi geometria
- Disszociációs energia

# LCAO-MO elmélet

## H<sub>2</sub> és He<sub>2</sub> molekulák

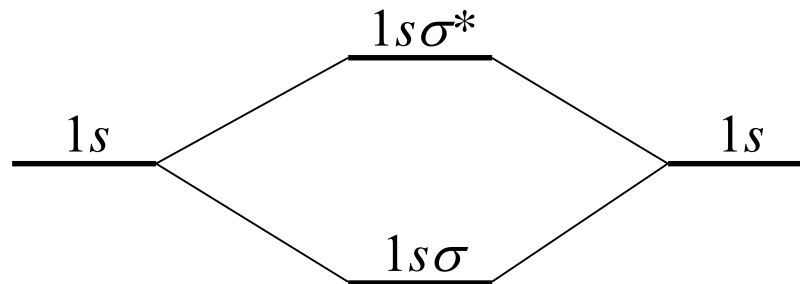
➤ Kötőpályák és lazítópályák

$$\psi_{\text{kötő}} = N_{\text{kötő}} (\psi_{1s}(\text{A}) + \psi_{1s}(\text{B}))$$

$$\rho_{\text{kötő}} = |\psi_{\text{kötő}}|^2 = N_{\text{kötő}}^2 (\psi_{1s}(\text{A})^2 + \psi_{1s}(\text{B})^2 + 2\psi_{1s}(\text{A})\psi_{1s}(\text{B}))$$

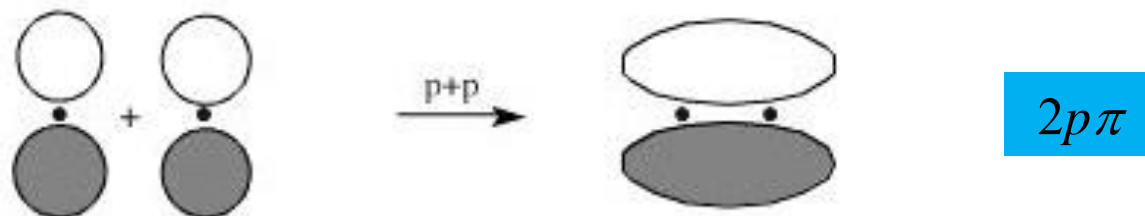
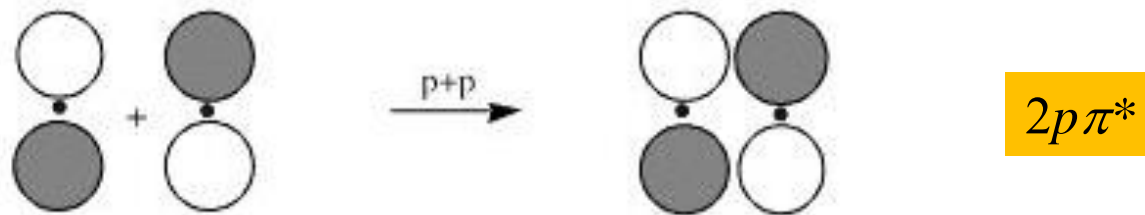
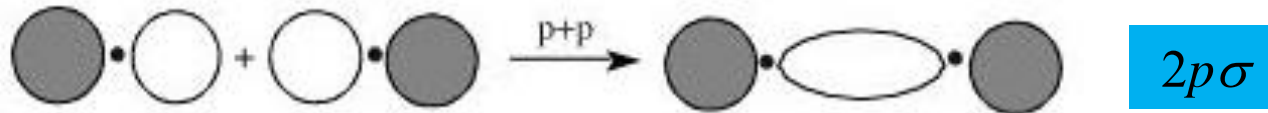
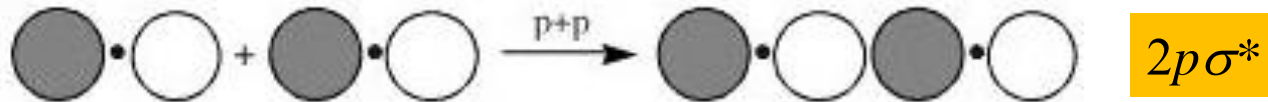
$$\psi_{\text{lazító}} = N_{\text{lazító}} (\psi_{1s}(\text{A}) - \psi_{1s}(\text{B}))$$

$$\rho_{\text{lazító}} = |\psi_{\text{lazító}}|^2 = N_{\text{lazító}}^2 (\psi_{1s}(\text{A})^2 + \psi_{1s}(\text{B})^2 - 2\psi_{1s}(\text{A})\psi_{1s}(\text{B}))$$



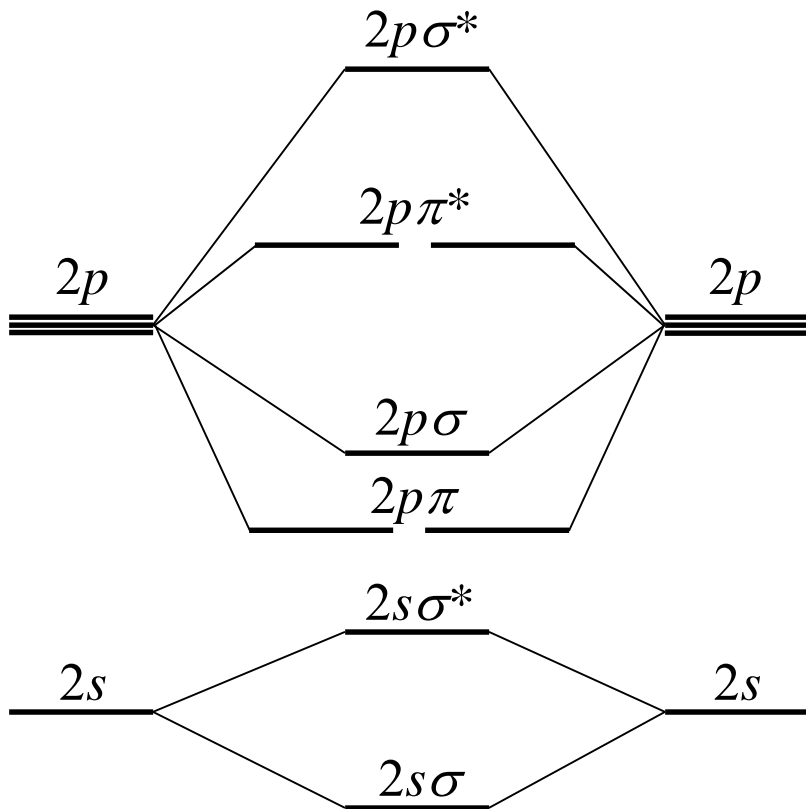
➤ Kötésrend:  $(n - n^*) / 2$

# LCAO-MO elmélet

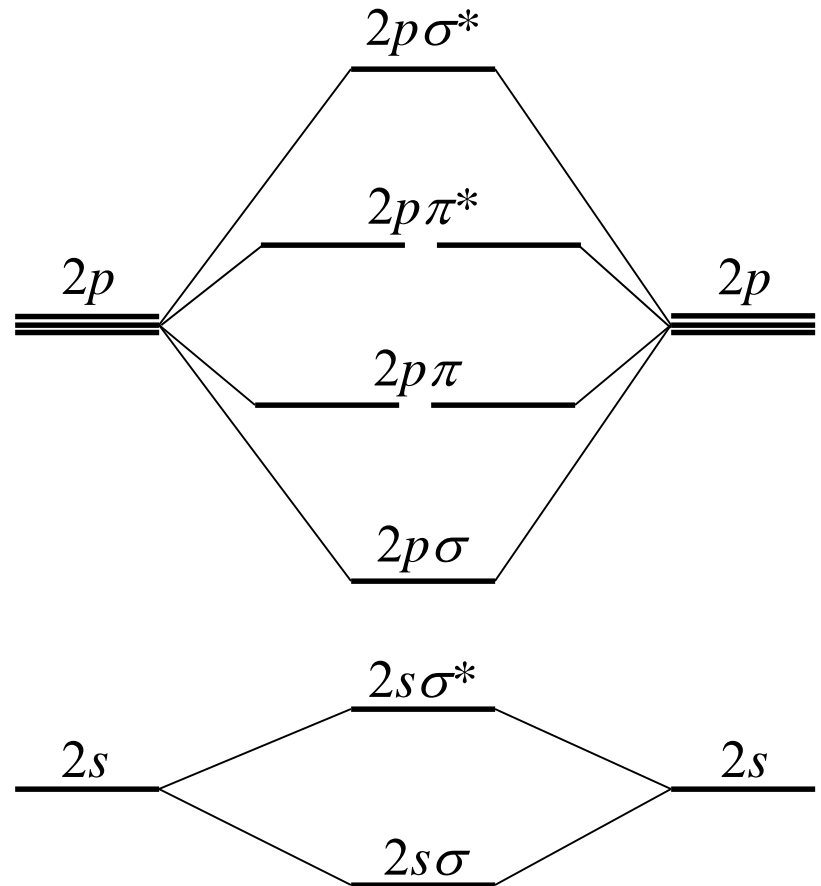


# LCAO-MO elmélet

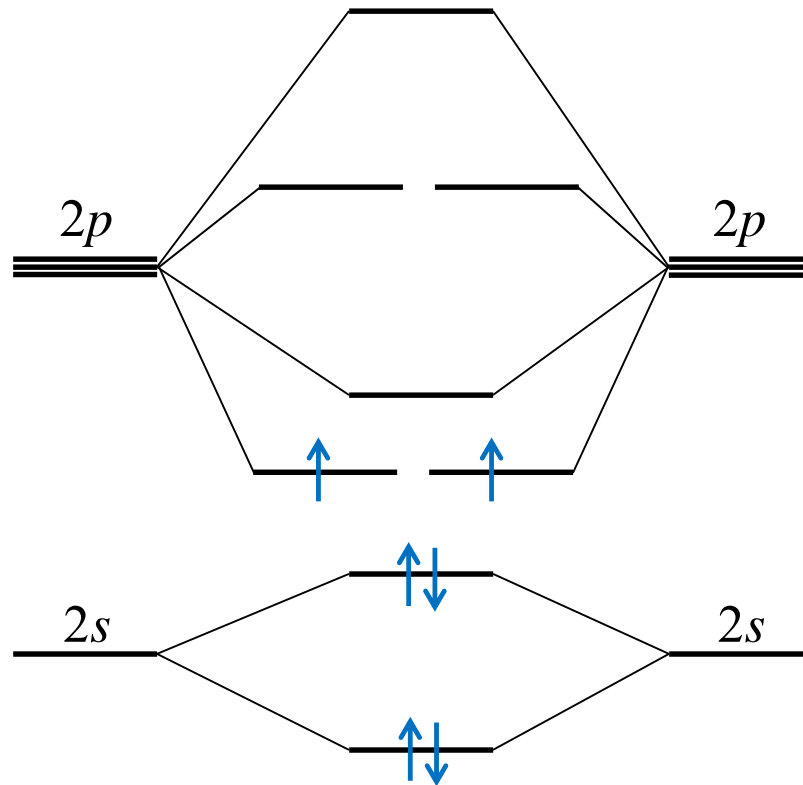
**Li<sub>2</sub>, Be<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>, C<sub>2</sub> és N<sub>2</sub>**



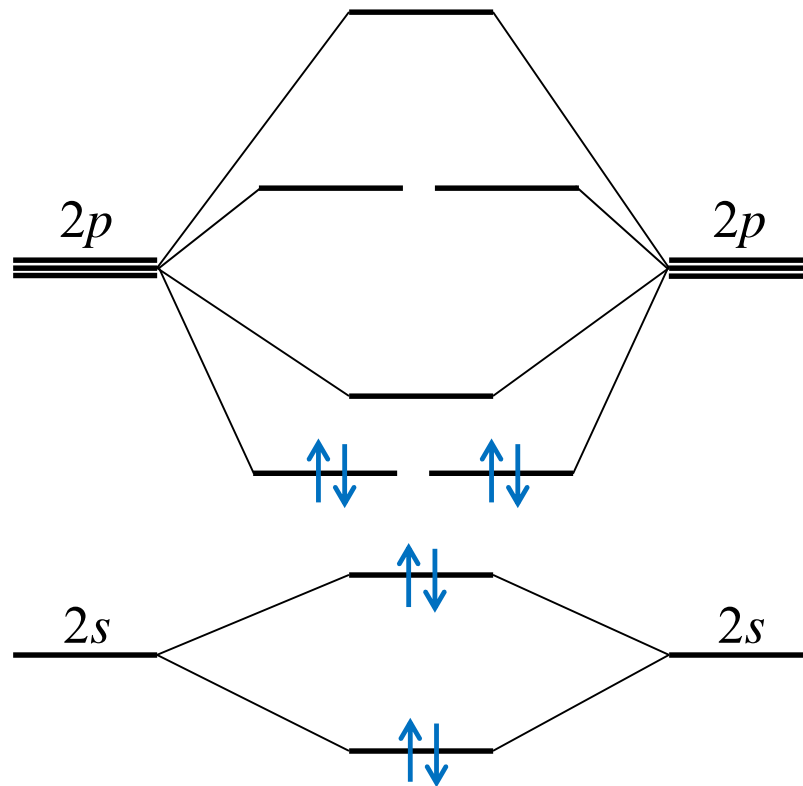
**O<sub>2</sub>, F<sub>2</sub> és Ne<sub>2</sub>**



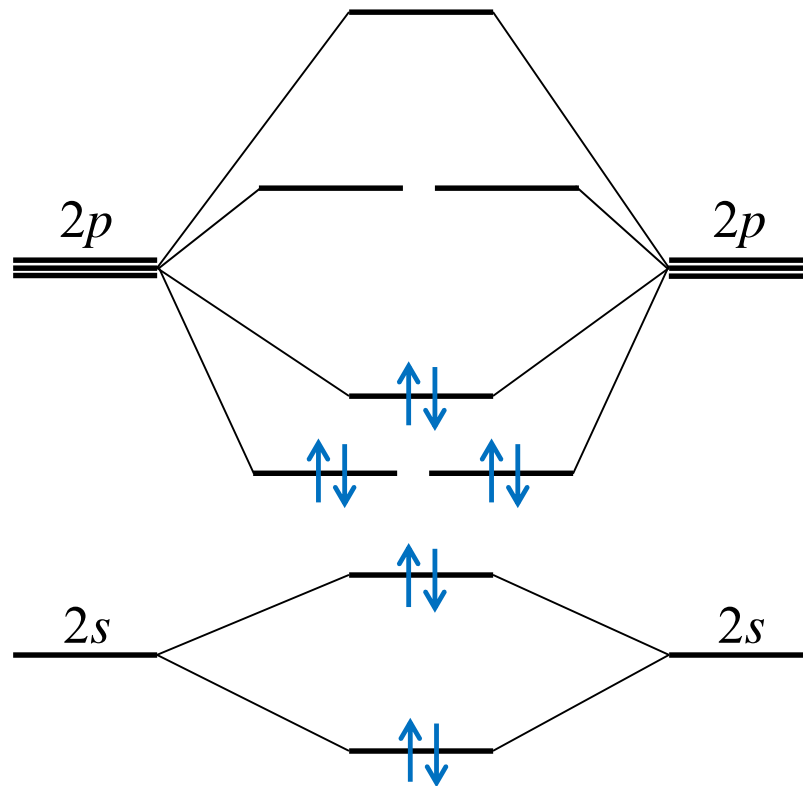
**B<sub>2</sub>**



$C_2$

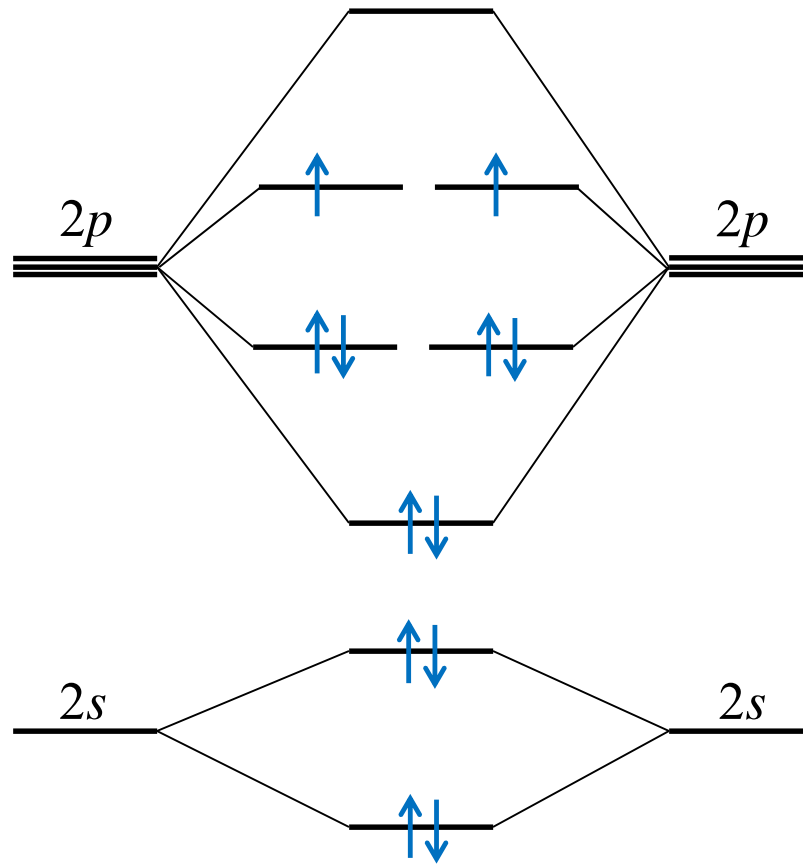


$\text{N}_2$

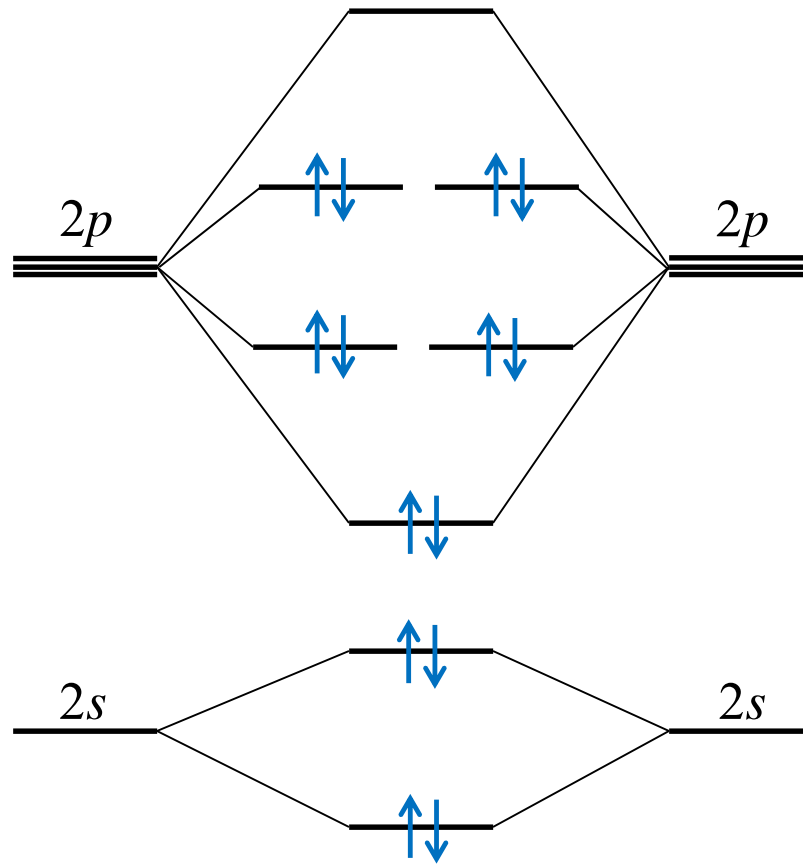




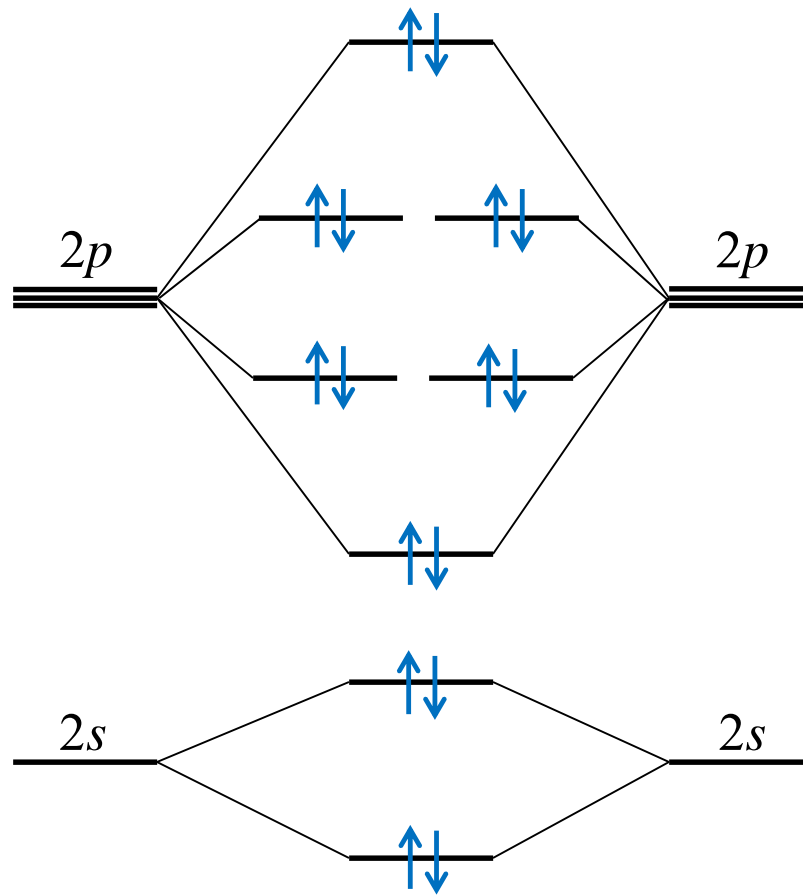
**O<sub>2</sub>**



$F_2$



Ne<sub>2</sub>



## 6. Elektronszerkezet számítás a gyakorlatban

$$\hat{H} \psi_n = E_n \psi_n \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

**Az egyelektronos közelítés**

$$\psi(1, 2, \dots, N) \approx \psi_1(1) \cdot \psi_2(2) \cdot \dots \cdot \psi_N(N)$$

**Spinfüggvények**

$$\psi_i(\mathbf{r}_i, s_i) = \phi_i(\mathbf{r}_i) \eta(s_i) \quad i = 1, 2, \dots, N$$

**Slater-determináns**

$$\psi(1, 2, \dots, N) \approx \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \dots & \psi_1(N) \\ \cdot & & \cdot \\ \cdot & & \cdot \\ \cdot & & \cdot \\ \psi_N(1) & \dots & \psi_N(N) \end{vmatrix}$$

# A Hartree–Fock (HF) módszer

$$\Phi \equiv \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \dots & \psi_1(N) \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_N(1) & \dots & \psi_N(N) \end{vmatrix}$$

$$E = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle$$

## A variációs elv

$$\tilde{E} = \langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle \quad \langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle = 1$$

$$\tilde{E} \geq E_{\text{egzakt}}$$

## Kanonikus HF-egyenletek

$$\hat{F}(i)\psi_i = \varepsilon_i\psi_i \quad i = 1, 2, \dots, N$$

## Iteratív megoldás (SCF)

$$\hat{F}(i) = \hat{h}_1(i) + \sum_{j=1}^N \left( \hat{J}_j(i) - \hat{K}_j(i) \right)$$

$$\hat{J}_j(i) = \langle \psi_j(j) | \frac{1}{r_{ij}} | \psi_j(j) \rangle$$

$$\hat{K}_j(i)\psi_i(i) = \langle \psi_j(j) | \frac{1}{r_{ij}} | \psi_i(j) \rangle \psi_j(i)$$

# Hartree–Fock–Roothaan módszer

$$\hat{F}(i)\psi_i = \varepsilon_i\psi_i$$

$$\psi_i = \sum_{m=1}^M c_{im}\chi_m$$

$$\mathbf{F}\mathbf{c}_i = \varepsilon_i\mathbf{S}\mathbf{c}_i \quad i = 1, 2, \dots, N$$

**Iteratív megoldás (SCF)**

## Bázisok

**Slater típusú pályák**

$$\chi^{\text{STO}} = Nr^{n-1}e^{-\zeta r}Y_\ell^m(\theta, \varphi)$$

**Gauss típusú pályák**

$$\chi^{\text{GTO}} = Nx^i y^j z^k e^{-\xi r^2} \quad \ell = i + j + k$$

Kato cusp (csúcs) feltétel

$$\left. \frac{d\rho(r)}{dr} \right|_{r=0} = -2Z\rho(0)$$

## Korrelációs módszerek

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \dots & \psi_1(N) \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_i(1) & & \psi_i(N) \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_N(1) & \dots & \psi_N(N) \end{vmatrix} \longrightarrow \Phi_i^a = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \dots & \psi_1(N) \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_a(1) & & \psi_a(N) \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_N(1) & \dots & \psi_N(N) \end{vmatrix}$$

A konfigurációs kölcsönhatás módszere (*configuration interaction, CI*)

$$\Psi = c_0 \Phi_0 + \sum_i \sum_a c_i^a \Phi_i^a + \sum_i \sum_{j>i} \sum_a \sum_{b>a} c_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} + \dots$$

$$E_{\text{CI}} = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$$

$$\mathbf{Hc} = E\mathbf{c}$$

**CIS, CISD, CISDT, ..., FCI** módszerek

## Másodrendű Møller–Plesset perturbációs (MP2) módszer

$$\hat{H}^0 = \sum_{i=1}^N \hat{F}(i) \quad \hat{W} = \hat{H} - \hat{H}^0$$

$$E_{\text{MP2}} = E_{\text{HF}} + \sum_i \sum_{j>i} \sum_a \sum_{b>a} \frac{\left| \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{W} | \Phi_0 \rangle \right|^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j}$$

## A csatolt klaszter módszer (*coupled cluster, CC*)

$$\Psi = e^{\hat{T}} \Phi_0 \quad \hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots$$

$$\text{CCSD} \quad \hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$$

$$\text{CCSDT} \quad \hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3$$

**CCSD(T)**



# A sűrűségfunkcionál elmélet (*density functional theory, DFT*)

$$\rho(\mathbf{r}_1) = N \int_{-\infty-\infty}^{+\infty+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) ds_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \quad \mathbf{x}_i = (\mathbf{r}_i, s_i)$$

## 1. Hohenberg–Kohn tétel

Egy kvantummechanikai rendszerben minden mérhető mennyiséget (pl. energia) egyértelműen meghatároz az alapállapot elektronsűrűsége.

Kato:  $\left. \frac{d\rho(r)}{dr} \right|_{r=0} = -2Z\rho(0) \iff$  magok helye és töltése  $\int_{-\infty}^{+\infty} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \iff$  e<sup>-</sup>-ok száma

## 2. Hohenberg–Kohn tétel

$$\tilde{E} = E[\tilde{\rho}] \quad \tilde{E} \geq E_{\text{egzakt}}$$

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{\text{ee}}[\rho] + V_{\text{ne}}[\rho] = F[\rho] + V_{\text{ne}}[\rho]$$

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{\text{ee}}[\rho] = T[\rho] + J[\rho] + E_{\text{x}}[\rho] = T_{\text{S}}[\rho] + J[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho]$$

kicserélődési-korrelációs funkcionál

$$E_{\text{xc}}[\rho] = E_{\text{x}}[\rho] + E_{\text{c}}[\rho]$$

**B3LYP**, BLYP, B3PW91, BPW91, B3P86

## **Programcsomagok**

- **GAUSSIAN**
- **CFOUR/ACES**
- **MOLPRO**
- **MRCC**
- **PSI**

## **Alkalmazások**

- **Szerkezetek (egyensúlyi geometriák, konformerek, stb.)**
- **Frekvenciák**
- **Termokémia (gátmagasságok, disszociációs energiák, reakcióhők, stb.)**
- **Potenciális energia felületek**

# Példák

## A H atom, a H<sub>2</sub> molekula és a H + H → H<sub>2</sub> reakció

### A H atom Hartree–Fock energiája

Bázis	db	$E / E_h$
aug-cc-pVDZ	9	-0.499334
aug-cc-pVTZ	23	-0.499821
aug-cc-pVQZ	46	-0.499948
aug-cc-pV5Z	80	-0.499995
aug-cc-pV6Z	127	-0.499999

### A H<sub>2</sub> molekula kötéshossza és energiája

Bázis	db	HF		CISD	
		$E / E_h$	$R / \text{Å}$	$E / E_h$	$R / \text{Å}$
aug-cc-pVDZ	18	-1.128826	0.748	-1.164899	0.762
aug-cc-pVTZ	46	-1.133056	0.734	-1.172636	0.743
aug-cc-pVQZ	92	-1.133509	0.734	-1.173867	0.742

### A H + H → H<sub>2</sub> reakció energiaváltozása (kcal/mol)

Bázis	HF	CISD
aug-cc-pVDZ	-81.7	-104.3
aug-cc-pVTZ	-83.7	-108.6
aug-cc-pVQZ	-83.8	-109.2

```
***, H2
memory, 40, m

basis={
  default=aug-cc-pVDZ
}

geom={angstrom;
  H
  H 1 R
}

R=1.0

{int}

{hf}

{optg}

---
```

**Köszönöm a figyelmet!**

**Elérhetőségek**

**BE-417**

**gczako@chem.u-szeged.hu**

**<http://www2.sci.u-szeged.hu/czako/>**

**<http://www2.sci.u-szeged.hu/czako/csoport.html>**