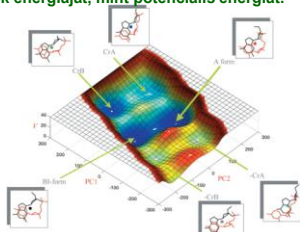


A kvantumkémia alkalmazása

Fogalmak

- Kvantumkémia célja: molekulák egyensúlyi geometriájának a meghatározása.
- **Born-Oppenheimer tétel:** A magok és az elektronok mozgását szétválaszthatjuk (közelítés).
- **Potenciális energia-hiperfelület (PES):** A magkoordinátákhoz hozzárendelhetjük az elektronok energiáját, mint potenciális energiát.

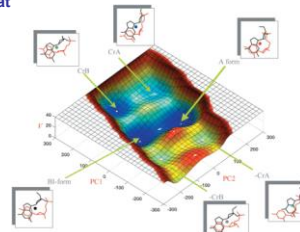


A kvantumkémia alkalmazása

PES kémiai szempontból fontos jellemzői

Minimumok

- Az egyes molekulák, stabil konformerek rendelhetőek hozzá.
- Első deriváltak (gradiens) 0, második deriváltak pozitívak.
- Globális és lokális minimum.
- A minimumok „mélysége” megszabja az egyes molekulák/konformerek relatív termodinamikai stabilitását

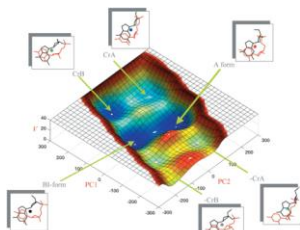


A kvantumkémia alkalmazása

PES kémiai szempontból fontos jellemzői

Nyeregpontok

- Első deriváltak (gradiens) 0, második deriváltak 1 kivételével negatívak.

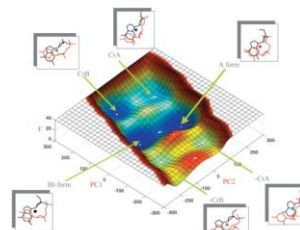


A kvantumkémia alkalmazása

PES kémiai szempontból fontos jellemzői

Maximumumok

- Első deriváltak (gradiens) 0, második deriváltak negatívak.



A kvantumkémia alkalmazása

Számítási módszerek

Molekulamechanika:

- Az atomok közötti kölcsönhatásokat klasszikus mechanikai potenciálokkal írja le.
- Gyorsasága miatt nagy rendszerek leírására ill. nagy mennyiségű számítás elvégzésére alkalmas (biológiai rendszerek, molekuladinamika), de az általa adott eredmények relatív pontatlanok.
- Elektronszerkezeti problémák vizsgálatára alkalmatlan.

Hartree-Fock:

- A nem-relativisztikus Schrödinger-egyenlet közelítő megoldására kidolgozott módszer.
- A Born-Oppenheimer (mag- és elektronmozgás szétválasztása) és az egyelektron (elektronok mozgásának szeparálása) közelítések segítségével felírt egyenleteket variációs módszerrel oldja meg.

A kvantumkémia alkalmazása

Számítási módszerek

Molekulamechanika:

- Az atomok közötti kölcsönhatásokat klasszikus mechanikai potenciálokkal írja le.
- Gyorsasága miatt nagy rendszerek leírására ill. nagy mennyiségű számítás elvégzésére alkalmas (biológiai rendszerek, molekuladinamika), de az általa adott eredmények relatív pontatlanok.
- Elektronszerkezeti problémák vizsgálatára alkalmatlan.

Hartree-Fock:

- A nem-relativisztikus Schrödinger-egyenlet közelítő megoldására kidolgozott módszer.
- A Born-Oppenheimer (mag- és elektronmozgás szétválasztása) és az egyelektron (elektronok mozgásának szeparálása) közelítések segítségével felírt egyenleteket variációs módszerrel oldja meg.

Bázis: A hullámfüggvény sorbafejtéséhez használt függvények.
(Az LCAO sorfejtés egyes atompálya-függvényeit általában Gauss-függvényekből állítják össze. A 3-21G* jelölésű bázis az atomtörzs elektronpályáit 3 (rögzített együtthatójú) Gauss-függvénnyel írja le, a vegyértékű elektronpályáit pedig két külön, 2 ill. 1 Gauss-függvényből álló függvénnyel közelíti).

A kvantumkémia alkalmazása Számítási módszerek

Molekulamechanika:

- Az atomok közötti kölcsönhatásokat klasszikus mechanikai potenciálokkal írja le.
- Gyorsasága miatt nagy rendszerek leírására ill. nagy mennyiségű számítás elvégzésére alkalmas (biológiai rendszerek, molekuladinamika), de az általa adott eredmények relatív pontatlanok.
- Elektroszerkezeti problémák vizsgálatára alkalmatlan.

Hartree-Fock:

- A nem-relativisztikus Schrödinger-egyenlet közelítő megoldására kidolgozott módszer.
- A Born-Oppenheimer (mag- és elektronmozgás szétválasztása) és az egyelektron (elektronok mozgásának szeparálása) közelítések segítségével felírt egyenleteket variációs módszerrel oldja meg.

Szemiempirikus számítások:

- A HF módszer során felmerülő egyes integrálok elhanyagolásával, ill. tapasztalati értékkel helyettesítésével gyorsabb, de pontatlanabb számításokat végezhetünk.

A kvantumkémia alkalmazása Számítási módszerek

Molekulamechanika:

- Az atomok közötti kölcsönhatásokat klasszikus mechanikai potenciálokkal írja le.
- Gyorsasága miatt nagy rendszerek leírására ill. nagy mennyiségű számítás elvégzésére alkalmas (biológiai rendszerek, molekuladinamika), de az általa adott eredmények relatív pontatlanok.
- Elektroszerkezeti problémák vizsgálatára alkalmatlan.

Hartree-Fock:

- A nem-relativisztikus Schrödinger-egyenlet közelítő megoldására kidolgozott módszer.
- A Born-Oppenheimer (mag- és elektronmozgás szétválasztása) és az egyelektron (elektronok mozgásának szeparálása) közelítések segítségével felírt egyenleteket variációs módszerrel oldja meg.

Post-HF számítások:

- Az egyelektronos közelítés által elhanyagolt effektusok (elektronkorreláció) figyelembevételére kidolgozott módszerek.
- Számítási költségük általában jelentősen nagyobb a HF módszernél.

A kvantumkémia alkalmazása Számítási módszerek

Molekulamechanika:

- Az atomok közötti kölcsönhatásokat klasszikus mechanikai potenciálokkal írja le.
- Gyorsasága miatt nagy rendszerek leírására ill. nagy mennyiségű számítás elvégzésére alkalmas (biológiai rendszerek, molekuladinamika), de az általa adott eredmények relatív pontatlanok.
- Elektroszerkezeti problémák vizsgálatára alkalmatlan.

Hartree-Fock:

- A nem-relativisztikus Schrödinger-egyenlet közelítő megoldására kidolgozott módszer.
- A Born-Oppenheimer (mag- és elektronmozgás szétválasztása) és az egyelektron (elektronok mozgásának szeparálása) közelítések segítségével felírt egyenleteket variációs módszerrel oldja meg.

DFT (Density Functional Theory):

- A hullámfüggvény helyett az elektronsűrűségből teszi lehetővé a kémiai rendszer jellemzőinek számítását.
- A DFT számítások költsége (processzoridő, memória, háttértár) a HF számításokhoz hasonló, ám azoknál jobb eredményt adnak.

A kvantumkémia alkalmazása Néhány számítható tulajdonság

Energia:

- Az alkalmazott módszerek, bázisnak, atomkoordinátáknak (geometria) és elektronállapotnak megfelelő totálenergia.
- Értéke önmagában nem sok mindenre használható, a magkoordináták függvényében ábrázolva azonban felvehető a potenciálfelület, amelynek egyes pontjai közötti energiakülönbségek szolgáltatják az adatokat a kémiai átalakulások modellezéséhez.
- Azonos atommagkonfigurációk különböző elektronállapothoz tartozó potenciálfelületek közötti energiakülönbségek a gerjesztésekről adnak információt.



A kvantumkémia alkalmazása Néhány számítható tulajdonság

Szerkezet:

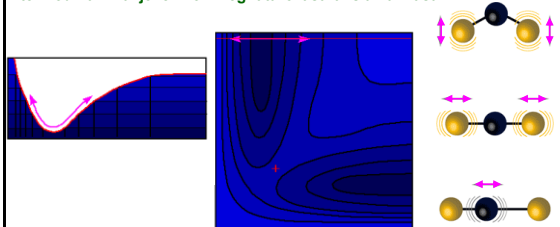
- Az adott potenciális energia-hiperfelület valamely jól meghatározott pontjához (minimum, nyeregpont, ...) tartozó koordinátaegyüttes (pl. kötésszögek, távolságok, diéderes szögek).
- Egyensúlyi geometria: a (lokális vagy globális) minimumhoz tartozó koordináták. Geometria-optimalizálás:



A kvantumkémia alkalmazása Néhány számítható tulajdonság

Rezgések:

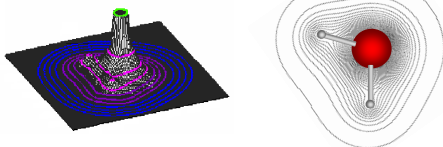
- Harmonikus rezgéseket feltételezve a PES helykoordináta szerinti második deriváltjaiból (erőállandók) a molekularezgések frekvenciái számíthatóak.
- Ezek a PES adott pontjának jellemzésén kívül az állapotösszeg, így termodinamikai jellemzők meghatározására is alkalmasak.



A kvantumkémia alkalmazása Néhány számítható tulajdonság

Elektronsűrűség:

- A hullámfüggvény (ill. annak négyzete) által meghatározott 3D eloszlás.
- Azonos elektronsűrűségű pontok összekötésével (2D-re vetítve: szintvonalas térkép, 3D-ben burkolófelület) határozhatjuk meg egy molekula alakját.

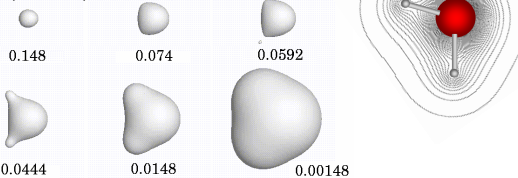


A kvantumkémia alkalmazása Néhány számítható tulajdonság

Elektronsűrűség:

- A hullámfüggvény (ill. annak négyzete) által meghatározott 3D eloszlás.
- Azonos elektronsűrűségű pontok összekötésével (2D-re vetítve: szintvonalas térkép, 3D-ben burkolófelület) határozhatjuk meg egy molekula alakját.

Elektronsűrűség a vízmolekulában
(elektron/Å³)



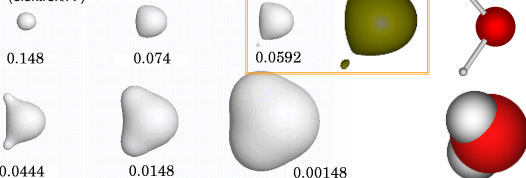
A molekula alakja attól függ, hogy a sűrűség milyen értékéhez rendeljük

A kvantumkémia alkalmazása Néhány számítható tulajdonság

Elektronsűrűség:

- A hullámfüggvény (ill. annak négyzete) által meghatározott 3D eloszlás.
- Azonos elektronsűrűségű pontok összekötésével (2D-re vetítve: szintvonalas térkép, 3D-ben burkolófelület) határozhatjuk meg egy molekula alakját.

Elektronsűrűség a vízmolekulában
(elektron/Å³)



A molekula alakja attól függ, hogy a sűrűség milyen értékéhez rendeljük

A kvantumkémia alkalmazása Néhány számítható tulajdonság

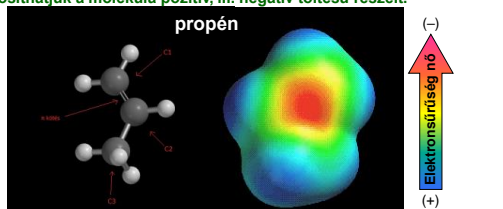
Elektronsűrűség:

- A hullámfüggvény (ill. annak négyzete) által meghatározott 3D eloszlás.
- Azonos elektronsűrűségű pontok összekötésével (2D-re vetítve: szintvonalas térkép, 3D-ben burkolófelület) határozhatjuk meg egy molekula alakját.
- Egy ilyen felület pontjait az elektrosztatikus potenciál szerint színezzé azonosíthatjuk a molekula pozitív, ill. negatív töltésű részeit.

A kvantumkémia alkalmazása Néhány számítható tulajdonság

Elektronsűrűség:

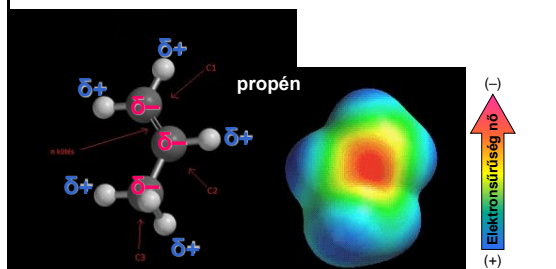
- A hullámfüggvény (ill. annak négyzete) által meghatározott 3D eloszlás.
- Azonos elektronsűrűségű pontok összekötésével (2D-re vetítve: szintvonalas térkép, 3D-ben burkolófelület) határozhatjuk meg egy molekula alakját.
- Egy ilyen felület pontjait az elektrosztatikus potenciál szerint színezzé azonosíthatjuk a molekula pozitív, ill. negatív töltésű részeit.



A kvantumkémia alkalmazása Néhány számítható tulajdonság

Atomi töltések:

- Az elektronsűrűséget (3D eloszlás) valamilyen (önkényes) módszerrel az atomokba (egy-egy pontba) tömörítő mennyiségek meghatározása.



Molekulák szerkezete

- **Born-Oppenheimer tétel:** A magok és az elektronok mozgását szétválaszthatjuk.
- **Potenciális energia-hiperfelület (PES):** A magkoordinátákhoz hozzárendelhetjük az elektronok energiáját, mint potenciális energiát.

Elhanyagoljuk a rezgési energiarészesedést...



Cél, hogy megtaláljuk azokat a geometriai paramétereket, amelyek mellett az elektronenergia minimális.

Az elektronokra vonatkozó Schrödinger-egyenlet mellett meg kell oldani a magok rezgéseire vonatkozó Schrödinger-egyenletet is...



Egyelőre csak a néhány atomot tartalmazó molekuláknál sikerült.

Molekulák szerkezete

Számított és mért geometriai paraméterek összevetése:

- Minden fizikai módszernek megvan a maga mérési pontossága/pontatlansága.
- A kísérleti módszerek soha nem közvetlenül a geometriai adatokat mérik, azokra csak következtetni lehet belőlük.

r_e, α_e : egyensúlyi geometria
(*ab initio* számolások)
 r_0, α_0 : alapállapot energiája
 r_s, α_s : izotópszubsztituált geometria

$$r_e \leq r_s \leq r_0$$

Mikrohullámú spektroszkópia
IR spektroszkópia
Nagy felbontású elektronspektroszkópia
Elektrondiffrakció
Röntgendiffrakció

Molekulák szerkezete

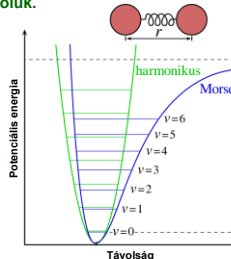
Számított és mért geometriai paraméterek összevetése:

- Minden fizikai módszernek megvan a maga mérési pontossága/pontatlansága.
- A kísérleti módszerek soha nem közvetlenül a geometriai adatokat mérik, azokra csak következtetni lehet belőlük.

r_e, α_e : egyensúlyi geometria
(*ab initio* számolások)
 r_0, α_0 : alapállapot energiája
 r_s, α_s : izotópszubsztituált geometria

$$r_e \leq r_s \leq r_0$$

Mikrohullámú spektroszkópia
IR spektroszkópia
Nagy felbontású elektronspektroszkópia
Elektrondiffrakció
Röntgendiffrakció



Molekulák szerkezete

Számított és mért geometriai paraméterek összevetése:

- Minden fizikai módszernek megvan a maga mérési pontossága/pontatlansága.
- A kísérleti módszerek soha nem közvetlenül a geometriai adatokat mérik, azokra csak következtetni lehet belőlük.

r_e, α_e : egyensúlyi geometria
(*ab initio* számolások)
 r_0, α_0 : alapállapot energiája
 r_s, α_s : izotópszubsztituált geometria

$$r_e \leq r_s \leq r_0$$

Mikrohullámú spektroszkópia
IR spektroszkópia
Nagy felbontású elektronspektroszkópia
Elektrondiffrakció
Röntgendiffrakció

Molekulák szerkezete

Számított és mért geometriai paraméterek összevetése:

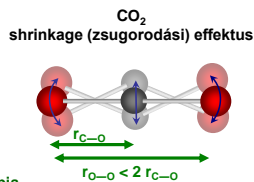
- Minden fizikai módszernek megvan a maga mérési pontossága/pontatlansága.
- A kísérleti módszerek soha nem közvetlenül a geometriai adatokat mérik, azokra csak következtetni lehet belőlük.

r_e, α_e : egyensúlyi geometria
(*ab initio* számolások)
 r_0, α_0 : alapállapot energiája
 r_s, α_s : izotópszubsztituált geometria

$$r_e \leq r_s \leq r_0$$

Mikrohullámú spektroszkópia
IR spektroszkópia
Nagy felbontású elektronspektroszkópia
Elektrondiffrakció
Röntgendiffrakció

r_a : atomtávolságok termikus átlaga



Molekulák szerkezete

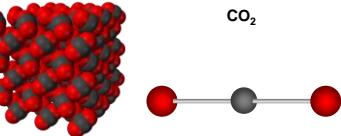
Számított és mért geometriai paraméterek összevetése:

- Minden fizikai módszernek megvan a maga mérési pontossága/pontatlansága.
- A kísérleti módszerek soha nem közvetlenül a geometriai adatokat mérik, azokra csak következtetni lehet belőlük.

r_e, α_e : egyensúlyi geometria
(*ab initio* számolások)
 r_0, α_0 : alapállapot energiája
 r_s, α_s : izotópszubsztituált geometria

$$r_e \leq r_s \leq r_0$$

Mikrohullámú spektroszkópia
IR spektroszkópia
Nagy felbontású elektronspektroszkópia
Elektrondiffrakció
Röntgendiffrakció

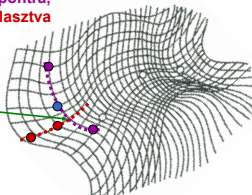


r_a : atomtávolságok termikus átlaga
 r_a : szilárd, kristályos anyagban

Molekulák szerkezete Egyensúlyi geometria meghatározása

Fletcher-Powell-algoritmus:

- Kiszámítjuk az elektronenergiát adott kiindulási geometria mellett (azaz a PES egy adott pontjában, ●).
- Kiválasztunk egy tetszőleges belső koordinátát, majd az energiát meghatározzuk ezen koordináta mentén két további pontban (●).
- Parabolát illesztünk a három pontra (•••••), és megkeressük a parabola minimumát.
- Kiszámoljuk az energiát a minimumpontra, majd egy újabb belső koordináta választva elvégezzük a 2.-4. pontot.
- Ha minden koordináta szerint a PES minimumán vagyunk, akkor megállunk.



- általános
- minden energiaszámítási módszerrel kompatibilis
- lassú

Molekulák szerkezete Egyensúlyi geometria meghatározása

Gradiensmódszer:

Számos különféle algoritmus létezik, de elvük azonos:

- Az energia koordináták szerinti 1. és 2. deriváltja megadja a gradiensvektort (adott irányba mutató erő nagysága) és a Hess-mátrixot (erőállandók).

$$\text{Gradiensvektor elemei: } F_{ix} = - \left(\frac{dE}{dx} \right)_{x=x_i}$$

$$\text{Hess-mátrix elemei: } H_{ixz} = \left(\frac{d^2E}{dx dz} \right)_{x=x_i, z=z_i}$$

Molekulák szerkezete Egyensúlyi geometria meghatározása

Gradiensmódszer:

Számos különféle algoritmus létezik, de elvük azonos:

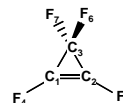
- Az energia koordináták szerinti 1. és 2. deriváltja megadja a gradiensvektort (adott irányba mutató erő nagysága) és a Hess-mátrixot (erőállandók).

- Kiválasztunk egy pontot a vélt minimum közelébe a PES-en.
- Megkeressük a legmeredekebb lejtő irányát, és ebbe az irányba adott hosszúságú lépést teszünk.
- A PES-t parabolával közelítjük a gradiens irányába. A következő lépés nagyságát úgy választjuk, hogy a parabola minimumába érjünk.
- Kiszámoljuk az E-t és a gradiens az új pontba, és ismét teszünk egy lépést az F irányába (érdemes használni a Hess-mátrixot).
- Ha a gradiensvektor minden eleme kisebb mint egy előre meghatározott küszöbérték, illetve az összes erőállandó pozitív, akkor megállunk.

- gyors (analitikus differenciálás használható)
- n-változós rendszer esetén n-2n lépésre van szükség az egyensúlyi geometria ±0,001Å, illetve ± 0,1° pontosságú számításához

Molekulák szerkezete Egyensúlyi geometria meghatározása

Perfluor-ciklopropén

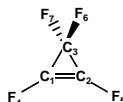


- Összegképlet: C₃F₄
- Toxikus
- Éghető és robbanékony
- Szerkezetéről többféle forrásból származó kísérleti eredmény van

	r(C ₂ -C ₃) (pm)	r(C ₁ -C ₂) (pm)	r(C ₁ -F ₄) (pm)	r(C ₃ -F ₆) (pm)	α(C ₁ C ₂ F ₃) (°)	α(F ₆ C ₃ F ₇) (°)
HF/DZP	Elektronkorreláció figyelembe vétele:					
HF/TZ2P	• HF (Hartree-Fock): nem					
MP2/DZP	• MP2 (másodrendű Møller-Plesset perturbáció): igen					
MP2/TZ2P						
ED	Bázis:					
ED/MW	• DZP: double zeta polarizációs fv. (112 bázisfüggvény)					
ED/MW/NMR	• TZ2P: triple zeta 2 polarizációs fv. (182 bázisfüggvény)					
RD						

Molekulák szerkezete Egyensúlyi geometria meghatározása

Perfluor-ciklopropén



- Összegképlet: C₃F₄
- Toxikus
- Éghető és robbanékony
- Szerkezetéről többféle forrásból származó kísérleti eredmény van

	r(C ₂ -C ₃) (pm)	r(C ₁ -C ₂) (pm)	r(C ₁ -F ₄) (pm)	r(C ₃ -F ₆) (pm)	α(C ₁ C ₂ F ₃) (°)	α(F ₆ C ₃ F ₇) (°)
HF/DZP	144,8	128,4	128,5	133,1	150,1	105,8
HF/TZ2P	144,6	128,0	128,3	133,0	149,8	105,7
MP2/DZP	146,9	132,2	131,0	135,7	150,0	105,7
MP2/TZ2P	146,5	131,2	130,8	135,6	149,8	105,8
ED	146,8 (3)	131,4 (8)	131,3 (4)	135,6 (3)		
ED/MW	146,0 (3)	131,0 (8)	131,3 (3)	135,8 (3)		
ED/MW/NMR	146,1 (3)	130,7 (13)	131,5 (3)	136,1 (4)	150,4 (9)	105,4 (5)
RD	145,3 (3)	129,6 (4)	131,2 (2)	137,0 (2)	149,9 (6)	105,4 (5)

Molekulák szerkezete Egyensúlyi geometria meghatározása

Az egyensúlyi kötéstávolságok kiszámítása nem elég. Gondosan kell elemezni a számított és mért paraméterek kapcsolatát, a lehetséges hibákat és ezek okait.

	r(C ₂ -C ₃) (pm)	r(C ₁ -C ₂) (pm)	r(C ₁ -F ₄) (pm)	r(C ₃ -F ₆) (pm)	α(C ₁ C ₂ F ₃) (°)	α(F ₆ C ₃ F ₇) (°)
HF/DZP	144,8	128,4	128,5	133,1	150,1	105,8
HF/TZ2P	144,6	128,0	128,3	133,0	149,8	105,7
MP2/DZP	146,9	132,2	131,0	135,7	150,0	105,7
MP2/TZ2P	146,5	131,2	130,8	135,6	149,8	105,8
ED	146,8 (3)	131,4 (8)	131,3 (4)	135,6 (3)		
ED/MW	146,0 (3)	131,0 (8)	131,3 (3)	135,8 (3)		
ED/MW/NMR	146,1 (3)	130,7 (13)	131,5 (3)	136,1 (4)	150,4 (9)	105,4 (5)
RD	145,3 (3)	129,6 (4)	131,2 (2)	137,0 (2)	149,9 (6)	105,4 (5)

Molekulák szerkezete Szerkezetek és relatív energiájuk

[10] annulének

- Összegképlet: $C_{10}H_{10}$
- Olefin (konjugált) vagy aromás jellegűek?

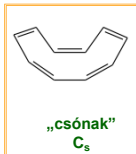
A spektroszkópai módszerek az előbbit jelzik mind *cisz*-, mind *transz*-konfigurációnál.

Hückel-szabály: $(4n+2)$ π -elektronos rendszer

cisz-konfiguráció



planáris
 D_{10h}



„csónak”
 C_s

Molekulák szerkezete Szerkezetek és relatív energiájuk

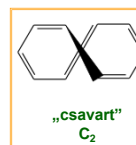
[10] annulének

- Összegképlet: $C_{10}H_{10}$
- Olefin (konjugált) vagy aromás jellegűek?

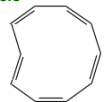
A spektroszkópai módszerek az előbbit jelzik mind *cisz*-, mind *transz*-konfigurációnál.

Hückel-szabály: $(4n+2)$ π -elektronos rendszer

transz-konfiguráció



„csavart”
 C_2



„szív”
 C_s

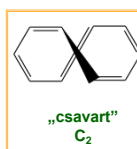
Molekulák szerkezete Szerkezetek és relatív energiájuk

[10] annulének

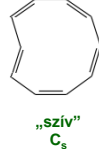
A „szív” konformer relatív energiája a „csavart” szerkezethez képest

	E_{rel} (kcal/mol)
AM1*	23,95
HF/DZP	10,44
RHF/DZP*	11,47
MP2/DZ	0,56
MP2/DZP	-4,22
MP2/TZ2P	-7,06
MP3/DZP	8,21
MP4/DZP	1,35
B3LYP/DZP	-9,11
BLYP/DZP	-12,76
CCSD/DZP	10,75
UNO-SCF/DZP	11,15

transz-konfiguráció



„csavart”
 C_2



„szív”
 C_s

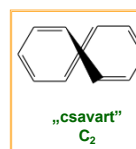
Molekulák szerkezete Szerkezetek és relatív energiájuk

[10] annulének

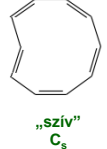
A „szív” konformer relatív energiája a „csavart” szerkezethez képest

	E_{rel} (kcal/mol)
AM1*	23,95
HF/DZP	10,44
RHF/DZP*	11,47
MP2/DZ	0,56
MP2/DZP	-4,22
MP2/TZ2P	-7,06
MP3/DZP	8,21
MP4/DZP	1,35
B3LYP/DZP	-9,11
BLYP/DZP	-12,76
CCSD/DZP	10,75
UNO-SCF/DZP	11,15

transz-konfiguráció



„csavart”
 C_2



„szív”
 C_s

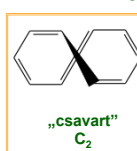
Molekulák szerkezete Szerkezetek és relatív energiájuk

[10] annulének

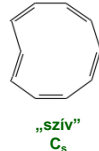
A „szív” konformer relatív energiája a „csavart” szerkezethez képest

	E_{rel} (kcal/mol)
AM1*	23,95
HF/DZP	10,44
RHF/DZP*	11,47
MP2/DZ	0,56
MP2/DZP	-4,22
MP2/TZ2P	-7,06
MP3/DZP	8,21
MP4/DZP	1,35
B3LYP/DZP	-9,11
BLYP/DZP	-12,76
CCSD/DZP	10,75
UNO-SCF/DZP	11,15

transz-konfiguráció



„csavart”
 C_2



„szív”
 C_s

Termodinamikai számítások

- ΔH , ΔS és ΔG meghatározása.
- Statisztikus termodinamika (statisztikus mechanika): a kvantumkémia és a termodinamika között teremt kapcsolatot.

• Boltzmann-faktor:

$$p_j \propto \exp\left(-\frac{\varepsilon_j}{kT}\right)$$

j-edik állapot valószínűsége

A rendszer *j*-edik állapotához tartozó energia

A valószínűségek összege 1, tehát:

$$p_j = \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon_j}{kT}\right)}{\sum_j \exp\left(-\frac{\varepsilon_j}{kT}\right)} = \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon_j}{kT}\right)}{q}$$

Állapotösszeg (partition function)

Termodinamikai számítások

• Állapotösszeg segítségével a rendszer makroszkopikus tulajdonságai (energia, molhő, nyomás) számolhatók:

$$q = q_{\text{transzlációs}} \cdot q_{\text{rotációs}} \cdot q_{\text{vibrációs}} \cdot q_{\text{elektronikus}}$$

Termodinamikai számítások

• Állapotösszeg segítségével a rendszer makroszkopikus tulajdonságai (energia, molhő, nyomás) számolhatók:

$$q = q_{\text{transzlációs}} \cdot q_{\text{rotációs}} \cdot q_{\text{vibrációs}} \cdot q_{\text{elektronikus}}$$

$$q_{\text{trans}} = \left(\frac{2\pi M k T}{h^2} \right)^{3/2} V$$

molekulatömeg
← térfogat

Termodinamikai számítások

• Állapotösszeg segítségével a rendszer makroszkopikus tulajdonságai (energia, molhő, nyomás) számolhatók:

$$q = q_{\text{transzlációs}} \cdot q_{\text{rotációs}} \cdot q_{\text{vibrációs}} \cdot q_{\text{elektronikus}}$$

$$q_{\text{trans}} = \left(\frac{2\pi M k T}{h^2} \right)^{3/2} V$$

molekulatömeg
← térfogat

$$q_{\text{rot}} = \sum_{j=0}^{\infty} (2J+1) \exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right)$$

← egyes forgási energiaszintek

Termodinamikai számítások

• Állapotösszeg segítségével a rendszer makroszkopikus tulajdonságai (energia, molhő, nyomás) számolhatók:

$$q = q_{\text{transzlációs}} \cdot q_{\text{rotációs}} \cdot q_{\text{vibrációs}} \cdot q_{\text{elektronikus}}$$

$$q_{\text{trans}} = \left(\frac{2\pi M k T}{h^2} \right)^{3/2} V$$

molekulatömeg
← térfogat

$$q_{\text{rot}} = \sum_{j=0}^{\infty} (2J+1) \exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right)$$

← egyes forgási energiaszintek

$$q_{\text{vib}} = \prod_{i=1}^{3N-6} \frac{\exp(-h\nu_i / 2kT)}{1 - \exp(-h\nu_i / 2kT)}$$

← i-edik rezgés frekvenciája

Termodinamikai számítások

• Állapotösszeg segítségével a rendszer makroszkopikus tulajdonságai (energia, molhő, nyomás) számolhatók:

$$q = q_{\text{transzlációs}} \cdot q_{\text{rotációs}} \cdot q_{\text{vibrációs}} \cdot q_{\text{elektronikus}}$$

$$q_{\text{trans}} = \left(\frac{2\pi M k T}{h^2} \right)^{3/2} V$$

molekulatömeg
← térfogat

$$q_{\text{rot}} = \sum_{j=0}^{\infty} (2J+1) \exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right)$$

← egyes forgási energiaszintek

$$q_{\text{vib}} = \prod_{i=1}^{3N-6} \frac{\exp(-h\nu_i / 2kT)}{1 - \exp(-h\nu_i / 2kT)}$$

← i-edik rezgés frekvenciája

$$q_{\text{elec}} = g$$

← alapállapot degenerációja

Termodinamikai számítások

• Állapotösszeg segítségével a rendszer átlagos energiája számolható:

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{trans}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{elec}} + E_{\text{magsztítás}}$$

Kvantumkémiai számítások megadják

Termodinamikai számítások

- Állapotösszeg segítségével a rendszer átlagos energiája számolható:

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{trans}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{elec}} + E_{\text{magnetizálás}}$$

Kvantumkémiai számítások megadják

$$E_{\text{vib}} = \sum_{i=1}^{3N-6} \left(\underbrace{\frac{h\nu_i}{2}}_{\text{A molekula zéruspont-energiája}} + \frac{h\nu_i}{\exp(-h\nu_i/kT) - 1} \right)$$

Termodinamikai számítások

- Állapotösszeg segítségével a rendszer átlagos energiája számolható:

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{trans}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{elec}} + E_{\text{magnetizálás}}$$

Kvantumkémiai számítások megadják

$$E_{\text{vib}} = \sum_{i=1}^{3N-6} \left(\underbrace{\frac{h\nu_i}{2}}_{\text{A molekula zéruspont-energiája}} + \frac{h\nu_i}{\exp(-h\nu_i/kT) - 1} \right)$$

$$E_{\text{rot}} = \frac{3}{2} NkT \text{ (nem-lineáris)}, E_{\text{rot}} = NkT \text{ (lineáris)}$$

Termodinamikai számítások

- Állapotösszeg segítségével a rendszer átlagos energiája számolható:

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{trans}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{elec}} + E_{\text{magnetizálás}}$$

Kvantumkémiai számítások megadják

$$E_{\text{vib}} = \sum_{i=1}^{3N-6} \left(\underbrace{\frac{h\nu_i}{2}}_{\text{A molekula zéruspont-energiája}} + \frac{h\nu_i}{\exp(-h\nu_i/kT) - 1} \right)$$

$$E_{\text{rot}} = \frac{3}{2} NkT \text{ (nem-lineáris)}, E_{\text{rot}} = NkT \text{ (lineáris)}$$

$$E_{\text{trans}} = \frac{3}{2} NkT$$

Hibaforrás:

- A különféle mozgások közötti csatolás
- Belső forgás rezgésként való kezelése

Termodinamikai számítások

- Tökéletes gáztörvényt érvényesnek feltételezve:

$$\Delta H = \Delta E + p\Delta V = \Delta E + \Delta nRT$$

Termodinamikai számítások

- Tökéletes gáztörvényt érvényesnek feltételezve:

$$\Delta H = \Delta E + p\Delta V = \Delta E + \Delta nRT$$

- A rendszer abszolút entrópiája:

$$S = S_{\text{trans}} + S_{\text{rot}} + S_{\text{vib}} + S_{\text{elec}} - nR [\ln(n \cdot N_0) - 1]$$

Termodinamikai számítások

- Tökéletes gáztörvényt érvényesnek feltételezve:

$$\Delta H = \Delta E + p\Delta V = \Delta E + \Delta nRT$$

- A rendszer abszolút entrópiája:

$$S = S_{\text{trans}} + S_{\text{rot}} + S_{\text{vib}} + S_{\text{elec}} - nR [\ln(n \cdot N_0) - 1]$$

$$S_{\text{trans}} = nR \left\{ \frac{3}{2} + \ln \left[\left(\frac{2\pi MkT}{h^2} \right)^{3/2} \left(\frac{nRT}{p} \right) \right] \right\}$$

Termodinamikai számítások

- Tökéletes gáztörvényt érvényesnek feltételezve:

$$\Delta H = \Delta E + p\Delta V = \Delta E + \Delta nRT$$

- A rendszer abszolút entrópiája:

$$S = S_{\text{trans}} + S_{\text{rot}} + S_{\text{vib}} + S_{\text{elec}} - nR[\ln(n \cdot N_0) - 1]$$

$$S_{\text{trans}} = nR \left\{ \frac{3}{2} + \ln \left[\left(\frac{2\pi MkT}{h^2} \right)^{3/2} \left(\frac{nRT}{p} \right) \right] \right\}$$

$$S_{\text{rot}} = nR \left\{ \frac{3}{2} + \ln \left[\frac{(\pi V_A V_B V_C)^{1/2}}{\sigma} \right] \right\}$$

Szimmetriaszám (a molekulák meg nem különböztethető térbeli orientációinak a száma)

Termodinamikai számítások

- Tökéletes gáztörvényt érvényesnek feltételezve:

$$\Delta H = \Delta E + p\Delta V = \Delta E + \Delta nRT$$

- A rendszer abszolút entrópiája:

$$S = S_{\text{trans}} + S_{\text{rot}} + S_{\text{vib}} + S_{\text{elec}} - nR[\ln(n \cdot N_0) - 1]$$

$$S_{\text{vib}} = nR \sum_i \left\{ \left[(h\nu_i / kT) \cdot e^{h\nu_i / kT} - 1 \right] - \ln(1 - e^{-h\nu_i / kT}) \right\}$$

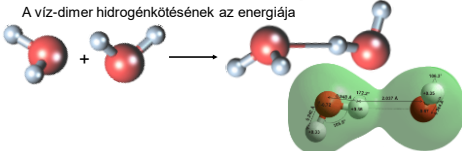
$$S_{\text{elec}} = nR \ln g$$

- Klasszikus termodinamikából ismert, hogy:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Termodinamikai számítások Dimerizáció entalpia-változása

A víz-dimer hidrogénkötésének az energiája



- A dimert összetartó kötési energia első közelítésben a dimer és két monomer energiájának a különbsége.
- A geometria alacsony szinten is (pl.: MP2) jól számolható.
- A perturbációs módszer során csak a vegyértékhéjat vesszük figyelembe, a belső héjakat „befagyaszthatjuk” (frozen core).
- Bázis-szuperpozíciós hiba (BSSE, ugyanaz a bázis a monomerre más „méretű”, mint a dimerre)

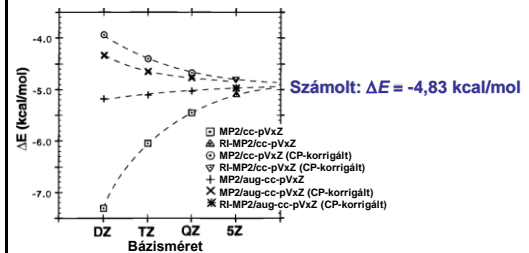
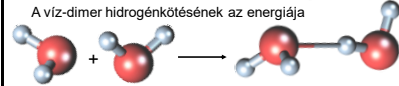


- counterpoise (CP)-módszerrel „ellensúlyozható”.



Termodinamikai számítások Dimerizáció entalpia-változása

A víz-dimer hidrogénkötésének az energiája



Termodinamikai számítások Dimerizáció entalpia-változása

A víz-dimer hidrogénkötésének az energiája



- Elektronkorreláció teljesebb figyelembe vétele (MP2 helyett MP4) mindössze 0,05 kcal/mol növekedést eredményez.
- Zéruspont-energia hatása
- 0 K-ról a mérési hőmérsékletre (375 K-re) való melegítés
- Rezgési anharmonicitás becslése

Számolt: $\Delta E = -4,83$ kcal/mol

$\Delta H = -3,2(1)$ kcal/mol

Mért: $\Delta H = -3,6(5)$ kcal/mol

- Kísérleti nehézségek növelik a mérés pontatlanságát
- Számítások gondos analízise, szóba jöhető faktorok és effektusok figyelembe vétele javítják a számolás pontosságát.

Kémiai reakciók

- Kevés kísérleti bizonyíték van arról, hogy mi is történik egy kémiai folyamat során
- (termékek, termékarány, sebesség, egyensúlyi állandó)

Elektrosztatikus tulajdonságok alapján mechanizmus feltételezése. Reagensok, termékek, közlitemékek, átmeneti állapotok teljes energiájának (ill. ΔG) a kiszámolása.

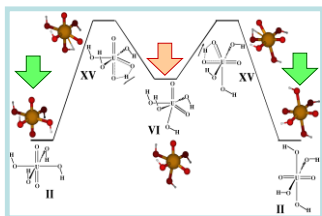
Teljes PES kiszámolása.

Kémiai reakciók

PES kémiai szempontból fontos jellemzői

Minimumok

- Az egyes molekulák, stabil konformerek rendelhetőek hozzá.
- Első deriváltak (gradiens) 0, második deriváltak pozitívak.
- Globális (reaktáns, termék) és lokális minimum (stabil intermedier).
- A minimumok „mélysége” megszabja az egyes molekulák/konformerek relatív termodinamikai stabilitását.

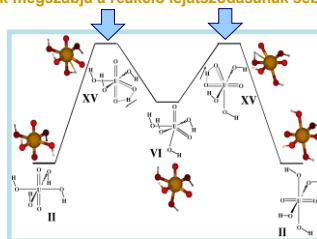


Kémiai reakciók

PES kémiai szempontból fontos jellemzői

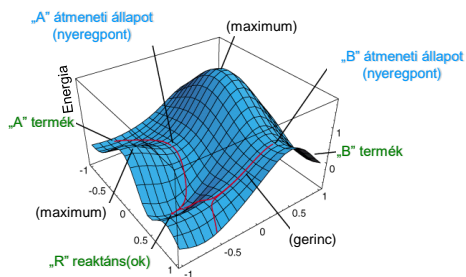
Nyeregpontok

- A reakciók (vagy konformációváltozások) átmeneti állapotainak felelnek meg.
- Első deriváltak (gradiens) 0, második deriváltak 1 kivételével negatívak.
- Magasságuk megszabja a reakció lejátszódásának sebességét (kinetika).



Kémiai reakciók

PES kémiai szempontból fontos jellemzői



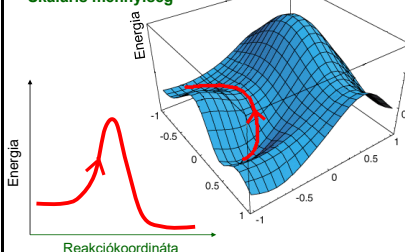
Kémiai reakciók

Reakcióút:

- A potenciálfelületen húzódik végig
- Minden egyes pontja 3N dimenziós vektor

Reakciókoordináta:

- A reakcióút hosszával (s) arányos
- Skaláris mennyiség



Kémiai reakciók

Reakcióút:

- A potenciálfelületen húzódik végig
- Minden egyes pontja 3N dimenziós vektor

Reakciókoordináta:

- A reakcióút hosszával (s) arányos
- Skaláris mennyiség

• A reakcióút mentén az elmozdulás: $ds^2 = \sum_{i=1}^{3N} (dq_i)^2$

A reakcióút egy pontjához tartozó i-edik koordináta

• Reakcióút iránya: $\eta = \frac{dq(s)}{ds} = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{dq_i}{ds} \right) e_i$

egységvektor

• Reakcióút görbülete: $\kappa(s) = \frac{d^2q}{ds^2}$

Kémiai reakciók

Reakcióút:

- A potenciálfelületen húzódik végig
- Minden egyes pontja 3N dimenziós vektor

- Sok lehetséges reakcióút van.

- Belső reakciókoordináta (IRC, *intrinsic reaction coordinate*): amit egy részecske infinitézimális sebességgel a potenciális energia gradiens mentén megtesz a két minimumot összekötő nyeregpont és a minimumok között.

- Az IRC számolása akkor is lényeges, ha a reakcióútra nem vagyunk kíváncsiak, csak a reakció kritikus pontjaira.

