

Energiakomponensek számítása molekulákban és reagáló rendszerekben (OTKA 043558)

Zárójelentés

A pályázatban eredetileg elsősorban szisztematikus numerikus vizsgálatokat terveztünk az általunk még 2000-ben javasolt közelítő „CECA” (Chemical Energy Component Analysis) energiapartíciós séma [1] alkalmazásával. Akkor még nem tudhattuk, hogy 2003-ban egy minden várakozást felülmúló tulajdonságokkal rendelkező, s ugyanakkor egzakt energiafelbontást lehetővé tévő újabb energiapartíciós módszert sikerül javasolnunk [2]. Ez a fontos új eredmény az egész munkát az elméleti kérdések mélyebb vizsgálata, a formalizmus és az alkalmazott programok fejlesztése felé terelte.

A kutatómunka legfontosabb eredményei

1. Az [2] munkában bevezetett energiapartíció a molekulák Hartree-Fock szinten számolt energiájára vonatkozik, és a következő igen vonzó tulajdonságokkal rendelkezik:

a) A molekuláris energiának egy- és kétcentrumú komponensekre való felbontása *egzakt*, azaz a komponensek összege pontosan egyenlő a teljes energiával.

b) A kapott energiakomponensek kémiaailag nagyon jól értelmezhetőek, mivel a kémiai energiatarományokba esnek – pl. egy CH vagy egyszeres CC kötéshez tartozó energiakomponens 100 kcal/mol körüli érték. (Ezzel szemben a CECA módszer nagy abszolút értékű kétcentrumú energiakomponenseket és ennek megfelelően igen nagy atomi promóciós energiákat ad.)

c) A módszer képletei rendkívül egyszerűek és könnyen voltak beprogramozhatók.

A módszer az atompályák (AO-k) bázisára vonatkozó integrálok szisztematizálásán alapul. A kinetikus energia integráljait tartalmazó energiájárulékok az egyes integrálokban szereplő AO-k indexei alapján kerülnek besorolásra az egy- vagy kétcentrumú energiakomponensekhez. Az elektronmag ill. elektron-elektron kölcsönhatásokat leíró integrálok azonban lehetnek három- és négycentrumúak is; ebben az esetben csak a magot és az integrál „ket” részében szereplő AO-t (AO-kat) kell a szisztematizálás során figyelembe venni. Szemléletesen úgy lehet ezt leírni, hogy amikor a Hamilton-operátort alkalmazzuk egy LCAO hullámfüggényre, akkor annak

egy-egy tagja azt írja le, hogy az adott atompályán lévő elektron „szóródik” egy magon, vagy két meghatározott atompályán lévő elektron „szóródik” egymáson, s azt, hogy „hova szóródnak” nem vesszük figyelembe az adott energiátagnak az egyes atomokhoz ill. atompárokhoz való hozzárendelésénél.

2. Az előbbi pontban tárgyalt módszer az elektronoknak a Hilbert-térben való (azaz a bázisfüggvényeknek az egyes atomokhoz való hozzárendelése alapján történő) felosztásán alapul. Javaslatot tettünk egy konceptuálisan új, a háromdimenziós térben végrehajtott olyan energiapartíciós sémára is, amely az ún. „fuzzy atom” megközelítésen alapszik. (Ez a háromdimenziós térnek az egyes atomok között való olyan felosztását jelenti, amikor az egyes atomokhoz rendelt tartományok nem különülnek élesen el, hanem fokozatosan mennek át egymásba.) A módszert Pedro Salvadorról (Gironai Egyetem, Spanyolország) együttműködve programoztuk be két, a kinetikus energia kezelésében eltérő változatban [3]. Amikor a kinetikus energiát egy- és kétcentrumú komponensek összegeként állítottuk elő (ez konceptuálisan hasonló az elektronsűrűségnek nettó atomi és átfedési sűrűségek¹ összegeként való felírásához) akkor az előző pontban leírtakhoz hasonló „kémiai” viselkedésű energiakomponenseket kaptunk, míg ha a kinetikus energiát csak egycentrumos tagokra bontottuk (v.ö. „bruttó” elektronpopulációk alkalmazása) akkor a CECA által adottakra emlékeztető numerikus eredményeket kaptunk.

Megjegyezzük, hogy már korábban is végeztünk háromdimenziós térbeli energiafelbontást [5,6], de akkor a Bader-féle „Atoms in Molecules” (AIM) formalizmus keretein belül, amelyben a teret *diszjunkt* atomi doménekre bontják fel. Ennek következtében nincsenek sem átfedési populációk, sem kétcentrumos kinetikus energiajárulékok, és ennek megfelelően a kétatomos energiakomponenseknek sincs „kémiai” értéke. Ez teljes összhangban van azzal is, hogy a CECA és AIM energiafelbontások között egy formális matematikai leképezés áll fenn [5]. (A CECA-ban a kinetikus energia az atomi Hamilton-operátor részeként lép fel, s így – eltekintve kisebb véges bázis korrekciós tagoktól – lényegében szintén egycentrumú jelleggel bír.)

3. Heidelbergi kollegákkal együttműködve elkészült egy kötésrendeket és Hilbert-térbeli energiakomponenseket végtelen láncok esetén számító program, és alkalmaztuk a poliacetilén elektronszerkezetével kapcsolatos kérdések vizsgálatára [7]. Itt találkoztunk először azzal a paradoxnak

¹E fogalmaknak a „fuzzy atom” leírásra való általánosítását l. [4]-ben.

tűnő jelenséggel, hogy ha a kötést az egyensúlyi magtávolsághoz képest megnyújtjuk, akkor a kétcentrumú CECA energiakomponens a várakozásnak megfelelően abszolút értékben csökken, az „egyakt” energiafelbontással kapott kétcentrumú energiakomponens viszont abszolút értékben *megnő* (negatívabbá válik). Ezt először esetleges programhibának tulajdonítottuk, és ezért a [7]-ben csak a CECA eredményeket közöltük. Mint látni fogjuk, nem programhibáról volt szó, hanem az energiapartíció egy alapvető dilemmájáról – l. lejjebb.

4. Az 1. és 2. pontban leírt ill. a régebbi AIM energiafelbontások képleteinek összehasonlítása sok analógia megállapítását tette lehetővé. Ennek alapján bevezettünk egy új elméleti fogalmat, az „atomi egységfelbontást” (atomic decompositions of identity), amely lehetővé teszi, hogy a legkülönbözőbb populációs analízis és energiadekompozíciós módszereket egy közös általános formalizmus keretében vizsgáljuk [8]. A különböző, a Hilbert-térben ill. a háromdimenziós térben (AIM vagy „fuzzy atom” sémák) végzett felbontásokat az egyes atomokhoz rendelt operátorok definíciója különbözteti meg. (Az atomi operátoroknak az összes atomra vett összege mindig az adott probléma egységoperátorát adja vissza, innen az új módszer elnevezése.) A populációs analízis vagy energiafelbontás képletei az absztrakt atomi operátorok segítségével teljesen általános módon írhatók fel; ezekből a konkrét módszer konkrét képletei a megfelelő séma atomi operátorának behelyettesítésével azonnal előállnak, így nincs szükség arra, hogy ezeket a képleteket a különböző esetekre egymástól függetlenül újra és újra levezessük.

5. Ha az 1. pontban leírt „egzakt” Hilbert-térbeli energiafelbontásban a kinetikus energiát az atomi Hamilton-operátor részeként tekintjük, akkor egy új, szintén egzakt, energiafelbontást kapunk, amely a CECA-hoz hasonló, de azzal nem szigorúan azonos eredményeket ad. (A [9] dolgozatban ezt a két sémát E1-gyel ill. E2-vel jelöltük.) Ha ezekben a felbontásokban bevezetjük ugyanazokat a projekciós integrálközelítéseket, mint amelyeket a CECA-ban alkalmaztunk, akkor egy-egy közelítő sémát kapunk (ezeket A1-gyel ill. A2-vel jelöltük [9]). Ezekre a közelítő sémákra jellemző, hogy a teljes hiba (azaz a közelítő energiakomponensek összege és a molekula teljes energiája közötti eltérés) pontosan ugyanannyi, mint a CECA esetében. Ezenkívül minden egyes energiakomponensre teljesül az, hogy az A1 közelítő és az E1 egzakt sémák eredményei között pontosan ugyanannyi az eltérés, mint amennyit az A2 és E2 sémák esetén kapunk. (Ha ezzel a különbséggel korrigáljuk az

egy CECA energiakomponenseket, akkor ismét egy egzakt energiafelbontás áll elő, vagyis összesen van hat rokon – három egzakt és három közelítő – energiafelbontási séma. Az A1 és a CECA sémák, ill. a megfelelő egzakt változatok azonban csak néhány kisebb báziskiterjesztési tagnak a hovarendelésében különböznek.) Megjegyezzük, hogy nagy rendszerek vizsgálatánál a közelítő sémák használata jogosult lehet annak ellenére, hogy rendelkezésre állnak a megfelelő egzakt energiafelbontások is, mivel a közelítő sémákban csak egy- és kétcentrumos egy- és kételektronos integrálok kiszámítására van szükség; a három- és négycentrumos integrálok helyett azok projekciós közelítései szerepelnek.

6. A [10] dolgozatban foglalkoztunk részletesen a fent már említett dilemmával: azok az energiapartíciós sémák, amelyeknél az egyensúlyi geometriáknál az energiakomponensekre „kémiai” értékek adódnak, az egyensúlyi geometriáktól való eltérés esetén a komponensek paradox távolságfüggését adják. Az ábrán látható, hogy az etán C–C energiakomponensére az egyensúlyi magtávolságnál „kémiai” -120 kcal/mol értéket adó E2 séma a magtávolság növelésével egyre negatívabb energiakomponenst ad. Ezzel szemben az E1 séma intuitíve helyes távolságfüggést mutat, de a kétcentrumú energiakomponens a kémiailag nehezen értelmezhető -350 kcal/mol körüli érték. A dilemmát egyelőre nem sikerült véglegesen feloldani, vannak érvek [10] amellett az álláspont mellett, hogy meg kell békülni a disszociációs energiáknál abszolút értékben jóval nagyobb, de helyes távolságfüggést mutató E1 (vagy CECA) típusú eredményekkel.

A távolságfüggés problémája mögött az áll, hogy a kinetikus energia integrálok pozitív járulékot adnak a kétcentrumú energiakomponensekhez, melyek a magtávolság növekedésével sokkal gyorsabban csökkennek, mint a lassú lecsengésű elektrosztatikus kölcsönhatások. Felvetődött az a sejtés [9,10], hogy az a jelenség, hogy a kétcentrumú kinetikus energiakomponenseket használó sémák csak az egyensúlyi geometriáknál adnak a kémiai várakozásnak megfelelő számokat, valamilyen módon összefügghet azzal, hogy a Born-Oppenheimer közelítés keretein belül a viriál tétel szokásos egyszerű alakja csak az egyensúlyi magkonfigurációknál érvényes; ezt a sejtést azonban egyelőre nem sikerült meggyőzően alátámasztani.

Érdeemes még ezzel kapcsolatban megemlíteni azt a régóta ismert (de általában nem felhasznált) tényt [11], hogy az egyensúlyi magtávolságoknál és véges atomcentrált bázist használva maga a $E \cong -\langle T \rangle$ viriáltétel²

²Az egyenlőség csak teljes bázis esetén teljesülne szigorúan.

is egy közelítő energiapartíciót ad, ha a járulékokat a kinetikus energia integrálok indexei szerint rendszerezjük. Megállapítottuk [10], hogy ez az energiapartíció már viszonylag kis bázisok (pl. 6-31G**) esetén is meglepően értelmes egy- és kétatomos energiajárulékokat eredményez, melyek számértéke kémiaileg kötött atomok esetén valahol félúton van az E1 és E2 típusú sémák által adottak között, míg a kémiaileg nem kötött atomokra (abszolút értékben) igen kicsi. Természetesen a viriáltételen alapuló energiafelbontás szigorúan csak az egyensúlyi konformációknál használható.

7. Végrehajtottunk négyféle energiafelbontást – két egzakt és két közelítő – valamennyi lineáris paraffinmolekulára metántól dodekánig (teljesen optimalizált „all trans” molekulageometriákra) és megállapítottuk, hogy a különböző energiakomponensek értéke ezekben a rokon molekulákban rendkívül hasonló és a molekula növelésekor gyorsan egy határértékhez tart, teljes összhangban a kémiai várakozással.

8. Az „atomi egységfelbontás” segítségével megoldottuk az MP2 szinten számított korrelációs energiának atomi és kétatomos komponensekre való felbontását. Az elvégzett próbaszámítások szerint az MP2 energia komponensei kevés kémiaileg érdekes információt hordoznak. A legnagyobb komponensek az atomon belüli korrelációnak felelnek meg, ezen kívül csak a kémiaileg kötött atomok közötti korrelációs energiakomponensek (ún. baljobb korreláció) számottevőek. A legjellemzőbb megfigyelés – legalábbis az alkalmazott kisebb bázisok esetén – az atomi korrelációs energiáknak báziskiterjesztési effektus jellegű számottevő mélyülése a molekulaképződés során. Ez nem meglepő, de megnehezíti az eredmények kémiai jellegű értelmezését [10].

9. Az energiakomponensek témakörével szoros kapcsolatban áll a kötésrendek problematikája: a kötésrendet a kétatomos kicserélődési energiakomponens egy pont-töltés közelítéssel alapján vezettük le [12]. A Lewis-féle elektronpár-konceptió évfordulója alkalmából felkért dolgozatban foglaltuk össze ezirányú eredményeinket [13], ami lehetőséget adott több eddig publikálatlan levezetés bemutatására is.

A kötésrend fogalmához csatlakozott az az eredményünk is [14], amelyben kimutattuk, hogy az az újfajta energiapartíció, amit japán szerzők nemrég javasoltak [15], nem lehet helyes, mert az abban szereplő kétatomos kicserélődési energiakomponens olyan kétcentrumos kicserélődési sűrűségnek

felel meg, ami nincs összhangban a szóbanforgó atomok közötti kötésrend definíciójával.

10. P. Salvadorral együtt módszert fejlesztettünk ki a DFT szinten számolt energiák partíciójára is. Itt az „atomi egységfelbontás” direkt alkalmazása nem adott értelmes eredményeket, mivel a DFT funkcionál lokális jellege miatt a kicserélődési energia (és annak a kémiai kötés kialakulása során bekövetkező változása is) túlnyomórészt atomi jellegűnek bizonyult, szemben a Hartree-Fock szinten megfigyelttel, ahol az egymással kémiai kötésben lévő atomoknak megfelelő kétcentrumú energiakomponensekben épp a kicserélődés dominál. (Ez utóbbi összhangban van a kötésrend-indexek és a kicserélődési sűrűség közötti szoros fogalmi kapcsolattal is.) Ezért bevezettünk egy új elméleti mennyiséget, a „kötésrendsűrűséget” (bond order density), melynek integrálja a szóbanforgó két atom közötti kötésrend [16]. Az átfedési töltésűrűségtől eltérően ez a mennyiség a tapasztalat szerint elsősorban a magok közelében (és nem az atomok közötti tartományban) bír jelentős értékkel. Ha a kötésrendsűrűséget helyettesítjük be az alkalmazott DFT módszer kicserélődési-korrelációs funkcionáljába, akkor jól értelmezhető energiakomponenseket nyerünk [16].

11. A populációanalízishez és az energiafelbontáshoz hasonló problémát jelent az \hat{S}^2 teljes spin-négyzet operátor várható értékének atomi és kétatomos komponensekre való felbontása. Ezt nemrég Davidson és Clark standard módszerek alkalmazásával végre is hajtották (pl. [17]), azonban szerintünk fizikailag elfogadhatatlannak tűnő eredményeket kaptak: pl. egy RHF szinten leírt H_2 molekula mindkét atomjára $3/8$ -nyi „lokális spin-négyzetet” kaptak, ami épp fele a szabad H atomot jellemző $3/4$ -es értéknek. Egy elvileg más megközelítés alkalmazásával sikerült olyan $\langle \hat{S}^2 \rangle$ felbontást előállítani, amely minden fizikai várakozást kielégít [18].

12. Andrei L. Csugréjevvel (A. L. Tchougéeff, Moszkva) együttműködve elkezdtük vizsgálni annak a lehetőségét, hogy mennyiben lehetséges a különböző energiakomponensek *a priori* megbecslése, és ezen az alapon az empirikus „molekulamechanika” módszernek a szigorú elmélettel való összekötése, ill. távlatilag egy „ab initio molekulamechanika” módszer kidolgozása. Levezettük az egy elektrónpárra (pl. egy egyszeres kémiai kötésre) jutó energiakomponens kifejezését a korrelációt is figyelembevevő geminálformalizmus keretében [19].

13. Robert Ponecel (Prága) együttműködve megvizsgáltuk néhány kétmagvú fém-karbonil komplex elektronszerkezetét. A kötésrendindexek és a Ponec-féle tértartományra átlagolt Fermi-lyuk (domain averaged Fermi hole, DAFH) analízis segítségével megállapítottuk, hogy az elektronhiányos $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ molekula D_{3h} szimmetriájú izomerjében, melyben két $\text{Fe}(\text{CO})_3$ egységet három ekvivalens CO hídligandum köt össze, nincsen direkt Fe-Fe kötés, hanem a vasatomok közötti kapcsolatot két- és háromcentrumos kötések bonyolult rezonáló rendszere (összesen 10 elektron) hozza létre [20].

14. A reakciók kötésrendekkel való jellemzéséről összefoglaló könyvfejezetet írtunk, amely egy kémia MSc hallgatók számára Indiában szerkesztett tankönyv részét alkotja [21].

Programok

A pályázat keretében készült számítógépprogramjainkat (más programjainkhoz hasonlóan) a <http://occam.chemres.hu> honlapunkon közkinccsé tettük. A fontosabbak:

1. ENPART: Kötésrendszámítás és E1, E2 típusú energiapartíciók.
2. BO-VIR: Kötésrendszámítás és energiapartíció a viriáltétel alapján, nagy rendszerekre is.
3. BO-SPIN: Kötésrendszámítás és az $\langle \hat{S}^2 \rangle$ várható értékek partíciója, nagy rendszerekre is.
4. APEX4: Kötésrendszámítás és négyféle (két egzakt és két közelítő) energiapartíció, valamint a kétcentrumú CECA tagok felbontása különböző fizikai tartalmú tagokra (elektrosztatika, kicserélődés, stb.) a [22] szerint.
5. CR-APOST: Kötésrendszámítás és energiapartíció végtelen periódikus láncokra.

Az 1.–4. sz. programok egy „Gaussian” számításban kapott „formatted checkpoint file” felhasználását igénylik, az 5. program a „CRYSTAL” ab initio kristálpálya számítást végző programmal együtt használandó.

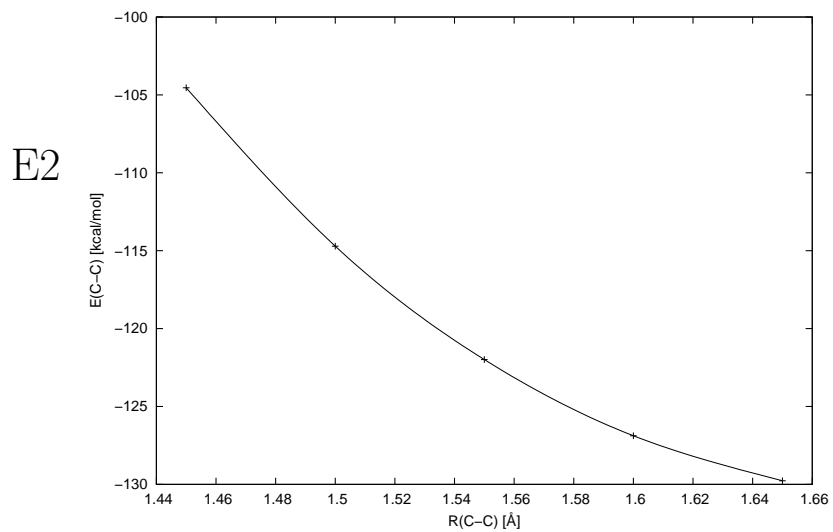
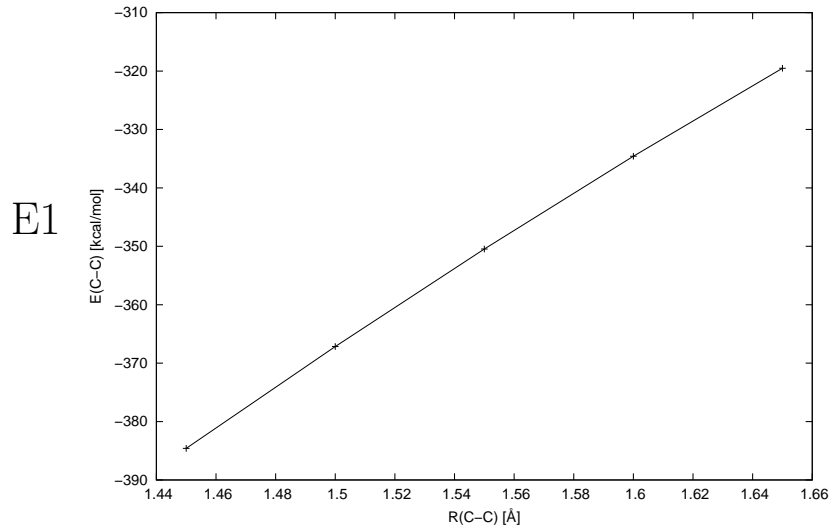
Megjegyzés

A [10] dolgozat alapján megkeresést kaptunk a Taylor & Francis/CRC Press kiadótól, hogy írjunk vagy szerkesszünk könyvet a témából. Azóta már aláírásra is került a szerződés egy „Bond Orders and Energy Components: Extracting Chemical Information from Molecular Wave Functions” c. könyv (szerzők Mayer István, Pedro Salvador és Lendvay György) 2008-ban való megírására.

Hivatkozások

(A jelen OTKA pályázat keretében készült dolgozatokat csillag jelzi.)

- [1] I. Mayer, Chem. Phys. Letters **332**, 381 (2000)
- [2]* I. Mayer, Chem. Phys. Letters **382**, 265 (2003)
- [3]* P. Salvador and I. Mayer, J. Chem. Phys. **120**, 5046 (2004)
- [4] I. Mayer and P. Salvador, Chem. Phys. Letters **383**, 368 (2004)
- [5] I. Mayer and A. Hamza, Theor. Chem. Accounts **105**, 360 (2001)
- [6] P. Salvador, M. Duran and I. Mayer, J. Chem. Phys. **115**, 1153 (2001)
- [7]* I. Mayer, M. Knapp-Mohammady and S. Suhai, Chem. Phys. Letters **389**, 34 (2004)
- [8]* I. Mayer and A. Hamza, Intern. J. Quantum Chem, **103**, 798 (2005)
- [9]* I. Mayer, Phys. Chem. Chem. Phys., **8**, 4630 (2006)
- [10]* I. Mayer, Faraday Discussions, **135**, 439 (2007)
- [11] E. Kapuy, C. Kozmutza, R. Daudel and M.E. Stephens, Theor. Chim. Acta, **53**, 147 (1979)
- [12] I. Mayer, Chem. Phys. Letters **97**, 270 (1983)
- [13]* I. Mayer, J. Comput. Chem. **28**, 204 (2007)
- [14]* I. Mayer, J. Phys. Chem. B, **111**, 669 (2007)
- [15] H. Sato and S. Sakaki, J. Phys. Chem. B, **110**, 12714 (2006)
- [16]* P. Salvador and I. Mayer, J. Chem. Phys. **126**, 234113, 1-10 (2007)
- [17] E. R. Davidson and A. E. Clark, Phys. Chem. Chem. Phys., **9**, 1881 (2007)
- [18]* I. Mayer, Chem. Phys. Letters **440**, 357 (2007)
- [19]* A.L. Tchougréeff, A.M. Tokmachev and I. Mayer, Intern. J. Quantum Chem, **107**, 2539 (2007)
- [20]* R. Ponec, G. Lendvay, J. Chavez, J. Comp. Chem. nyomdában.
- [21]* G. Lendvay, „Characterization of changes in chemical reactions by bond order and valence indices” In: *Theory of Chemical Reactivity: A View from Density Functional Theory* P. Chatarraj, Ed.; Taylor and Francis, nyomdában.
- [22] A. Hamza and I. Mayer, Theor. Chim. Acc. **109**, 91 (2003)



1. Ábra

Az etán C–C energakomponensének távolságfüggése az E1 és E2 sémák alkalmazása esetén (RHF, 6-31G** bázis).