

# *Molekulamodellözés PC-n* *(Modern Fizika Labor, 13-as mérés)*

Zólyomi Viktor

2004. szeptember 22.

## Bevezetés

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

## A Schrödinger egyenlet közelítő megoldása sokelektronos rendszerekre

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

$$H\Psi(R_1, R_2, \dots, R_{N_n}, r_1, r_2, \dots, r_{N_e}) = E\Psi(R_1, R_2, \dots, R_{N_n}, r_1, r_2, \dots, r_{N_e}) \quad (1)$$

ahol  $R_\alpha$ -val jelöltük a magok, és  $r_i$ -vel az elektronok koordinátáit. A Hamilton operátor a következő alakban írható:

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

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

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

$$U_{e-e} = \sum_{i<j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (4)$$

$$U_{e-n} = - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} \quad (5)$$

$$U_{n-n} = \sum_{\alpha<\beta} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|} \quad (6)$$

A fenti formulákban  $m_e$  az elektron tömege,  $M_\alpha$  az  $\alpha$ -adik atommag tömege,  $\Delta_i$  az  $i$ -edik elektron koordinátáiban ható,  $\Delta_\alpha$  az  $\alpha$ -adik atommag koordinátáiban ható Laplace operátor,  $e$  az elemi töltés,  $Z_\alpha$  pedig az  $\alpha$ -adik atommag rendszáma. A továbbiakban az (1) egyenlet közelítő megoldásáról lesz szó.

## A Born-Oppenheimer közelítés

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

$$\Psi = \Psi_e(R_1, R_2, \dots, R_{N_n}, r_1, r_2, \dots, r_{N_e}) \Psi_n(R_1, R_2, \dots, R_{N_n}) \quad (7)$$

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

$$(T_{elektron}^{total} + U_{e-e} + U_{e-n} + U_{n-n})\Psi_e = E_e(R_1, R_2, \dots, R_{N_n})\Psi_e \quad (8)$$

$$(T_{mag}^{total} + E_e(R_1, R_2, \dots, R_{N_n}))\Psi_n = E\Psi_n \quad (9)$$

ahol  $E_e$  az elektronok teljes energiája, míg  $E$  az egész molekula teljes energiája. Az egzakt hullámfüggvény ilyen módon való közelítését nevezzük Born-Oppenheimer közelítésnek. Egy fontos megjegyzést kell tennünk az elnevezésekkel kapcsolatban. A Born-Oppenheimer közelítés azon alapszik, hogy az elektronok pillanatszerűen alkalmazkodnak a magok pillanatnyi konfigurációjához, azaz "adiabatikusan" követik a magok mozgását. Ezért szokás - tévesen - a Born-Oppenheimer közelítést adiabatikus közelítésnek is nevezni. Szigorúan véve adiabatikus közelítésnek mást nevezünk. A (8,9) egyenletek levezetésekor elhanyagoltunk olyan tagokat, melyek az elektronok hullámfüggvényének a magkoordináták szerinti deriváltjait tartalmazták; a Born-Oppenheimer közelítés ezeket teljesen elhanyagolja, de részlegesen (átlagosan) mégis figyelembe vehetők. Ugyanis ezen tagokat az elektronok koordinátái szerint kiátlagolhatjuk a (8) egyenlet megoldása után, és hozzávehetjük a (9) egyenlethez [2]. Ezt nevezzük adiabatikus közelítésnek.

## A variációs elv és gyakorlati alkalmazása

Ha a Schrödinger egyenlet túl bonyolult ahhoz, hogy egzaktul megoldhassuk, két elterjedt módszert alkalmazhatunk a közelítő megoldására. Az egyik a perturbációszámítás (lásd pl. [2]), a másik a variációs elv. Tegyük fel, hogy az (1) egyenlet egzakt megoldása a  $\{\Psi_i\}$  teljes ortonormált függvényrendszer, és az alapállapot megoldása  $\Psi_0$ . Ekkor, ha veszünk egy tetszőleges  $\Phi$  hullámfüggvényt, az kifejtethető a  $\{\Psi_i\}$  függvények szerint az alábbi módon:

$$\Phi = \sum_{i=0}^{\infty} c_i \Psi_i \quad (10)$$

ahol a  $c_i$  együtthatókra a normálási feltétel miatt teljesül, hogy

$$\sum_{i=0}^{\infty} |c_i|^2 = 1 \quad (11)$$

Ha a rendszer a  $\Phi$  állapotban van, energiáját az alábbi várható érték adja meg:

$$E_{\Phi} = \langle \Phi | H | \Phi \rangle = \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} c_i^* c_j \langle \Psi_i | H | \Psi_j \rangle \quad (12)$$

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

$$E_{\Phi} = \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} c_i^* c_j E_j \delta_{ij} = \sum_{i=0}^{\infty} |c_i|^2 E_i \quad (13)$$

Mivel  $E_0 \leq E_i$ , ezért nyilvánvalóan

$$E_\Phi = \sum_{i=0}^{\infty} |c_i|^2 E_i \geq \sum_{i=0}^{\infty} |c_i|^2 E_0 = E_0 \sum_{i=0}^{\infty} |c_i|^2 \quad (14)$$

Azaz, a (11) normafeltétel miatt  $E_\Phi \geq E_0$ . Más szóval, tetszőleges  $\Phi$  próbafüggvénnyel képezve a Hamilton operátor várható értékét, a kapott  $E_\Phi$  nagyobb egyenlő az egzakt alapállapot energiánál, ahol az egyenlőség kizárólag akkor teljesül, ha  $\Phi$  maga az egzakt alapállapot hullámfüggvény.

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

A variációs elv kiterjeszhető gerjesztett állapotokra is, feltéve hogy ismert az alapállapot hullámfüggvény, vagy annak elegendően jó - például variációs - közelítése. Belátható, hogy ha a variációs elvet a fent vázolt séma szerint alkalmazzuk egy olyan  $\Phi'(a_i)$  függvényosztállyal, mely ortogonális az alapállapotra, akkor megkapjuk az első gerjesztett állapotnak a  $\Phi'(a_i)$  típusú paraméteres függvényosztállyal való lehetséges legjobb közelítését. Innen folytatva a keresést magasabb gerjesztett állapotokat is megkaphatunk ezzel a közelítéssel, így gerjesztési energiákat is számolhatunk.

## Geometria optimalás, Hellmann-Feynman tétel

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

$$V(\underline{x}) = V(R_1, R_2, \dots, R_{N_n}) \quad (15)$$

Itt  $\underline{x}$  a  $N_n$  darab mag  $3N_n$  koordinátáját foglalja egybe egyetlen  $3N_n$  dimenziós vektorban. A minimumhely meghatározására több módszer is használatos, itt az elvi szempontból legegyszerűbb kvázi-Newton sémát tárgyaljuk. A potenciális energiát a szélsőérték közelében lévő  $\underline{x}_0$  pont körül a kvadratikus tagig sorba fejthetjük:

$$V(\underline{x}_0 + \underline{\Delta x}) = V(\underline{x}_0) - \underline{f}(\underline{x}_0) \cdot \underline{\Delta x} + \frac{1}{2} \underline{\Delta x} \cdot \hat{K}(\underline{x}_0) \cdot \underline{\Delta x} \quad (16)$$

ahol

$$f^i = -\frac{\partial V(\underline{x})}{\partial x^i} \quad (17)$$

és

$$K^{ij} = \frac{\partial^2 V(\underline{x})}{\partial x^i \partial x^j} \quad (18)$$

azaz  $\underline{f}$  a potenciális energia negatív gradiense (így a magokra ható erőket tartalmazó vektor),  $\hat{K}$  pedig a második derivált mátrix, amit Hess-mátrixnak neveznek. Ha tehát  $\underline{x}_0$ -ban ismertek az erők,  $(\underline{x}_0 + \underline{\Delta x})$  - ben a fenti közelítés szerint  $\underline{f}' = \underline{f}(\underline{x}_0) - \hat{K}(\underline{x}_0) \cdot \underline{\Delta x}$  lesz az erő nagysága. Mivel a keresett minimumban az erők eltűnnek, ezért  $\underline{f}' = 0$  megkövetelésével  $\underline{\Delta x} = \hat{K}^{-1}(\underline{x}_0) \cdot \underline{f}(\underline{x}_0)$  adódik arra, hogy mennyivel kell módosítani a kiinduló geometriát. Az új geometriában meghatározzuk a hullámfüggvényt, ismét kiszámoljuk az erőket, és ha még mindig túl nagyok, addig folytatjuk az imént vázolt eljárást, ameddig szükséges. Tipikusan elég jónak számít, ha az erők abszolútértéke  $0.01 \text{ eV}/\text{\AA}^2$  alá esik; halálpontos számolásoknál ennél 1-2 nagyságrenddel szigorúbb követelményeket tesznek.

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

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha} = \left\langle \Psi_0 \left| \frac{\partial H}{\partial \alpha} \right| \Psi_0 \right\rangle \quad (19)$$

Ez a nemtriviális állítás alapvetően a variációs elv egy következménye [2]. Ha  $\alpha$  valamelyik magkoordináta, akkor egy előjeltől eltekintve (19) éppen az adott magra ható erőt adja meg.

## Pauli elv, szinglett és tripllett spinállapotok

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

A mérés szempontjából fontos tudni azonban a következőket. Megkülönböztetünk feles spinű részecskéket (fermionokat, ilyen az elektron is) és egész spinűeket (bozonokat, pl.  ${}^4\text{He}$  atom) aszerint, hogy  $\hbar$  - nak félegész, vagy egész számú többszöröse a spin. A Pauli elv [3] kimondja, hogy azonos típusú fermionok (így például elektronok) rendszerének hullámfüggvénye az összes fermion koordinátájára teljesen antiszimmetrikus kell legyen. Azaz, bármely két elektron (hely- és spin-) koordinátáinak cseréjére előjelet kell váltson. (Bozonok esetén pedig teljesen szimmetrikus kell legyen a hullámfüggvény.)

Bizonyos esetekben lehetőségünk van arra, hogy a hullámfüggvényt egy tisztán helyfüggő és egy tisztán spinfüggő rész szorzataként írjuk fel. Ilyen esetben a helyfüggő és a spinfüggő tényező közül az egyiknek teljesen szimmetrikusnak, a másiknak teljesen antiszimmetrikusnak kell lennie, hogy a teljes hullámfüggvény antiszimmetrikus legyen.

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

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

## Független részecske módszer, Hartree-Fock közelítés

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

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_{N_e}) = \varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2) \cdot \dots \cdot \varphi_{N_e}(x_{N_e}) \quad (20)$$

ahol az  $x_i$  jelölés a hely és spin koordinátákat foglalja egybe:  $x_i = (r_i, s_i)$ . Ezt nevezzük Hartree-szorzatnak. A Hartree-Fock közelítés ennél több. A (20) képlet ugyanis nem veszi figyelembe a Pauli-elvet, hiszen két elektron (hely- és spin-) koordinátáinak cseréjére a hullámfüggvény előjelet kell váltson, és ezt a Hartree-szorzat nem teljesíti. Viszont a belőle képzett úgynevezett Slater-determináns már teljesíti a Pauli-elvet:

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(x_1) & \varphi_2(x_1) & \dots & \varphi_{N_e}(x_1) \\ \varphi_1(x_2) & \varphi_2(x_2) & \dots & \varphi_{N_e}(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(x_{N_e}) & \varphi_2(x_{N_e}) & \dots & \varphi_{N_e}(x_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (21)$$

Ha ezzel a Slater-determináns hullámfüggvénnyel mint próbafüggvénnyel képezzük a Hamilton operátor várható értékét, és a variációs elv segítségével meghatározzuk azokat a  $\varphi_i$  egyelektron-pályákat (ún. *spin-pályákat*, lásd [2]), ahol ez a várhatóérték minimális, megkapjuk az alapállapotú hullámfüggvény Slater-determinánssal való legjobb közelítését. Ez a

Hartree-Fock közelítés. A  $\varphi_i$  pályák meghatározására önkonzisztensen megoldandó nemlineáris egyenletrendszer vezethető le, legegyszerűbben a Brillouin-tétel segítségével [2]. Ezeket az egyenleteket tipikusan úgy oldjuk meg, hogy valamilyen véges függvénybázis szerint kifejtjük a  $\varphi_i$ -ket, és a kifejtési együtthatókat önkonzisztensen meghatározzuk. Rettenően fontos, hogy alkalmas bázist válasszunk, erről a jegyzet végén ejtünk szót.

## Szemiempirikus módszerek és molekula-mechanika

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

Az úgynevezett "szemiempirikus módszerek" teljesen kvantummechanikai módszerek, míg a molekula-mechanika egy félig klasszikus közelítés. A szemiempirikus módszerek a kísérletekből származó paraméterek felhasználásával dolgoznak, és/vagy az eredeti Hamilton operátor helyett egyszerűsített modell Hamilton operátorral dolgoznak. Ez utóbbi lényegében azt jelenti, hogy bizonyos kölcsönhatásokat elhanyagolunk, de a legfontosabbakat teljes mértékben figyelembe vesszük. A molekula-mechanikában a molekulát úgy kezeljük, mintha az atomok rugókkal összekötött klasszikus objektumok lennének, az erőállandókat pedig egyszerű molekulákra nagy pontosságú számításokból és mérésből ismert adatokhoz illesztjük. Mint az érezhető, a szemiempirikus módszerek lényegesen pontosabbak a molekula-mechanikai számolásoknál, de az utóbbi módszernek óriási előnye, hogy viszonylag kevés számításigénye miatt akár ezernél is több atomból álló rendszerekre is alkalmazható.

## Sűrűségfunkcionál elmélet (DFT), Hohenberg-Kohn tételek

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

Ez rendkívül leegyszerűsíti a problémát, hiszen egy  $N_e$ -elektronos rendszer hullámfügg-

vénye  $3N_e$  változós, míg az elektronsűrűség

$$\rho(r) = N_e \int \Psi^*(r, r_2, r_3, \dots, r_{N_e}) \Psi(r, r_2, r_3, \dots, r_{N_e}) dr_2 dr_3 \dots dr_{N_e} \quad (22)$$

csupán 3 változós, ezáltal a szabadsági fokok száma iszonyatosan lecsökkent. Azonban a Hohenberg-Kohn tétel csupán e funkcionál egzisztenciáját mondja ki, nem mondja meg, hogyan kell megkonstruálni. A mai napig nem ismert ennek a funkcionálnak a pontos kifejezése. Azonban a DFT módszer ennek ellenére alkalmazható a gyakorlatban, mert nagyon jó közelítő funkcionálok lehet felírni. Mivel a Hartree-Fock közelítéssel szemben a DFT nem átlagtér-közelítés, az elektron-korrelációs effektusokat jól le tudja írni, általánosan igaz hogy lényegesen jobb eredményeket ad a Hartree-Fock közelítésnél. Sajnos a mérés során használt program nem tud DFT módszerekkel dolgozni, ám akinek a mérés során elnyeri a tetszését a számítógépes molekulafizika, a negyedéves emelt szintű laborban lesz lehetősége, hogy megismerkedjen a DFT módszerrel is.

## A bázisválasztás kérdése

A mérés során többnyire Hartree-Fock közelítésben dolgozunk. Mint említettük, az egyelektron-pályákat egy véges bázis szerint fejtjük ki és a kifejtési együtthatókat önkonzisztensen határozzuk meg. Pontosabban, a program fogja mindezt megtenni, mi csupán azt mondjuk meg neki, milyen bázison fejtse ki a pályákat. Az LCAO-módszert alkalmazzuk, azaz az egyelektron-pályákat atompályák lineárkombinációjával közelítjük (Linear Combination of Atomic Orbitals). Az egyes atompályákat szokás hidrogénszerű<sup>1</sup> pályákkal leírni, ezeket nevezzük Slater-pályáknak (Slater Type Orbital, STO). Ezek kezelése azonban a számítások szempontjából nehézkes. Sokkal könnyebb Gauss függvényekkel dolgozni. Azonban a Gauss-pályák (Gauss Type Orbital, GTO) rosszul viselkednek a magok közelében, és túl gyorsan csengenek le a magtól távolodva. De ha egy atompályát nem egy Gauss-pályával, hanem több Gauss-pálya lineárkombinációjával írjuk le, ez a probléma elkerülhető. Ezért a molekulafizikában többnyire a Gauss-pályákat részesítik előnyben a Slater-pályákkal szemben. Mi is ezt fogjuk tenni, ahol lehet a program által használható legjobb,  $6 - 311 + G^{**}$  bázisban dolgozva.

Végezetül egy rendkívül fontos megjegyzés: A mérés elején a mérésvezető a hallgatónak feltesz három roppant egyszerű kérdést, amikre - *mindegyikre* - tudni **kell** válaszolni. Amennyiben a hallgató elolvasta ezt a jegyzetet, tudni fogja a válaszokat. A kérdések pontosan azon célt szolgálják, hogy megállapítható legyen általuk, hogy a hallgató felkészült-e a mérésre vagy sem. Felkészületlen hallgatók ugyanis a szabályzat értelmében - érthető okból - nem végezhetik el a mérést. Tehát, aki nem tud mindhárom kérdésre helyesen válaszolni, az nem kezdheti el a mérést, vissza kell jönnie pótmérésre.

---

<sup>1</sup>e fogalom világossá válik, amint a hallgatóságnak megtanítják a hidrogénatom kvantummechanikai leírását a kvantummechanika előadáson; kérésre a mérésvezető készséggel elmagyarázza az érdeklődő hallgatóknak



## A mérés menete

A mérés során a hallgató a PC Spartan Plus programmal fog dolgozni. A program képes jpg formátumú ábrákat exportálni. Aki fel szeretné ezeket használni a jegyzőkönyvhöz, hozzon magával kisfloppyt. Ha a hallgató a laboridő lejárta előtt végez az összes feladattal, a hátralévő időben kedvére játszhat a programmal...

## Mérési feladatok

1. Határozd meg a  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ , és  $F_2$  molekulák optimális geometriáját és alapállapotú energiáját szinglett és tripllett spinállapotban egyaránt, Hartree-Fock közelítésben,  $6-311+G^{**}$  bázisban dolgozva! Az eredményt értékeld fizikai szempontból!
2. Határozd meg a vízmolekula optimális geometriáját és alapállapotú energiáját, rezgési módusait, valamint a dipólmomentumát Hartree-Fock közelítésben,  $6-311+G^{**}$  bázisban dolgozva! Rajzold ki az elektronsűrűsége vetítve a potenciális energiát! Az eredményt értékeld fizikai szempontból!
3. Határozd meg a benzolmolekula optimális geometriáját és alapállapotú energiáját, valamint a rezgési módusait Hartree-Fock közelítésben,  $3-21G^*$  bázisban dolgozva! Azonosítsd a teljesen szimmetrikus, "lélegző" jellegű rezgési módust, valamint rajzold ki a mérésvezető által megadott pályákat! Az eredményt értékeld fizikai szempontból!
4. Határozd meg a buckminsterfullerén-molekula optimális geometriáját és képződéshőjét, szemiempirikus közelítésben, AM1 módszerrel dolgozva. Az eredményt értékeld fizikai szempontból!
5. Határozd meg az *all-transz*-hexatrién molekula optimális geometriáját és képződéshőjét, szemiempirikus közelítésben, AM1 módszerrel dolgozva! Rajzold ki a mérésvezető által megadott pályákat! Az eredményt értékeld fizikai szempontból!
6. Határozd meg az  $B_{12}N_{12}$  molekula optimális geometriáját és képződéshőjét, szemiempirikus közelítésben, AM1 módszerrel dolgozva! Az eredményt értékeld fizikai szempontból!

## Hivatkozások

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