

Lokális tulajdonságok kvantumkémiái analízise és számítása.  
(OTKA K-71816)  
**Zárójelentés**

A kutatás súlypontját az effektív atompályák vizsgálatával, a lokális spinekkel és a kötésrendekkel kapcsolatos kérdéskörök adták. Míg az elsónél nem tervezett fontos eredményeket sikerült elérni, a másodikonál a terv szerinti eredmények elérése a vártnál összehasonlíthatatlanul nehezebbnek bizonyult és váratlan komplikációkat kellett megoldani. A harmadik területen is váratlan új felismerésekről számolhatunk be.

## **A kutatómunka legfontosabb eredményei**

### *1. Effektív atompályák vizsgálata és kapcsolódó kérdések*

a) Mindenekelőtt elkészítettük a Mulliken-populációs analízisen alapuló effektív atompályák [1] számolására szolgáló új programot, amely – a korábbiaktól eltérően – explicite az atomi természetes pályák formalizmusán [2] alapul, és hozzáférhetővé tettük honlapunkon [3]. Mivel ez csak a sűrűségmátrix és átfedési mátrix ismeretét igényli, korrelált hullámfüggvények vizsgálatára is minden további nélkül alkalmazható. Elkészült a programnak egy effektív csoportfüggvények számítására és az effektív atom- vagy csoportpályák megjelenítésére alkalmas változata is.

Az elvégzett számítások teljes mértékben megerősítették azt a korábbi megfigyelésünket, hogy első sorbeli elemek esetén még nagy bázisok (pl. cc-pVTZ) használata esetén is csak annyi számottevően populált effektív atompálya van, amennyi a klasszikus minimális bázis függvényeinek száma, s ez marad a helyzet még az olyan „egzotikus” elektronszerkezetű molekulák esetén is, mint pl. a nitron (1. Ábra.). Kénvegyületek esetén azonban ez csak a klasszikus kétértékű kénatomokra igaz, a formális négy- ill. hatértékű kénatomok esetén egy észrevehető „váll” jelenik meg a betöltési számok görbéjén, amely lényegében tiszta d-pályáknak felel meg (2. Ábra.). Ezeknek a pályáknak a populációja szignifikáns, de jelentősen kisebb, mint a megfelelő s-p hibrideké. Ez arra utal, hogy a hipervalens kénvegyületek esetén az igazság a két klasszikus kép (d-pályákat is tartalmazó hidridek illetve tiszta ionos kötések) között van: a hipervalens kénatomok igen erősen pozitívak, de a kötések leírása szempontjából lényeges a 3d-pályákra való „back-donation” is. Ezt igazolja a  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$  molekulában a kénatom 5.81-nek adódó vegyérték-indexének felbontása s, p, d és f összetevőkre, melyek rendre 0.88, 2.96, 1.78 és 0.20 – vagyis a négy s- és p-vegyértékpályának megfelelő négy körüli vegyértékhez egy kettőhöz közeli d-pálya hozzájárulás adódik.

b) Az effektív atompályák számolására szolgáló eredeti algoritmust (sajnos igen lassan) készülő könyvünk [4] írása kapcsán felírtuk az ún. „atomi egységfelbontás formalizmusban” [5] szereplő atomi operátorok segítségével is. Ez elvezetett ahhoz a felismeréshez, hogy más típusú atomi operátorok alkalmazásával is lehet ortonormált effektív atompályákat meghatározni. Ennek alapján Pedro Salvadorral (Girona, Spanyolország) bevezettük az effektív atompályákat az ún. „fuzzy atomok” esetére is [6]. A „fuzzy atom” formalizmus speciális esete annak, amikor a molekulán belüli atomok definíciója nem a bázisfüggvényeknek az egyes atomokhoz való hozzárendelésén alapul (ezt Hilbert térbeli analízisnek nevezik), hanem a a 3-dimenziós(3D) tér atomi tartományokra való felbontásán (3D analízis). „Fuzzy atomokról” akkor beszélünk, ha az egyes atomi tartományok között nincs éles határ, hanem azok fokozatosan mennek át egymásba, amit az egyes atomokhoz rendelhető folytonos lefutású (s minden pontban egyre összegződő) súlyfüggvények írnak le. A „fuzzy atomok” esetén is ugyanazt a kvalitatív viselkedést tapasztaltuk, amit korábban a Hilbert térbeli analízis keretében; a legtisztább „kémiai” kép az ún. „iteratív Hirshfeld” súlyfüggvények alkalmazásával volt kapható.

c) A 3D analízissel kapható effektív atompályák számítását Bakó Imre és Stirling András MTA TTK-beli kollegákkal megvalósítottuk síkhullám számítások esetére is, amikor az eredeti számításban *semmiféle* atomokon centrált bázisfüggvény nem szerepel [7]. Egyszerű Becke-féle súlyfüggvényeket használva ismételten megkaptuk azt, hogy a nem hipervalens atomokon pontosan annyi számottevően betöltött atompálya van, ahány függvény szerepel a klasszikus minimális bázisban, s a hipervalens kénvegyületekre is a fent tárgyalt viselkedést figyeltük meg: az erősen betöltött vegyértékpályák s-p, a gyengén betöltött pályák d-jellegűek (3. Ábra).

Ennek az eredménynek komoly *konceptuális jelentőséget* tulajdonítunk, mert mindenféle atomcentrált bázis alkalmazása nélkül adja vissza azt a kvalitatív leírást, amelyen a molekulák elektronszertkezetéről alkotott szemléletes képünk alapul. Tömören összefoglalva: valóban jogosult a molekulákon belül atompályákról (és nem csak molekulapályákról) beszélni.

d) Itt érdemes megemlíteni, hogy – Bakó Imrével és Stirling Andrással valamint a Zürichben dolgozó A. P. Seitsonennel – megoldottuk a kötésrend- és vegyértékindexek számtását is síkhullám bázissal végzett számítások eredményei alapján, Becke- és Hirshfeld-féle súlyfüggvényeket használva [8]. Általában a kémiai képnek nagyon jól megfelelő eredmények adódtak, ismételten megerősítve az előző pontban kapott fontos konceptuális következtetéseket.

e) Gironai kollegákkal együttműködve sikerült megoldani az effektív atompályák számítását az Bader-féle „topológiai atom” (vagy „atoms in molecules”, AIM) formalizmus keretein belül, amely a 3D teret diszjunkt atomi doménekre bontja fel [9]. A vonatkozó egyenleteket még 1996-ban levezettük [10], de itthon nem állt rendelkezésre a Bader-féle domének meghatározására alkalmas szoftver. Kidolgoztunk egy, a mátrixok ún. „szinguláris értékek szerint való felbontásán” alapuló módszert arra, hogy a molekula hullámfüggvényét a lehető legkevesebb atompályával lehessen felírni a megadott pontossággal. Ezt az tette lehetővé, hogy sikerült bizonyítani egy fontosnak tűnő tételt a hullámfüggvények Hilbert-térbeli és 3D analízisének kapcsolatáról: Ha minden Bader-féle atomra meghatározzuk az effektív atompályákat, akkor kapunk egy olyan bázist, amelyben a molekula egydetermináns hullámfüggvénye egzaktul felírható. Az ebben a bázisban végzett Hilbert térbeli Mulliken-analízis pontosan ugyanakkora atomi populációkat ad, mint a 3D Bader-analízis [9]. (Megjegyzés: mivel a Bader-féle domének diszjunktak, minden bázispálya ortonormált, így a Mulliken-féle nettó és bruttó populációk azonosak.) Ebből az a fontos következtetés adódik, hogy a Mulliken-analízissel kapcsolatos ismert problémák nem a Hilbert-térbeli analízis alapvető hibájára utalnak, hanem a nem adekvát bázis használatának tulajdoníthatók.

f) Az effektív atompályák segítségével sikerült megoldani azt a [11]-es dolgozatban ill. az előző, 43558 sz. OTKA pályázatunk zárójelentésében részletesen taglalt dilemmát, hogy a korábbi energiapartíciós sémák vagy olyan felbontásokat eredményeztek, amelyekben az egy- és kétcentrumos energiakomponensek számértéke a molekulák egyensúlyi konfigurációjában megfelel a kémiai várakozásnak, de a magtávolságoktól való függése teljesen patológikus, vagy olyan eredményeket, amikor a komponensek távolságfüggése kvalitatíve korrekt, de a kétcentrumos komponensek túl negatívak, az egycentrumosak pedig az indokoltnál kevésbé negatívak. Sikerült azonosítani ennek a jelenségnek az eredetét: a kémiai kötés leírására használt kétszer betöltött molekulapályák az egyes atomokon *ionos komponenseket* generálnak, amelyek megnövelt egycentrumos elketrontaszítást eredményeznek [12]. Egy hidrogénatomban nincs elektron-elektron taszítás, következésképp a  $H_2$  molekulában a teljes egycentrumos elketrontaszítás a kötés következtében lép fel, és így sokkal helyesebb a kötéshez, mint az egyes atomokhoz rendelni. Egy bonyolultabb molekulában azonban vannak törzselektronok és osztatlan elektronpárok, s az ezeken a pályákon lévő elektronok taszítása természetesen atomi természetű. Mivel minden közbülső esetet is figyelembe kell venni – pl. többé vagy kevésbé delokalizálódó osztatlan párok, „charge transfer” komponensek stb. – egy általános mód-

szert dolgoztunk ki annak megállapítására, hogy az adott atompályán lévő elektronok taszításából mennyit kell a kötésekből származónak tekinteni, s ezt hogyan kell az egyes kötések között szétosztani. Ennek lényege az, hogy az elsőrendű sűrűségmátrixot áttranszformáljuk az effektív atompályák bázisára, és meghatározzuk minden effektív atompálya hozzájárulását az adott atom vegyértékéhez. Ez egy üres pálya vagy egy kétszeresen betöltött törzs- vagy osztatlan elektronpár-pálya esetén zérus, s az eggyel egyenlő maximális értékét egy polarizálatlan kötőpálya esetén éri el. Az adott pályával számolt öntaszítási integrált a kapott vegyértékkel, mint súlyfaktorral megszorozva levonjuk az egycentrumos energiából, és az adott pálya által alkotott parciális kötésrendekkel megszorozva hozzáadjuk az atom kétcentrumos energiakomponenseihez. (Az adott pálya által alkotott parciális kötésrendek összege zárthéjú hullámfüggvény használata esetén épp egyenlő az adott pályának az atomi vegyértékhez való hozzájárulásával.) Ezzel a módszerrel sikerült a kétcentrumos energiakomponenseket „behozni” a kémiailag releváns energiatartományba, megőrizve a korrekt magtávolságfüggést (4. Ábra). A kapott energiakomponensek jellemzőek a kémiai környezetre, és pl. jól tükrözik azt is, hogy egy atom elektronpopulációja akkor és addig nő, ha és amíg ettől az energiája csökken (1. Táblázat).

g) A molekulák képződésének egyik hipotetikus közbülső lépése az atomok promóciója. Ez egyrészt jelentheti az elektronbetöltési séma változását, mint pl. a szénatom alapállapot  $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$  konfigurációjának felváltása az  $(1s)^2(2s)^1(2p)^3$  vegyértékállapot konfigurációval, másrészt az atompályák torzulását (pl. pályakontrakció) – anélkül, hogy az elektrondelokalizációt, kicserélődési kölcsönhatásokat már explicite figyelembe vennénk. Az effektív atompályák segítségével módszert tudtunk adni a promóciós energia számítására [13]. Ehhez a Mulliken-féle bruttó populációk alapján meghatározzuk, hogy az adott pálya az atom adott vegyértékállapotában kétszer vagy egyszer van betöltve illetve üres, és az így előálló atomi konfigurációval kiszámítjuk az atom energiáját a maximális spinű állapotban. A promóciós energia az így kapott energia és az atomnak ugyanabban a bázisban számolt alapállapot ROHF energiája különbségeként adódik.

h) A lokális elektronkorrelációt az effektív atompályákhoz hasonlóan meghatározott effektív csoportfüggvények alkalmazásával készültünk vizsgálni ELTE-s kollegákkal közösen. Ennek során felismertük, hogy konstruálhatók extrém mértékben az egyes atomokra ill. kötésekre (esetleg nagyobb fragmensekre) lokalizált molekulapályák [14,15]. Ezek a pályák úgy állíthatók elő, hogy megkeressük azokat a molekulapályákat, amelyeknek az adott fragmens pályái által kifeszített altérre való vetülete maximális (stationárius). Ehhez Löwdin-féle párosítást hajtottunk végre a molekulapályák és

a fragmens ortogonalizált bázisfüggvényei között. (Az egyes fragmensekre lokalizált pályák automatikusan ortogonálisak, a különböző fragmensekhez tartozók nem ill. nem szigorúan.) A program [16] a kötésrend-mátrix alapján automatikusan meghatározza, hogy az egyes atomokhoz és kötésekhez (ill. az esetleges  $\pi$ -rendszerkhez) hány pálya tartozik. Az így kapott pályákkal Zoboki Tamás (ELTE) korrelációs vizsgálatokat is folytatott szakdolgozatában.

i) Itt említhető meg, hogy gironai kollegákkal kimutattuk, hogy az etánmolekula forgási gátja majdnem tökéletesen leírható nagyon egyszerű, a kötések mentén irányított szigorúan lokalizált (egy- ill. kétcentrumos) nem-ortogonális molekulapályák alkalmazásával [17]. (Az ortogonalitástól való eltérést elsősorban az okozta, hogy variációsan optimalizáltuk a kötések irányába mutató  $sp^2$  hibridek s-pálya komponensének súlyát.) Energiafelbontással részletesen tanulmányoztuk a forgás során változó különböző kölcsönhatásokat is.

## 2. Lokális spinek

Amíg nyílthéjú rendszerek spin-tulajdonságai általában kielégítő módon tárgyalhatók a spinsűrűség segítségével, léteznek olyan szingulett állapotú rendszerek – pl. diradikálisok, antiferromágnesek – amelyekben (mint minden szingulettben) a spinsűrűség mindenütt zérus, de a rendszer fizikai tulajdonságai csak (szinguletté összezsugorított) *lokális spinek* feltételezésével értelmezhetők. Ezt a problémát úgy lehet megközelíteni, hogy a rendszer teljes spin-négyzet operátorának  $\langle \hat{S}^2 \rangle$  várható értékét egy- és kétcentrumos tagok összegére bontjuk fel. Az első ilyen irányú vizsgálatokat Clark és Davidson [18] végezték, akik az  $\hat{S}$  teljes spin-operátort bontották atomi tagok összegére, így az operátor négyzete természetes módon atomi és kétatomos tagok összegeként volt felírható, s az egyes tagok várható értékét kiszámítva standard módon megkapták az  $\langle \hat{S}^2 \rangle$  felbontását. Azonban ez a matematikailag kifogástalan eljárás *fizikailag értelmetlen* eredményekre vezetett: pl. a  $H_2$  molekula mindkét atomjára  $3/8$  lokális spin-négyzet (a szabad elektronra jellemző  $3/4$ -es érték fele) adódott, nyilvánvaló ellentmondásban a molekula teljesen zárthéjú, diamágneses jellegével. (Ha Clark és Davidson eredményei mérvadóak lennének, minden szerves polimernek antiferromágnesnek kellene lennie...) Ebben a helyzetben azt javasoltuk, hogy az  $\langle \hat{S}^2 \rangle$ -re levezethető explicit képletből kell kiindulni, s a felbontást úgy kell végrehajtani, hogy megköveteljük, hogy RHF hullámfüggvényre (zárthéjú egydetermináns) minden lokális spin-komponens azonosan zérus legyen [19].

A beszámolási időszakban mindenekelőtt beprogramoztuk a [19]-ben az egydetermináns hullámfüggvényekre kapott felontást [20], és levezettük az  $\langle \hat{S}^2 \rangle$  várható érték felbontását korrelált hullámfüggvényekre [21],

megkövetelve, hogy a képlet egydetermináns esetben a korábban levezetett kifejezésre redukálódjék. A korrelált esetre kapott képleteket Eduard Matival (Girona ill. átmenetileg Szczecin, Lengyelország), az ő másodrendű sűrűségmátrix-rutinját felhasználva beprogramoztuk, és minden szempontból kielégítőnek látszó numerikus eredményeket kaptunk [22]. Ekkor viszont Alcoba és munkatársai [23] felhívták a figyelmet arra, hogy a mi kifejezésünk egy nem zérus teljes spinű rendszerre (triplett stb.) különböző lokális spineket rendel a hullámfüggvény különböző  $S_z$  komponenseihez. Ők javasoltak egy módosított felbontást, ami mentes volt ettől a problémától. Azonban, meglepő módon, az ő képletük eltért a miénktől szingulett hullámfüggvények esetén is, amikor pedig nincsenek különböző  $S_z$  komponensek. Ugyanakkor valamennyi vizsgált módszer korrektül írta le a különböző rendszerek disszociációs viselkedését — pl. mind tripllett O atomokra disszociáló  $O_2$  molekulát és kvadruplett N atomokra disszociáló  $N_2$  molekulát adott. Ez a probléma nagyon komoly elméleti kihívást jelentett, de végül sikerült megnyugtató módon megoldani. Először felismertük, hogy az addig vizsgált felbontásokban van egy szabad paraméter, amelynek megválasztásával az eredmények széles határok közt változtathatók anélkül, hogy az alapvető követelményekkel (a teljes  $\langle \hat{S}^2 \rangle$  helyes értéke, korrekt disszociáció) ellentmondásba kerülnék. Kellett tehát keresni egy kritériumot ennek a paraméternek a fixálására. Ezt az egyelektronos rendszerek vizsgálata alapján találtuk meg [24]. (Az  $\hat{S}^2$  operátor egy- és kételektronos tagok összege, így az egyelektronos eset külön kezelhető — s mint kiderült, külön is kezelendő.) Egyelektronos rendszer esetén az  $\langle \hat{S}^2 \rangle$  komponenseknek a bruttó elektronpopulációval kell arányosnak lenniük, a kétcentrumos komponenseknek pedig el kell tűnniük, különben az adott elektron spinjének saját magával való csatolásáról kellene beszélni. A megfelelő módosított programmal [25] végzett számítások azt mutatták, hogy az eredmények alig változtak meg, kivéve ha a rendszerben (esetleges kétszer betöltött pályákon kívül) egyetlen párosítatlan elektron van. A spanyol kollegákkal együttműködve levezettük és beprogramoztuk a lokális spinek számítását korrelált esetre is, mind a 3D (“fuzzy atomok”) mind a Hilbert térbeli analízis esetére [26,27]. Az eredmények teljes összhangban vannak az elméleti elvárásokkal.

### 3. Kötésrendek

Molekuláris rendszerekben az egyik legfontosabb lokális paraméter a kötésrend két atom között. E területen a következő eredmények érdemesek említésre:

(a) Egy konjugált szénhidrogényűrű akkor lesz aromás, ha a gyűrűzáró Coulson-kötésrend pozitív, és akkor antiaromás, ha ez a kötésrend nega-

tiv: ez a megállapítás összeköti a molekula lokális és globális tulajdonságait. Ezen az alapon sikerült az ilyen szénhidrogénekre és ionjaikra *analitikusan* bizonyítani a Hückel-féle “ $4n + 2$ ” szabályt: a molekula aromás, ha  $\pi$ -elektronjainak száma  $4n + 2$  (és antiaromás, ha a  $\pi$ -elektronok száma  $4n$ ) [28].

(b) A kötésrend-indexet eredetileg [29] egydetermináns hullámfüggvényekre vezettük be. Az irodalomban nem volt teljes összhang abban a vonatkozásban, hogy ezt hogyan kell általánosítani korrelált hullámfüggvények esetére. Nekünk mostanáig az volt az álláspontunk, hogy az SCF esetre levezetett képletet kell használni korrelált esetben is, ugyanis az alternatívaként javasolt képlet használata sokkal drágább (a másodrendű sűrűségmátrix használatát igényli) és értelmetlen eredményt ad a hidrogénmolekula Weinbaum-féle (minimális bázisú full CI) hullámfüggvényére. Észrevettük azonban, hogy a szingulett etilén molekula két metilénre való disszociációja során C-H kötésrend nem konvergál *pontosan* a szabad triplet metilénben számolható értékhez: az eltérés kicsiny, de nem elhanyagolható. Ez az eltérés azzal hozható kapcsolatba, hogy a szingulett etilénben még disszociált állapotban is eltűnik a spinűréség, míg a szabad triplet metilénben nem, és egy kis hozzájárulást ad a kötésrendhez. Sikerült definiálni egy korrekciós tagot, amellyel kiegészítve biztosítható a korrelált hullámfüggvénnyel számolt kötésrendek korrekt disszociációja [30]; a javított korrelált kötésrend-képlet is csak az elsőrendű sűrűségmátrix ismeretét igényli, és ígéretesnek tűnik reagáló rendszerek vizsgálatára is. (A programot l. [31]).

(c) A kötésrend-indexek és a lokális spin értékeket felhasználtuk átmenetifém-komplexek tulajdonságaiban mutatkozó tendenciák magyarázatára. Kiszámítottuk egy átmenetifém-komplexből álló sorozat szerkezeti és fotofizikai tulajdonságait, a kísérletező partnerek pedig előállították a kérdéses molekulákat és megmérték ugyanazon tulajdonságaikat. Amellett, hogy bebizonyosodott, hogy a számítások megbízhatóan jósolni tudják e tulajdonságokat, a kötésrendek és atomi spinek segítségével a sorozatban észlelt szisztematikus változásokra is magyarázatot szolgáltatnak [32].

(d) Az energiapartíciós sémák különböző változatait teszteltük illetve a tapasztalt tulajdonságokat értelmeztük halogénatom–víz van der Waals komplexei elektronszerkezetének vizsgálatában. Azt találtuk, hogy tipikus van der Waals komplexek fragmensei közt kifejezetten kovelens jellegű kölcsönhatás van.

(e) Fotokémiai kísérlethez kapcsolódva a benzofenon és származékainak spektroszkópiai tulajdonságaiban érvényesülő tendenciák magyarázatához a gerjesztett állapot jellegének meghatározására használtuk a témavezető által

kidolgozott módszert, a fotokémiai reakciókban pedig az átmeneti állapot jellegének jellemzésére kötésrend-indexeket használtunk. Az eredmények publikálása folyamatban van.



## Hivatkozások

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

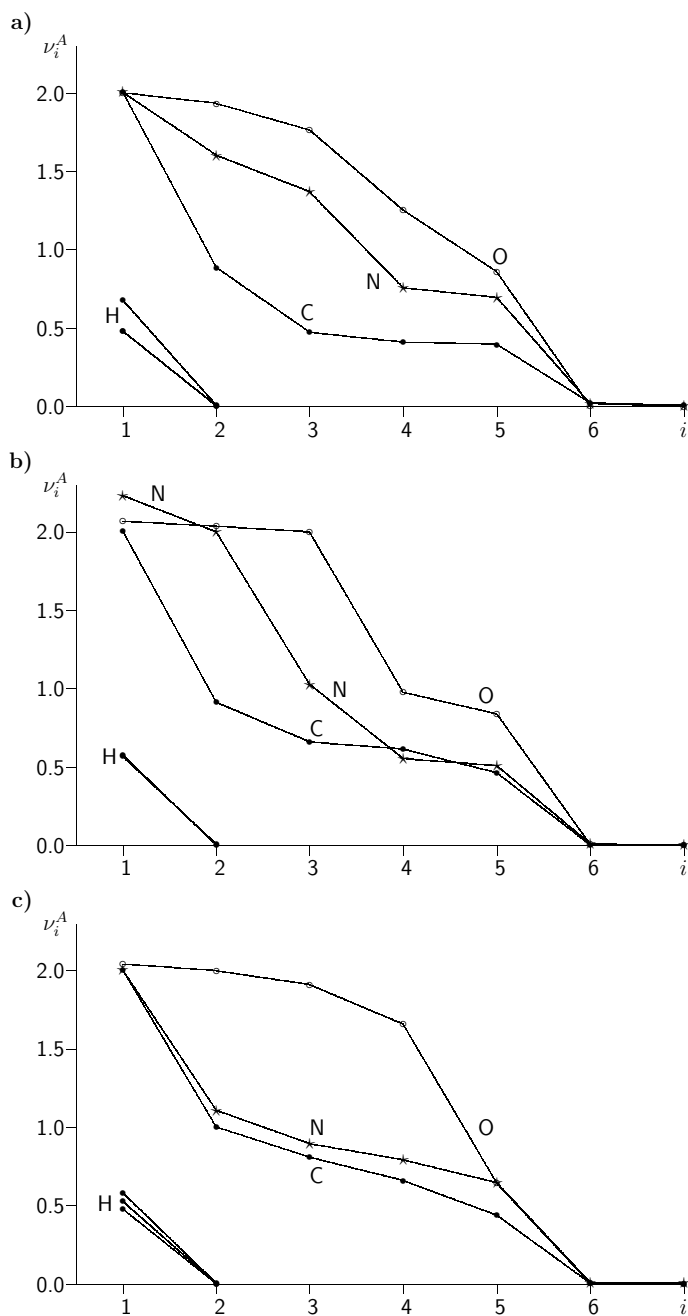
- [1] I. Mayer, *Chem. Phys. Letters* **242**, 499 (1995); *J. Phys. Chem.* **100**, 6249 (1996)
- [2] I. Mayer, *Faraday Disc.* **135**, 128, 131 (2007)
- [3]\* I. Mayer, Program “EFF-AO”, <http://occam.chemres.hu/programs>
- [4] I. Mayer, P. Salvador and G. Lendvay, *Bond Orders and Energy Components. Extracting Chemical Information from Molecular Wave Functions*, Taylor & Francis, előkészületben.
- [5] I. Mayer and A. Hamza, *Internat. J. Quantum Chem.* **103**, 798 (2005)
- [6]\* I. Mayer and P. Salvador, *J. Chem. Phys.* **130**, 234106, (2009)
- [7]\* I. Mayer, I. Bakó and A. Stirling, *J. Phys. Chem. A*, **115**, 12733 (2011)
- [8]\* I. Bakó, A. Stirling, A.P. Seitsonen and I. Mayer, *Chem. Phys. Letters*, **563**, 97 (2013)
- [9]\* E. Ramos-Cordoba, P. Salvador and I. Mayer, *J. Chem. Phys.*, közlésre elfogadva
- [10] I. Mayer, *Canadian J. Chem.* **74**, 939 (1996)
- [11] I. Mayer, *Faraday Discussions*, **135**, 439 (2007)
- [12]\* I. Mayer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 337 (2012)
- [13]\* I. Mayer, *Chem. Phys. Letters*, **498**, 366 (2010)
- [14]\* T. Zoboki and I. Mayer, *J. Comp. Chem.*, **32**, 689 (2011)
- [15]\* I. Mayer, *Mol. Phys.*, **108**, 3273 (2010)
- [16]\* I. Mayer, Program “LOCAL”, <http://occam.chemres.hu/programs>
- [17]\* D. Asturiol, P. Salvador and I. Mayer, *ChemPhysChem*, **10**, 1987 (2009)
- [18] A.E. Clark and E.R. Davidson, *Chem. Phys.* **115**, 7382 (2001); *Molec. Phys.* **100**, 373 (2002); *J. Phys. Chem. A*, **106**, 6890 (2002)
- [19] I. Mayer, *Chem. Phys. Letters*, **440**, 357 (2007)
- [20]\* I. Mayer, Program “BO-SPIN”, <http://occam.chemres.hu/programs>
- [21]\* I. Mayer, *Chem. Phys. Letters*, **478**, 323 (2009)
- [22]\* I. Mayer and E. Matito, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 11308 (2010)
- [23] D.R. Alcoba, L. Lain, A. Torre, R.C. Bochicchio, *Chem. Phys. Lett.* **470**, 136 (2009)
- [24]\* I. Mayer, *Chem. Phys. Letters*, **539–540**, 172 (2012)
- [25]\* I. Mayer, Program “BO-SPIN2”, <http://occam.chemres.hu/programs>
- [26]\* E. Ramos-Cordoba, E. Matito, I. Mayer and P. Salvador, *J. Chem. Theory Comput.*, **8**, 1270 (2012)
- [27]\* E. Ramos-Cordoba, E. Matito, P. Salvador and I. Mayer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 15291 (2012)

- [28]\* I. Mayer, *Theor. Chem. Accounts*, **125**, 203–206 (2010)
- [29] I. Mayer, *Chem. Phys. Letters*, **97**, 270 (1983)
- [30]\* I. Mayer, *Chem. Phys. Letters*, **544**, 83 (2012)
- [31]\* I. Mayer, Program “NEWBORDER”, <http://occam.chemres.hu/programs>
- [32]\* P. Szabó, G. Lendvay, A. Horváth, M. Kovács *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 16033 (2011)

## I. Táblázat

Egycentrumos és kétcentrumos energiakomponensek az etanol, glicin és N,N,dimetilformamid molekulákban (6-31G\*\* bázis) — a [12] cikk alapján.

Atom(ok)	Energiakomponens (6-31G**) $\Delta E_A, E_{AB}$ , kcal/mol		
	Etanol	Glicin	dimetilformamid
C (CH <sub>3</sub> )	84.11	—	—
C (CH <sub>2</sub> )	228.72	155.58	—
C (COOH)	—	612.60	—
C (CHO)	—	—	507.15
O (COH)	-163.59	-246.8	—
O (C=O)	—	-212/39	-199.42
N	—	-28.93	-140.54
H (CH)	(45.7; 62.2)	61.5; 74.8	(50.7; 91.7)
H (OH)	209.22	225.00	—
H (NH)	—	149.1; 160.9	—
C–C	-183.69	-166.92	—
C–O (COH)	-145.70	-223.98	—
C–O (C=O)	—	-353.06	-339.54
N–C (NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )	—	-170.21	—
N–C (CH <sub>3</sub> N)	—	—	-176.8; -180.5
N–C (NCO)	—	—	-280.00
C–H (CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> )	(-155.5; -170.1)	-165.0; -172.2	(-157.2; -163.2)
C–H (CHO)	—	—	-118.79
O–H	-260.44	-250.20	—
N–H	—	-233.0; -235.1	—

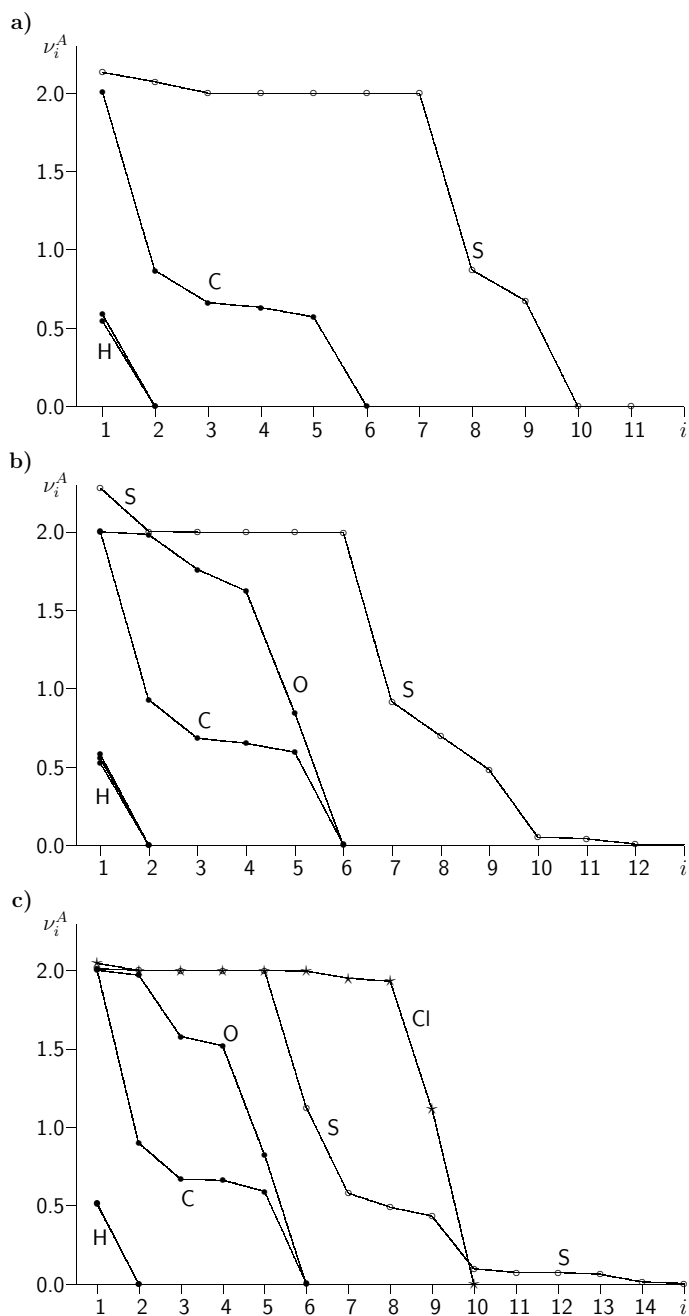


**Figure II.4.**

Occupation numbers (in descending order) of effective atomic orbitals in a) formamide, b) nitrosomethane and c) nitrene molecules, calculated by using cc-pVTZ basis set.

## 1. Ábra

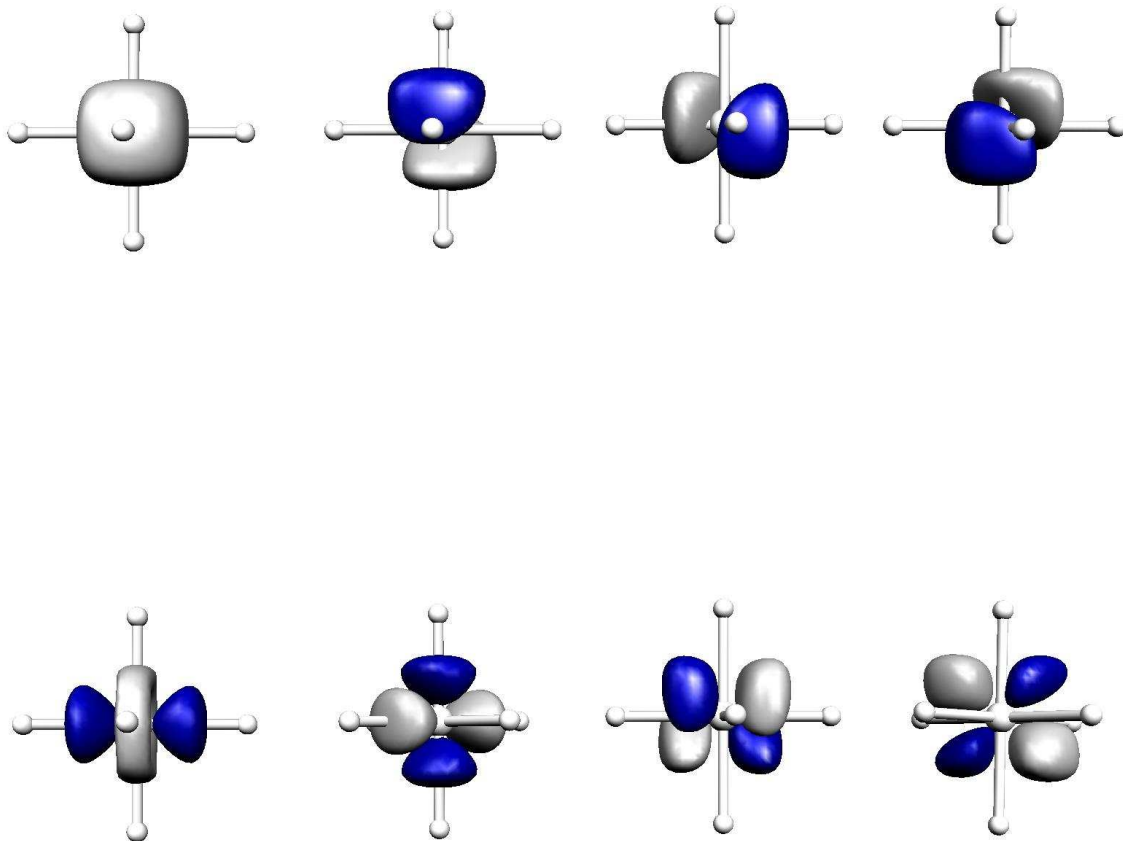
Effektív atompályák betöltési számai H, C, N, O tartalmú molekulákban — a készülő [4] könyvből.

**Figure II.5.**

Occupation numbers (in descending order) of effective atomic orbitals in a)  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ , b)  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$  and c)  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ , calculated by using cc-pVTZ basis set.

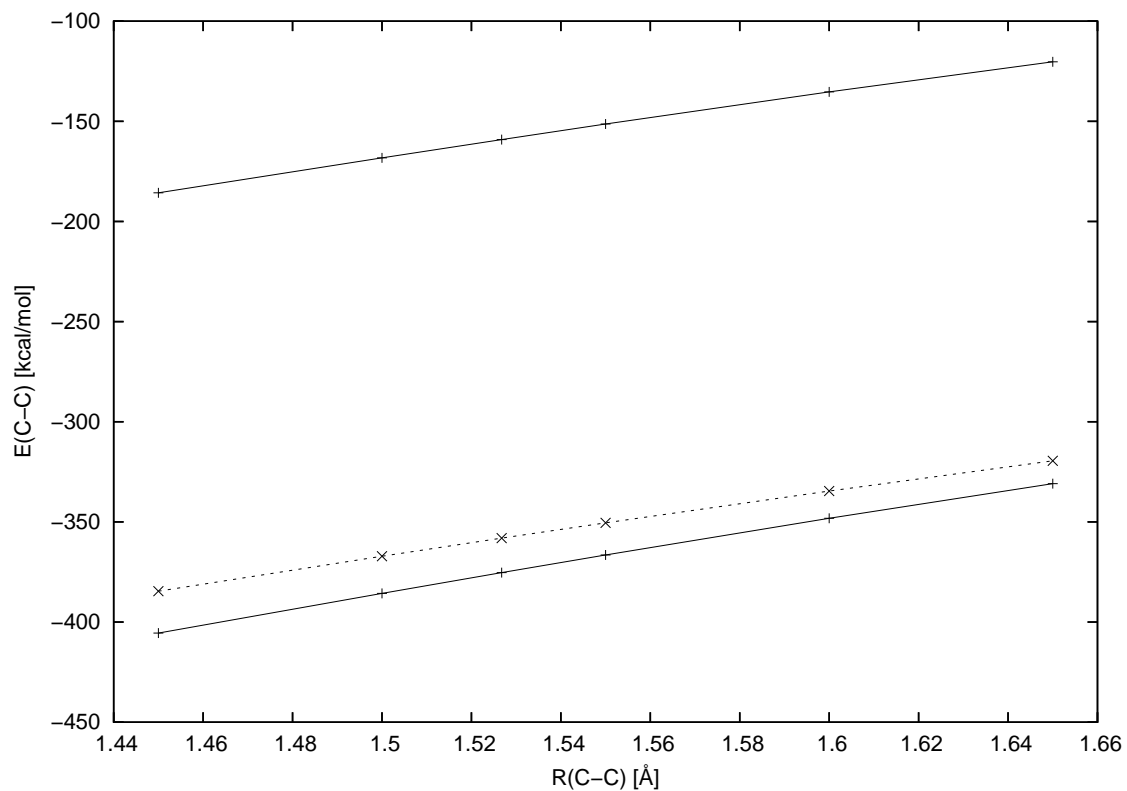
## 2. Ábra

Effektív atompályák betöltési számai kénartalmú molekulákban — a készülő [4] könyvből.



### 3. Ábra

A kénatom erősen betöltött vegyérték- és gyengén betöltött d-pályái az SF<sub>6</sub> molekulában síkhullámbázisú számítások szerint — a [7] cikk alapján.



#### 4. Ábra

Az etánmolekula C-C kétcentrumos energiakomponensének távolsághüggése. Alsó görbék: kétféle régebbi energiafelbontási séma szerint; felső görbe: az új módszerrel számolva — a [12] cikk alapján.