

Kémiai információk kinyerése hullámfüggvényekből

Mayer István

MTA KK

mayer@chemres.hu

„Kapuy előadás”, 2011. dec. 8.

Vázlat:

- Bevezetés
- 1. „Atomi egységfelbontás”
 - Populációs analízis
 - Kötésrendek, vegyértékek
- 2. „Effektív minimális bázis”
- 3. Energiafelbontás
 - „Temészetes” energiafelbontási sémák
 - A legegyszerűbb sémák
 - CECA
 - Az új módszer

MOLEKULA { Fizikus : *elektronok* és
magok rendszere
Kémikus : kémiaailag kötött
atomok rendszere

A kvantumkémiai számítások eredményeit
kémiai nyelvre kell lefordítani

Nehézség: nincs egyértelmű definíció arra, hogy mit is jelent egy *molekulán belül* vett atom.

Végezhetünk (G.G. Hall):

- Hilbert térbeli analízist
- 3D térbeli analízist

és felbonthatjuk a különböző mennyiségeket az egyes atomokhoz ill. atompárokhoz rendelt komponensek összegére.

„Atomi egységfelbontás” – egységes formalizmus:

$$\hat{I} = \sum_A \hat{\rho}_A = \sum_A \hat{\rho}_A^\dagger$$

ahol a $\hat{\rho}_A$ operátor *valamilyen értelemben* az A atomhoz való hozzárendelést írja le. (Az egyes $\hat{\rho}_A$ -k általában *nem projektorok*, esetleg nem is hermitikusak—nem fizikai mennyiség—de összegük természetesen az.)

[I. Mayer, A. Hamza, IJQC **103**, 798 (2005)]

Bármely „bra” vagy „ket” atomi komponensek összegeként írható fel:

$$|\psi\rangle = \hat{I}|\psi\rangle = \sum_A \hat{\rho}_A |\psi\rangle$$

ill.

$$\langle\psi| = \langle\psi|\hat{I} = \sum_A \langle\psi|\hat{\rho}_A^\dagger$$

Várható értékek felbontása:

Az $\hat{\mathbf{L}}$ spinmentes egyelektronos operátor várható értéke triviálisan felbontható vagy atomi, vagy egy- és kétatomos járulékok összegére:

$$\begin{aligned}\langle \hat{\mathbf{L}} \rangle &= \sum_{\mu, \nu} D_{\mu\nu} \langle \chi_\nu | \hat{\mathbf{l}} | \chi_\mu \rangle \\ &= \sum_A \sum_{\mu, \nu} D_{\mu\nu} \langle \chi_\nu | \hat{\mathbf{l}} \hat{\rho}_A | \chi_\mu \rangle = \sum_A \langle \hat{\mathbf{L}} \rangle_A\end{aligned}$$

$\langle \hat{\mathbf{L}} \rangle_A$ „bruttó” atomi komponensnek nevezhető.

iii.

$$\begin{aligned}\langle \hat{L} \rangle &= \sum_{\mu, \nu} D_{\mu\nu} \langle \chi_\nu | \hat{l} | \chi_\mu \rangle \\ &= \sum_{A, B} \sum_{\mu, \nu} D_{\mu\nu} \langle \chi_\nu | \hat{\rho}_A^\dagger \hat{l} \hat{\rho}_B | \chi_\mu \rangle = \sum_{A, B} \langle \hat{L} \rangle_{AB}\end{aligned}$$

Ha $A = B$: „nettó” atomi komponens,
ha $A \neq B$: kétatomos komponens.

$$\langle \hat{L} \rangle_A = \sum_B \langle \hat{L} \rangle_{BA}$$

Ez a megközelítés lehetővé teszi, hogy a különböző felbontásokat egységes séma szerint kezeljük, s a konkrét $\hat{\rho}_A$ -kat (Hilbert tér, 3D) csak a végképletbe helyettesítsük be. Nem kell külön levezetések végrehajtani, s a különböző felbontások egymás közötti „leképezése” is nyilvánvalóvá válik.

Atomi operátorok

Hilbert tér, Mulliken-típusú:

$$\hat{\rho}_A = \sum_{\mu \in A} |\chi_\mu\rangle \langle \tilde{\chi}_\mu| = \sum_{\mu \in A} \sum_{\tau} |\chi_\mu\rangle (\mathbf{S}^{-1})_{\mu\tau} \langle \chi_\tau|$$

A $\tilde{\chi}_\mu$ -k a χ_μ bázisfüggvények *biortogonális* megfelelői.

Ez a $\hat{\rho}_A$ egy „levágó operátor”:

$$\hat{\rho}_A |\varphi\rangle = \hat{\rho}_A \sum_{\mu} c_{\mu} |\chi_{\mu}\rangle = \sum_{\mu \in A} c_{\mu} |\chi_{\mu}\rangle$$

$\hat{\rho}_A$ nem projektor: $\hat{\rho}_A^2 = \hat{\rho}_A$, de $\hat{\rho}_A^{\dagger} \neq \hat{\rho}_A$.

Hilbert tér, Löwdin-típusú:

$$\hat{q}_A^L = \sum_{\mu \in A} |\chi_\mu^\lambda\rangle \langle \chi_\mu^\lambda|$$

ahol a χ_μ^λ -k a χ_μ bázisfüggvények *Löwdin-ortogonalizált* megfelelői.

Ez az atomi operátor egy *valódi projektor*:

$$\hat{q}_A^{L\dagger} = \hat{q}_A^L ; \quad (\hat{q}_A^L)^2 = \hat{q}_A^L$$

.

3D tér:

A tér minden $\vec{r}$ pontjában minden atomhoz bevezetünk egy $w_A(\vec{r})$ súlyfüggvényt:

$$w_A(\vec{r}) \geq 0 ; \quad \sum_A w_A(\vec{r}) = 1 \quad \forall \vec{r}$$

Ekkor definiálhatjuk:

$$\hat{\rho}_A = w_A(\vec{r}')|_{\vec{r}'=\vec{r}}$$

a $|_{\vec{r}'=\vec{r}}$ azt biztosítja, hogy a kvantummechanikai operátorok ne hassanak a $w_A(\vec{r})$ súlyfüggvényre.

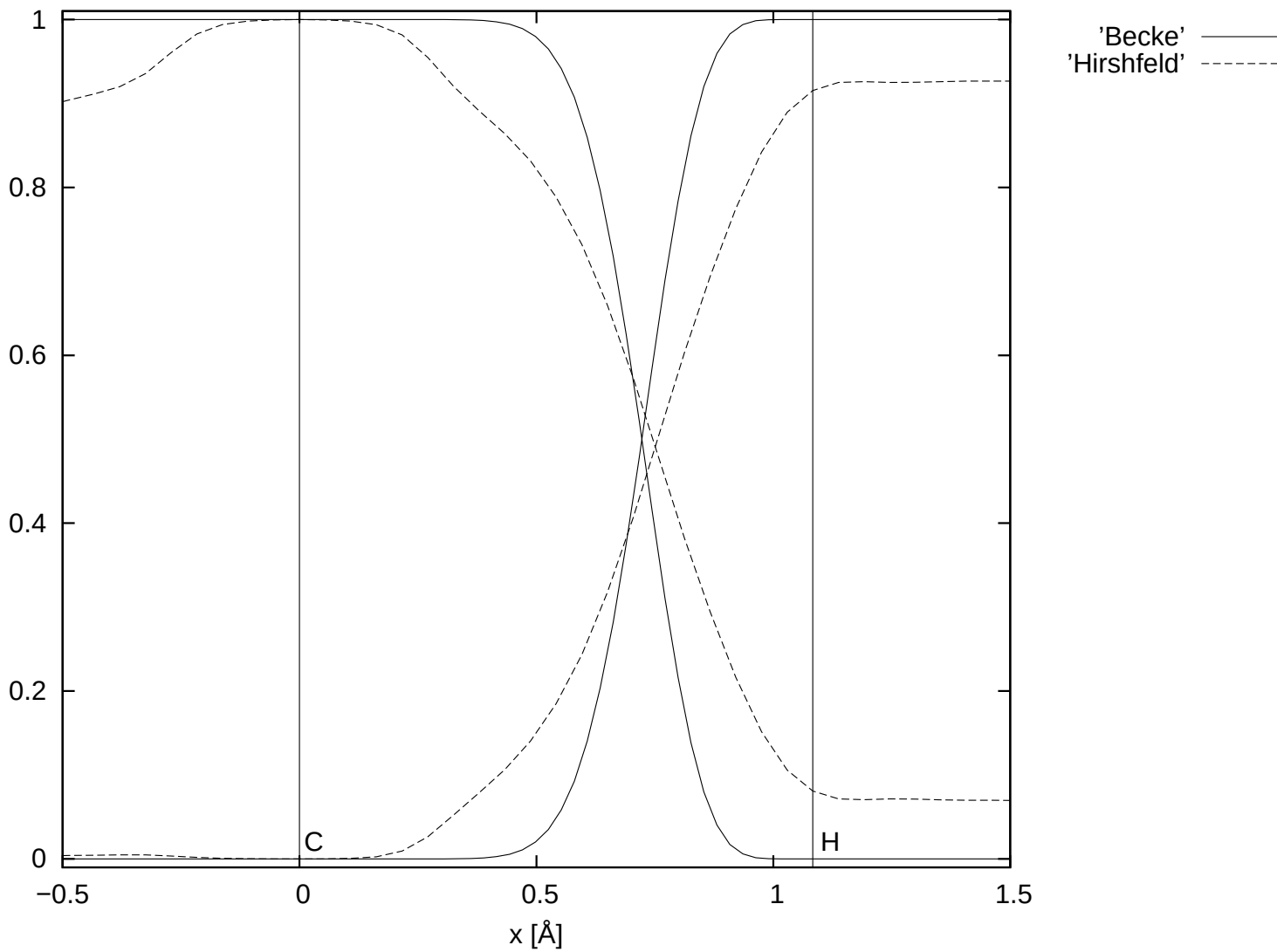
Bader-féle AIM elmélet

— diszjunkt atomi domének:

$$w_A(\vec{r}) = \begin{cases} 1 & \text{ha } \vec{r} \in \Omega_A \\ 0 & \text{egyébként} \end{cases}$$

„Fuzzy” atomok

A 3-dimenziós teret úgy bontjuk fel atomi tartományokra, hogy ezek nincsenek élesen elhatárolva egymástól, hanem fokozatosan „átmennek” egymásba.



Populációs analízis

Az elektronsűrűség integrálja az elektronok számát adja:

$$\begin{aligned} N &= \int \rho(\vec{r}) d\mathbf{v} = \int \sum_{\mu\nu} D_{\nu\mu} \chi_{\mu}^*(\vec{r}) \chi_{\nu}(\vec{r}) d\mathbf{v} \\ &= \sum_{\mu,\nu} D_{\nu\mu} \langle \chi_{\mu} | \chi_{\nu} \rangle \end{aligned}$$

Beszúrjuk az $\hat{I} = \sum_A \hat{\rho}_A$ -t a $\langle \chi_{\mu} | \chi_{\nu} \rangle$ integrálba

$$S_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu} | \chi_{\nu} \rangle = \sum_A \langle \chi_{\mu} | \hat{\rho}_A \chi_{\nu} \rangle = \sum_A S_{\mu\nu}^A$$

A bruttó atomi populációk az S^A „atomi átfedési mátrix” elemeivel írhatók fel:

$$Q_A = \sum_{\mu, \nu} D_{\nu\mu} S_{\mu\nu}^A$$

és aszerint, hogy milyen $\hat{\rho}_A$ operátort használunk az $S_{\mu\nu}^A$ -k számolásánál, a legkülönbözőbb (Hilbert tér, 3D) felbontások kaphatók meg.

Mulliken-típusú analízis:

$$S_{\mu\nu}^A = \begin{cases} S_{\mu\nu} & \text{ha } \nu \in A \\ 0 & \text{egyébként} \end{cases}$$

3D analízis:

$$S_{\mu\nu}^A = \int \chi_{\mu}^*(\vec{r}) w_A(\vec{r}) \chi_{\nu}(\vec{r}) d\mathbf{v}$$

Ha bevezetjük az egyes elektronokra vonatkozó atomi operátorok szimmetrikus összegét

$$\hat{Q}_A = \sum_{i=1}^N \hat{q}_A(i)$$

akkor a bruttó atomi populáció ennek várható értékeként írható fel:

$$Q_A = \frac{\langle \Psi | \hat{Q}_A | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$$

Megjegyzés: A Mulliken-esetre vonatkozó $\hat{\rho}_A$ ill. $\hat{Q}_A$ nem hermitikusak, de hermitizálhatók (Pipek–Mezey).

Nettó és átfedési populációk

Két atomi egységfelbontást szúrunk be:

$$\begin{aligned} N &= \sum_{A,B} \sum_{\mu,\nu} D_{\nu\mu} \langle \chi_{\mu} | \hat{\rho}_A^{\dagger} \hat{\rho}_B | \chi_{\nu} \rangle \\ &= \sum_A q_{AA} + \sum_{\substack{A,B \\ A \neq B}} q_{AB} \end{aligned}$$

Ha $A = B$: „nettó” atomi populáció,
ha $A \neq B$: átfedési populáció.

$$Q_A = \sum_B q_{BA}$$

Mulliken:

$$q_{AB} = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} D_{\mu\nu} S_{\nu\mu}$$

„Fuzzy” atom:

$$q_{AB} = \sum_{\mu, \nu} D_{\nu\mu} \int \chi_{\mu}^*(\vec{r}) w_A(\vec{r}) w_B(\vec{r}) \chi_{\nu}(\vec{r}) dv$$

[I. Mayer, P. Salvador, CPL **383**, 368 (2004)]

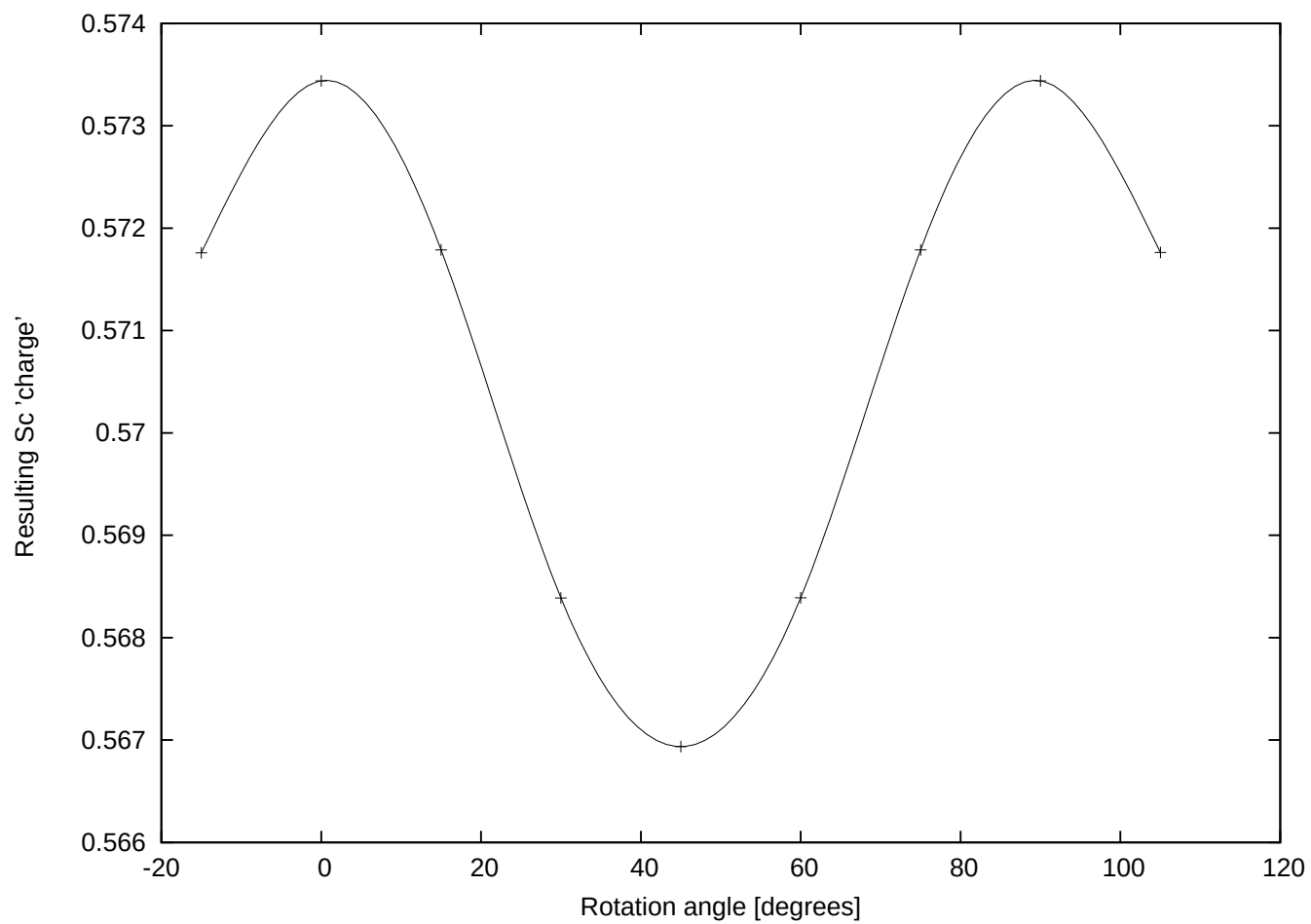
Löwdin, Bader esetben $q_{AB} = 0$ ($A \neq B$).

(Löwdin esetben átfedési sűrűség van, csak 0-ra integrálódik,
Bader esetben $w_A(\vec{r}) w_B(\vec{r}) = 0$, ha $A \neq B$.)

Megjegyzés Löwdin-populációkról:

Sok szempontból a Löwdin-populációk látszanak a legvonzóbb Hilbert térbeli populációknak ($0 \leq q_\mu \leq 2$), de nem mindig teljesítik a *rotációs invariancia* követelményét: pl. ha a bázis a 6 "Descartes" d -pályát és nem az 5 "tisztá" d -pályát tartalmazza. Ilyenkor tökéletesen ekvivalens atomokra is különböző populációk adódhatnak.

[I. Mayer, CPL **393**, 209 (2004)]



Az invariancia-probléma nem lép fel a Löwdin-ortogonalizáció Davidson által javasolt változatában, amelyben a bázispályákat előbb atomonként pre-ortogonalizálják, s az így kapott új pályákat vetik alá Löwdin-ortogonalizációnak. (Egészen más számok adódnak.)

Természetesen a populációs analízis elvégezhető közvetlenül a molekulapályákkal ill. természetes pályákkal is:

$$N = \int \rho(\vec{r}) dv = \int \sum_i n_i \varphi_i^*(\vec{r}) \varphi_i(\vec{r}) dv$$

$$= \sum_i n_i \langle \varphi_i | \varphi_i \rangle$$

Beszúrjuk az $\hat{I} = \sum_A \hat{\rho}_A = \sum_A \hat{\rho}_A^\dagger$ -t és kapjuk

$$Q_A = \sum_i n_i \langle \varphi_i | \hat{\rho}_A \varphi_i \rangle = \sum_i n_i S_{ii}^A$$

$$q_{AB} = \sum_i n_i \langle \varphi_i | \hat{\rho}_A^\dagger \hat{\rho}_B \varphi_i \rangle$$

Alkalmas numerikusan előállított MO-k esetén is.

Az átfedési töltéssűrűség tükrözi azt, hogy a kötések kialakulásakor az atomok között elektrosztatikus energianyereséggel járó

elektron-akkumulációra

kerül sor. Ennek megfelelően az egymással kémiai kötésben lévő atomokra az átfedési populáció számottevő nagyságú (~ 0.5) pozitív szám, sokszor jellemzi a kötés erősségét,

de nem kötésmultiplicitás:

nem ad 1-hez, 2-höz, 3-hoz közeli értékeket az egyes, kettes ill. hármas kémiai kötésekre.

Kötésrend-indexek

A π -elektronos szemempirikus elméletekben (Hückel, PPP) a sűrűségmátrix („Coulson-féle töltés-kötésrend mátrix”) nemdiagonális elemeit nevezték (π -elektronos) kötésrendnek: szigorúan véve ez sem multiplicitás – de szintén rendkívül hasznos.

Az első igazi kötésrend-jellegű indexet Wiberg (1968) vezette be intuitív alapon a CNDO elmélet (ortonormált bázis, zárt héj) esetére:

$$W_{AB} = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} D_{\mu\nu}^2$$

Boriszova és Szemjonov (1973) bebizonyították, hogy homonukleáris kétatomos molekulákra a Wiberg-index általában egyenlő a „kémiai kötésrenddel”

$$B = \frac{N_{kötő} - N_{lazító}}{2}$$

(Kivétel C₂, K. Jug)

Az *ab initio* általánosítás kulcsa a Wiberg-index és a CNDO energia felbontásakor (Fischer és Kollman, 1970) kapott kétcentrumú *kicserélődési energia* kapcsolata volt:

$$E_{AB}^X = -\frac{1}{2} \gamma_{AB} W_{AB}$$

ahol γ_{AB} a kétatomos elektron-elektron taszítási integrál. (A CNDO modellben ez a két atom minden pályájára azonos.)

A „kémiai Hamilton-operátoron” alapuló első energiapartíció sémában megjelent egy, az integrálok *ponttöltés-közelítése* keretében felírt kétatomos *kicserélődési* energia-komponens:

$$E_{AB}^{X,p.ch.} = -\frac{1}{2} \frac{1}{R_{AB}} \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} (\mathbf{PS})_{\mu\nu} (\mathbf{PS})_{\nu\mu}$$

(Spinpályákban!)

[I. Mayer, IJQC, **23**, 341 (1983)]

Ennek alapján kézenfekvő volt bevezetni a *kötésrend-index* definícióját (térbeli pályákban)

Zárthéjú SCF (RHF):

$$B_{AB} = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} (\mathbf{DS})_{\mu\nu} (\mathbf{DS})_{\nu\mu}$$

Nyíltthéjú SCF (UHF):

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

Bevezetjük a

$$\mathbf{D} = \mathbf{P}^\alpha + \mathbf{P}^\beta ; \quad \mathbf{P}^s = \mathbf{P}^\alpha - \mathbf{P}^\beta$$

spinmentes sűrűség-mátrixot ill. spinsűrűség mátrixot. Akkor

$$B_{AB} = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} [(\mathbf{D}\mathbf{S})_{\mu\nu} (\mathbf{D}\mathbf{S})_{\nu\mu} + (\mathbf{P}^s\mathbf{S})_{\mu\nu} (\mathbf{P}^s\mathbf{S})_{\nu\mu}]$$

[I. Mayer, CPL **97**, 270 (1983); **117**, 396 (1985); IJQC **29**, 73 (1986); JCC **28**, 204 (2007)]

Általános formalizmus „atomi egységfelbontással”
(zárt héj):

A kicserélődési sűrűség:

$$\rho_2^x(\vec{r}, \vec{r}') = 2 \sum_{i,j}^{occ.} \varphi_i^*(\vec{r}) \varphi_j(\vec{r}) \varphi_j^*(\vec{r}') \varphi_i(\vec{r}')$$

Integrálva:

$$2 \sum_{i,j}^{occ.} \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle \langle \varphi_j | \varphi_i \rangle = N$$

Beszúrjuk $\hat{I} = \sum_B \hat{\rho}_A = \sum_A \hat{\rho}_B$ a két „ket” elé.

[I. Mayer, A. Hamza, IJQC **103**, 798 (2005)]

A kétatomos komponensek (egy kettes faktor erejéig) épp a kötésrendeket adják:

$$B_{AB} = \sum_{\mu, \nu} (\mathbf{DS}^A)_{\mu\nu} (\mathbf{DS}^B)_{\nu\mu}$$

Mivel $S_{\mu\nu}^A = \langle \chi_\mu | \hat{\rho}_A | \chi_\nu \rangle$, a megfelelő $\hat{\rho}_A$ -k behelyettesítésével megkapjuk a különböző (Hilbert-tér, 3D) kötésrend-indexek definícióját, amiket korábban külön-külön kellett levezetni.

[AIM: J. G. Ángyán, M. Loos, I. Mayer, JPC **98**, 5244 (1994)
„Fuzzy”: I. Mayer, P. Salvador, CPL **383**, 368 (2004)]

Bizonyítható, hogy ha a törzs- és vegyérték-elektronok közötti átfedés elhanyagolható, akkor a minimális bázisú *ab initio* kötésrend is egyenlő a „kémiai kötésrenddel”, azaz

$$B = \frac{N_{kötő} - N_{lazító}}{2}$$

(Kivétel C₂)

Nagyobb bázisban csak közelítően teljesül.

[I. Mayer, JCC **28**, 204 (2007)]

	Kötésrend		
	STO-3G	6-31G**	cc-pVTZ
	C–C		
Etán	1.011	0.967	0.951
Etilén	2.020	1.969	1.887
Acetilén	2.999	3.190	2.775
	C–H		
Metán	0.991	0.978	0.977
Etán	0.985	0.978	0.982
Etilén	0.976	0.975	0.967
Acetilén	0.985	0.893	0.932

A kötésrend szemléletes „statisztikus” értelmezése (Giambiagi & Giambiagi):

$$B_{AB} = -2 \left\langle \left(\hat{Q}_A - Q_A \right) \left(\hat{Q}_B - Q_B \right) \right\rangle$$

vagyis azt méri, hogy az adott két atomon *mennyire korrelált az elektronpopulációk fluktuációja. Itt*

$$\hat{Q}_A = \sum_{i=1}^N \hat{q}_A(i)$$

(Eredetileg másodkvantált formalizmus.)

Fontosabb a *negatív kicserélődési (öntaszítási) energiával* való kapcsolat: két atom közötti kötés *elektrondelokalizációt* jelent (Lewis-féle elektronpárok!). A delokalizáció következtében ugyanaz az elektron két (vagy több) atom töltéséhez is hozzájárul. Az elektron viszont
nem hat kölcsön önmagával,

ezért a delokalizáció az atomok közötti elektrosztatikus energia csökkenését eredményezi. Ezt tükrözi a kötésrend-index.

Ezzel összhangban, a kötésrend nem csak az atomok közötti térrészhez kapcsolódik, de a magokon lévő elektronok szerepe is fontos. A “fuzzy” 3D analízis keretében be lehetett vezetni a *kötésrend-sűrűséget*

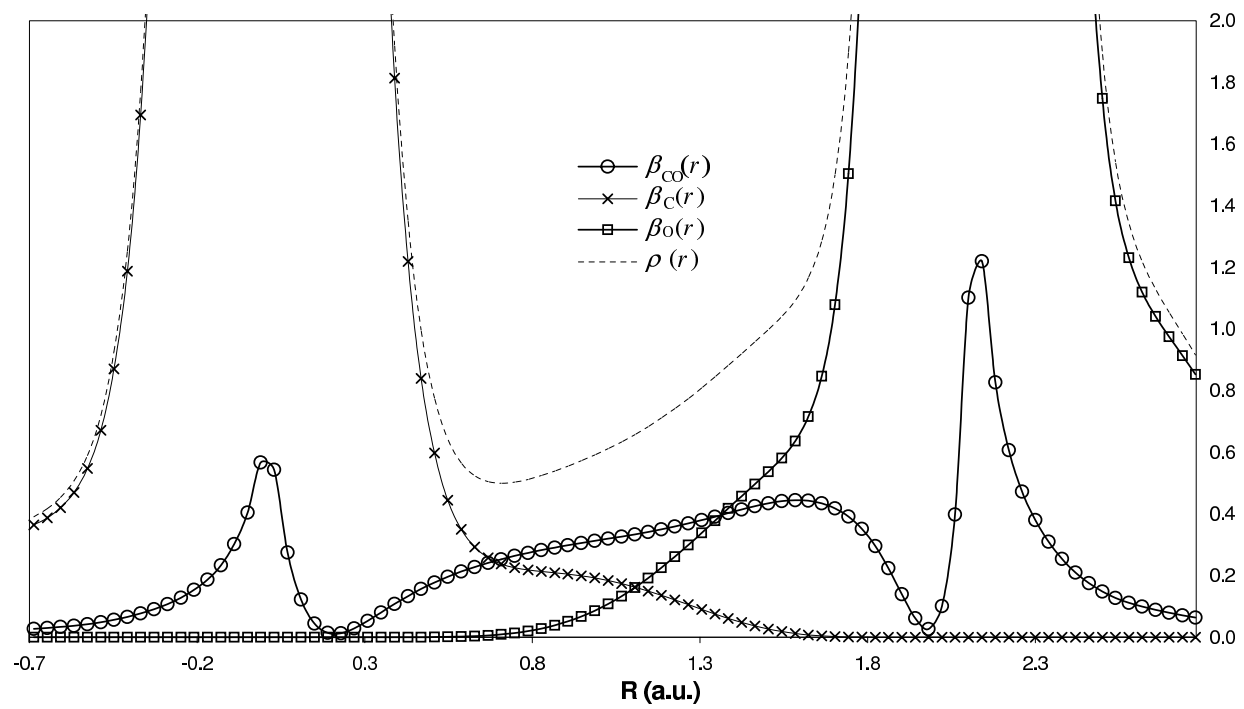
$$\beta_{AB}(\vec{r}) = 2 \sum_{i,j}^{occ} \left[w_A(\vec{r}) S_{ij}^B + w_B(\vec{r}) S_{ij}^A \right] \varphi_i^*(\vec{r}) \varphi_j(\vec{r})$$

amely a kötésrendre integrálódik:

$$B_{AB} = \int \beta_{AB}(\vec{r}) dv$$

[P. Salvador, I. Mayer, JCP **126**, 234113 (2007)]

Bond order density profile



Vegyérték

Klasszikusan azt adja meg, hogy hány kötést képes alkotni az atom *az adott állapotában*.

Kvantumkémiai definíció:

Kiindulás Wiberg (1968) megfigyelése, hogy a

$$b_{\mu} = 2q_{\mu} - q_{\mu}^2$$

mennyiség, ahol q_{μ} a χ_{μ} pálya populációja, a χ_{μ} pálya kótőkéességét méri: $b_{\mu} = 1$ (max.), ha $q_{\mu} = 1$ és $b_{\mu} = 0$ ha $q_{\mu} = 0$ vagy 2 .

Egy atom vegyértékét úgy definiálhatjuk, hogy összeadjuk az adott atomon centrált pályákra vonatkozó b_μ mennyiségeket, és levonjuk az „atomon belüli” kötésrendeket:

$$V_A = 2 \sum_{\mu \in A} (\mathbf{DS})_{\mu\mu} - \sum_{\mu, \nu \in A} (\mathbf{DS})_{\mu\nu} (\mathbf{DS})_{\nu\mu}$$

Ab initio esetben $q_\mu = (\mathbf{DS})_{\mu\mu}$ – Mulliken-féle bruttó populáció.

[I. Mayer, CPL, **97**, 270 (1983)]

V_A invariáns az adott atom pályáinak bármely „hibridizációs” transzformációjára, ezért elvileg választhatjuk azt a bázist, amelyben $\mathbf{DS}$ atomi része diagonális, s akkor V_A csak a b_μ -k összege.

Zárthéjú SCF (RHF) esetben a sűrűségmátrix $(\mathbf{DS})^2 = 2 \mathbf{DS}$ idempotencia-tulajdonságából következik a

$$V_A = \sum_{\substack{B \\ B \neq A}} B_{AB}$$

nagyon „kémiai” összefüggés.

CH₃SO₂Cl, *cc-pVTZ*

Atom	Parciális vegyérték				V_A
	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	
C	0.887	2.888	0.068	0.004	3.847
O	0.264	1.776	0.029	0.002	2.070
S	0.880	2.961	1.777	0.198	5.816
Cl	0.040	0.961	0.046	0.004	1.051
H (2×)	0.932	0.052	0.004	–	0.987
H (1×)	0.936	0.055	0.004	–	0.996

$$V_A^\mu = \sum_{B \neq A} B_{AB}^\mu$$

Általános – nyílthéjú (UHF) vagy korrelált esetben megjelenik a *szabad vegyérték* is:

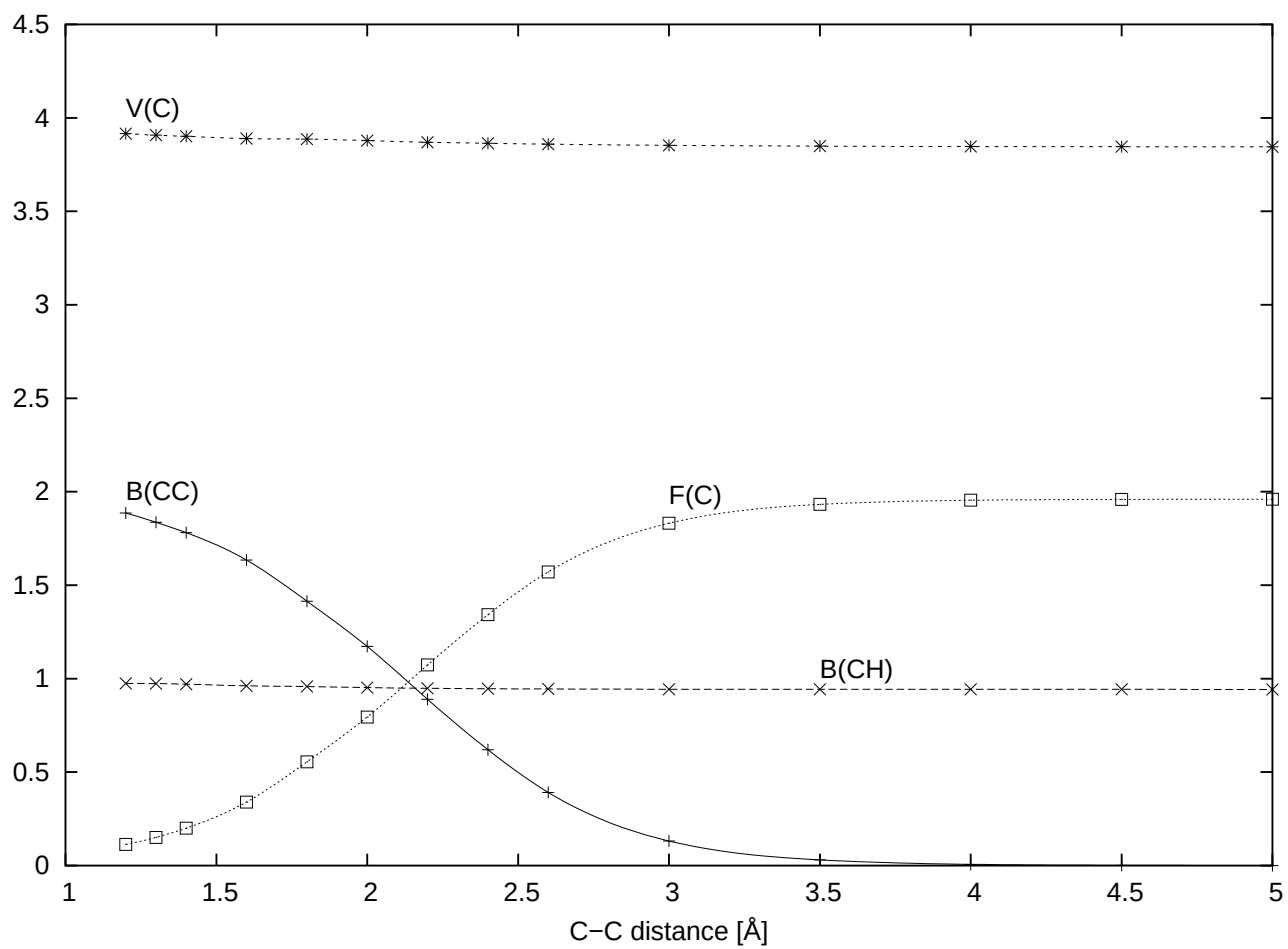
$$F_A = V_A - \sum_{\substack{B \\ B \neq A}} B_{AB}$$

UHF esetben F_A a $\mathbf{P}^s$ segítségével fejezhető ki:

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

Korrelált esetben F_A szingletre sem 0, egyébként (szerintem) ugyanazok a képletek alkalmazandók.

[I. Mayer, IJQC **29**, 73 (1986); JCC **28**, 204 (2007)]



Általánosan (Hilbert, AIM, "fuzzy") az atomi egységfelbontással:

$$B_{AB} = \sum_{\mu, \rho} [(\mathbf{DS}^A)_{\mu\rho}(\mathbf{DS}^B)_{\rho\mu} + (\mathbf{P}^s\mathbf{S}^A)_{\mu\rho}(\mathbf{P}^s\mathbf{S}^B)_{\rho\mu}]$$

$$V_A = 2 \sum_{\mu} (\mathbf{DS}^A)_{\mu\mu} - \sum_{\mu, \rho} (\mathbf{DS}^A)_{\mu\rho}(\mathbf{DS}^A)_{\rho\mu}$$

$$F_A = V_A - \sum_{\substack{B \\ B \neq A}} B_{AB}$$

[AIM: J. G. Ángyán, M. Loos, I. Mayer, JPC **98**, 5244 (1994)
 „Fuzzy”: I. Mayer, P. Salvador, CPL **383**, 368 (2004)]

Aceton, kötésrendek

	HF, cc-pVTZ		DFT síkhullám [†]
	Hilbert	fuzzy	
C—C	0.937	1.072	1.12
C=O	2.126	2.218	2.11
C—H (4×)	0.966	0.932	0.88
C—H (2×)	0.979	0.937	0.89

[†]Bakó I., személyes közlés

— A kötésrend- és vegyérték-indexek konceptuális jelentősége abban áll, hogy közvetlen megfeleltetést teremtenek a molekulák hullámfüggvénye és kémiai (szerkezeti) képlete között.

— Gyakran lehetővé teszik különböző effektusok értelmezését, rokon molekulák összehasonlítását (szubsztitúciós hatások stb.), sőt pl. MS spektrumok predikcióját[†] is.

[[†]Á. Somogyi, V.H. Wysocki, I. Mayer, J. Am. Soc. Mass Spectrom. **5**, 704 (1994); I. Mayer, Á. Gömöry, CPL **344**, 553 (2001)]

Effektív minimális bázis

$1s, 2s, 2p \dots$ atompályák:

- H-atom: egzakt megoldás
- Többelelektronos atomok: Hartree-Fock közelítés
- Molekulák: a kvalitatív diszkussziók alapja (hibridek!)

A legkorábbi ab initio számítások a szabad atomok pályáit használták bázisfüggvényekként (LCAO) – ma viszont nagy (Slater, Gauss, vagy síkhullám) bázisok — nincs kapcsolat a szabad atomok pályáival.

Össze lehet-e kapcsolni ezeket a leírási módokat?
Igen: az *effektív minimális bázis* bevezetésével (a hullámfüggvényből való a posteriori kinyerésével).

Molekulák elméleti vizsgálatánál a kiindulópont általában egy SCF (Hartree-Fock, DFT) számítás:

$$\hat{F}\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i$$

Ez *delokalizált* „kanonikus”

$$\varphi_i = \sum_{\mu} c_{\mu}^i \chi_{\mu}$$

molekulapályákat eredményez. (A χ_{μ} -k az egyes atomokon centrált bázispályák.)

Azonban pontosan *ugyanaz a hullámfüggvény* leírható *lokalizált* molekulapályák segítségével is, s különböző lokalizációs kritériumok választhatók.

Hilbert-térbeli analízis

Válasszuk meg a lokalizált pályákat úgy, hogy valamely meghatározott atomon lévő részük (nettó populációjuk) maximális ill. legalábbis stacionárius legyen:

$$\delta M_i = \delta \left[\frac{\langle \psi | \hat{\rho}_A^\dagger \hat{\rho}_A | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \right] = \delta \left[\frac{\sum_{\mu, \nu \in A} c_\mu^* S_{\mu\nu} c_\nu}{\sum_{\mu, \nu} c_\mu^* S_{\mu\nu} c_\nu} \right] = 0$$

(Magnasco–Perico féle lokalizációs kritérium)

A feladat annak a $\mathbf{Q}$ mátrixnak a diagonalizálását igényli, melynek elemei

$$Q_{ij} = \langle \varphi_i | \hat{\rho}_A^\dagger \hat{\rho}_A | \varphi_j \rangle = \sum_{\mu, \nu \in A} c_\mu^{i*} S_{\mu\nu} c_\nu^j$$

és megoldása olyan ortonormált molekulapályákat eredményez, amelyeknek az *adott atomon belüli* részei is ortogonálisak, így normálás után egy *ortonormált atombázist* alkotnak. (Ez az egyetlen ilyen MO készlet.)

[I. Mayer, CPL **242**, 499 (1995), JPC **100**, 6249 (1996)]

A kapott ψ_i^A *effektív atompályák* a McWeeny-féle „természetes hibridek” általánosításai – diagonalizálják az elsőrendű sűrűségmátrix atomon belüli blokkját:

$$\rho_{AA}(\vec{r}) = \sum_{i \in A} \nu_i^A \psi_i^{A*}(\vec{r}) \psi_i^A(\vec{r})$$

Az effektív atompályák száma:

$$m_A^{eff} = \min\{n_{occ}, m_A\}$$

ahol n_{occ} az MO-k, m_A az adott atomon felvett bázisfüggvények száma.

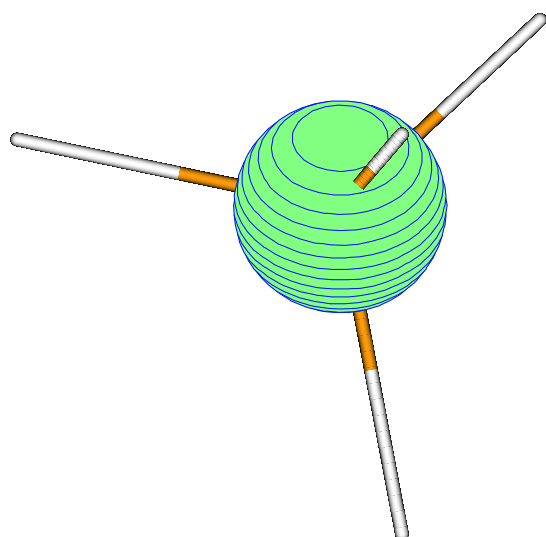
A tapasztalat szerint a kapott effektív atompályák nagyon élesen két csoportra válnak szét a számítás során kapott betöltési számok ($\nu_i = 2M_i$) szerint: épp annyinak van a zérustól számottevően eltérő betöltési száma, ahány függvény van az adott atom klasszikus minimális bázisában:

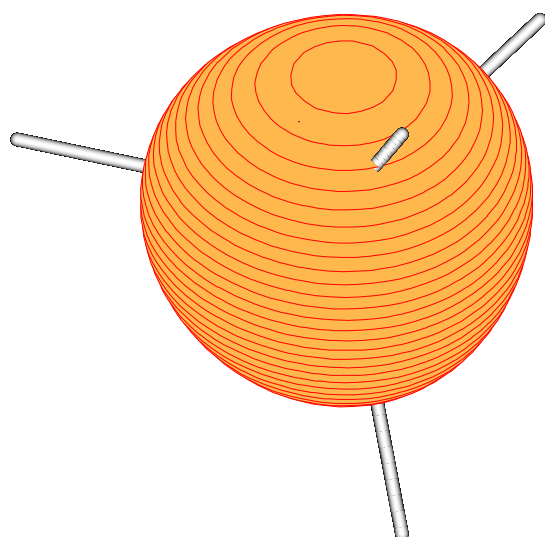
effektív minimális bázis.

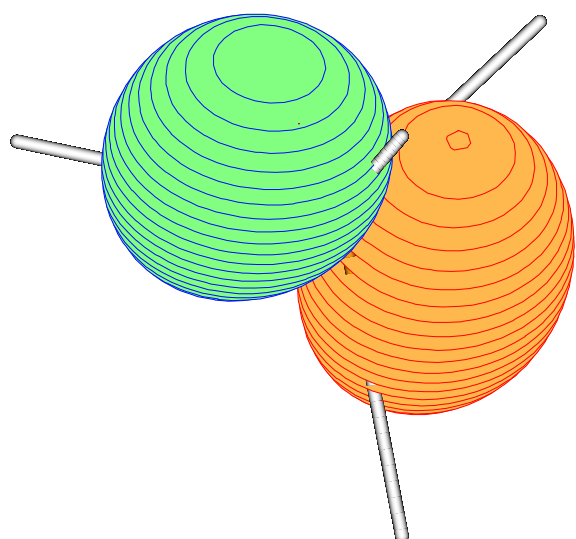
(Metán C, víz O atomja: egzaktul 5 effektív AO, H-nál elvben szintén lehetne 5, de gyakorlatilag csak 1.)

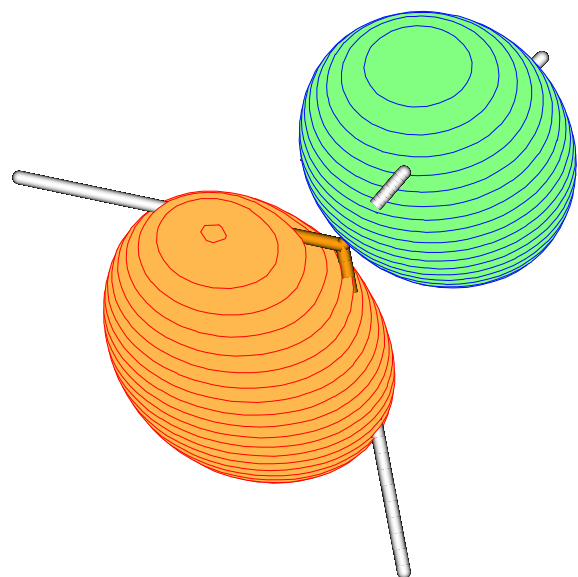
Metán, H atom, cc-pVTZ bázis

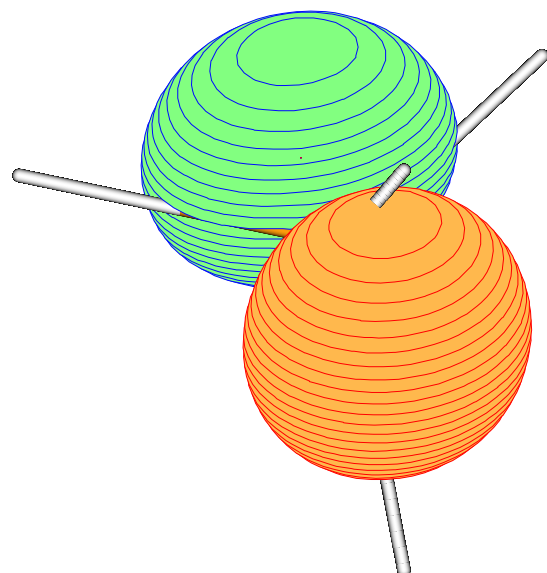
Pálya	Betöltési szám
1	0.58178
2	0.00169
3,4	0.00042
5	$6.4 \cdot 10^{-7}$

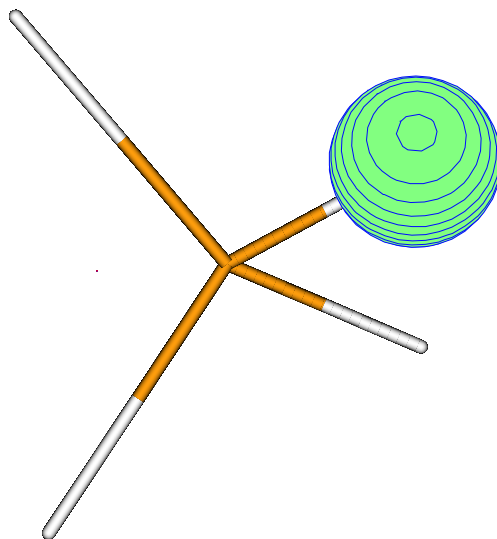






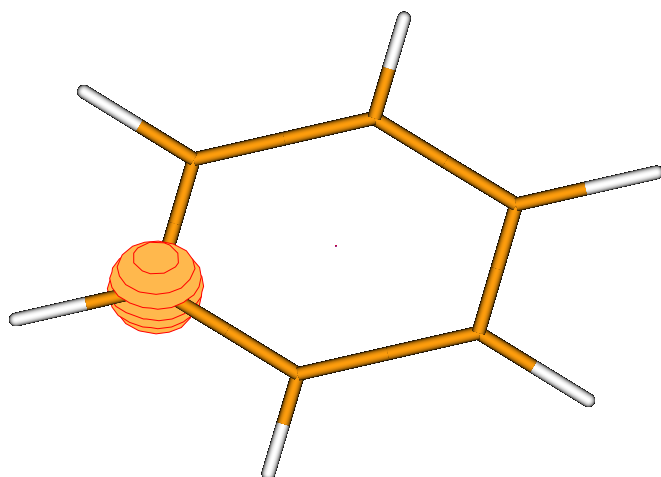


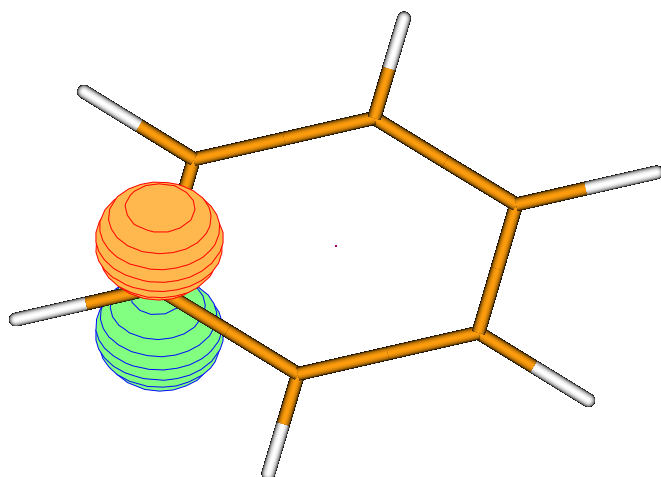


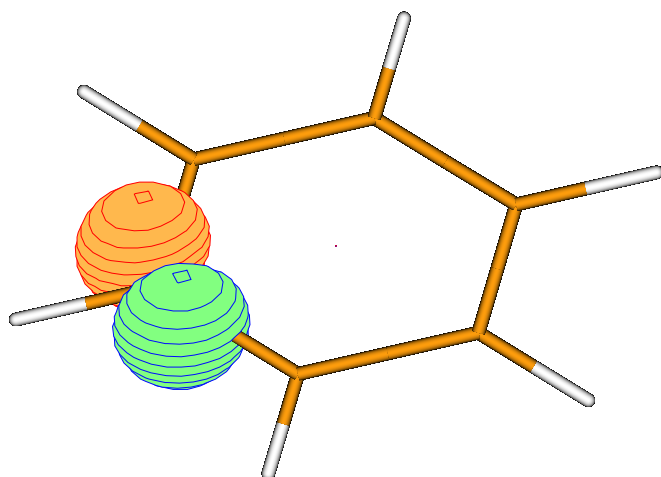


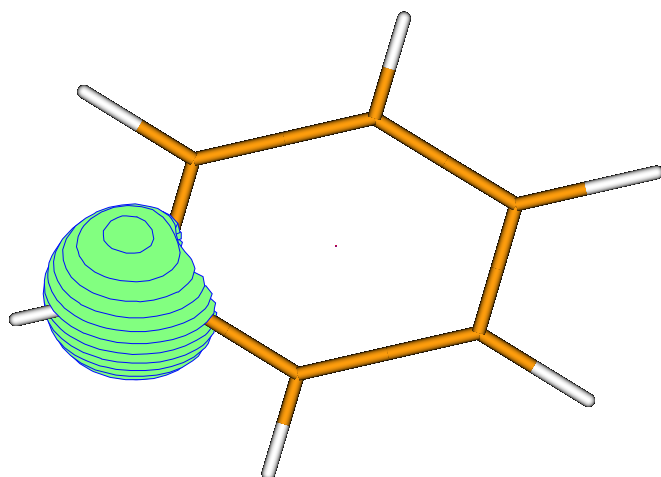
Benzol, C atom, cc-pVTZ bázis

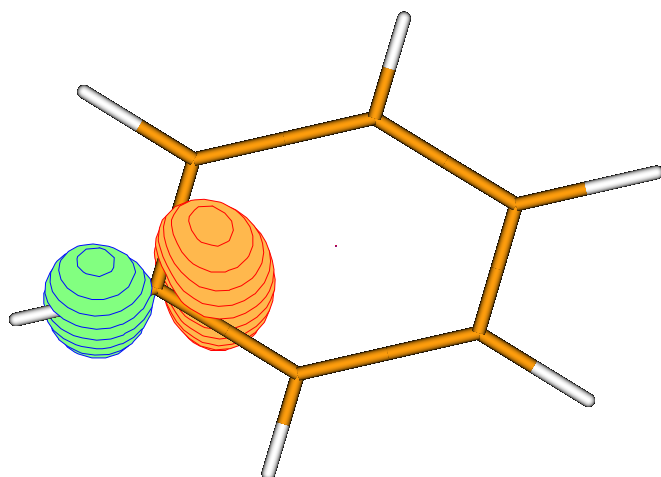
Pálya	Betöltési szám
1	2.0120
2	0.9904
3	0.6751
4	0.6496
5	0.5846
6	0.0025
7	0.0022
8	0.0013
...	

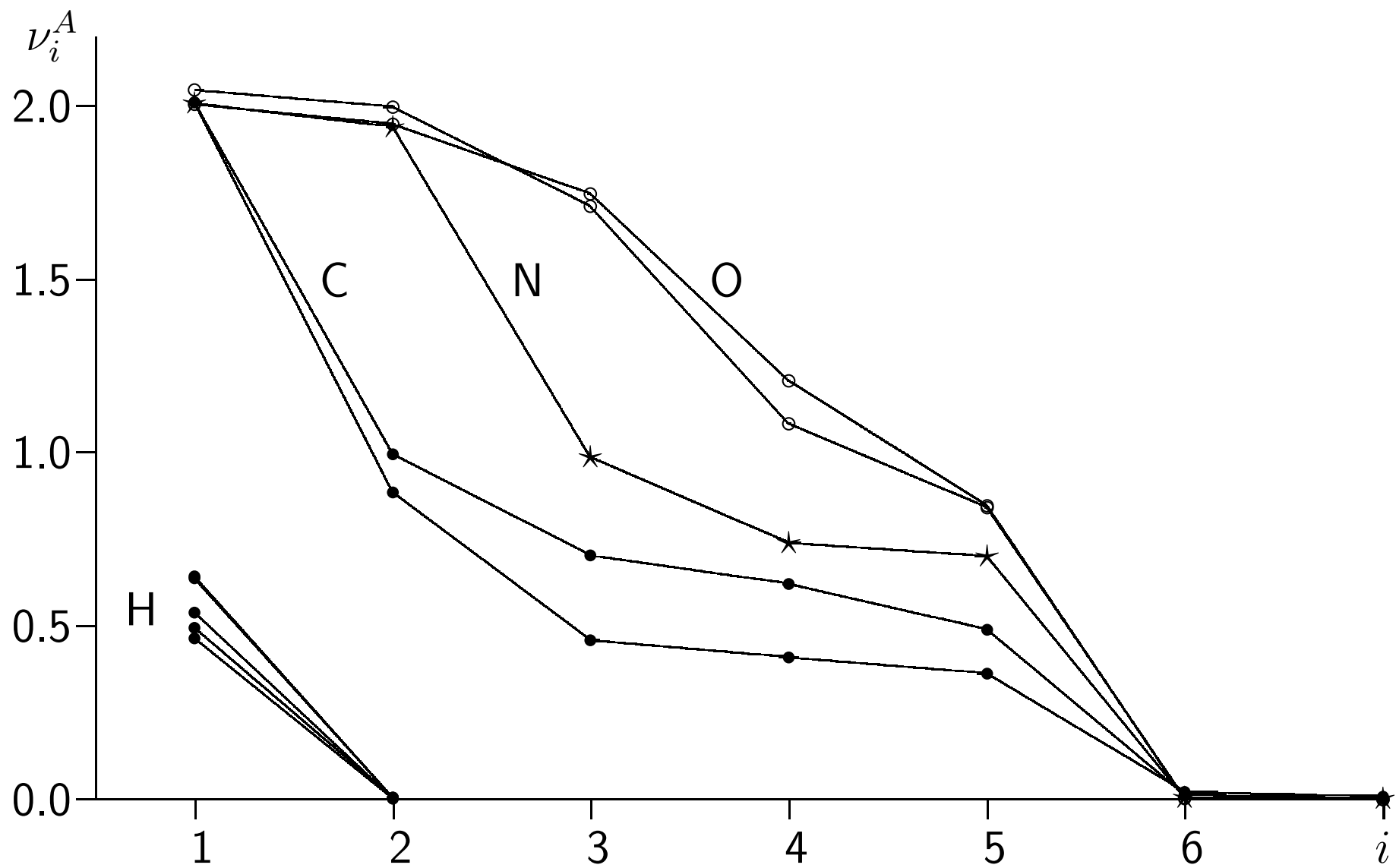


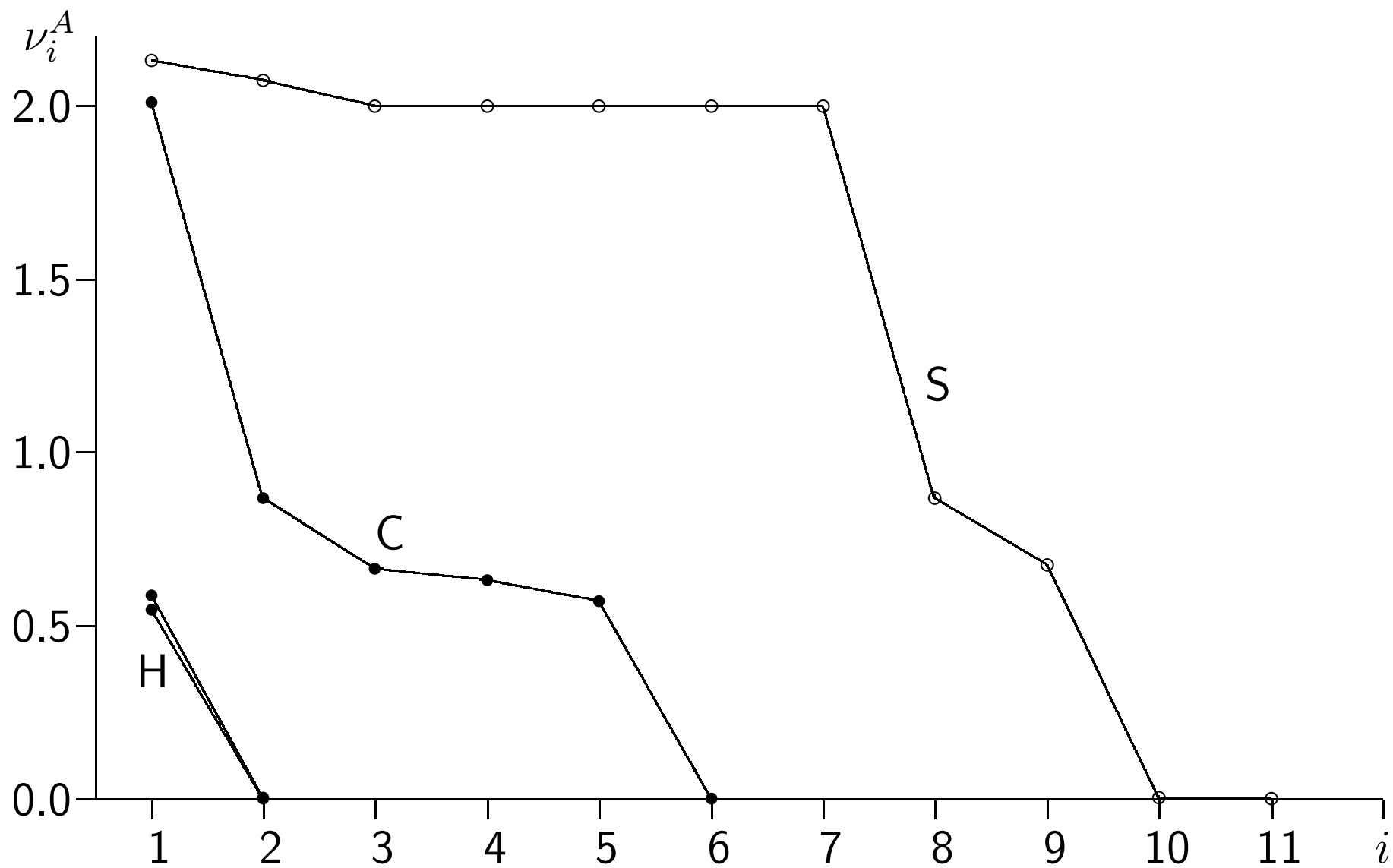


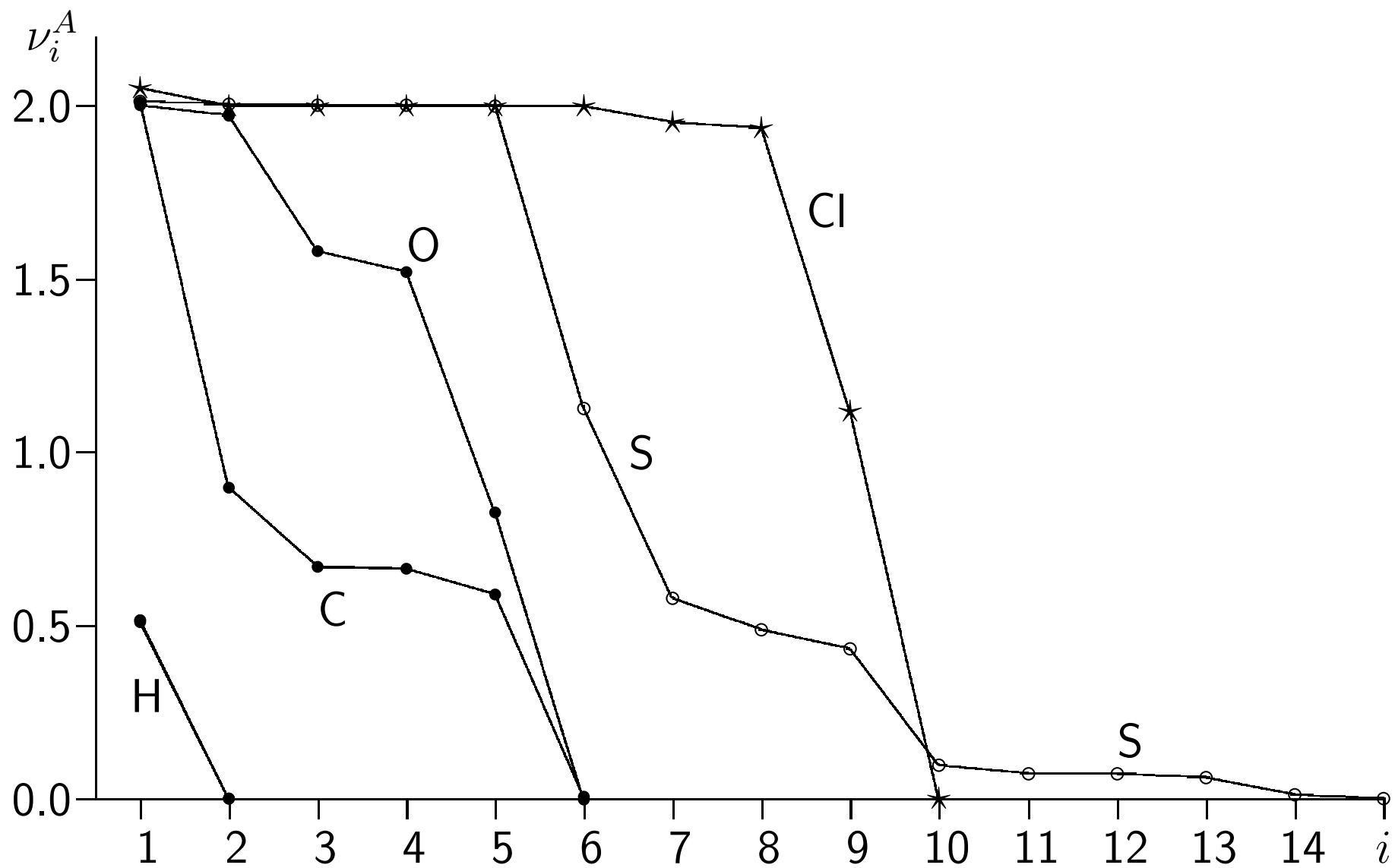


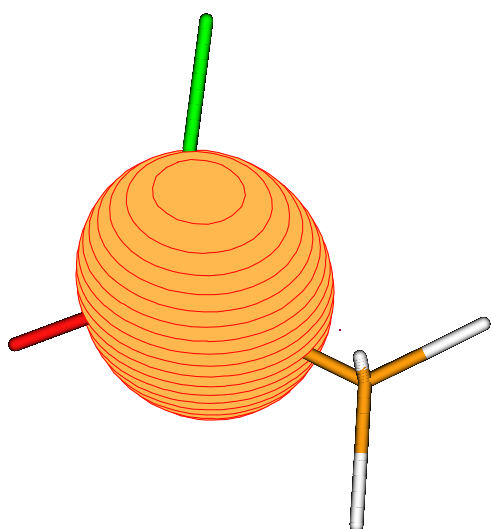


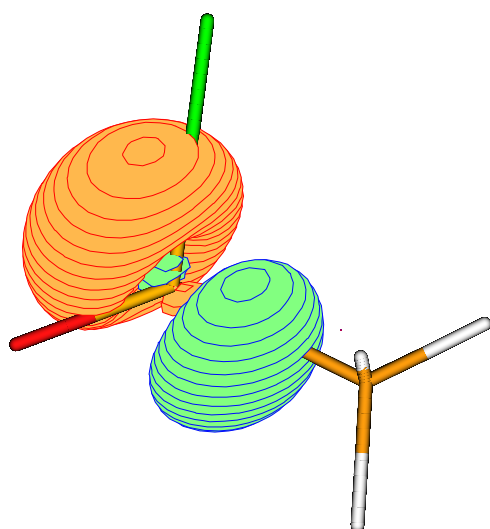


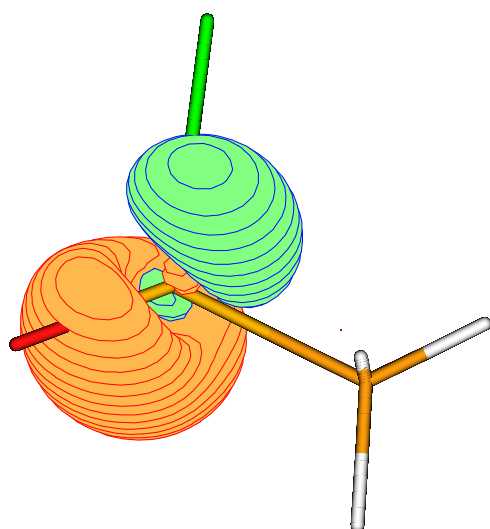


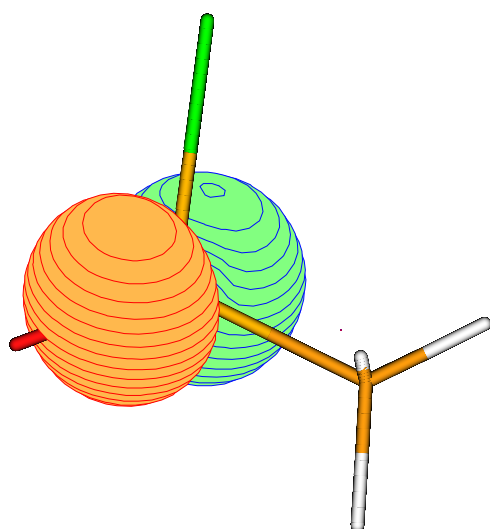


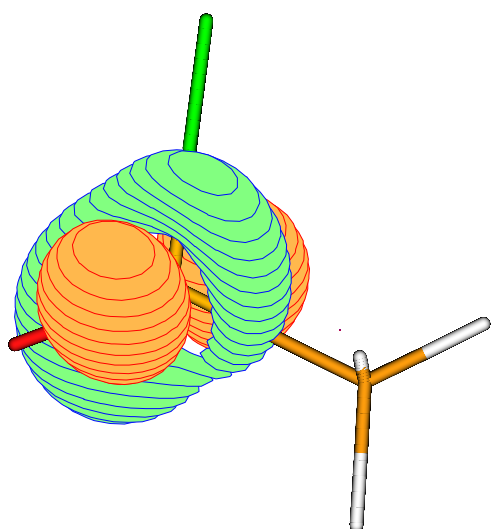


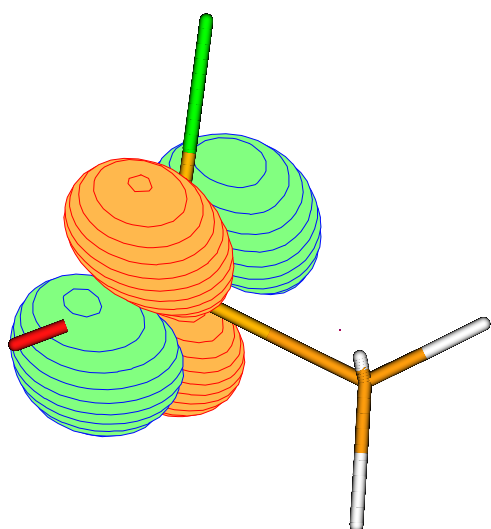


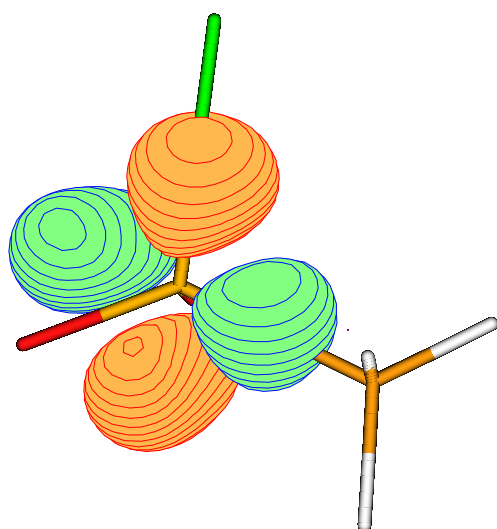


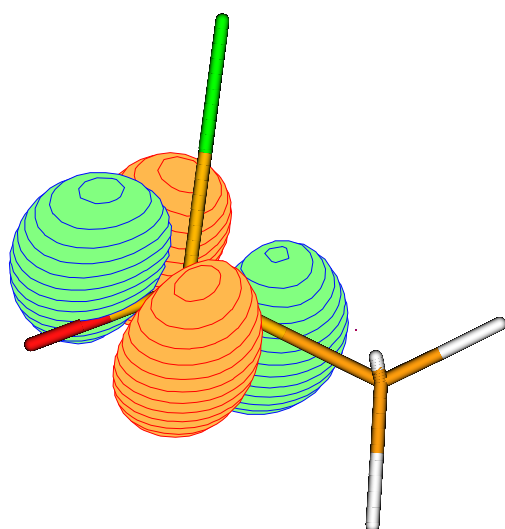












„Fuzzy atom” analízis

Megválaszthatjuk a lokalizált pályákat úgy is, hogy a $w_A(\vec{r})$ súlyfüggvénnyel értelmezett atomi részük (nettó populációjuk) legyen maximális ill. legalábbis stacionárius:

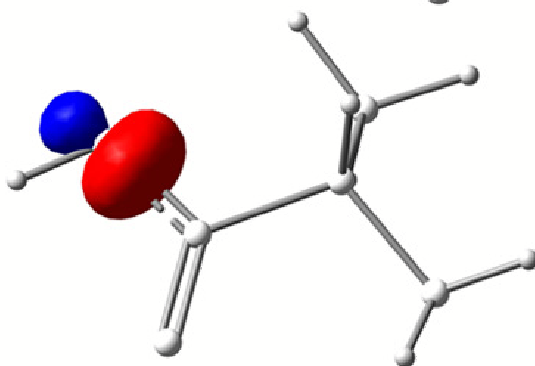
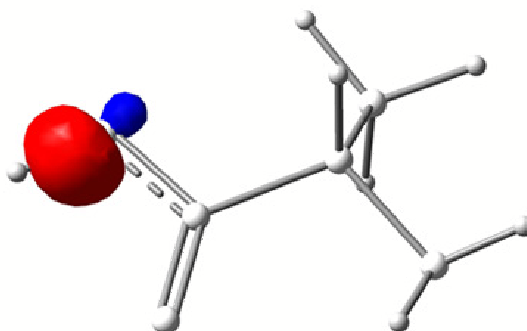
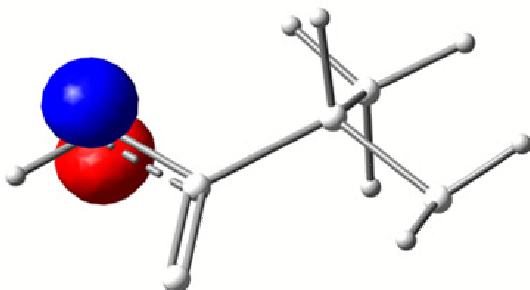
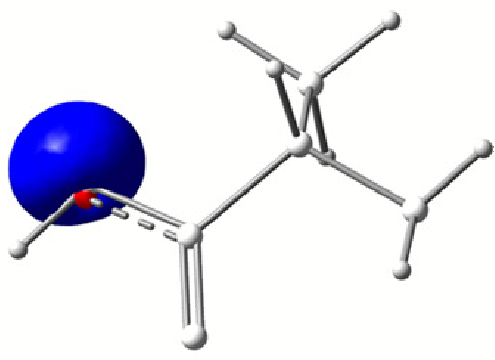
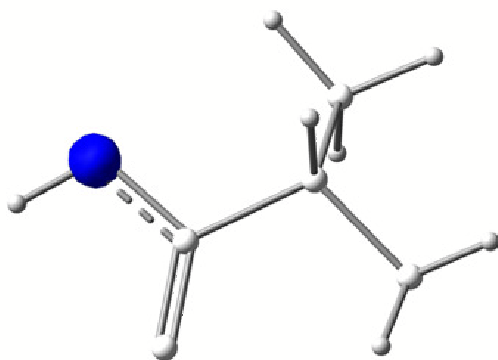
$$\delta M_i = \delta \left[\frac{\langle \psi | \hat{\rho}_A^\dagger \hat{\rho}_A | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \right] = \delta \left[\frac{\int w_A^2(\vec{r}) |\psi|^2 dv}{\int |\psi|^2 dv} \right] = 0$$

Ismét egy mátrix-diagonalizációs problémát kapunk, és a lokalizált pályák „atomon belüli” része

$$\psi_i^A(\vec{r}) = w_A(\vec{r})\psi_i(\vec{r})$$

normálás után ismét egy ortonormált effektív minimális bázist ad.

[I. Mayer, P. Salvador, JCP **130**, 234106 (2009)]



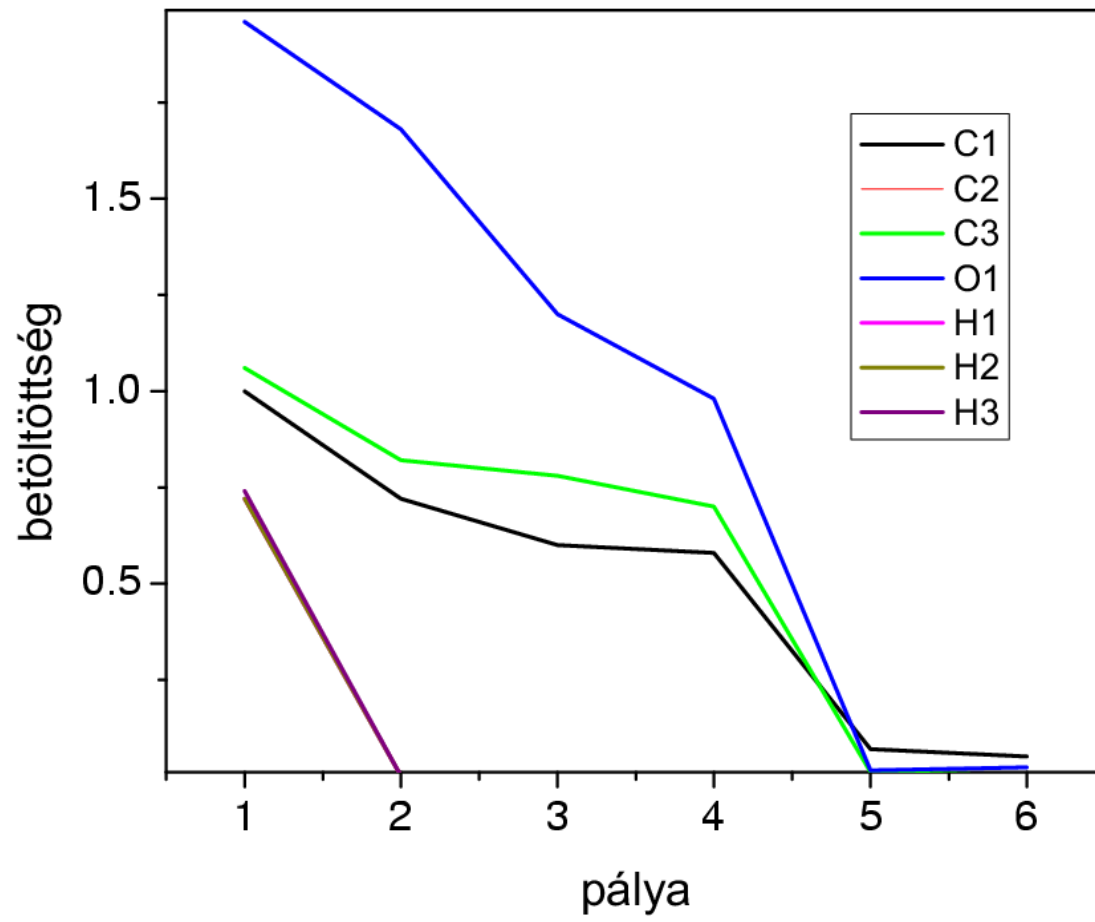
Síkhullám bázis

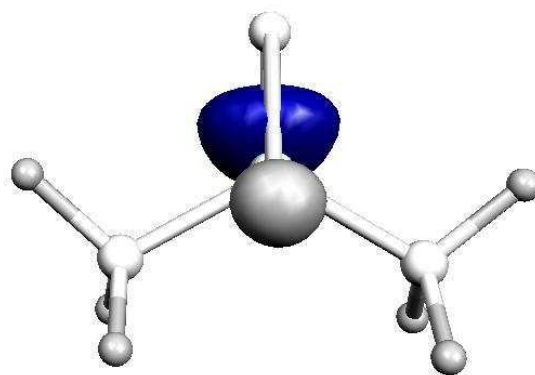
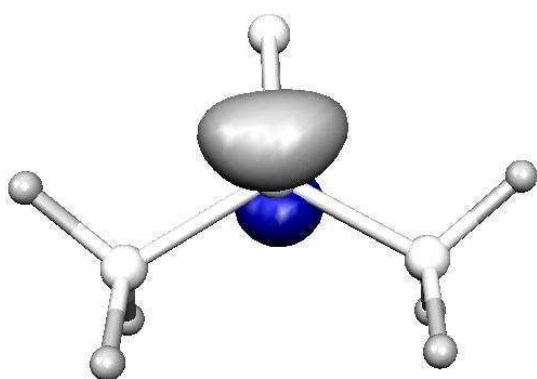
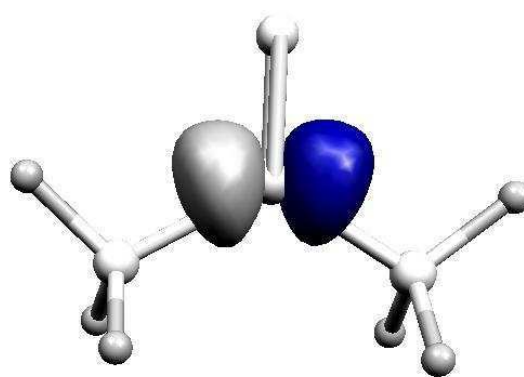
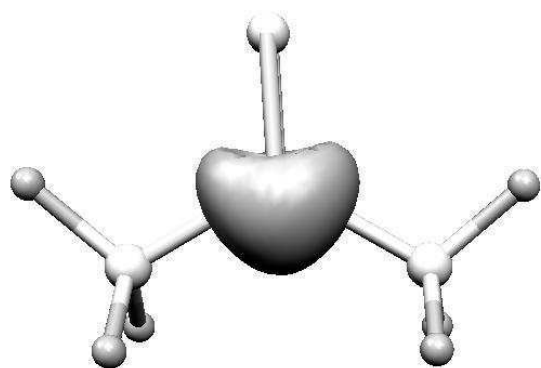
Az eddigi számításokban mindig *atom-centrál*t bázisokat használtunk. Felvetődik az a kérdés, hogy vajon ezzel nem visszük-e be mesterségesen a hullámfüggvénybe azt az elképzelésünket, hogy a molekulapályákat végső soron atompályák alkotják?

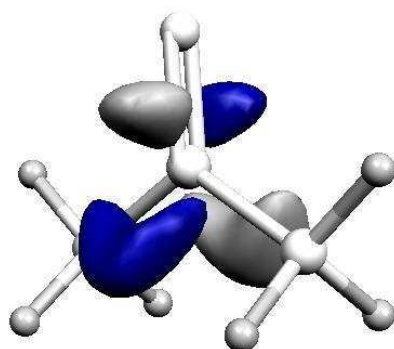
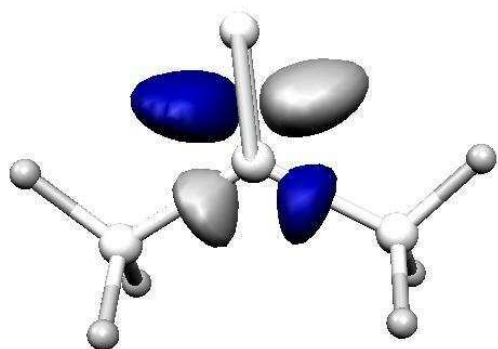
Ennek eldöntésére „fuzzy atom” analízist hajtottunk végre síkhullám bázisban számolt molekulapályákból kiindulva. (Ez lényegében az SCF egyenletek numerikus megoldását jelenti.)

[I. Mayer, I. Bakó, A. Stirling, JPC A, **115**, 12733 (2011)]

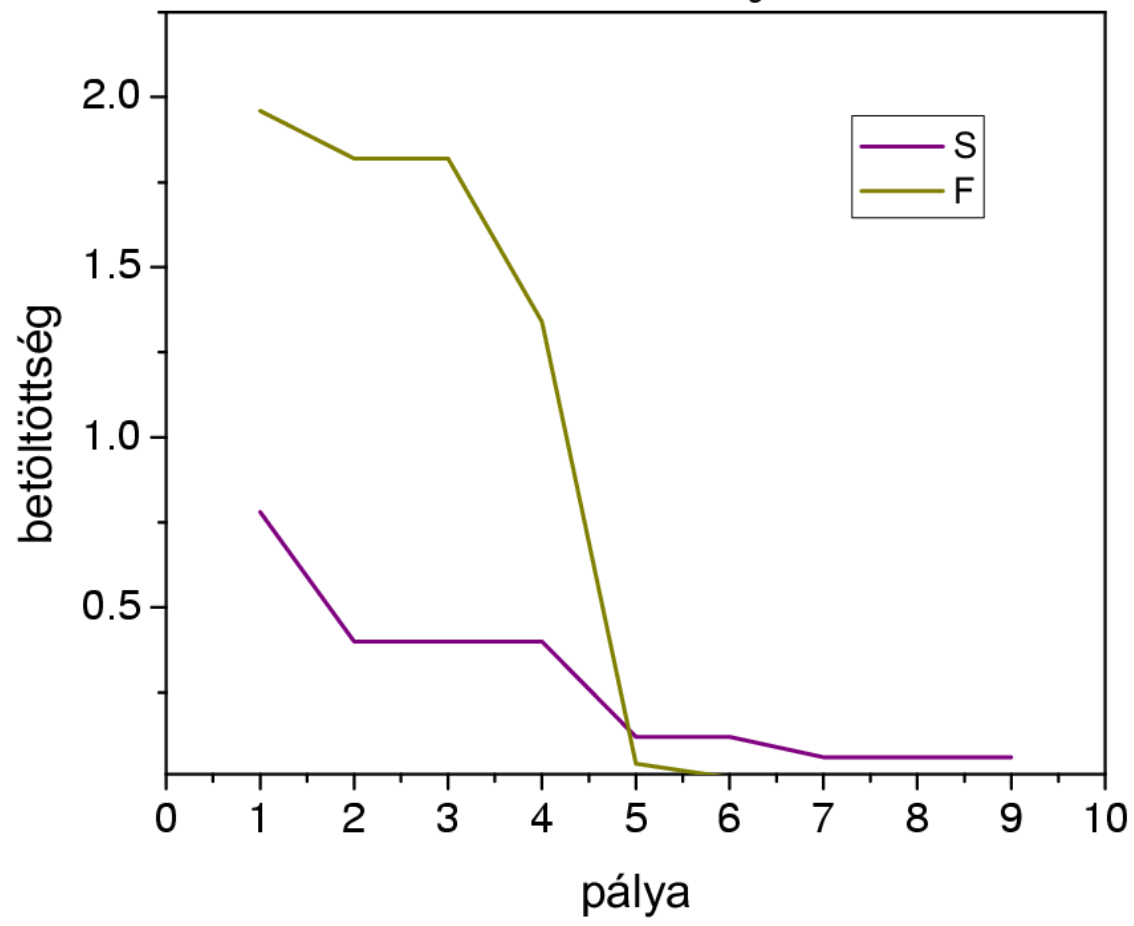
ACETON

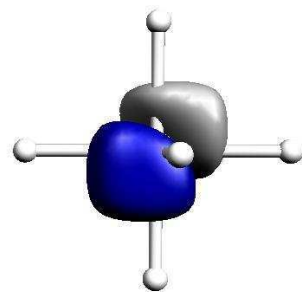
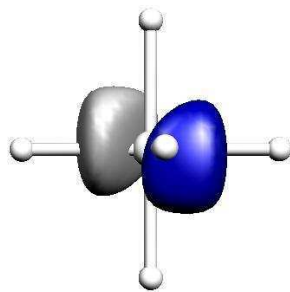
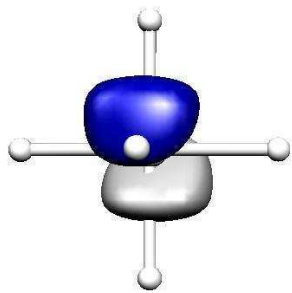
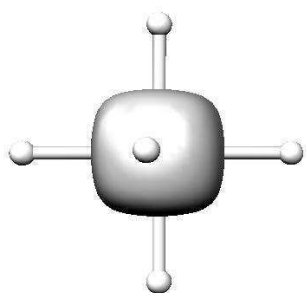


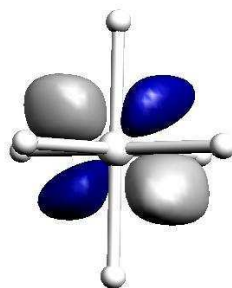
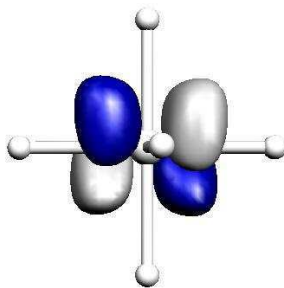
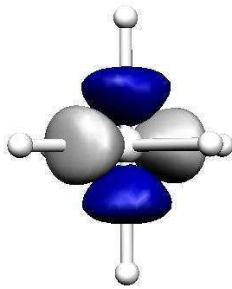
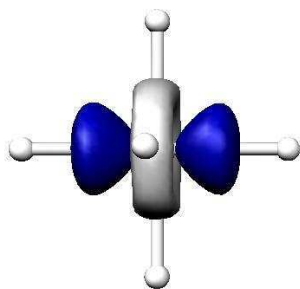




SF₆







A hullámfüggvények utólagos analízisével kapott *effektív minimális bázis* konceptuális jelentősége abban áll, hogy megfeleltetést teremt a molekulák hullámfüggvénye és hagyományos LCAO képe között — akkor is, ha a számítás során semmiféle atom-centrált függvényt nem használtunk fel.)

További alkalmazás: az effektív bázist alkotó pályákat 1 vagy 2 elektronnal betöltve definiálható az atom molekulán belüli promóciós állapota és a promóciós energia.

[I. Mayer, CPL **498**, 366 (2010)]

Energiafelbontás

„Természetes” energiafelbontási sémák:

Bader-féle AIM

A 3D teret a *diszjunkt* Ω_A atomi doménekre bontják:

$$\int f(\vec{r}) dv \equiv \sum_A \int_{\Omega_A} f(\vec{r}) dv$$

Ezért minden egy- és kételektronos integrál automatikusan egy- és kétatomos komponensekre esik szét. (Lényegében atomi egységfelbontás.)

Így az RHF energia

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

is spontán módon felbontódik:

$$E = \sum_A E_A + \sum_{A < B} E_{AB}$$

$$E_A = 2 \sum_i \langle \varphi_i | \hat{h}^A | \varphi_i \rangle_A$$

$$+ \sum_{i,j} \left(2 [\varphi_i \varphi_j | \varphi_i \varphi_j]_{A,A} - [\varphi_i \varphi_j | \varphi_j \varphi_i]_{A,A} \right)$$

$$E_{AB} = -2 \sum_i \left(\langle \varphi_i | \frac{Z_B}{R_B} | \varphi_i \rangle_A + \langle \varphi_i | \frac{Z_A}{R_A} | \varphi_i \rangle_B \right)$$

$$+ 2 \sum_{i,j} \left(2 [\varphi_i \varphi_j | \varphi_i \varphi_j]_{A,B} - [\varphi_i \varphi_j | \varphi_j \varphi_i]_{A,B} \right)$$

$$+ \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

Alsó indexek: integrálási tartomány

[I. Mayer, A. Hamza, TCA **105**, 360 (2001)]

Atom(ok)	Energiakomponens		
	Etán 6-31G**	Etilén 6-31G**	Acetilén 6-31G
C	-37.357	-37.377	-37.430
H	-0.433	-0.434	-0.430
C–C	-0.263	-0.457	-0.606
C–H	-0.261	-0.259	-0.235
H–H geminális	-0.005	-0.004	–
H–H vicinális	0.0007(2x)	-0.006	0.005
	-0.0003(1x)		
C–H vicinális	-0.009	-0.007	-0.006

[P. Salvador, M. Duran, I. Mayer JCP **115**, 1153 (2001)]

Megjegyzések

- Általában értelmes számokat ad;
- Rendkívül számításigényes,
szuperszámítógépet igényel ;
- Problémák lépnek fel a „nonnuclear attractor” -ok, bórvegyületek stb. esetén;
- Nem alkalmas rutinmunkára.

(Egy 3D alternatíva: a „fuzzy atom” analízis
[P. Salvador and I. Mayer, JCP **120**, 5046, 2004.])

A „Hilbert térbeli” analízis

esetén „természetes” energiafelbontás van a *szemiempirikus* elméletekben, amelyek csak *egy- és kétcentrumos integrálokat* használnak. Ilyenkor az RHF energia

$$E = \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{\mu, \nu} D_{\mu\nu} h_{\nu\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu, \varrho, \tau} (D_{\mu\nu} D_{\tau\varrho} - \frac{1}{2} D_{\varrho\nu} D_{\tau\mu}) [\chi_\nu^1 \chi_\varrho^2 | \chi_\mu^1 \chi_\tau^2]$$

egy- és kétcentrumos tagokra bomlik fel az integráloknak megfelelően (Fischer és Kollman, 1970).

Az ab initio

esetben három és négycentrumos integrálok is vannak, ennek megfelelően a „természetes” energiafelbontás (Clementi, 1967) három- és négyatomos tagokat is tartalmaz.

A nagy három- és négyatomos komponensek miatt a Clementi-féle analízis eredményei

kémiailag értelmetlenek.

Egy olyan módszerre van ezért szükség, amely lehetővé teszi, hogy visszakapjuk az elsődleges kémiai kölcsönhatások *páronkénti* jellegét.

A legegyszerűbb esetben ezt a célt az „atomi egységfelbontást” alkalmazva lehet (legalábbis formálisan) elérni. Mivel a Mulliken-típusú $\hat{\rho}_A$ alkalmazása $\mu \in A$ alakú megszorításokat eredményez, ez azzal ekvivalens, hogy a tagokat a ”ket”-ben szereplő bázispályák – és a magok – szerint rendszerezzük.

[I. Mayer CPL **382**, 265 (2003)]

$$E_A = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu} D_{\mu\nu} h_{\nu\mu}^A + \frac{1}{2} \sum_{\mu, \varrho \in A} \sum_{\nu, \tau} (D_{\mu\nu} D_{\varrho\tau} - P_{\varrho\nu}^{\alpha} P_{\mu\tau}^{\alpha} - P_{\varrho\nu}^{\beta} P_{\mu\tau}^{\beta}) [\chi_{\nu} \chi_{\tau} | \chi_{\mu} \chi_{\varrho}]$$

$$E_{AB} = \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu} D_{\mu\nu} \langle \chi_{\nu} | \frac{Z_B}{r_B} | \chi_{\mu} \rangle - \sum_{\mu \in B} \sum_{\nu} D_{\mu\nu} \langle \chi_{\nu} | \frac{Z_A}{r_A} | \chi_{\mu} \rangle + \sum_{\mu \in A} \sum_{\varrho \in B} \sum_{\nu, \tau} (D_{\mu\nu} D_{\varrho\tau} - P_{\varrho\nu}^{\alpha} P_{\mu\tau}^{\alpha} - P_{\varrho\nu}^{\beta} P_{\mu\tau}^{\beta}) [\chi_{\nu} \chi_{\tau} | \chi_{\mu} \chi_{\varrho}]$$

[I. Mayer, A. Hamza, IJQC **103**, 798 (2005); I. Mayer, PCCP **8**, 4630 (2006)]

Ebben a sémában a kinetikus energiát az *atomí Hamilton-operátor* részének tekintettük. De felbonthatjuk egy- és kétcentrumú komponensekre is:

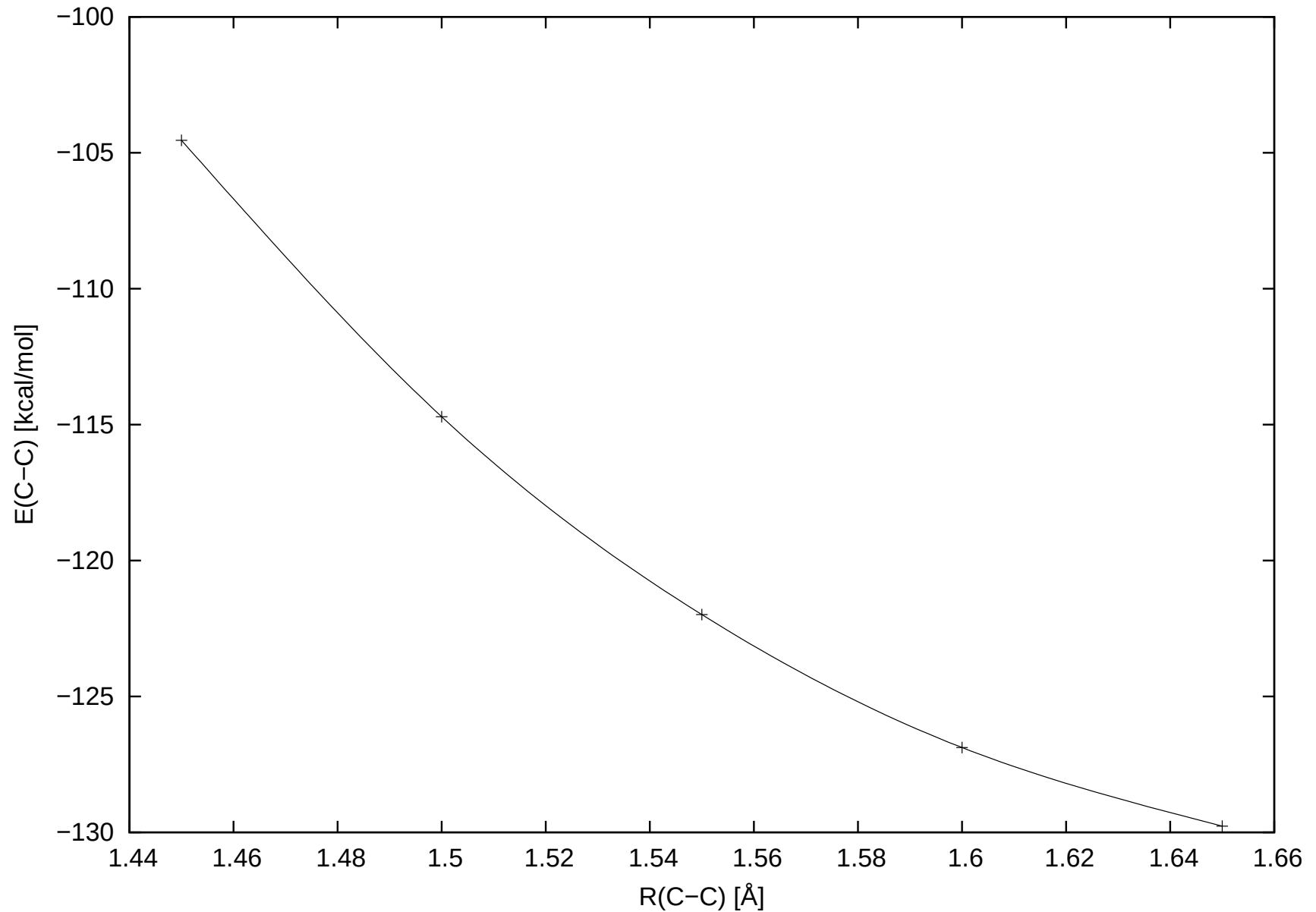
$$\begin{aligned}\langle \hat{T} \rangle &= \sum_A \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu} D_{\mu\nu} T_{\nu\mu} \\ &= \sum_{A,B} \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} D_{\mu\nu} T_{\nu\mu}\end{aligned}$$

Kvalitative eltérő viselkedésű energiafelbontásokat kapunk. *Dilemma*: vagy „kémiai” nagyságú számok vagy helyes távolságfüggés.

[I. Mayer, Faraday Discussions, **135**, 439 (2007)]

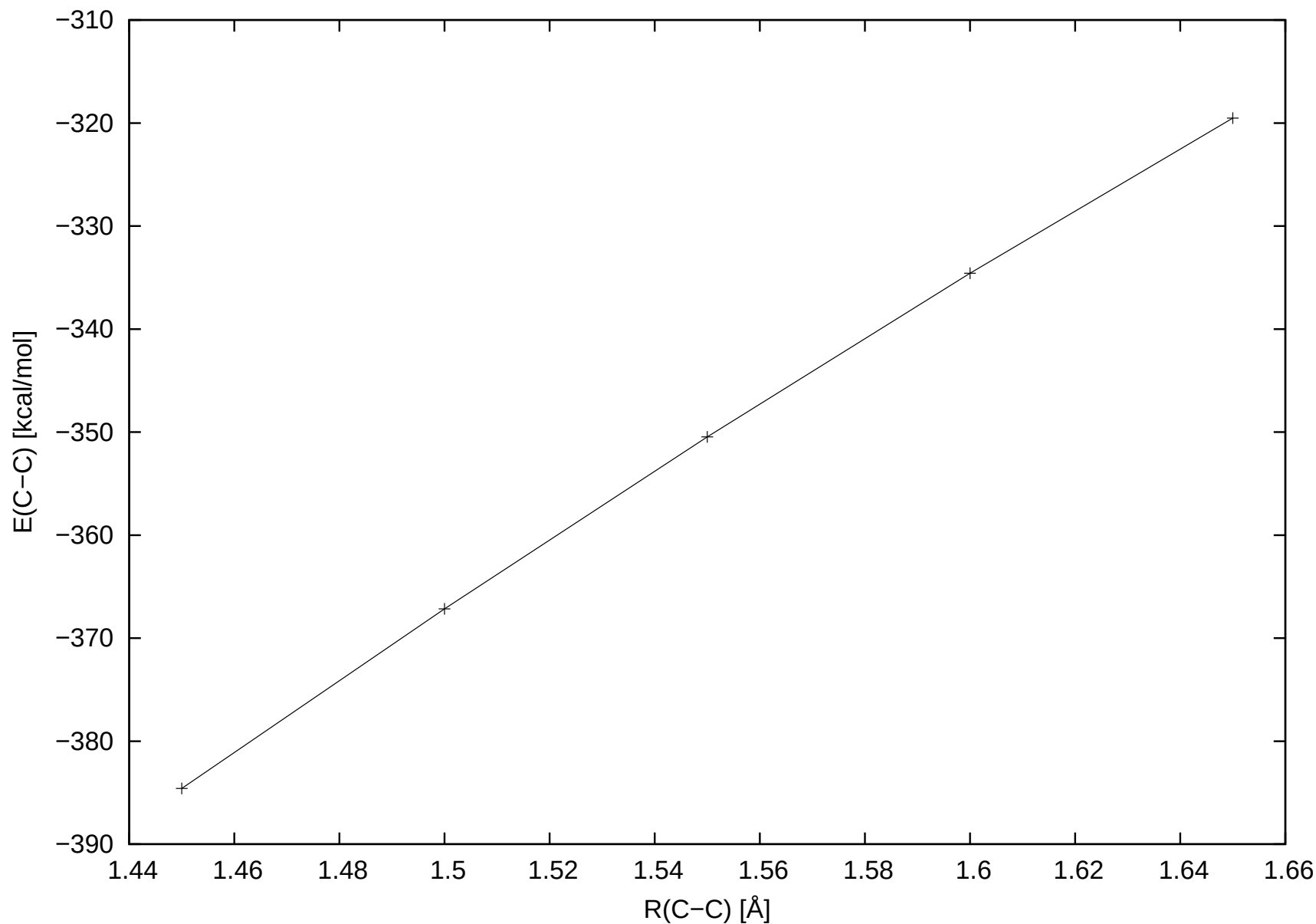
Etán, $E(R_{C-C})$ változtatása, 6-31G**

A



Etán, $E(R_{C-C})$ változtatása, 6-31G**

B



CECA

(Chemical energy component analysis)

Egy projekciós integrálkifejtési módszer segítségével az SCF energiát *jó közelítésben* egy- és kétatomos komponensek összegeként állítjuk elő.

- Csak egy- és kétcentrumos integrálok kellenek;
- A felbontás egzakt kétatomos molekulákra.

[I. Mayer, CPL **332**, 381 (2000)]

Három-centrumos egyelektron-integrál:

$$\langle \chi^A | \frac{Z_B}{r_B} | \chi^C \rangle$$

(A felső indexek jelölik a pályák centrumát.)

A $\frac{Z_B}{r_B} | \chi^C \rangle$ függvény kétatomos jellegű, a BC fragmensnek felel meg. Ezt *helyettesítjük* az adott fragmens bázisára való projekciójával:

$$\frac{Z_B}{r_B} | \chi^C \rangle \Rightarrow \hat{P}^{BC} \frac{Z_B}{r_B} | \chi^C \rangle$$

A valamely X fragmensre való projekció operátora *átfedő* bázis esetén:

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

Egyszerűsített jelölés: $S_{(X)\mu\nu}^{-1} \equiv (S_{(X)}^{-1})_{\mu\nu}$ a fragmensen belüli átfedési mátrix *inverzének* eleme.

Behelyettesítve $\hat{P}^{BC}$ kifejezését:

$$\langle \chi_\nu^A | \frac{\mathbf{Z}_B}{r_B} | \chi_\mu^C \rangle \Rightarrow \sum_{\rho, \tau \in BC} S_{\nu\rho} S_{(BC)\rho\tau}^{-1} \langle \chi_\tau^{BC} | \frac{\mathbf{Z}_B}{r_B} | \chi_\mu^C \rangle$$

ill., ha definiáljuk a $\mathbf{A}^{BC}$ projekciós jellegű mátrixot:

$$\mathbf{A}_{\nu\tau}^{BC} = \sum_{\rho \in BC} S_{\nu\rho} S_{(BC)\rho\tau}^{-1}$$

kapjuk:

$$\langle \chi_\nu^A | \frac{\mathbf{Z}_B}{r_B} | \chi_\mu^C \rangle \Rightarrow \sum_{\tau \in BC} \mathbf{A}_{\nu\tau}^{BC} \langle \chi_\tau^{BC} | \frac{\mathbf{Z}_B}{r_B} | \chi_\mu^C \rangle$$

Hasonlóan a kételektronos integrálok esetén: a

$$\frac{1}{r_{12}} \chi_{\rho}^C(1) \chi_{\tau}^D(2)$$

függvény kétatomos jellegű (CD fragmens). Két projekciós operátor kell, az egyik az "1-es" elektronhoz, a másik a "2-eshez": Kapjuk:

$$[\chi_{\mu}^A \chi_{\nu}^B | \chi_{\rho}^C \chi_{\tau}^D] \\ \Rightarrow \sum_{\lambda, \eta \in CD} A_{\mu\lambda}^{CD} A_{\nu\eta}^{CD} [\chi_{\lambda}^{CD} \chi_{\eta}^{CD} | \chi_{\rho}^C \chi_{\tau}^D]$$

Hasonló módon választhatjuk le az *atomokon belüli* komponenseket.

Így kapunk egy közelítő energiafelbontást

$$E \approx \sum_A E_A + \sum_{A < B} E_{AB}$$

amely elég pontosnak bizonyult már viszonylag kis bázisokra is.

E_A és E_{AB} képletei *csak egy- és kétcentrumos integrálokat tartalmaznak.*

I. Mayer, CPL **332**, 381 (2000); I. Mayer, A. Hamza:
Program APOST, <http://occam.chemres.hu>

$$\begin{aligned}
E_A &= \sum_{\mu, \nu \in A} B_{\mu\nu}^A \langle \chi_\nu | \hat{h}^A | \chi_\mu \rangle \\
&+ \sum_{\mu, \nu, \lambda, \rho \in A} \frac{1}{2} (B_{\nu\mu}^A B_{\lambda\rho}^A - \frac{1}{2} B_{\nu\rho}^A B_{\lambda\mu}^A) \\
&\quad \times (\mu\nu | \rho\lambda)
\end{aligned}$$

ahol

$$\hat{h}^A = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{Z_A}{r_A} ; \quad B_{\mu\nu}^X = \sum_{\eta} D_{\mu\eta} A_{\eta\nu}^X$$

az egyelektronos atomi Hamilton-operátor ill. a "projicionált sűrűségmátrix".

$$\begin{aligned}
E_{AB} = & \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \sum_{\tau \in AB} \left(\sum_{\mu \in A} B_{\mu\tau}^{AB} \left\langle \tau \left| \frac{Z_B}{r_B} \right| \mu \right\rangle \right. \\
& \left. + \sum_{\mu \in B} B_{\mu\tau}^{AB} \left\langle \tau \left| \frac{Z_A}{r_A} \right| \mu \right\rangle \right) \\
& + \sum_{\substack{\kappa \in A \\ \rho \in B}} \sum_{\tau, \eta \in AB} (\tau\kappa | \eta\rho) \left(B_{\kappa\tau}^{AB} B_{\rho\eta}^{AB} - \frac{1}{2} B_{\kappa\eta}^{AB} B_{\rho\tau}^{AB} \right) \\
& + E_{AB}^{fin.bas.}
\end{aligned}$$

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

Megjegyzések

- A közelítés meglepően jó (kis „fehér zaj”);
- Jól tükrözi a különböző molekulán belüli kölcsönhatásokat;
- Gyenge erők (pl. C-H...O) azonosítása;
- Jól tükrözi a kémia transzferabilitást;
- Predikcióra is alkalmas lehet (pl. MS bomlások);
- A kapott számok *itt sem „kémiaiak”*: túl pozitív atomok, túl nagy negatív kötés-járulékok;

Rutinmunkára jól alkalmazható .

[Program APOST, <http://occam.chemres.hu>]

A kétatomos energiakomponensek tovább bonthatók *különböző fizikai természetű* komponensekre:

- *Elektrosztatikus*:
 - pont-töltés közelítés (elégséges 2–3 kötésre lévő atomokra)
 - a pont-töltés közelítéstől való eltérés
- *Kicserélődés* (a kötésekben döntő jelentőségű)
- *Átfedés*
- *Báziskitejesztési korrekciók*
(1 centrum $\rightarrow$ 2 centrum)

(Az utolsó kettő csökken, ha a bázis nő)

[A. Hamza, I. Mayer, TCA **109**, 91 (2003)]

A CECA módszer keretében alkalmazott integrálközelítések bevezethetők a „ket”-ek rendszerezésén alapuló felbontásokba is – és pontosan ugyanakkora hibát okoznak. Ha összehasonlítjuk az eredményeket, akkor a projekciós hibákat az egyedi atomokhoz (atompárokhoz) rendelhetjük, és megkaphatjuk a CECA „egzakt” megfelelőjét.

A dilemma változatlan, ennek megoldására új módszer kell.

Az új módszer

A rossz távolságfüggés nyilván elfogadhatatlan, ezért abból a sémából kell kiindulnunk amely korrekt R -függést de nem „kémiai” számokat ad, és tisztázni kell azt, hogy miért is kapunk túl nagy abszolút értékű ellenkező előjelű értékeket.

A probléma kulcsát az RHF módszer rossz disszociációja adta meg: a túl nagy ionos tagok túl magas energiát eredményeznek a nagy magtávolságoknál. De az ionos tagok a kétszeresen betöltött MO-k használatából adódnak, ezért valójában nem atomi eredetűek.

A *nagy ionos tagok* a közönséges magtávolságoknál is jelen vannak, és

a kötésekhez kell rendelni őket,

s nem az egyes atomokhoz.

Ezért *a kötésekből származó* ionos tagokhoz tartozó elektrontaszítást is megfelelően el kell osztani az egyes *atompárok* között.

Speciális eset: *minimális bázisú* H_2 molekula.

Fizikai szempontból nézve: van két H atom, mindegyiken egy elektron (ugyanúgy mint a szabad H atomban), de ezek kémiai kötésben vannak. *Semmiféle atomi promócióra nincs mód* a minimális bázis miatt. Ezért az atomi energiakomponensnek az adott bázisban leírt szabad atom energiájával kell egyenlőnek lennie, *minden más energiakomponenst a kötéshez kell rendelni.*

Fontos megszorítás az energiafelbontásra.

Így az új séma elemei:

1. Csinálunk egy (közelítő) CECA energiafelbontást;
2. A CECA hibáját korrigáljuk az említett módon az egyszerű módszerek egzakt és közelítő változatának összehasonlításával.
3. A *kötésekből származó* ionos energiajárlékokat átcsoportosítjuk a megfelelő kétatomos tagokhoz.

[I. Mayer, PCCP, nyomdában (megjelent online, DOI: 10.1039/C1CP22476J)]

Sokatomos molekulák esetén:

- a) Meghatározzuk a χ_i „effektív atompályákat”
- b) Kiszámítjuk az $\frac{1}{4}[\chi_i\chi_i|\chi_i\chi_i]$ kételektronos integrált és az adott pálya V_A^i hozzájárulását az atom vegyértékéhez, s ezek szorzatát levonjuk az egycentrumos tagból. (Az $\frac{1}{4}$ az ionos tagoknak a HF hullámfüggvényben való súlyából jön.)
- c) Felhasználva a vegyérték és a kötésrendek közötti $V_A^i = \sum_{B \neq A} B_{AB}^i$ összefüggést, hozzáadjuk a megfelelő $\frac{1}{4}[\chi_i\chi_i|\chi_i\chi_i] B_{AB}^i$ mennyiséget minden ΔE_{AB} kétatomos energiakomponenshez.

Atom(ok)	Energiakomponens (6-31G**) ΔE_A , E_{AB} , kcal/mol		
	Etán	Etilén	Acetilén
C	83.91	108.33	155.38
H	54.62	67.74	102.57
C–C	-159.13	-296.62	-481.02
C–H	-167.20	-167.22	-150.97
H–H geminális	5.92	10.05	–
H–H vicinális	2.30 (2x)	2.97	5.03
	1.54 (1x)	1.89	
C–H vicinális	5.92	6.51	-16.80

Etanol, 6-31G**

Atom(ok)	ΔE_A , E_{AB} , kcal/mol
C (CH ₃)	84.11
C (CH ₂ OH)	228.72
O	-163.59
H (CH)	45.7 – 62.2
H (OH)	209.22
C–C	-183.69
C–O	-145.70
C–H	-155.5 – -170.1
O–H	-260.44

A kétatomos energiakomponensek az atomok kölcsönhatását tükrözik, s a már említett különböző fizikai jellegű tagokra bonthatók (+ az új „ionos korrekciók”), az egycentrumos komponensek is többféle effektust tükröznek: *promóció*, *elektron-átvitel*, „*back-donation*”, amelyek további analízist igényelnek.

[A promóciót már vizsgáltuk: M.I., CPL, 498, 366, 2010.]

Az új módszer előnyei

- Nem túl drága, rutinban is használható;
- A kapott számok kémiaiailag jól értelmezhetők:
jól tükrözik a molekulaképződés során
végbemenő különböző folyamatokat.

Az energiafelbontás hasznos lehet:

- A molekulák fizikai és kémia leírásának összekötéséhez;
- A molekulákon belüli elsődleges és másodlagos kölcsönhatások azonosításához, lokális jellegük, átvihetőségük stb. vizsgálatához;
- Esetenként predikcióra is alkalmazható.

A különböző sémák teljesen különböző számokat adhatnak, de a levonható kvalitatív következtetések nem nagyon térnek el.



Kapuy Ede, 1928–1999