

**Magyar**

**Kémiai Folyóirat**

**Kémiai Közlemények**

125. ÉVFOLYAM, 2019

**3**

**A Magyar Kémikusok Egyesülete tudományos folyóirata**  
**A Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Osztályának közleményei**  
Magyar Kémiai folyóirat 125. évfolyam, 2. szám 97-144. oldal, 2019

## Útmutatás szerzőknek

A Magyar Kémiai Folyóirat fő feladata egyrészt a magyar kémiai szaknyelv folyamatos ápolása, s a kémiai tudomány fejlődéséhez, az aktuális tudományos újításokhoz alkalmazása, egyidejűleg a minél teljesebb körű szakmai információ-csere késedelem nélkül biztosítása, s az, hogy magas szakmai színvonalon tegye hozzáférhetővé az érdeklődők számára a hazai és külföldön élő magyar kémikusok kiemelkedő tudományos kutatási eredményeit, sikereit és mutassa be a kémiai tudományok világszerte bekövetkező fejlődését, változását, a kémia legfrissebb vívmányait, alkalmazásait, az érdeklődés gyújtópontjába kerülő területeit, másrészt, hogy segítséget nyújtson következő kémikus nemzedékeknek a kémiai tudomány anyanyelven való megismeréséhez, a kémiai ismeretek, fogalmak szakmailag helyes és pontos magyar nyelvű kifejezéseinek megtanulásához.

A Magyar Kémiai Folyóirat negyedévenként jelenik meg. Eredeti magyarnyelvű közleményeket – az alább megadott, szigorúan korlátozott terjedelemben, a nemzetközi tudományos folyóiratok átlagos színvonalát elérő munkák esetén – jelentet meg, előnybe részesítve fiatal kutatók első önálló közleményeit. Összefoglaló cikkeket közöl (felkérés alapján) hazai kiemelkedő teljesítményű kutatóműhelyek hosszabb idő alatt elért eredményeiről, hazai nemzetközi konferenciákról, a nemzetközi érdeklődés gyújtópontjába került kutatási területekről, bemutatva a friss eredményeket, fejlődési irányokat, s ha van, a hazai hozzájárulást, külföldön élő, sikeres magyar származású vegyész-kutatók munkájáról, a szomszédos országokban, határainkon kívül működő magyar kémikusok közzétételre érdemes tudományos eredményeiről. Helyet kapnak a folyóiratban könyvismertetések, kémiai és rokontárgyú kiadványokról. Külön rovatként közli a korábban már a Magyar Kémiai Folyóirat-ba beolvadt Kémiai Közlemények profiljából átvéve akadémiai székfoglalók, MTA doktora címért megvédett értekezések és PhD-dolgozatok összefoglalóit és akadémiai fórumokon elhangzott egyes előadások rövidített változatát. Idegen nyelven már közzétett cikkek másod-közlését a folyóirat nem vállalja. Terjedelem túllépést csak a szerkesztőbizottság hozzájárulásával, a többlet terjedelem megváltása ellenében fogad el.

Az egyes közlemény-fajták térítésmentesen, szerkesztőbizottsági hozzájárulás nélkül kitölthető terjedelme (nyomtatott oldalak):

1. Összefoglaló közlemények a) jelentős, aktuális kutatási terület legújabb nemzetközi eredményeiről: max. 8 + 1 oldal angol nyelvű kivonat, b) kiemelkedő hazai kutatóhelyek újabb eredményeiről, ill. c) külföldön alkotó magyar származású kiemelkedő elismertségű kutatók munkásságáról: max. 6 + 1 oldal angol nyelvű kivonat.

2. Eredeti közlemények: új tudományos eredményeket bemutató, lektorált magyar nyelvű közlemények: max. 4 + 1 oldal angol nyelvű kivonat. Előnyt élveznek fiatal kutatók (pl. kiemelkedő PhD értekezések összefoglalója) és határon túli magyar kutatók munkái.

3. A "Kémiai Közlemények" rovatban a) Akadémiai székfoglaló előadások rövidítve és b) MTA Doktora védések anyagának összefoglalói: max. 4-4, továbbá c) a Szerk. Bizottság, vagy az MTA Kémiai Tud. Osztálya által kiválasztott és az Osztály szervezésében elhangzott előadás összefoglalója: max. 2 oldal + féloldalas angol nyelvű kivonat.

4. Könyvismertetés: max. fél oldal.

A megadott maximális terjedelemtől esetenként a Szerkesztő Bizottság - a költség-többlet szerző általi megtérítése ellenében - hozzájárulhat.

A papír-alakú bírálatokat a következő címre kérjük eljuttatni: 1111 Budapest, Szent Gellért tér 4, BME Szerves Kémia és Technológia Tanszék, Szerves Kémia Csoport, Huszthy Péter szerkesztő.

Az ELTE címet (ebben a formában: Magyar Kémiai Folyóirat, főszerkesztő, c/o ELTE Általános és Szervetlen Kémiai Tanszék, 1528 Budapest 112., Pf. 32.) csak akkor használják, ha kimondottan a főszerkesztőnek szóló levélről van szó (pl. reklamáció - mondjuk elfogult bírálat, plágium, etc. esetében).

Az irodalmi hivatkozásoknál a DOI számokat is kérjük feltüntetni.

A kézirat elkészítését segítő mintafájlt, valamint a részletes formai követelményeket a folyóirat honlapján találja meg:

<http://www.mkf.mke.org.hu>

# Magyar Kémiai Folyóirat

## HUNGARIAN JOURNAL OF CHEMISTRY

és

### MTA Kémiai Közlemények

A Magyar Kémikusok Egyesületének lapja

Megindította Than Károly 1895-ben

**Főszerkesztő:** Sohár Pál**A szerkesztőbizottság tagjai:**Baranyai András, Felinger Attila, Gelencsér András,  
Keglevich György, Szilágyi László, Wölfling János**Szerkesztő:** Huszthy Péter**Vendégszerkesztő:** Náray-Szabó Gábor**Technikai szerkesztő:** Molnár István**TARTALOMJEGYZÉK**

*Náray-Szabó Gábor:* Kvantumkémia  
Magyarországon ..... 98

**ELŐADÁSOK**

*Czakó Gábor:* Alapvető kémiai reakciók  
dinamikájának és mechanizmusainak vizsgálata ..... 100

*Császár Attila:* Digitális kémia ..... 105

*Máté Mihály, Barcza Gergely, Szalay Szilárd, Legeza  
Örs:* Molekulákba kódolt kvantuminformáció:  
átmenetifém-klaszterek elektronszerkezete ..... 111

*Mayer István:* Kötésrend- és vegyértékindexek ..... 116

*Nagy Ágnes:* Gerjesztett állapotok  
sűrűségfüggvény-elmélete ..... 123

*Surján Péter:* Elektronlokalizáció és  
a kémiai kötés ..... 130

**KÖZLEMÉNY**

*Kormány Róbert, Fekete Szabolcs:* Az  
ultranagy-hatékonyságú folyadékkromatográfia  
határai ..... 134

**CONTENTS**

*Gábor Náray-Szabó:* Quantum Chemistry in  
Hungary ..... 98

**LECTURES**

*Gábor Czakó:* Dynamics and mechanisms of  
fundamental chemical reactions ..... 100

*Attila Császár:* Digital chemistry ..... 105

*Mihály Máté, Gergely Barcza, Szilárd Szalay, Örs  
Legeza:* Quantum information encoded in molecules:  
electronic- structure of transition-metal clusters ..... 111

*István Mayer:* Bond Order and Valence Indices ..... 116

*Ágnes Nagy:* Density functional theory  
of excited states ..... 123

*Péter Surján:* Electron localization and  
the chemical bond ..... 130

**PAPER**

*Róbert Kormány, Szabolcs Fekete:* Limits of  
ultra-high performance liquid chromatography ..... 134

## Kvantumkémia Magyarországon.

### Bevezetés a Kémiai Tudományok Osztálya MTA 2019. évi közgyűléséhez csatlakozó előadói ülésének e számban megjelenő előadásanyagához.

NÁRAY-SZABÓ Gábor

*Kémiai Intézet, Eötvös Loránd Tudományegyetem, 1117 Budapest, Pázmány Péter stny. 1A, Magyarország*

A kvantumkémia a zseniális matematikus-fizikus Paul Dirac kilencven éve leírt mondatával vette kezdetét, miszerint ismertek az alapvető fizikai törvények, melyek alapját képezik a fizika jelentős részét és a kémia egészét leíró matematikai elméletnek, csak az a nehézség, hogy az e törvények alapján levezetett egyenletek exakt megoldása túl bonyolult. Ezért kívánatos közelítő gyakorlati módszerek kifejlesztése, melyek túl sok számítás nélkül elvezethetnek a komplex atomi rendszerek fő vonásainak magyarázatához. Hazánkban Gombás Pál néhány évvel e kijelentés után kezdett el foglalkozni a témával, az atom statisztikus elméletéről írt könyve nemzetközi sikert aratott.<sup>1</sup> A kvantumkémikusok első generációja rajta kívül Gáspár Rezső,<sup>2</sup> Kapuy Ede és Török Ferenc<sup>3</sup> nevével fémjelezhető. Ezt követte a második generáció, Pulay Péter,<sup>4</sup> Fogarasi Géza,<sup>5</sup> Mayer István,<sup>6</sup> akik tanítványai és fiatalabb munkatársai alkotják a harmadik generációt (Ángyán János,<sup>7</sup> Császár Attila,<sup>6</sup> Csonka Gábor,<sup>8</sup> Lendvay György,<sup>9</sup> Nagy Ágnes,<sup>6</sup> Pápai Imre,<sup>6</sup> Surján Péter,<sup>6</sup> Szalay Péter<sup>10</sup>). A magyar kvantumkémia sikereit jelzi, hogy szép eredményeket ért el már a negyedik generáció is, amit számos, vezető nemzetközi folyóiratban megjelent publikáció, a rájuk kapott sokezer idézet, díjak, elismerések bizonyítanak (Czakó Gábor<sup>6</sup>, Kállay Mihály,<sup>11</sup> Legeza Örs,<sup>6</sup> Mátyus Edit,<sup>12</sup> Turi László<sup>13</sup>).

Az MTA Kémiai Tudományok Osztálya 2018. május 9-én „Kvantumkémia Magyarországon” címmel rendezett tudományos ülést, melyen az alábbi előadások hangzottak el:

- *Czakó Gábor*, MTA doktora: Alapvető kémiai reakciók dinamikájának és mechanizmusainak vizsgálata
- *Császár Attila*, MTA doktora: Molekulák mozgásában
- *Legeza Örs*, MTA doktora: Molekulákba kódolt információ: átmeneti fém klaszterek elektronszerkezete
- *Mayer István*, MTA doktora: Kötésrend és vegyértékindexek
- *Nagy Ágnes*, MTA doktora: Gerjesztett állapotok sűrűségfunkcionál elmélete
- *Pápai Imre*, MTA doktora: Kvantumkémia es katalizátorfejlesztés
- *Surján Péter*, MTA doktora: Elektronlokalizáció és a kémiai kötés: a “magyar iskola” eredményei
- *Szalay Péter*, MTA doktora: Elektron-korreláció és elektronszerkezet

Ezen az ülésen lehetőség nyílt arra, hogy a vegyészkutatók szélesebb köre is megismerje a kiváló eredményeket. Csak a metodikai kutatások szerepeltek a programban, az alkalmazások, melyek a modern molekuláris tudományokban már nélkülözhetetlenek, olyan széles körűek hazánkban is, hogy egyetlen ülészakon nehéz áttekinteni őket. Itthon is tapasztaljuk, hogy Dirac kívánsága valóra vált, a kvantumkémiai számítások a molekuláris szerkezetek és átalakulások leírásának, megértésének, sok esetben a kísérletek tervezésének nélkülözhetetlen eszközévé váltak.

#### Hivatkozások

1. Gombás, P. *Die statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen*, Springer, Wien, 1949. <https://doi.org/10.1007/978-3-7091-2100-9>
2. Gáspár, R. Über eine approximation des Hartree-Fockschens potentials durch eine universelle potentialfunktion. *Acta Phys. Hung.* **1954**, *3*, 263-268. <https://doi.org/10.1007/BF03156228>
3. Kapuy E., Török F. *Az Atomok és molekulák kvantumelmélete*, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1975.
4. Pulay P. *Ab initio* calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules. I. Theory. *Mol. Phys.* **1969**, *17*, 197-204. <https://doi.org/10.1080/00268976900100941>
5. Fogarasi, G., Zhou, X.F., Taylor, P.W., Pulay, P. The Calculation of Molecular Geometries: Efficient Optimization by Natural Internal Coordinates and Empirical Correction by Offset Forces. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8191-8201. <https://doi.org/10.1021/ja00047a032>
6. Összefoglaló cikkét lásd ebben a különszámban.
7. Paier, J., Marsman, M., Hummer, K., Kresse, G., Gerber, I.C., Ángyán, J.G. Screened hybrid density functionals applied to solids. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 154709. <https://doi.org/10.1063/1.2403866>
8. Sun, J.W., Xiao, B., Fang, Y., Haunschild, R.; Hao, P., Ruzsinszky, A., Csonka, G.I., Scuseria, G.E., Perdew, J.P. Density Functionals that Recognize Covalent, Metallic, and Weak Bonds. *Phys. Rev. Lett.*, **2013**, *111*, Paper: 106401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.106401>
9. Van Wyngarden, A.L., Mar, K.A., Boering, K.A. Lin, J.J., Lee, Y.T., Lin, S.Y., Guo, H., Lendvay, G. Nonstatistical behavior of reactive scattering in the O-18+O-32(2) isotope exchange reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2866-2870. <https://doi.org/10.1021/ja0668163>
10. Szalay, P.G., Müller, T., Gidofalvi, G., Lischka, H., Shepard, R. Multiconfiguration self-consistent field and multireference configuration interaction methods and applications. *Chem. Rev.* **112**, 108-181, 2012. <https://doi.org/10.1021/cr200137a>

11. Rolik, Z., Szegedy, L., Ladjanszki, I., Ladoczki, B., Kállay, M. An efficient linear-scaling CCSD(T) method based on local natural orbitals.. *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 094105. <https://doi.org/10.1063/1.4819401>
12. Mátyus, E. On the calculation of resonances in pre-born-oppenheimer molecular structure theory. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *32*, 7195-7206. <https://doi.org/10.1021/jp4010696>
13. Turi, L., Rossky, P.J. Theoretical Studies of Spectroscopy and Dynamics of Hydrated Electrons. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 5641-5674. <https://doi.org/10.1021/cr300144z>

## Quantum Chemistry in Hungary

Quantum chemistry began with the statement of Paul Dirac ninety years ago: “The underlying physical laws necessary for the mathematical theory of a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known, and the difficulty is only that the exact application of these laws leads to equations much too complicated to be soluble. It therefore becomes desirable that approximate practical methods of applying quantum mechanics should be developed, which can lead to an explanation of the main features of complex atomic systems without too much computation.” Prof. Gombás was the first who made progress in quantum chemistry in Hungary already in the thirties of the last century. His book on the statistical theory of atoms became popular among theoretical chemists worldwide. The first generation of Hungarian quantum chemists included Rezső Gáspár, Ede Kapuy and Ferenc Török. They were followed by the second generation (Peter Pulay, Géza Fogarasi and István Mayer), whose students and younger colleagues form the third generation (J.G. Ángyán, A.G. Császár, G. Csonka, G. Lendvay, Á. Nagy, I. Pápai, P.R. Surján and P. Szalay). Nice results were achieved by the fourth generation, too (G. Czakó, M. Kállay, Ö. Legeza, E. Mátyus and L. Turi). Articles in this paper were written on the basis of lectures presented at the seminar of the Hungarian Academy of Sciences on May 9, 2018. The program was the following:

- *G. Czakó*: Study of the dynamics and mechanism of basic chemical reactions.
- *A. Császár*: Molecules in motion.
- *Ö. Legeza*: Information encoded in molecules, electronic structure of transition metal clusters.
- *I. Mayer*: Bond order and valence indices.
- *A. Nagy*: Density functional theory of excited states.
- *I. Pápai*: Quantum chemistry and the development of catalysts.
- *P. Surján*: Electron localisation and the chemical bond. Results of the „Hungarian school.”
- *P. Szalay*: Electron correlation and electron structure.

Only methodological issues were treated, applications are numerous, they form an essential part of the understanding and prediction of molecular structures and events.

# Alapvető kémiai reakciók dinamikájának és mechanizmusainak vizsgálata

CZAKÓ Gábor\*

*Elméleti Reakciódinamika Kutatócsoport, Interdiszciplináris Kiválósági Központ és Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék, Kémiai Intézet, Szegedi Tudományegyetem, Rerrich Béla tér 1, 6720 Szeged, Magyarország*

## 1. Bevezetés, avagy hogyan alakult az Elméleti Reakciódinamika Kutatócsoport

1998-ban a jelen cikk szerzője a szegedi Radnóti Miklós Kísérleti Gimnázium végzős tanulójaként készül a thaiföldi Kémiai Diákolimpia válogató versenyeire, amikor John Pople és Walter Kohn Nobel-díjat kap a kvantumkémia területén elért eredményeiért. Néhány év múlva magam is ezen a területen kezdtem dolgozni az Eötvös Loránd Tudományegyetem (ELTE) vegyész szakos hallgatójaként Császár Attila és Szalay Viktor témavezetésével. Míg a Nobel-díjjal jutalmazott módszerfejlesztések elsősorban az elektronok mozgásának leírására alkalmazhatóak, addig mi az elektronok mellett az atommagok mozgását is tanulmányoztuk. A molekuláris rezgések és forgások elméleti vizsgálatából írtam MSc dolgozatomat 2004-ben, majd ugyanezen a területen elért eredményeim alapján szereztem PhD fokozatot 2007-ben.

2008-ban, amikor posztdoktori kutatóként az Egyesült Államokba kerültem, a kémiai reakciók tanulmányozása került tudományos érdeklődésem középpontjába. Most már nemcsak az atommagok molekulán belüli mozgását (rezgéseit), illetve egymással nem kölcsönható molekulák forgását vizsgáltuk, hanem az atommagok átrendeződését is le tudtuk írni egy kémiai reakció során. Az Emory University-n eltöltött közel 4 év alatt munkatársa lehettem a Joel Bowman professzor vezetésével működő, a reakciódinamika területén a világ élvonalába tartozó kutatócsoportnak, ahol alkalmam volt az önálló kutatómunka gyakorlására is. Több komoly nemzetközi érdeklődésre számot tartó eredményünk született ebben az időszakban, amelyek közül kiemelném a reakciódinamika alapszabályainak tekintett Polanyi-szabályok módosítására tett javaslatunkat, amit a *Science* magazin közölt 2011-ben.<sup>1</sup> A reakciódinamika területén elkezdett kutatásaimat az ELTE Kémiai Intézetében folytattam tudományos munkatársként 2011 decemberétől közel 4 éven keresztül. Itt Szabó István PhD hallgatómmal egy új kutatási irányt indítottunk a bimolekuláris nukleofil szubsztitúciós ( $S_N2$ ) reakciók tanulmányozásával, amely 2015-ben átütő sikert aratott. Az  $S_N2$  reakciók egy új reakcióútját fedeztük fel, amit a *Nature Communications* közölt<sup>2</sup> és felkeltette többek között a National Geographic Magyarország, az Index.hu és az MTVA érdeklődését is. Ebben az időszakban kaptam meghívást a Szegedi Tudományegyetem Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszékére, ahol 2015 augusztusától dolgozom egyetemi adjunktusként, majd 2019 júliusától egyetemi docensként, és vezetem az újonnan alakult Elméleti Reakciódinamika

Kutatócsoportot. Már több mint 10 munkatárs dolgozik a csoportban és az elmúlt 3 évben olyan neves újságokban is publikáltunk, mint a *Chemical Science*,<sup>3</sup> *Science Advances*<sup>4</sup> és a *Nature Chemistry*,<sup>5,6</sup> az utóbbiban nem is egyszer. Továbbá, 2017-ben a reakciódinamika területén elért eredményeimért megkaptam a Magyar Tudományos Akadémia doktora címet is. A következő fejezetekben összefoglalom a reakciódinamikai számítások elméleti hátterét, illetve részletesebben bemutatom a bevezetésben említett eredményeket.

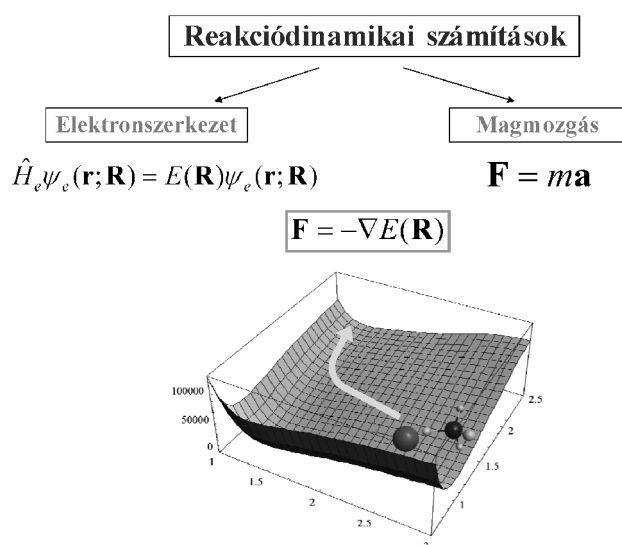
## 2. Reakciódinamika számítások elmélete

A reakciódinamikai számítások során lépésről lépésre követhetjük az atommagok mozgását, és akár mint egy mozifilmet, megnézhetjük a képernyőnkön, hogyan megy végbe egy kémiai folyamat. Kiszámíthatjuk a reakciók valószínűségét és hatáskeresztmetszetét, különböző reakcióutakat tárhatunk fel, vizsgálhatjuk az energiahatékonyság kérdését, sőt akár irányíthatjuk is a folyamatokat a számunkra hasznos termékek képződése felé. Az atommagok mozgásának leírásához megkerülhetetlen az elektronok energiájának számítása, amihez a korábban említett Nobel-díjjal jutalmazott kvantumkémiai módszerek kifejlesztése nyújt nagy segítséget. Amennyiben kiszámítjuk az elektronok energiáját (plusz a mag-mag taszítást) az atommagok különböző elrendeződése esetén egy úgynevezett potenciálisenergia-felület (*potential energy surface*, PES) pontjaihoz jutunk. Az elektronoknál több nagyságrenddel nehezebb atommagok mozgását általában a klasszikus mechanika is megfelelő pontossággal leírja. A magok Newton-féle kezelése és az elektronok Schrödinger-egyenlete között a PES teremti a kapcsolatot, mert a kvantummechanikai alapokon nyugvó PES meredeksége adja az erőt, ami az atomokat irányítja egy kémiai reakció klasszikusmechanikai leírása során (lásd 1. ábra). Az úgynevezett direkt dinamika szimulációk során a klasszikus dinamika kódot összekapcsoljuk egy elektronszerkezet számító programcsomaggal, amely minden időlépésben kiszámítja a szükséges meredekséget (gradienst). Egy kvantitatív dinamikai munkához több milliárd gradiens számítás szükséges, ami még a mai modern számítógépeken is csak alacsony szintű, azaz pontatlan elektronszerkezet-számító módszerekkel lehetséges. Ezért mi egy másik megközelítés alkalmazunk, amely során a PES-t egy analitikus függvénnyel reprezentáljuk, amely aztán hatékony dinamika szimulációt tesz lehetővé. Az analitikus PES-eket nagy pontosságú *ab initio* energiapontok legkisebb-négyzetes illesztésével kapjuk. Az

\* e-mail: gczako@chem.u-szeged.hu



illesztés során általában néhány tízezer energiapontot használunk és az optimalizálható lineáris paraméterek száma pedig néhány ezer. Azaz több milliárd gradiens helyett néhány tízezer energiára van szükségünk, ami lehetővé teszi a legmodernebb és legpontosabb elektronszerkezet-számító módszerek használatát. A dinamika klasszikus leírására a kvázi-klasszikus trajektória módszert használjuk, amely a kezdeti időpillanatban becsempész némi kvantumeffektust, mivel a reakciók energiáját úgy állítjuk be, hogy az megfeleljen egy kvantummechanikai rezgési-forgási szint értékének. Így jelentősen realisztikusabb szimulációkat végezhetünk, mint egy teljesen klasszikus esetben, ahol például a molekuláknak nincs zérusponthoz tartó energiájuk. Az analitikus PES-ek a klasszikus szimulációk mellett megteremtik a lehetőséget kvantumdinamikai számításokra is, ahol a PES a potenciális energia operátor szerepét tölti be. Nagyobb rendszerek esetén, kvantummechanikai alapon csak redukált-dimenziós modellek alkalmazása lehetséges, így a kvázi-klasszikus trajektória módszert manapság is széles körben használják poliatomos kémiai reakciók dinamikájának tanulmányozására.



1. **Ábra.** A reakciódinamikai számítások sématisms elmélete

### 3. Eredmények

#### 3.1. Módszerfejlesztések

A modern kísérleti technikák lehetővé teszik a termékek különböző rezgési állapotban történő detektálását, ezáltal biztosítva mélyebb betekintést a reakciók módszer-specifikus dinamikájába.<sup>7</sup> Az ilyen kísérletek kvázi-klasszikus szimulációja komoly kihívást jelent, hiszen kvantummechanikai információt kellene kinyerni klasszikus trajektóriákból. 2009-ben kidolgoztam egy módszert,<sup>8</sup> amely módszer-specifikus rezgési „kvantumszámokat” rendel a termék-molekulákhoz, amit Bonnet úgynevezett *Gaussian binning* (GB)<sup>9</sup> módszerével terveztünk ötvenzenni, ami a „klasszikus kvantumszámokat” a kvantummechanikailag releváns értékekhez közelíti. A GB módszer jól használható kétatomos molekulák esetén, viszont nagyobb termékeket

eredményező reakciók esetén a számítási idő exponenciális növekedése miatt a GB módszer nem volt alkalmazható. Ezért kidolgoztam egy új módszert, ami az egy-dimenziós Gaussian binning (1GB) nevet kapta.<sup>8,10</sup> Az 1GB módszer a módszer-specifikus kvantumszámok helyett a teljes rezgési energia alapján rendel súlyokat a trajektóriákhoz, így a számítási idő független a rezgési módusok számától. A 1GB módszer kiválóan alkalmazható poliatomos reakciók termékelemzése során és mára már számos kutatócsoport használja világszerte.

#### 3.2. Vízklaszterek dinamikája

A folyékony víz nélkülözhetetlen az élet kialakulásához és fenntartásához. Amíg gáz-halmazállapotban a víz egymással alig kölcsönható H<sub>2</sub>O molekulákból áll, addig a folyékony vízben a molekulák hidrogénkötésekkel kapcsolódnak egymáshoz. Ezen hidrogénkötés rendszer legkisebb modellje a vízdimer, ahol két H<sub>2</sub>O molekulát kapcsol össze egy H-kötés. A víz-trimer gyűrűs szerkezetű, amit 3 H-kötés stabilizál, így ez a komplex tekinthető a legegyszerűbb H-kötés hálózathoz. Korábban magam is vizsgáltam kis vízklaszterek dinamikáját: (1) kidolgoztam egy zérusponthoz tartó energia megszorításos kvázi-klasszikus trajektória módszert,<sup>11</sup> amit a víz dimer<sup>11</sup> és trimer<sup>12</sup> esetén alkalmaztam, illetve (2) vizsgáltam a H<sub>2</sub>O és D<sub>2</sub>O dimerek disszociációs dinamikáját.<sup>13,14,15</sup>

A klasszikus molekuladinamikai szimulációk komoly hiányossága, hogy a rendszer zérusponthoz tartó energiáját nem veszik figyelembe. Egy kvázi-klasszikus szimulációban a rendszernek adunk zérusponthoz tartó energiát, viszont a klasszikus mechanika lehetővé teszi az intramolekuláris energia „szívárgását”, ami a klaszter széteséséhez vezet. Az általunk 2010-ben kidolgozott megszorításos módszer<sup>11</sup> konzerválja a módszer-specifikus zérusponthoz tartó energiát a dinamika szimuláció során és ezáltal megakadályozza a rendszer disszociációját. A módszert sikeresen alkalmaztuk a víz dimer<sup>11</sup> és trimer<sup>12</sup> dinamikájának leírására és a számított radiális eloszlásfüggvények kiváló egyezést mutattak a pontos kvantummechanika számítások eredményeivel.

Ha a hidrogén-kötésben lévő OH/OD nyújtást lézerrel gerjesztjük a H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O dimer monomerekre disszociál. Ezt a folyamatot modelleztük Reisler professzor (University of Southern California) kísérleti csoportjával együttműködve.<sup>13,14,15</sup> Kísérletileg azt tapasztalták, hogy a monomerek vagy rezgési alapállapotban képződnek, vagy az egyik termék-molekula hajlítási módusa egy kvantummal gerjesztett. Ezt az eredményt a tradicionális termékelemzési módszerrel nem tudták reprodukálni a kvázi-klasszikus trajektória számítások, viszont a korábban bemutatott 1GB módszer kitűnő egyezést adott a kísérlettel.

#### 3.3. Atom + metán reakciók dinamikája

A bimolekuláris reakciók története a H + H<sub>2</sub> reakció vizsgálatával kezdődött az 1970-es években, majd a H + H<sub>2</sub>O reakció kapott komoly figyelmet, a 2000-es években pedig az atom + metán reakciók váltak a poliatomos reakciók állatorvosi lovává. Ebbe a munkába kapcsolódtam be

2009-ben, amikor kifejlesztettem a  $F + CH_4$  reakció nagy pontosságú teljes-dimenziós PES-ét.<sup>16</sup> Azóta már a  $Cl$ ,  $O$  és a  $Br +$  metán reakciókra is publikáltunk hasonlóan jó minőségű PES-eket,<sup>1,17,18</sup> amelyek minden korábbinál pontosabb dinamika szimulációkat tettek lehetővé. Az alábbiakban csak a legfontosabb eredményeket mutatom be:

A magyar származású Nobel-díjas John Polanyi nevéhez fűződnek a reakciódinamika alapszabályai, miszerint a gát (átmeneti állapot) helyzete (szerkezete) szabja meg, hogy a rezgési vagy translációs energiába érdemes-e befektetni a nagyobb reaktivitás érdekében. Ezeket a szabályokat atom + diatom reakciók alapján figyelte meg Polanyi, ezért vitatható a Polanyi-szabályok érvényessége összetettebb, poliatomos rendszerek esetén. 2011-es *Science* cikkünkben<sup>1</sup> a  $Cl +$  metán reakció példáján rámutattunk, hogy kis ütközési energiák esetén a van der Waals komplexek alááshatják a szabályok érvényességét.

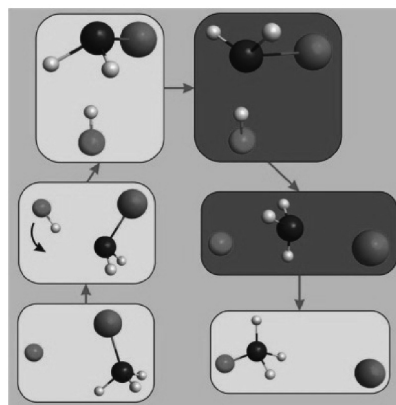
Egy kémiai reakció lejátszódásához általában egy energiagáton kell keresztül mennünk és a reaktivitást nagyban meghatározza a gát magassága és alakja. Gátmagasságokat széles körben vizsgáltak a kutatók, viszont a reakciógátak alakjáról kevesebbet tudunk. Sőt elmondhatjuk, hogy a gát alakjának direkt kísérleti meghatározására 2017-ig nem volt módszer, amikor Kopin Liu professzor tajvani csoportja kidolgozott egy új eljárást az átmeneti állapot hajlítás potenciáljának mérésére. Az új kísérleti technika működésének ellenőrzéséhez elengedhetetlen volt az elméleti együttműködés. Az eljárás kulcsa, hogy a reakciót orientált reaktánsokkal valósítjuk meg, amik sztereo-specifikus, úgynevezett polarizáció-függő differenciális hatáskeresztmetszeteket adnak. Ezeket a mennyiségeket a kvázi-klasszikus trajektória módszerrel kiszámítottam a  $Cl + CHD_3$  reakció esetén és lenyűgöző egyezést tapasztaltunk az elmélet és a kísérlet összehasonlítása során. Továbbá, a számított és a mérési adatokból kapott gátalakok is kiváló egyezést mutattak. A munka alapvető kémiai jelentőségét mutatja, hogy eredményeinket a *Nature Chemistry* folyóirat közölte.<sup>6</sup>

### 3.4. $S_N2$ reakciók dinamikája

Az  $S_N2$  reakciók fundamentális jelentőségük a szerves kémiában, melyek Walden-inverziós mechanizmusa talán a legismertebb tankönyvi reakcióút. Az  $S_N2$  reakciók szimulációi korábban szinte kizárólag direkt dinamika számításokon alapultak, amelyek pontossága megkérdőjelezhető, ahogy a 2. fejezetben bemutatunk. 2013-ban kezdtünk el analitikus PES-eket fejleszteni  $S_N2$  reakciókra, ami új utakat nyitott e folyamatok minden korábbinál pontosabb és mélyrehatóbb tanulmányozása felé. Először a  $F + CH_3Cl$  reakciót vizsgáltuk, ami nem várt érdekes eredményekhez vezetett. Kidolgoztunk egy numerikus módszert, amellyel meghatároztuk a termékmolekulák konfigurációját és azt tapasztaltuk, hogy nem minden  $CH_3F$  termék keletkezett inverzióval. Ez persze nem teljesen meglepő, hiszen Ingold már az 1953-ban publikált könyvében<sup>19</sup> is ír egy előről támadásos retenciós mechanizmusról. Az viszont meglepő volt, hogy retenciós trajektóriákat találtunk olyan ütközési energiák esetén is, melyek jóval alacsonyabbak az előről támadásos mechanizmus gátmagasságánál. Trajektória animációk ezután

feldedtek egy új reakcióutat, amit dupla-inverziós mechanizmusnak nevezünk.<sup>2</sup> A dupla inverzió első lépése egy proton-absztrakció által indukált inverzió, amit egy második inverzió követ a szokásos Walden-inverziós átmeneti állapoton keresztül (lásd 2. ábra). A két inverzió (dupla inverzió) végül az eredeti konfiguráció megtartásához, azaz retencióhoz vezet. Mára a dupla inverzió az  $S_N2$  reakciók általánosan elfogadott mechanizmusának számít, amit később vizes közegben is kimutattak<sup>20</sup> és jelenleg is több kutatócsoport vizsgálja világszerte.

Az  $S_N2$  reakciók vizsgálatát szoros együttműködésben végezzük Roland Wester (University of Innsbruck) professzor kísérleti csoportjával, akik keresztezett ion-molekulasugár méréseikkel az élen járnak ezen a területen. Az elméleti és kísérleti eredmények összehasonlítása minden korábbinál jobb egyezést mutatott  $S_N2$  reakciók esetén. Továbbá, közös munkánk, amit 2016-ban a *Nature Chemistry*<sup>5</sup> közölte, rámutatott, hogy a távozócsoport komoly szerepet játszhat az  $S_N2$  reakciók dinamikájában. A megfigyelést további számításaink is alátámasztották 2017-ben,<sup>21</sup> amikor elsőként mutattuk ki kvantitatívan az előről támadásos komplex (pl.  $F \cdot ICH_3$ ) jelentőségét egy  $S_N2$  reakció dinamikájában. 2018-ban pedig egy újabb elméleti-kísérleti együttműködés keretében vizsgáltuk a  $F + CH_3I$  reakció módspecifikus dinamikáját, amit a rangos *Science Advances* folyóirat közölte.<sup>4</sup> Az  $S_N2$  reakciók dinamikájának területén elért eredményeinkről az érdeklődő olvasó részletesebben is tájékozódhat a *Journal of Physical Chemistry* folyóirat szerkesztőjének felkérésére írt összefoglaló cikkünkben,<sup>22</sup> amit az újság a címlapján emelt ki.



2. Ábra. A dupla-inverziós reakcióút<sup>2</sup>

### 4. Összefoglalás és kitekintés

A 21. századra a számítógép egyre jelentősebb szerepet játszik a kémiában. Az elmúlt évtizedek módszerfejlesztései és a számítógépek segítségével ma már kémiai reakciókat atomi-felbontásban nézhetünk a laptopunkon. A reakciódinamikai szimulációkkal új reakcióutakat tárhatunk fel, illetve a folyamatok kimenetele is jóslhatóvá, sőt akár irányíthatóvá válik, aminek később akár az iparban és a gyógyszerkutatásban is komoly jelentősége lehet. Továbbá az alapvető kémiai folyamatok mélyebb megértésével bővíthetjük a kémiai alaptudásunkat és kiegészíthetjük a jövő tankönyveit.



A reakciódinamika területén elért eredményeink közül kiemelném a következőket:

- Az 1GB módszer kifejlesztése, amivel kvantummechanikai információkat nyerhetünk klasszikus trajektóriákból.<sup>8,10</sup>
- A zérusponti-energia megszorításos molekuladinamika szimulációk bevezetése.<sup>11,12</sup>
- Teljes-dimenziós analitikus PES-ek fejlesztése a F, O, Cl és Br + metán reakciókra.<sup>1,16,17,18</sup>
- A Polanyi-szabályok módosítása.<sup>1</sup>
- A szögfüggő energiagát meghatározása.<sup>6</sup>
- A dupla inverziós S<sub>N</sub>2 mechanizmus felfedezése.<sup>2</sup>
- A távozócsoport és az előlről támadásos komplex jelentősége az S<sub>N</sub>2 reakciók dinamikájában.<sup>5,21</sup>

Végül szeretném megemlíteni, hogy jelenleg is dolgozunk számos ígéretes reakciódinamikai kutatáson. Céljaink között szerepel a PES fejlesztés automatizálása és vizsgálatainak kiterjesztés komplexebb kémiai folyamatok felé.

### Köszönetnyilvánítás

A reakciódinamikai kutatásokat elsősorban a Bolyai és a Magyar Ösztöndíj programok, az OTKA/NKFIH (PD-111900 és K-125317) és a 20391-3/2018/FEKUSTRAT támogatta. Továbbá köszönetemet szeretném kifejezni az Elméleti Reakciódinamika Kutatócsoport jelenlegi és korábbi munkatársainak, illetve a hazai és nemzetközi kollégáknak a gyümölcsöző együttműködésekért.

### Hivatkozások

1. Czakó, G.; Bowman, J. M. *Science* **2011**, *334*, 343–346. <https://doi.org/10.1126/science.1208514>
2. Szabó, I.; Czakó, G. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 5972. <https://doi.org/10.1038/ncomms6972>
3. Olasz, B.; Szabó, I.; Czakó, G. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 3164–3170. <https://doi.org/10.1039/C7SC00033B>
4. Stei, M.; Carrascosa, E.; Dörfler, A.; Meyer, J.; Olasz, B.; Czakó, G.; Li, A.; Guo, H.; Wester, R. *Sci. Adv.* **2018**, *4*, eaas9544. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aas9544>
5. Stei, M.; Carrascosa, E.; Kainz, M. A.; Kelkar, A. H.; Meyer, J.; Szabó, I.; Czakó, G.; Wester, R. *Nat. Chem.* **2016**, *8*, 151–156. <https://doi.org/10.1038/nchem.2400>
6. Pan, H.; Wang, F.; Czakó, G.; Liu, K. *Nat. Chem.* **2017**, *9*, 1175–1180. <https://doi.org/10.1038/nchem.2858>
7. Lin, J. J.; Zhou, J.; Shiu, W.; Liu, K. *Science* **2003**, *300*, 966–969. <https://doi.org/10.1126/science.1083672>
8. Czakó, G.; Bowman, J. M. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 244302. <https://doi.org/10.1063/1.3276633>
9. Bonnet, L.; Rayez, J. C. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *277*, 183–190. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(97\)00881-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(97)00881-6)
10. Czakó, G. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 7467–7473. <https://doi.org/10.1021/jp3044797>
11. Czakó, G.; Kaledin, A. L.; Bowman, J. M. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 164103. <https://doi.org/10.1063/1.3417999>
12. Czakó, G.; Kaledin, A. L.; Bowman, J. M. *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *500*, 217–222. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2010.10.015>
13. Czakó, G.; Wang, Y.; Bowman, J. M. *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 151102. <https://doi.org/10.1063/1.3655564>
14. Ch'ng, L. C.; Samanta, A. K.; Czakó, G.; Bowman, J. M.; Reisler, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15430–15435. <https://doi.org/10.1021/ja305500x>
15. Samanta, A. K.; Czakó, G.; Wang, Y.; Mancini, J. S.; Bowman, J. M.; Reisler, H. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 2700–2709. <https://doi.org/10.1021/ar500213q>
16. Czakó, G.; Shepler, B. C.; Braams, B. J.; Bowman, J. M. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 084301. <https://doi.org/10.1063/1.3068528>
17. Czakó, G.; Bowman, J. M. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2012**, *109*, 7997–8001. <https://doi.org/10.1073/pnas.1202307109>
18. Czakó, G. *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 134301. <https://doi.org/10.1063/1.4797467>
19. Ingold, C. K. *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*; Cornell University Press: Ithaca, NY, 1953.
20. Liu, P.; Wang, D. Y.; Xu, Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 31895–31903. <https://doi.org/10.1039/C6CP06195H>
21. Szabó, I.; Olasz, B.; Czakó, G. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 2917–2923. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.7b01253>
22. Szabó, I.; Czakó, G. *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121*, 9005–9019. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b08140>

### Dynamics and mechanisms of fundamental chemical reactions

Computer simulations of reactions reveal how chemical processes proceed step by step, thereby providing new insights into the mechanisms and dynamics of reactive chemical systems. Such simulations require the description of the motions of the electrons and nuclei. The former is carried out quantum mechanically, whereas the nuclear dynamics may be studied using classical mechanics. Electronic structure computations provide the potential energy surface (PES), which governs the motion of the nuclei in a chemical reaction.

The key of our approach is to represent the PESs with an analytical function obtained by fitting high-level *ab initio* electronic energies. The full-dimensional analytical PESs allow efficient and accurate quasiclassical trajectory (QCT)

simulations and open the door for quantum dynamics studies at least in reduced dimensions. To close the gap between the classical results and experiment, we developed a mode-specific quasi-classical product analysis method and the one-dimensional Gaussian binning (1GB) technique to determine “quantized” product vibrational distributions from quasiclassical trajectories. The 1GB method assigns Gaussian weights to the trajectories based on the difference between the classical and quantum vibrational energies of the product molecules. The computational cost of the 1GB approach is independent of the number of vibrational modes; therefore, 1GB has become a practical and widely used tool for mode-specific polyatomic product analysis.

Our newly developed methods have been found useful for many applications including our studies on the zero-point energy (ZPE) constrained dynamics of small water clusters as well as the dissociation dynamics of  $(\text{H}_2\text{O})_2$  and  $(\text{D}_2\text{O})_2$ . The ZPE-constrained QCT method conserves the mode-specific ZPEs, thereby preventing the unphysical dissociation of the clusters and providing radial distribution functions with excellent agreement with exact quantum results. In the case of the dissociation of the water dimer experiment shows that either both fragments are produced in vibrational ground state or one of the monomers is bending excited. These quantum-state specific results cannot be reproduced by the standard QCT product analysis, whereas can be described well with the 1GB method.

For the reactions of methane with F, O, Cl, and Br atoms we developed full-dimensional *ab initio* PESs and investigated their dynamics with the quasiclassical trajectory method. Our most important results involve the modification of the Polanyi rules in the case of polyatomic processes and the direct mapping of the transition state bending potential of a chemical reaction. The Polanyi rules predict that vibrational excitation promotes the late-barrier reactions the most efficiently, whereas translational energy drives the early-barrier processes. However, our simulations reveal departures from these rules at low collision energies, where van der Waals complexes may play a significant steering role in the dynamics. The determination of the polarization-dependent differential cross sections (PDDCSs) is the key for mapping the angle-dependent barrier height of a chemical reaction. The QCT computations give PDDCSs with excellent agreement with experiment, showing that the quasi-classical trajectory method can capture the main features of the dynamics of a polyatomic chemical reaction. The *ab initio* transition state bending potential validates the direct experimental approach to obtain the angle dependence of the reaction barrier.

In the case of the bimolecular nucleophilic substitution ( $\text{S}_{\text{N}}2$ ) reactions we initiated a new analytical-PES-based approach superseding the accuracy of the previous direct dynamics studies. We reported the first chemically accurate analytical PES for a  $\text{S}_{\text{N}}2$  reaction, namely  $\text{F} + \text{CH}_3\text{Cl}$ , in 2013. Later we also developed high-level global PESs for the  $\text{F} + \text{CH}_3\text{F}$  and  $\text{F} + \text{CH}_3\text{I}$  reactions, which describe both the  $\text{S}_{\text{N}}2$  and the proton-abstraction (proton transfer from the methyl-halide to F) channels. In 2015 our reaction dynamics simulations revealed a novel double-inversion mechanism for the  $\text{F} + \text{CH}_3\text{Cl}$   $\text{S}_{\text{N}}2$  reactions. The first step of double inversion is a proton abstraction induced inversion, which is followed by a second inversion via the usual Walden-inversion transition state, thereby providing products with retention of the initial configuration. Later we found double inversion for other gas-phase  $\text{S}_{\text{N}}2$  reactions as well. Nowadays double inversion is considered as a general retention mechanism of  $\text{S}_{\text{N}}2$  reactions, which occurs both in gas and condensed phases. The analytical-PES-based QCT simulations provide statistically accurate differential cross sections and product internal energy distributions with unprecedented agreement with crossed-beam experiments. Our joint theoretical-experimental studies uncover the influence of the leaving group in  $\text{S}_{\text{N}}2$  dynamics and the spectator character of the symmetric CH stretching mode in the substitution process. Our dynamics computations provide the first quantitative characterization of the non-traditional front-side complex formation in  $\text{S}_{\text{N}}2$  reactions, thereby explaining the experimental finding that the  $\text{F} + \text{CH}_3\text{I}$   $\text{S}_{\text{N}}2$  reaction is indirect, whereas the seemingly similar  $\text{F} + \text{CH}_3\text{Cl}$  substitution process is more direct.

Currently, we are working on method developments for automatically constructing high-level global analytical *ab initio* PESs and extending our approach to describe even more complex systems, such as the reactions of atoms with ethane, ions with ethyl-halides, and complex ions with methyl-halides.

# Digitális kémia

Császár Attila<sup>a,b,\*</sup>

<sup>a</sup>ELTE-MTA Komplex Kémiai Rendszerek Kutatócsoport, Pázmány Péter sétány 1/A, 1117 Budapest, Magyarország

<sup>b</sup>ELTE Eötvös Loránd Tudományegyetem, Kémiai Intézet, Molekulaszerkezet és Dinamika Laboratórium, Pázmány Péter sétány 1/A, 1117 Budapest, Magyarország

## 1. Bevezetés

Az utóbbi évtizedekben a ma már több mint 90 éves múltra visszatekintő kvantumkémia – a modern kémia egyetlen általános érvényűnek tekintett elmélete – soha nem látott és sokak által talán nem is várt mértékű fejlődésen ment keresztül. A fejlődés eredményeként mind szélesebb körben lehet (bevallottan változó mértékű) sikerrel alkalmazni a kvantumkémiaiát a különböző természettudományos területek számára érdekes gyakorlati és elméleti problémák vizsgálatakor. Igaz ez a mérnöki alkalmazásokra is, ahol az elmélet és a modellezés szintén egyre fontosabb szerepet játszik. A kvantumkémiai igénybe vevő alkalmazások sikerének egyik kulcsa de egyben feltétele is az elméleti eszköztár és a módszertan példátlan ütemű fejlődése. A XXI. század embere számára értelemszerűen a másik pillér a számítógépek és a számítási kapacitás rendkívüli mértékű (gyakran exponenciálisnak nevezett) bővülése.

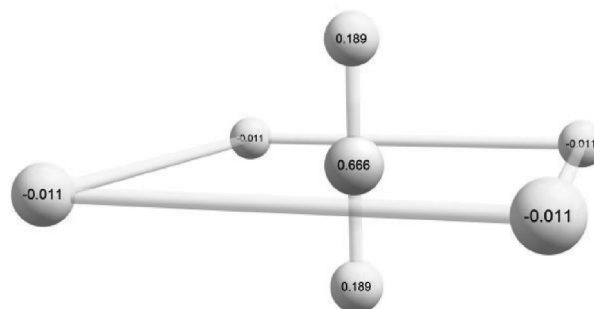
Ezek a változások és uralkodó trendek azt eredményezték, hogy mind a számítógépek, mind a (többnyire ma még talán nem is kvantumkémiai, hanem klasszikus kémiai) számítások egyre nagyobb teret nyernek a természettudományokban, ezen belül a kémiában. Ugyanakkor a „hétköznapi” gyakorló kémikusok mind kísérleti, mind elméleti vizsgálataik során egyre nagyobb mennyiségű adatot (információt) generálnak, egyre gyorsuló ütemben. Ez az információhalmaz a legegyszerűbb esetekben csupán egyre részletesebb jegyzőkönyveket jelent (persze ezek digitalizálása, tárolása és egy kisebb-nagyobb közösség számára történő hozzáférhetővé tétele magában is komoly informatikai feladat), de a mérési adatok mennyisége is rendkívüli növekedést mutat, így a mérési adatok értelmezése is egyre nagyobb és összetettebb feladat, szükségessé téve a kísérlet, az elmélet és az informatika egyre szorosabb összefonódását.

Nagyon fontos azt is hangsúlyozni, hogy a kémiai szempontból releváns, szerteágazó, egyre összetettebb kísérleti technikák és az elmélet kéz a kézben zajló fejlődése miatt a számítástechnika, az informatika, az adatbázisok (és az adatbányászat) és az információs rendszerek felhasználása is elérkezett a kémiába, ahogy a nagyadatok (*big data*) is. Míg a XX. század előtt a kémiai jellegű információ alapvetően egyszerű és egyszerűen reprezentálható volt, manapság ez már messze nem igaz. Extrém példaként gondolhatunk a csillagos eget pásztázó távcsövekre, az élet jelei és nyomai után kutatók által generált elképesztő mennyiségű, alapvetően nyílt hozzáférésű adathalmazra, mely a világegyetem kémiájáról nyújt alapvető információt. Megállapíthatjuk, hogy egyre

gyorsuló ütemben a *kísérlet-elmélet-információ* háromszög határozza meg a modern kémia fejlődésének irányát. Ez azzal jár, hogy különös hangsúlyt kapnak a kémián belül azok a területek, ahol ez a három összetevő egyszerre van jelen és egyszerre meghatározó. A fizika után a kémiába is elérkezett a digitális kor, ennek megfelelően lehet beszélni manapság már digitális kémiáról.

A szinte bárhol hozzáférhető 4G (rövidesen 5G) kapcsolati lehetőségek és az oktatási környezetben (is) a világ fejlettebb részén széleskörűen rendelkezésre álló Wi-Fi forradalmi változást hoztak a kémiában. Nem csupán kívánatos, de meglehetősen egyszerűvé is vált a nagy adathalmazok megosztása és kezelése, a *kémiai információs rendszerek* kialakítása. A kémiai információs rendszerekben nem csupán adatokat lehet tárolni és kezelni (ilyen adatbázisra példa a NIST (National Institute of Standards and Technologies) által a <https://www.nist.gov/> honlapon rendelkezésre bocsátott kémiai adatok halmaza (pl. Chemistry WebBook és Standard Reference Data)), de megfelelő számítógépes programok (melyek vagy a szerver vagy a felhasználói oldalon futnak) is rendelkezésre állnak az adatok megjelenítésére és kezelésére. Nem csupán a digitális kémia, de az *aktív adatbázisok* korát is éljük.

Visszatérve a kvantumkémia, a kutatás<sup>1</sup> és a kvantumkémia negyedik korszakában,<sup>2</sup> ahol manapság élünk, egyre elfogadottabbá válik nem csak az elektronok mozgásának egyre részletesebb vizsgálata, hanem a magmódszerek egyre pontosabb figyelembe vétele a kémiai történések vizsgálatakor. A kvantumkémia két fő területét (elektron- és magmódszerek) nagyban segítik, gyakran fejlődésüket meg is határozzák a legújabb kísérleti technikák segítségével mérhető és értelmezendő eredmények. Kísérleti oldalról az attosekundumos lézertechnikák segítenek betekintést nyerni a rendkívül gyors kémiai folyamatokba, mint például az elektronszerkezet időbeli fejlődése. A



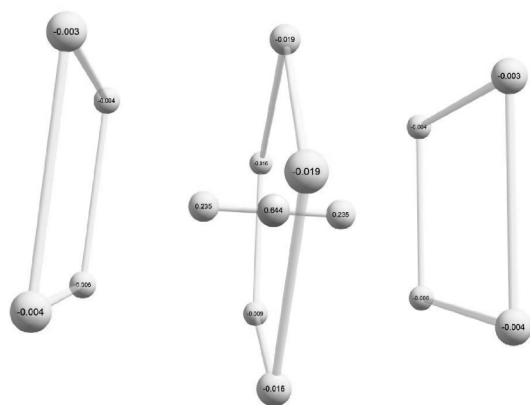
1. ábra A  $\text{HHe}_6^+$  komplex szerkezete (középen a protonnal) és az atomok Mulliken töltései

\* e-mail: csaszarag@caesar.elte.hu

molekulák és a kémiai reakciók lézerek segítségével történő kontrollja<sup>3</sup> is egyre inkább megvalósíthatónak tűnik. Ami a hőmérsékleti skálát illeti, különböző, de azonos elvi alapon megérthető kémiai történések lépnek fel a csillagközi tér alacsony, 10 K-es hőmérsékletén, illetve a földi égési rendszerek mintegy 1500 K-es hőmérsékletén, vagy a magas hőmérsékletű bolygók és alacsony hőmérsékletű csillagok légkörében. A lejátszódó folyamatok *kísérleti* vizsgálata nem igazán lehetséges (és manapság már ki lehet jelenteni, talán nem is kívánatos) ezen a rendkívül széles (0 – 3000 K) hőmérsékleti skálán, hiszen a kísérleti (például analitikai célú spektroszkópiai) eredmények előállítására és tárolására sem lehetséges az összes hőmérsékleten, ahol arra szükség lehet. Sokkal célszerűbb a kísérlet és elmélet közös alkalmazása, kihasználva például azt az általánosan előforduló sajátosságot, hogy a kísérletek pontos, de korlátozott információt, míg a számítások kevésbé pontos, de teljes információt képesek szolgáltatni.

Meg lehet nevezni a kémiának néhány területét, ahol az elmélet ma már több szempontból is a kísérleti kémia egyenrangú partnerének tekinthető. Ide tartozik a reakciókinetika, a molekulaszpektroszkópia és a termokémia. Ezeken a területeken a digitális kémia (a maga kísérlet-elmélet-információ paradigmájával) kiválóan működik, egyre inkább megvalósul a kísérlet-elmélet-információ hármas egymást kölcsönösen segítő és megtermékenyítő kapcsolódása.

Jelen közleményben először két érdekes, az MTA-ELTE Komplex Kémiai Rendszerek Kutatócsoport (KKRK) által elért alapvető eredmény rövid áttekintése következik a kísérlet és az elmélet gyümölcsöző kölcsönhatásának demonstrálása céljából. Ezek a fejezetek az elérhető számítási és kísérleti lehetőségeket hivatottak demonstrálni, bevallottan csupán a molekulaszpektroszkópia területén. Majd olyan eszközök és információs rendszerek áttekintésére kerül sor, melyek nemzetközi érdeklődésre érdemesek és demonstrálják a digitális kémia számos, a KKRK által megvalósított lehetőségét. Az itt tárgyalt, hazai fejlesztésű ReSpecTh (Reaction Kinetics, Spectroscopy, Thermochemistry) információs rendszer a digitális kémiára jellemző *kísérlet-elmélet-információ* kölcsönhatást hivatott illusztrálni.



2. ábra A  $\text{HHe}_{15}^+$  komplex szerkezete (középen a protonnal) és az atomok Mulliken töltései

## 2. Mikroszkópikus szuperfluiditás

A kísérleti technikák fejlődésével egyre alacsonyabb hőmérsékletek (akár mikro- és nano-K) váltak elérhetővé<sup>4</sup> és ezen az alacsony hőmérsékleten lehetővé vált új anyagi tulajdonságok részletekbe menő vizsgálata.

Az egyik ilyen érdekes, új típusú, csupán 20 éve felismert<sup>5</sup> anyagi tulajdonság a mikroszkópikus szuperfluiditás jelensége. A szuperfluiditás a bozon jellegű  $^4\text{He}$  izotóphoz köthető, ez a klasszikus folyadék a  $T = 2.12$  K-es átmeneti hőmérséklet alatt egészen különleges makroszkópikus tulajdonságokat vesz fel (a fermion típusú  $^3\text{He}$  izotóp esetében az átmeneti hőmérséklet sokkal alacsonyabb, mindössze  $3 \times 10^{-3}$  K). Ezen nem-klasszikus tulajdonságok közé tartozik az eltűnő viszkozitás, az ellenállás nélküli folyás, a szuperfluid folyadék azon tulajdonsága, hogy ki tud „mászni” az edényből a gravitáció ellenében, illetve az ún. szökőkút effektus. A szuperfluid héliumot szokás az anyag negyedik aggregációs állapotának nevezni, a szilárd, a folyadék és a gáz állapotok mellett. Az elmélet a szuperfluiditást (és a szorosan ide kapcsolódó Bose-Einstein kondenzátumokat) makroszkópiusan globális hullámfüggvényekkel azonosítja, melyek kiterjednek a teljes rendszerre.

A vegyész számára ugyanakkor nagyon fontos és érdekes kérdés, hogy mi az a legkisebb, mikroszkópikus anyagi rendszer, ami már a makroszkópiusan megismert szuperfluiditáshoz hasonló viselkedést mutat. Ez a kérdés különösen akkor vált érdekessé, amikor a  $^4\text{He}$  nanocseppeket mind nagyobb mértékben kezdték alkalmazni spektroszkópiai mérésekben, hiszen a  $^4\text{He}$  nanocsepp az ideálisnak tekinthető spektroszkópiai mátrix.<sup>6</sup> A vizsgálatok érdekes eredményre vezettek: több lineáris (így egyszerű színképpel rendelkező) molekula esetében, mint az OCS vagy az  $\text{N}_2\text{O}$ , a rendkívül tiszta  $^4\text{He}$  cseppekben mért infravörös (IR) színkép egészen hasonlóan nézett ki, mint a lineáris molekulák gázfázisú színképe: a folyadékokban mért színképekre egyáltalán nem jellemző éles csúcsokat mértek, a forgási sávok könnyen azonosíthatóak voltak. A nem szuperfluid  $^3\text{He}$ -ban végzett mérések nem eredményeztek hasonlóan keskeny vonalakat. A kísérleti észlelések magyarázata a mikroszkópikus szuperfluiditás jelensége: egy kisebb He-szolvatált mag belső mozgása függetlenné válik a mátrixtól.

A H és a He a világegyetemben leggyakrabban előforduló két elem, vegyületeiknek különleges szerep kellett hogy jusson a világegyetem és a kémiai elemek keletkezésének korai szakaszában. Ennek megfelelően minimum asztronómiai szempontból érdekes minden vegyületük tanulmányozása, még ha földi körülmények között szintetikus előállításuk nem is annyira egyszerű. A talán legegyszerűbb stabil HHe vegyületek akkor képződnek, ha a protont He-mal szolvatáljuk. Érdekes tanulsága vonatkozó számításainknak és méréseinknek,<sup>7</sup> hogy mennyire stabil a lineáris  $\text{HHe}^+$  és a  $\text{HHe}_2^+$  molekula, melyeket rendkívül rövid (1 Å-nél rövidebb) HHe távolság jellemez.



Még a nagyobb  $\text{HHe}_n^+$  komplexek is csupán kevés elektront tartalmaznak, így alacsony  $n$  értékekre rendkívül magas szintű elektronszerkezet számításokat is el lehet végezni. Szintetikus és mérési szempontból is könnyebben kezelhetők a kisebb komplexek, bár a mikroszkópikus szuperfluiditás kísérleti bizonyításához a  $\text{HHe}_n^+$  komplexek esetében a nagyobb, közel 20 He atomot tartalmazó komplexek spektroszkópiai vizsgálata lenne kívánatos.<sup>7</sup>

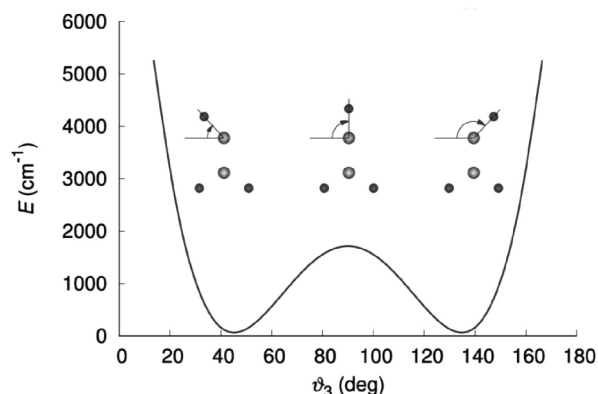
Különleges stabilitással rendelkezik a He evaporációja szempontjából a  $\text{HHe}_6^+$  komplex, melynek egyensúlyi szerkezete az 1. ábrán látható. Jól látható, hogy az első He-szolvatációs szféra a legnagyobb pozitív parciális töltéssel rendelkező proton körül alakul ki. Amint a 2. ábrán látható, további két szolvatációs szféra kialakítására is van lehetőség: ezek a  $\text{HHe}_2^+$  „mag” két pozitív töltésű He atomja körül alakulnak ki. Míg a központi szféra preferáltan öt He atomot, a külső szférák négy He atomot tartalmaznak. A kvantumkémiai számításokkal támogatott predisszociációs IR spektroszkópiai mérések, melyek egy 22-pólusú ionspádát és szabad-elektron lézert (FEL) alkalmaznak,<sup>7</sup> remélhetően már a közeljövőben bizonyíthatják a  $\text{HHe}_n^+$  ( $n \geq 18$ ) komplexek mikroszkópikus szuperfluiditását. A kisebb komplexek színképének vizsgálata pedig nem csupán asztronómiai szempontból fontos, hanem hozzájárul a kváziszerkezetű molekulák<sup>8</sup> dinamikai viselkedésének pontosabb megértéséhez is.

### 3. Alagúthatás

Bár sokan csupán nem releváns érdekességként tekintenek az alagúthatásra, ma már bizonyított, hogy az alagúthatás alapvető fontosságú kémiai jelenség. Az alagúthatás akár a különböző reakcióutak preferenciáját is meghatározza,<sup>9</sup> így különösen alacsony hőmérsékleten figyelembe vétele mindenképpen indokolt a reakciómechanizmusok vizsgálatakor, illetve az alagúthatás (például proton vándorlás formájában) az élő szervezetben lejátszódó reakciók kapcsán is előfordul.

A legtöbb vegyész az alagúthatással az ammónia inverziós mozgása kapcsán találkozhat, ahol az ammónia molekula színképeiben található felhasadásokat magyarázza. A KKRK-ban folyó kutatások során az ammónia molekula érdekes példáját szolgáltatta az *alagúthatás kontrolljának*, melyet akár a belső mozgások gerjesztésével,<sup>10</sup> akár külső lézertérrel<sup>3</sup> el lehet érni. A végzett vizsgálatok erősen építettek mind az elérhető elméleti, mind a kísérleti, mind az informatikai adatokra és eszközökre.

Az alagúthatás jelenségét részletekbe menően vizsgáltuk a vinil gyök és egyes deuterált származékai esetében is.<sup>11</sup> Variációs jellegű, a rendszer permutációs-inverziós szimmetriáját is figyelembe vevő magmozgás számításokat alkalmazó vizsgálataink egyik érdekes eredménye, hogy a 3. ábrán látható, a szokásoknak megfelelően felvett egy-dimenziós potenciális energia görbe nem tükrözi hűen a gyököt jellemző magmozgásokat. Bár a „magányos” H a vinil gyök egyik „végén” található, a számított és mért eredményeket csak úgy lehet megérteni, ha egyszerre



3. ábra A vinil gyök H atomjának mozgását korlátozó egy-dimenziós potenciális energia görbe

vesszük figyelembe a C-H és a C-H<sub>2</sub> hajlítási mozgásokat. Az alagúthatás „ki- és bekapcsolásának” egy érdekes lehetőségére világítottunk rá, ugyancsak a vinil gyök esetében.<sup>11</sup> Amennyiben a vinil gyök CH<sub>2</sub> csoportjában egy H-D helyettesítést hajtunk végre, úgy a legalsó rezgési állapotokra az alagúthatás leállítható, viszont az ismételt fellép a kissé magasabban gerjesztett állapotokra. Ez az alagúthatás kapcsolás (*tunneling switching*) jelensége, mely már kísérletileg is megfigyelésre került.<sup>12</sup>

### 4. A ReSpecTh információs rendszer

A KKRK saját kutatási eredményeinek tárolására, az eredményekhez történő általános hozzáférés biztosítása céljából fejlesztette ki a ReSpecTh (*Reaction Kinetics, Spectroscopy, Thermochemistry*) információs rendszert, mely a <http://ReSpecTh.hu/> oldalon érhető el.

A reakciókinetikai, spektroszkópiai és termokémiai adatbázisokban elhelyezett adatokat eredeti tudományos közleményekben adtuk meg. Továbbra is ez tűnik a kívánatos gyakorlatnak, hiszen máshogy kell kezelni az adatokat a tudományos közleményekben, illetve az adatbázisokban. Ugyanakkor az adatbázisban lévő, önálló verziószámmal rendelkező adatok közzététele is fontos a tudományos és mérnöki közösség számára, mert így könnyen megvalósítható az adatok folyamatos, aktív javítása.

#### 4.1. Reakciókinetika

A reakciókinetikában meghatározó fontosságú a sebességi együtthatók minél szélesebb hőmérsékleti tartományon megvalósuló ismerete. A kívánatos hőmérsékleti tartomány kezd egyre inkább kitolódni, például az asztronómiával és az égési rendszerekkel foglalkozók egyre szélesebb hőmérséklet, nyomás és összetétel tartományban képesek méréseket végezni, melyek értelmezéséhez elkerülhetetlenül szükségesek kinetikai adatok is. Több fontos reakciórendszer esetében<sup>13,14</sup> tartalmazza a ReSpecTh adatbázis a mért kísérleti adatokat, valamint a belőlük származtatható, legjobbnak tekintett hőmérsékletfüggő kinetikai együtthatókat.



## 4.2. Spektroszkópia

A spektroszkópiai hálózatok elméletének kidolgozása<sup>15,16</sup> elvezetett a MARVEL (Measured Active Rotational-Vibrational Energy Levels)<sup>17-19</sup> eljárás kidolgozásához. A mintegy 10 éve kifejlesztett MARVEL eljárás már több mint 20 molekula esetében eredményezte a nagyfelbontású spektroszkópiai mérések eredményeinek kiértékelését, validálását, s a megbízható kísérleti adatokból a forgási-rezgési-elektronikus (rovibronikus) energiaszintek meghatározását. Új és érdekes fejlemény a MARVEL eljárással kapcsolatban, hogy azt középiskolások tudományos kutatásba történő bevonására is fel lehetett használni Nagy-Britanniában (az ORBYTS program keretében), Ausztráliában és Magyarországon is.<sup>20</sup>

A digitális kémiai korszakot, annak kihívásait és eredményeit talán legjobban a MARVEL információs rendszer kapcsán lehet illusztrálni. A MARVEL adatbázisban szerepel minden, az irodalomban egy adott molekulára közölt rezgési-forgási-elektronikus átmenet, így az adatbázis adott verziója reprezentálja a kísérletileg elérhető információt (ez mintegy negyed millió átmenetet jelent a H<sub>2</sub><sup>16</sup>O molekula esetén, mely több mint 100 forrásból került összegyűjtésre). A MARVEL eljárás alapuló, C++ nyelven íródott MARVEL program<sup>17-19</sup> alkalmazásakor sor kerül a kísérleti eredmények, az asszignált rovibronikus átmenetek validálására, majd a validált átmenetekből a kísérleti információ kompakt reprezentálására sokkal alkalmasabb rovibronikus energiaszintek meghatározására a súlyozott legkisebb négyzetek módszere segítségével. Az így kapott empirikus energiaszintek bizonytalansága (mely akár 10<sup>-8</sup> – 10<sup>-9</sup> cm<sup>-1</sup> is lehet) jól tükrözi a kísérleti adatokban meglévő bizonytalanságokat, ezzel segítve mind a további méréseket végző spektroszkópusok, mind az energiaszinteket és az átmeneteket modellezési feladatok megoldására alkalmazó kutatók és mérnökök munkáját.

## 4.3. Termokémia

Háromatomos fémerev molekulák esetén, mint például a H<sub>2</sub><sup>16</sup>O, a kötött rezgési-forgási állapotok száma az első disszociációs határig nagyságrendileg egy millió<sup>21</sup> (három millió a D<sub>2</sub>O molekulákra<sup>22</sup>), nagyobb molekuláknál értelemszerűen jóval nagyobb. Kísérleti úton ezen energiaszintek közül mintegy 20 ezret sikerült megismerni az elmúlt 100 év több mint 100 publikációja segítségével.<sup>23</sup> Az egymillió energiaszint akár több milliárd rezgési-forgási átmenetet határoz meg (a mérési módszerre jellemző kiválasztási szabályok és a magspin statisztika segíti az elméleti számításokat), ehhez az elméleti számhoz kell viszonyítani az eddig megmért mintegy negyed millió átmenetet. Világos, hogy a modern adatbázisokban ez a hatalmas adatmennyiség elhelyezhető, de az adatok használatához mindenképpen szükséges a kísérlet-elmélet-informatika kapcsolatrendszer optimális kezelése.

Ha rendelkezésre áll valamely molekula esetében az összes rovibronikus energiaszint (az elmélet az összes energiaszintet szolgáltatja, többnyire nem túl pontosan, míg kísérletileg csupán az energiaszintek egy részét sikerülhet meghatározni, de azok nagyságrendekkel pontosabban érhetők el), akkor meg lehet határozni az ideális gáznak tekintett molekula esetében az állapotösszeget (partíciós

függvényt) a direkt összegzés módszerével. Az állapotösszegeből jól ismert képletek segítségével pedig ki lehet számítani az összes termokémiai függvényt.

Az IAPWS (International Association for the Properties of Water and Steam) a közelmúltban új állapotegyenletek meghatározása mellett döntött a „normál” és a nehézvízre. Az IAPWS felkérése alapján hibrid energiakészletet határoztunk meg a H<sub>2</sub><sup>16</sup>O, D<sub>2</sub><sup>16</sup>O, D<sub>2</sub><sup>17</sup>O és D<sub>2</sub><sup>18</sup>O molekulákra. A megoldás lényege, hogy amennyiben nem áll rendelkezésre kísérleti (empirikus) energiaszint a MARVEL analízisek eredményeként, úgy variációs alapú magmozgás számítással, nagy pontosságú potenciális energia hiperfelületek segítségével számított energiaszintekkel egészítjük ki az adatokat, majd a direkt összegzés módszere segítségével állapotösszegeket és termokémiai függvényeket számítunk 1 K-es felbontás mellett 0 – 6000 K között.<sup>21,22</sup>

A ReSpecTh információs rendszer termokémiai fejezete tartalmazza mindezen állapotösszegeket (továbbá más, a KKRK keretein belül meghatározott állapotösszegeket is), illetve a Burcat által a molekulák és gyökök egy rendkívül nagy csoportjára meghatározott képződési entalpiákat, melyek az eredeti oldal tükrözéseként állnak elő.

## 5. MARVEL és HITRAN

A digitális kémia korszakát meghatározó spektroszkópiai adatbázisok közül a világon a legfontosabbnak a HITRAN (High-Resolution Transmission Molecular Absorption Database, <https://hitran.org>) tekinthető, mely a légkörök radiatív transzfer folyamatai szempontjából legfontosabb 48 molekulára (és izotopológiáikra) tartalmaz rendkívül nagy mennyiségű spektroszkópiai adatot. Ezt az adatbázist használják a legtöbb mérnöki és tudományos modellezési kódban, ahol ún. *line-by-line* spektroszkópiai adatra van szükség.

A MARVEL eljárás során a 9 víz izotopológra validált rezgési-forgási energiaszint és átmenet információ már a HITRAN 2016 adatbázis<sup>24</sup> részét képezi (a víz az 1-es számú molekula). Valószínűsíthető, hogy a HITRAN információs rendszer következő kiadásában még nagyobb számmal fognak szerepelni olyan molekulák és rovibronikus spektroszkópiai adatok, melyek meghatározásában döntő szerep jutott a MARVEL eljárásnak.

## 6. Összefoglalás

A digitális kémia korszakában a kísérlet-elmélet-információ hármassal már közel azonos súllyal szerepel a vegyészeti mindennapi feladatainak végrehajtása során. A digitális kémia jelenti például kémiai kutatási jegyzőkönyvek és kémiai mérési eredmények digitalizálását és kereshető megosztását, kémiai információs rendszerek létrehozását és adatbázisok használatát, a kémiai modellezés egyre komolyabb elméletek és egyre pontosabb mérési adatok felhasználásával történő végrehajtását. Jelenti továbbá, hogy a kémiai feladatok végrehajtásakor a kémiai kutatásokat amúgy is jellemző csapatmunka során a kísérlettel, az elmélettel és a modellezéssel, illetve az információtechnológiával foglalkozó kollégák megosztják egymással kísérleti és elméleti eredményeiket, azokat az egymást a legtökéletesebben

kiegészítő módon használják fel, azokat lehetőség szerint adatbázisokba rendezik, alkalmazva az információtechnológia (például az aktív adatbázisok elméletének) legújabb eredményeit. A digitális kémia azt is jelenti, hogy nem elégszünk meg a kísérleti eredmények előállításával, hanem ezen túlmenően erőfeszítéseket teszünk az eredmények modellezésére, valamint a megszerzett és megértett eredmények közösségi megosztására. Ezek a követelmények új kihívások elé állítják mind a kísérleti, mind az elméleti kémikusokat.

### Hivatkozások

- Adams, J. The fourth age of research. *Nature* **2013**, *497*, 557-560. <https://doi.org/10.1038/497557a>
- Császár, A. G.; Fábri, C.; Szidarovszky, T.; Mátyus, E.; Furtenbacher, T.; Czakó, G. The fourth age of quantum chemistry: molecules in motion *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 1085-1106. <https://doi.org/10.1039/C1CP21830A>
- Fábri, C.; Marquardt, R.; Császár, A. G.; Quack, M. Controlling tunneling in ammonia isotopomers *J. Chem. Phys.* **2019**, *150*, 014102. <https://doi.org/10.1063/1.5063470>
- Bohn, J. L.; Rey, A. M.; Ye, J. Cold molecules: Progress in quantum engineering of chemistry and quantum matter *Science* **2017**, *357*, 1002-1010. <https://doi.org/10.1126/science.aam6299>
- Grebenov, S.; Toennies, J. P.; Vilesov, A. F. Superfluidity within a small helium-4 cluster: The microscopic Andronikashvili experiment. *Science* **1998**, *279*, 2083-2086. <https://doi.org/10.1126/science.279.5359.2083>
- Lehmann, K. K.; Scoles, G. Superfluid helium: the ultimate spectroscopic matrix? *Science* **1998**, *279*, 2065-2066. <https://doi.org/10.1126/science.279.5359.2065>
- Császár, A. G.; Szidarovszky, T.; Asvany, O.; Schlemmer, S. Fingerprints of microscopic superfluidity in  $\text{HHe}_n^{+}$  clusters *Mol. Phys.* **2019**, megjelenés alatt. <https://doi.org/10.1080/00268976.2019.1585984>
- Császár, A. G.; Fábri, C.; Sarka, J. Quasistructural molecules *WIREs CMS* **2019**, megjelenés alatt.
- Schreiner, P. R.; Wagner, J. P.; Reisenauer, H. P.; Gerbig, D.; Ley, D.; Sarka, J.; Császár, A. G.; Vaughn, A.; Allen, W. D. Domino Tunneling, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7828-7834. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b03322>
- Császár, A. G.; Furtenbacher, T. Promoting and Inhibiting Tunneling via Nuclear Motions, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 1092-1104. <https://doi.org/10.1039/C5CP04270D>
- Smydke, J.; Fábri, C.; Sarka, J.; Császár, A. G. Rovibrational quantum dynamics of the vinyl radical and its deuterated isotopologues *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 3453-3472. <https://doi.org/10.1039/C8CP04672G>
- Albert, S.; Chen, Z.; Fábri, C.; Lerch, P.; Prentner, R.; Quack, M. A combined Gigahertz and Terahertz (FTIR) spectroscopic investigation of meta-D-phenol: observation of tunnelling switching *Mol. Phys.* **2016**, *114*, 2751-2768. <https://doi.org/10.1080/00268976.2016.1226444>
- Varga, T.; Olm, C.; Nagy, T.; Zsély, I. Gy.; Valkó, É.; Pálvölgyi, R.; Curran, H. J.; Turányi, T. Development of a joint hydrogen and syngas combustion mechanism based on an optimization approach *Int. J. Chem. Kinet.* **2016**, *48*, 407-422. <https://doi.org/10.1002/kin.21006>
- Olm, C.; Varga, T.; Valkó, É.; Curran, H. J.; Turányi, T. Uncertainty quantification of a newly optimized methanol and formaldehyde combustion mechanism *Combust. Flame* **2017**, *186*, 45-64. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.07.029>
- Császár, A. G.; Furtenbacher, T. Spectroscopic Networks, *J. Mol. Spectrosc.* **2011**, *266*, 99-103. <https://doi.org/10.1016/j.jms.2011.03.031>
- Császár, A. G.; Furtenbacher, T.; Árendás, P. Small molecules - big data *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 8949-8969. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b02293>
- Furtenbacher, T.; Császár, A. G.; Tennyson, J. MARVEL: Measured Active Rotational-Vibrational Energy Levels, *J. Mol. Spectrosc.* **2007**, *245*, 115-125. <https://doi.org/10.1016/j.jms.2007.07.005>
- Furtenbacher, T.; Császár, A. G. MARVEL: Measured Active Rotational-Vibrational Energy Levels. II. Algorithmic Improvements, *J. Quant. Spectr. Rad. Transfer (Flaud, Camy-Peyret, Barbe Special Issue)* **2012**, *113*, 929-935. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2012.01.005>
- Tóbiás, R.; Furtenbacher, T.; Tennyson, J.; Császár, A. G. Accurate Empirical Rovibrational Energies and Transitions of  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ , *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 3473-3495. <https://doi.org/10.1039/C8CP05169K>
- Furtenbacher, T.; Horváth, M.; Koller, D.; Balogh, A.; Balogh, I.; Császár, A. G. MARVEL Analysis of the Measured High-Resolution Rovibrational Spectra and Definitive Ideal-Gas Thermochemistry of the  $^{16}\text{O}_2$  Molecule *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2019**, megjelenés alatt. <https://doi.org/10.1063/1.5083135>
- Furtenbacher, T.; Szidarovszky, T.; Hruby, J.; Kyuberis, A. A.; Zobov, N. F.; Polyansky, O. L.; Tennyson, J.; Császár, A. G. Definitive Ideal-Gas Thermochemical Functions of the  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  Molecule, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2016**, *45*, 043104. <https://doi.org/10.1063/1.4967723>
- Simkó, I.; Furtenbacher, T.; Hruby, J.; Zobov, N. F.; Polyansky, O. L.; Tennyson, J.; Gamache, R. R.; Szidarovszky, T.; Dénes, N.; Császár, A. G. Recommended Ideal-Gas Thermochemical Functions for Heavy Water and Its Substituent Isotopologues, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2017**, *46*, 023104. <https://doi.org/10.1063/1.4983120>
- Tennyson, T.; Bernath, P. F.; Brown, L. R.; Campargue, A.; Császár, A. G.; Daumont, L.; Gamache, R. R.; Hodges, J. T.; Naumenko, O. V.; Polyansky, O. L.; Rothman, L. S.; Vandaele, A. C.; Zobov, N. F.; Al Derzi, A. R.; Fábri, C.; Fazliev, A. Z.; Furtenbacher, T.; Gordon, I. E.; Lodi, L.; Mizus, I. I. IUPAC Critical Evaluation of the Rotational-Vibrational Spectra of Water Vapor. Part III. Energy Levels and Transition Wavenumbers for  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ , *J. Quant. Spectr. Rad. Transfer* **2013**, *117*, 29-58. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2012.10.002>
- Gordon, I. E.; Rothman, L. S.; Hill, C.; Kochanov, R. V.; Tan, Y.; Bernath, P. F.; Birk, M.; Boudon, V.; Campargue, A.; Chance, K. V.; Drouin, B. J.; Flaud, J.-M.; Gamache, R. R.; Jacquemart, D.; Perevalov, V. I.; Perrin, A.; Smith, M.-A. H.; Tennyson, J.; Tran, H.; Tyuterev, V. G.; Toon, G. C.; Hodges, J. T.; Shine, K. P.; Barbe, A.; Császár, A. G.; Devi, M. V.; Furtenbacher, T.; Harrison, J. J.; Jolly, A.; Johnson, T.; Karman, T.; Kleiner, I.; Kyuberis, A.; Loos, J.; Lyulin, O.; Mikhailenko, S. N.; Moazzen-Ahmadi, N.; Müller, H. S. P.; Naumenko, O.; Nikitin, A.; Polyansky, O. L.; Rey, M.; Rotger, M.; Sharpe, S.; Sung, K.; Starikova, E.; Tashkun, S. A.; Vander Auwera, J.; Wagner, G.; Wilzewski, J.; Wcislo, P.; Yu, S.; Zak, E. The HITRAN2016 Molecular Spectroscopic Database, *J. Quant. Spectrosc. Rad. Trans.* **2017**, *203*, 3-69. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2017.06.038>

### Köszönetnyilvánítás

A leírt kutatások finanszírozásában részt vállalt az MTA, az NKFIH (K119658), az Európai Unió és a magyar állam társfinanszírozásával működő VEKOP (VEKOP-2.3.2-16-2017-00014), valamint az ELTE Kiválósági Programja (1783-3/2018/FEKUTSTRAT).

## Digital chemistry

Quantum mechanics is the only general theory modern chemistry possesses. During the last few decades the more than 90 years old field of quantum chemistry, defined as the application of quantum mechanics to chemistry, exhibited tremendous progress and vitality, which may not have been anticipated by some. Due to these developments, one can employ sophisticated fourth-age quantum chemical computations, admittedly still with varying degree of success, in more and more fields of natural sciences when confronted with practical as well as theoretical issues. One of the keys to the success of the application of quantum chemistry to everyday chemical and chemical engineering problems and challenges is the considerable development of the toolbox of quantum chemistry, involving new methods and algorithms. Not too surprisingly to the people of the 21st century, the other important ingredient is the enormous extension of the computers and computational resources available to practitioners of chemistry, often considered to be exponential.

As a result, computers and computations gain a larger and larger role in natural sciences, in particular in chemistry. “Everyday” chemists generate, both during their experimental and theoretical studies, more and more data, *i.e.*, information. In the simplest case this information is as elementary as a lab report (though their digitalization and sharing among smaller and larger communities is a substantial challenge). The amount of measured data generated and employed by chemists also show tremendous expansion. Interpretation of these data is becoming increasingly complex, requiring the interplay of experiment, theory, and informatics.

It is important to emphasize that not only the experimental and the quantum chemical techniques became more and more sophisticated but their complexity also started to require the deployment of databases, data mining techniques, and information systems in chemistry. Big data also arrived to many fields of chemistry. As an extreme example, we can think of the many telescopes searching the starry sky generating an enormous amount of open access spectroscopic data about the chemistry of the universe on a daily basis. As a result, it is more and more true that the experiment-theory-information triangle determines the direction of the development of modern chemistry. This also means that fields within chemistry which employ and exhibit all three vertices of this triangle play an increasingly important role. After physics, chemistry is the next field where the digital age arrived, and thus it makes more and more sense to speak about digital chemistry.

As recent successes of forth-age quantum chemistry, the paper provides two examples. One is the study of microscopic superfluidity in  $\text{HHe}_n^+$  systems. When a proton is solvated by He atoms, the core is the  $\text{HHe}_2^+$  entity, showing considerable stability and a linear equilibrium structure in the unsolvated case (see Fig. 1 and 2). Based on quantum chemical computations, it is conjectured that after about  $n = 18$ , the  $\text{HHe}_n^+$  systems may show microscopic superfluidity. It is planned that the technique of predissociation infrared spectroscopy, employing a 22-pole

ion trap and a free electron laser, will be used to investigate members of the  $\text{HHe}_n^+$  family to understand their dynamical behavior. These investigations are highly interesting as for small  $n$  the  $\text{HHe}_n^+$  systems may show quasistructural behavior, while for larger  $n$  they may show signs of microscopic superfluidity.

Tunneling is another quantum phenomenon which is of considerable interest to chemists. For certain systems, especially at low temperature, it may happen that it is tunneling that controls reactivity. It is also interesting how one can control tunneling, either *via* internal motions or using external laser fields. The tunneling behavior of the lone H determines the observable spectrum of the vinyl ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ ) radical (Fig. 3). Tunneling can also be controlled by isotopic substitution, as shown on the example of the  $\text{CHD}=\text{CH}$  radical, exhibiting tunneling switching behavior.

Extensive fourth-age quantum chemical computations, similar to those employed for the study of microscopic superfluidity and tunneling, could result in an enormous amount of spectroscopic data, which can be arranged in chemical information systems. The ReSpecTh information system, available at <http://respecth.hu>, contains databases, developed by members of the MTA-ELTE Complex Chemical Systems Research Group, in the fields of reaction kinetics, spectroscopy, and thermochemistry.

The MARVEL (Measured Active Rotational-Vibrational Energy Levels) technique, based on the theory of spectroscopic networks, has been used to generate the spectroscopic data entries present in ReSpecTh. These data and their generation and utilization illustrate perhaps best the era of digital chemistry. Let us take the  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  molecule as our example. As to experiments, the number of measured high-resolution rovibrational transitions is close to 250 000, scattered in more than 100 publications. Based on a weighted linear least-squares refinement, one can deduce about 18 000 empirical rovibrational energy levels from these transitions. As to theory, one can generate about one million bound rovibrational states for  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  and about one billion rovibrational transitions. Clearly, high-resolution spectroscopic experiments provide high accuracy but the information they provide is highly incomplete, while fourth-age quantum chemistry provides much less accurate information but completeness. Putting all the complementary experimental and theoretical data into information systems is the only meaningful way forward. Note that these MARVEL data are now part of HITRAN (High-Resolution Transmission Molecular Absorption Database, <https://hitran.org>), the canonical spectroscopic information system used by scientists and engineers in modeling efforts requiring line-by-line spectroscopic information.

In summary, in the era of digital chemistry members of the experiment-theory-information triad play a nearly equal role in the everyday life of a chemist. Digital chemistry may mean simply the generation, digitalization, and sharing and searching of lab reports but it also means the complex task of the generation of chemical databases and information systems. Seemingly, digital chemistry provides a great number of new challenges for experimental as well as theoretical chemists, and may lead to the birth of digital chemists.



# Molekulákba kódolt kvantuminformáció: átmenetifém-klaszterek elektronszerkezete

MÁTÉ Mihály<sup>a,b</sup>, BARCZA Gergely<sup>a</sup>, SZALAY Szilárd<sup>a</sup> és LEGEZA Örs<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>*Erősen Korrelált Rendszerek "Lendület" kutatócsoport, MTA-Wigner Fizikai Kutatóközpont,  
Konkoly-Thege Miklós út 29-33, 1121 Budapest*

<sup>b</sup>*Komplex Rendszerek Fizikája Tanszék, Eötvös Loránd Tudományegyetem,  
Pázmány Péter sétány 1/A, 1117 Budapest*

## 1. Bevezetés

Az elektronszerkezet pontos számítása rendkívül fontos a modern kvantumkémiai és anyagtudományban. Ehhez az elektronkorreláció hatékony kezelése alapvető és nagy kihívást jelentő feladat. Az elmúlt évtizedekben tapasztalt ugrásszerű matematikai, algoritmikus és számítástechnikai fejlődésnek köszönhetően a tenzorhálózat-algoritmuskok mára olyan általános eszköztárrá nőttek ki magukat, melyekkel hatékonyan vizsgálhatók a nagy kihívást jelentő erősen korrelált molekuláris rendszerek.

Egy atom vagy molekula elektronszerkezetét leíró hullámfüggvény megfelelő közelítéséhez minden kiválasztott módszer esetén egyfajta kompromisszumot kell találnunk a megkívánt pontosság és a hozzátartozó számítási bonyolultság között. Míg az ún. *gyengén korrelált* elektronrendszerek vizsgálatakor a sűrűségfüggvény-elmélet (DFT) [1] és a coupled cluster (CC) [2-4] módszerek napjaink vezető algoritmusainak számítanak, nem létezik olyan univerzális módszer, mely alkalmazható lenne elektronok közötti *erős korreláció* esetében, mint például a nyílt héjjal rendelkező átmenetifém-klaszterek [5,6]. A párosítatlan elektronok közötti kölcsönhatás következtében az erősen korrelált rendszerek nem írhatók le egy vezető determináns gyenge perturbációjával. Mindezek tükrében tehát új módszerek kidolgozására van szükség.

Az erős korreláció hatásai megjelennek más tudományterületeken is, mint például szilárdtestfizikában, magfizikában és kvantumoptikában. Egy forradalmian új módszer, a *sűrűségmátrixos renormálás* csoport (DMRG) algoritmus [7], S. R. White munkásságának köszönhetően 1992 óta lehetővé teszi erősen korrelált spin- és elektronrendszerek hatékony számítását az alacsony dimenziós szilárdtestfizika területén [8]. Ezek olyan anyagcsaládokat írnak le, melyekben az elektronok mozgása csak kvázi egy vagy maximum két dimenzióra korlátozódik. Az ilyeneket leíró modellben a részecskék egy diszkrét láncon vagy rácson mozoghatnak, és közben egymással is kölcsönhatnak.

A DMRG a problémát az ún. *mátrixszorzat-állapot* (MPS) reprezentáció használatával kezeli [9,10], ahol minden *rácspont*hoz egy mátrixot rendelünk, és ezek szorzatával

írjuk le a teljes  $d$ -rácspontos hullámfüggvényt. A DMRG-algoritmus ezeknek a mátrixoknak az elemeit határozza meg iteratív módon, számítási bonyolultságát a mátrixok méretei határozzák meg, szoros kapcsolatban állva a rácspontok közötti korreláció és összefonódottság erősségével [11,12]. A reprezentációt még általánosabbá tehetjük, ha mátrixok helyett tenzorokat alkalmazunk, és ezek segítségével építjük fel a hullámfüggvény ún. *tenzorhálózat-reprezentációját* (TNS) [13-18].

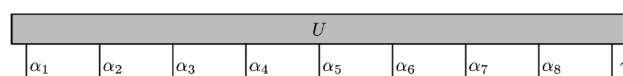
Analog módon egy molekula minden *pályájához* rendelhetünk egy mátrixot vagy tenzort, és a teljes hullámfüggvényt kifejtethetjük tenzorszorzat-állapotos reprezentációban. A DMRG első kvantumkémiai alkalmazása (QC-DMRG) szintén S. R. White nevéhez köthető [19], amit hamarosan két sikeres implementáció követett [12,20]. Köszönhetően az elmúlt két évtized eredményeinek [16,21-27], napjainkra a kvantumkémiai DMRG egy teljesen új megoldást kínál az erősen korrelált molekuláris rendszerek vizsgálatához.

## 2. Tenzorhálózat algoritmusok

Egy  $d$  molekulapályával rendelkező molekula hullámfüggvénye másodkvantált formalizmusban felírható

$$|\Psi_\gamma\rangle = \sum_{\alpha_1=1}^{n_1} \dots \sum_{\alpha_d=1}^{n_d} U(\alpha_1, \dots, \alpha_d, \gamma) |\alpha_1\rangle \otimes \dots \otimes |\alpha_d\rangle$$

alakban, ahol betöltésszám-reprezentációban az  $i$  az egyrészecskés bázison négyféle értéket ( $n_i=4$ ) vehet fel: üres, egyszeresen betöltött felfelé vagy lefelé mutató spinnel, illetve kétszeresen betöltött ellentétes spinnel. A  $d+1$  indexes  $U$  tenzor az ismeretlen hullámfüggvény paramétereit jelöli, melynek elemeit a molekula Schrödinger-egyenletének megoldásából kapjuk. A  $U$  a különböző sajátfüggvényeket indexeli. Az  $U$  együtthatótenzor grafikus szemléltetése az 1. ábrán látható.



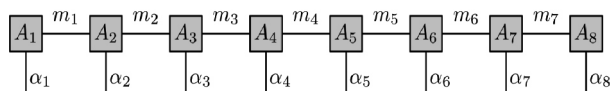
1. Ábra. Együtthatótenzor grafikus ábrázolása

\* Tel.: 392-2222/1912 ; fax: 392- ; e-mail: legeza.ors@wigner.mta.hu

Könnyen belátható, hogy az  $U$  együtthatótensor mérete a molekulapályák növekvő számával „felrobban”, mivel skálázódása exponenciális. A probléma egzakt megoldása tehát csak kicsi,  $d \sim 20$  pályás rendszerekre lehetséges. Ezért olyan közelítő megoldásra van szükség, ami az együtthatótensor adattömörített változatát biztosítja az által, hogy csak a legfontosabb altérbe eső vetületet tartja meg a hullámfüggvény leírásakor. A továbbiakban csak egy adott sajátfüggvényt vizsgálva (elhagyva a  $i$  indexet), egy ilyen reprezentációt biztosít a mátrixszorzat-állapotos megoldás, ahol az  $U$  tenzort az egyes molekulapályákhoz rendelt  $A$  mátrixok szorzatával írjuk le, azaz

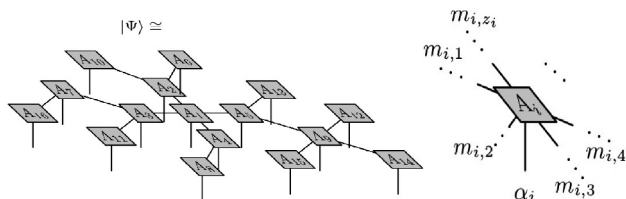
$$U(\alpha_1, \dots, \alpha_d) = \sum_{m_1=1}^{r_1} \dots \sum_{m_{d-1}=1}^{r_{d-1}} A_1(\alpha_1, m_1) A_2(m_1, \alpha_2, m_2) \dots A_d(m_{d-1}, \alpha_d)$$

ami grafikusan szemléltetve a 2. ábrán látható.



2. Ábra. Együtthatótensor grafikus ábrázolása MPS reprezentációban

Egy adott  $i$ -hez tartozó  $A_i$  és  $A_d$  komponenztenzorok a gyakorlatban egyindexes vektorok,  $r_i$  pedig a mátrixok rangját jelöli, azaz a nem nulla elemek számát az egyes dimenziók mentén. Amennyiben  $r_i \sim 4^i$  egészen a lánc közepéig, úgy az eredeti  $d$ -indexes együtthatótensor egzakt reprezentációját kapjuk. A módszer akkor válik hatékonyá, ha sikerül a mátrixok  $m_i$  rangját egy véges érték alatt tartani. A DMRG-algoritmus éppen egy olyan optimalizációs eljárás, mely az  $A_i$  mátrixoknak egy olyan optimális sorozatát adja, amivel az eredeti  $d$ -indexes együtthatótensor adattömörített reprezentációját kapjuk egy adott pontosság mellett [7,9,12]. Amennyiben mátrixok helyett tenzorokat használunk, úgy még általánosabb hálózatokat kaphatunk [13-18], amint azt a 3. ábrán láthatjuk.



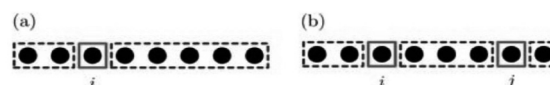
3. Ábra. Hullámfüggvény tenzorhálózat reprezentációja és a komponenztenzor

Ez esetben minden  $i$ -hez tartozó komponenztenzornak  $z_i$  indexe van, azaz  $z_i$  „lába”. A folytonos vonalak összegzéseket jelölnek a hálózatban. A tenzorhálózat algoritmusok esetében a három fő kérdéskör: 1) mi legyen a tenzorhálózat topológiája, 2) hogyan válasszuk meg a komponenztenzorok rangját, 3) milyen egyrészcskés bázis választása az optimális egy adott molekula esetében. Mindezekre választ kaphatunk a kvantuminformáció-elmélet számos koncepciójának alkalmazásával.

### 3. Kvantuminformáció-elmélet

Amennyiben egy  $d$  pályát tartalmazó rendszert részekre osztunk, és csak egy részrendszer tulajdonságait vizsgáljuk, bizonyos esetekben már akkor is információt kaphatunk a teljes rendszerről. A részrendszerek közötti korrelációk ugyanis a kölcsönhatások révén kialakuló fizikai viselkedésről hordoznak fontos információt. A kvantuminformáció-elmélet (QIT) [28] egyik fő eredménye éppen az ily módon tárolt információ kinyerése. A QIT napjaink egyik legdinamikusabban fejlődő önálló tudományága, így a cikk keretein belül csak egy kiválasztott nagyon szűk szegmensével foglalkozunk.

Ha egy  $d$  molekulapályát tartalmazó rendszert két részre osztunk oly módon, hogy az egyik részrendszer csak egy, míg a másik  $d-1$  molekulapályát tartalmazzon (4.a ábra), akkor képezhetjük az ún. egypályás redukált sűrűségmátrixot. Ebből meghatározható az egypályás von Neumann-féle kvantuminformációs entrópia ( $s_i$ ), melynek értéke 0 és  $\ln 4$  között változhat [29,30]. A zérus érték azt jelenti, hogy az adott molekulapálya egyáltalán nem korrelált a többi molekulapályán lévő elektronokkal. A maximális érték pedig azt jelenti, hogy ennek a molekulapályának a legnagyobb a hozzájárulása a teljes korrelációhoz [34] (és az ún. korrelációs energiához). Ez az egypályás ún. összefonódottság teljes mértékben kvantumos eredetű, azaz nem létezik klasszikus analógiája. A fenti eljárást elvégezve két kiválasztott molekulapályára (4.b ábra) az ún. kölcsönös információ,  $I_{ij} = s_{ij} - s_i - s_j$ , megadja azt, hogy ez a két pálya egymással mennyire korrelált ( $s_{ij}$  a kétpályás entrópia) [31,32]. A kölcsönös információ egyszerre tartalmaz klasszikus és kvantumos korrelációkat [33]. A módszert tovább általánosítva sokféleképpen rendezhetjük a molekulapályákat részrendszerekbe, és vizsgálhatjuk ezek egymással való korrelációit, többek között a többielektronos kémiai kötések. Ezen felül gyakran létezik egy optimális felosztás, amikor a részrendszerek szerkezete éppen megegyezik az adott molekula kémiai kötési képével [34]. A részrendszer sűrűségmátrix-spektrumának vizsgálata pedig lehetővé teszi a kémiai kötések típusainak meghatározását [35].

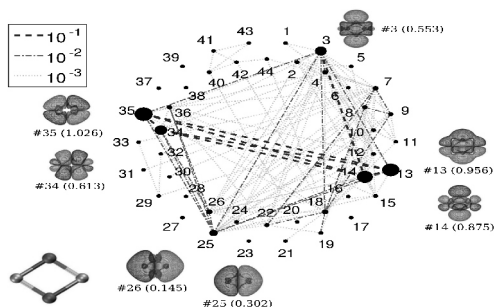


4. Ábra. A hullámfüggvény felosztása részrendszerekre az egypályás entrópia (a) és kétpályás kölcsönös információ (b) számításához

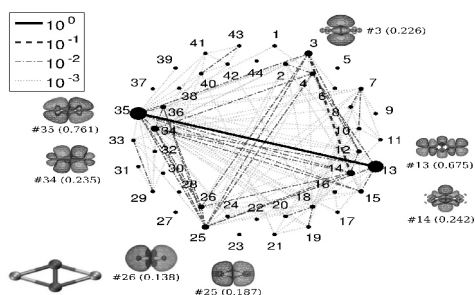
A kvantuminformációs entrópiák egyfajta „fekete-doboz” algoritmust biztosítanak a kémiai kötések kialakulásának és felbomlásának vizsgálatához [36,37], az ún. aktív tér hatékony kiválasztásához [16,29,36,38], az egy- és multireferenciás tulajdonságok vizsgálatához [39]. A fenti eljárást egy kiválasztott példán keresztül mutatjuk be, mely a kémiai kötések szerkezetének megváltozása a  $[\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$  izomerizációja során [36]. A két izomer esetén a 6. és 7. ábrán látható módon igen eltérőek az egypályás entrópiaprofilok (a pályákhoz rendelt körök mérete arányos  $s_i$  értékével) és a kölcsönös információ profilok (az  $I_{ij}$  mátrixelemek erősségét különböző színek jelölik). Elsőként



megállapítható, hogy a bis( -oxo) izomer jóval korreláltabb, ugyanis az egypályás entrópiák általában 20%-kal nagyobbak, de egyes pályák esetében (3, 14, 34) ez az arány szinte háromszoros. Az *aktív tér* pályáinak kiválasztásakor tehát a két izomerre a pályák szerepét más sorrendben célszerű figyelembe venni ahhoz, hogy a legkisebb legyen az információvesztés a számítások során. A peroxo izomer esetén  $I_{ij}$ -nek nagy értékei vannak a 3-14 és 13-15 pályapárokra, melyek az oxigén-oxigén kötő és lazító pályapárokat írják le. A bis( -oxo) izomerre viszont a 3, 13, 14, 34, 35 pályák egyaránt erősen korreláltak a négy réz-oxigén kötésnek megfelelően.



5. Ábra. Az egypályás entrópia, a kétpályás kölcsönös információ és a vonatkozó molekulapályák térbeli szerkezete a bis( -oxo) izomerre.

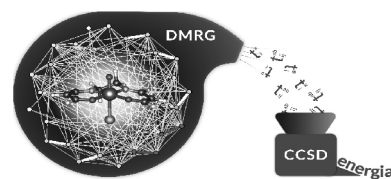


6. Ábra. Az egypályás entrópia, a kétpályás kölcsönös információ és a vonatkozó molekulapályák térbeli szerkezete a peroxo izomerre.

Mindezek mellett a kvantuminformációs entrópiák segítségével lehet megtervezni egy adott molekulára a tenzorhálózat-algoritmus optimális topológiáját [17,29,36], meghatározni a tenzorkomponensek optimális rangját [12,30] és elvégezni a bázisoptimalizálást [13,40].

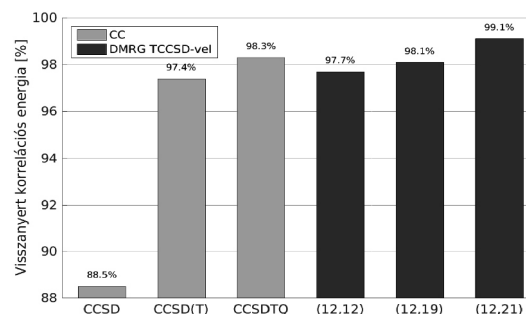
#### 4. Új hatékony multireferenciás hibrid algoritmusok

A különféle módszerek a teljes hullámfüggvény más és más reprezentációit célozzák meg, és mivel mindegyik algoritmus csak egy közelítő megoldást tesz lehetővé, nem meglepő, ha ezek a hullámfüggvény más és más tulajdonságait adják vissza eltérő pontossággal. A tenzorhálózat algoritmusok például a *statikus korreláció*, míg az egydetermináns alapú, hagyományos CC módszer a *dinamikus korreláció* hatékony meghatározását biztosítja. Természetesen adódik, hogy a két módszer ötvözésével egy még hatékonyabb eljárás juthatunk: A DMRG alapú külsőleg korrigált coupled cluster (DMRG-TCCSD) módszer [41,42,43] nagy hatékonysággal alkalmazható olyan esetekben, amikor az erősen korrelált rendszerekre kidolgozott CC módszerek már magas számítási igényük miatt nem kivitelezhetők [44].



7. Ábra. A DMRG-TCCSD multireferenciás algoritmus sematikus képe.

Az új algoritmus alapötlete több évtizede ismert, de alkalmazhatóságának feltétele, hogy közel egzaktul meg tudjuk határozni az erősen korrelált molekulapályák által definiált teljes aktív tér ún. CAS hullámfüggvényét, ami csak napjainkra vált lehetővé a DMRG- és TNS-algoritmusoknak köszönhetően. Ehhez először az összes molekulapályát tartalmazó Hilbert-teret két részre osztjuk, aktív térre és külső térre (CAS és EXT), és a CAS al téren a DMRG-vel nagy pontossággal meghatározzuk a hullámfüggvényt. A DMRG-ből kapott MPS alakú hullámfüggvényből kinyerjük az egyszeres és kétszeres gerjesztések amplitúdóit, és ezeket tápláljuk be a CC-algortmusba. A CC-módszer ezáltal nem a referencia Hartree-Fock-determinánsra épül, hanem a DMRG által meghatározott referencia hullámfüggvényre, ami már a legfontosabb (statikus) korrelációkat magában foglalja.



8. Ábra. A DMRG-TCCSD multireferenciás algoritmus hatékonysági tesztje a  $\text{Cr}_2$  molekulára.

A CAS-EXT optimális felosztást szintén a kvantuminformációs entrópiákkal határozzuk meg: a CAS al térbe azon molekulapályákat vesszük bele, amelyeknek a legnagyobb az egypályás kvantuminformációs entrópiája, vagyis a legösszefontabbak a többi pályával [29,44]. A módszer sematikus vázát a 8. ábra szemlélteti, míg hatékonysági tesztjének eredményét a  $\text{Cr}_2$  molekulára a 9. ábrán foglaltuk össze. A referenciaként alkalmazott egzakt megoldás egy CAS(48,42) DMRG-számítás [45]. Az ábrán jól látható, hogy a DMRG-TCCSD jóval kisebb CAS terek mellett is igen pontos megoldást biztosít a DMRG(48,42) referenciához képest, a számítási igény töredéke mellett. A módszer további nagy előnye, hogy megfelelő matematikai precizitással analízálható, és rendelkezik egy kvadratikus hibahatárral [43].

Az Erősen Korrelált Rendszerek „Lendület” kutatócsoport által fejlesztett Budapest-QC-DMRG programcsomag magában foglalja a kvantuminformáció-elméletre épülő optimalizációs eljárásokat, és közel másfél évtizede a világ számos kutatóegyetemén és kutatóintézetében alkalmazzák nagy sikerrel.

## 5. Köszönetnyilvánítás

A kutatást támogatta az MTA Bolyai János Kutatási Ösztöndíj, az MTA Lendület program, a European Research Area Chemistry program, a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési, Innovációs Hivatal (NN110360, K120569), a Nemzeti Kvantumtechnológiai Kiválósági Program (2017-1.2.1- KKP-2017-00001), az OTKA posztdoktori támogatás (PD-17-125261), az Emberi Erőforrások Minisztériuma ÚNKP-18-4 kódszámú Új Nemzeti Kiválóság Programja, az MTA Cseh-Magyar kétoldalú kutatási mobilitás program (MTA/16/5).

### Hivatkozások

- Ciarlet, P.; Lions, J., *Handbook of Numerical Analysis: Computational chemistry; Computational Chemistry: Reviews of Current Trends*; North-Holland: 2003.
- Szabó, A.; Ostlund, N. S., *Modern Quantum Chemistry*; McGraw Hill: New York, 1982.
- Helgaker, T.; Jorgensen, P.; Olsen, J., *Molecular electronic-structure theory*; Wiley New York: 2000. <https://doi.org/10.1002/9781119019572>
- Rohwedder, T.; Schneider, R. *ESAIM: Mathematical Modelling and Numerical Analysis* **2013**, *47*, 1553–1582. <https://doi.org/10.1051/m2an/2013075>
- Cramer, C. J.; Wloch, M.; Piecuch, P.; Puzzarini, C.; Gagliardi, L. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 991–2004. <https://doi.org/10.1021/jp056791e>
- Reiher, M. *Faraday Discuss.* **2007**, *135*, 97–124. <https://doi.org/10.1039/B605229K>
- White, S. R.; Noack, R. M. *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *68*, 3487–3490. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.68.3487>
- Schollwöck, U. *Rev. Mod. Phys.* **2005**, *77*, 259–315. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.77.259>
- Verstraete, F.; Murg, V.; Cirac, J.I. *Adv. Phys.*, **2008**, *57*, 143–224. <https://doi.org/10.1080/14789940801912366>
- Schollwöck, U. *Annals of Physics* **2011**, *326*, January 2011 Special Issue, 96–192. <https://doi.org/10.1016/j.aop.2010.09.012>
- Vidal, G.; Latorre, J. I.; Rico, E.; Kitaev, A. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 227902. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.90.227902>
- Legeza, Ö.; Röder, J.; Hess, B. A. *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 125114. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.125114>
- Murg, V.; Verstraete, F.; Legeza, Ö.; Noack, R. M. *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 205105. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.205105>
- Nakatani, N.; Chan, G. K.-L. *J. of Chem. Phys.* **2013**, *138*, 134113. <https://doi.org/10.1063/1.4798639>
- Orús R. *Annals of Physics* **2014**, *349*, 117–158. <https://doi.org/10.1016/j.aop.2014.06.013>
- Szalay, S.; Pfeiffer, M.; Murg, V.; Barcza, G.; Verstraete, F.; Schneider, R.; Legeza, Ö. *Int. J. Quant. Chem.*, **115**, 1342–1391. <https://doi.org/10.1002/qua.24898>
- Murg, V.; Verstraete, F.; Schneider, R.; Nagy, P. R.; Legeza, Ö. *J. Chem. Theory. Comput.* **2015**, *11*, 1027–1036. <https://doi.org/10.1021/ct501187j>
- Gunst, K.; Verstraete, F.; Wouters, S.; Legeza, Ö.; Van Neck, D. *J. Chem. Theory. Comput.* **2018**, *14*, 2026–2033. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.8b00098>
- White, S. R.; Martin, R. L. *J. of Chem. Phys.* **1999**, *110*, 4127–4130. <https://doi.org/10.1063/1.478295>
- Chan, G. K.-L.; Head-Gordon, M. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 4462–4476. <https://doi.org/10.1063/1.1449459>
- Legeza, Ö.; Noack, R.; Sólyom, J.; Tincani, L. In *Computational Many-Particle Physics*, Fehske, H., Schneider, R., Weiße, A., Eds.; Lecture Notes in Physics, Vol. 739; Springer Berlin Heidelberg: 2008, 653–664.
- Chan, G. K.-L.; Zgid, D. In Wheeler, R. A., Ed.; *Ann. Rep. Comp. Chem.*, Vol. 5; Elsevier: 2009, 149–162. [https://doi.org/10.1016/S1574-1400\(09\)00507-6](https://doi.org/10.1016/S1574-1400(09)00507-6)
- Marti, K. H.; Reiher, M. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **2010**, *224*, 583–599. <https://doi.org/10.1524/zpch.2010.6125>
- Chan, G. K.-L.; Sharma, S. *Annual Review of Physical Chemistry* **2011**, *62*, 465–481. <https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-032210-103338>
- Kurashige, Y. *Mol. Phys.* **2014**, *112*, 1485–1494. <https://doi.org/10.1080/00268976.2013.843730>
- Wouters, S.; Van Neck, D. *The European Physical Journal D* **2014**, *68* 272 <https://doi.org/10.1140/epjd/e2014-50500-1>
- Legeza, Ö.; Rohwedder, T.; Schneider, R.; Szalay, S. In *Many-Electron Approaches in Physics, Chemistry and Mathematics*, Bach, V., Delle Site, L., Eds.; Mathematical Physics Studies; Springer International Publishing: 2014, 53–76. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-06379-9\\_3](https://doi.org/10.1007/978-3-319-06379-9_3)
- Nielsen, M. A.; Chuang, I. L. *Quantum Computation and Quantum Information*, 1st ed., Cambridge University Press, 2000.
- Legeza, Ö.; Sólyom, J. *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 195116. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.195116>
- Legeza, Ö.; Sólyom, J. *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 205118. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.205118>
- Legeza, Ö.; Sólyom, J. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 116401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.116401>
- Rissler, J.; Noack, R. M.; White, S. R. *Chemical Physics* **2006**, *323*, 519–531. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2005.10.018>
- Szalay, S. *Phys. Rev. A* **2015**, *92*, 042329. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.92.042329>
- Szalay, S.; Barcza, G.; Szilvási, T.; Veis, L.; Legeza, Ö. *Scientific Reports* **2017**, *7*, 2237. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-02447-z>
- Szilvási, T.; Barcza, G.; Legeza, Ö. *arXiv [cond-mat.str-el]* **2015**, 1509.04241.
- Barcza, G.; Legeza, Ö.; Marti, K. H.; Reiher, M. *Phys. Rev. A* **2011**, *83*, 012508. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.83.012508>
- Boguslawski, K.; Tecmer Pawel and Barcza, G.; Legeza, Ö.; Reiher, M. *J. Chem. Theory. Comput.* **2013**, *9*, 2959–2973. <https://doi.org/10.1021/ct400247p>
- Stein, C. J.; Reiher, M. *J. Chem. Theory. Comput.* **2016**, *12*, 1760–1771. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.6b00156>
- Boguslawski, K.; Tecmer, P.; Legeza, Ö.; Reiher, M. *The J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 3129–3135. <https://doi.org/10.1021/jz301319v>
- Krumnow, C.; Veis, L.; Legeza, Ö.; Eisert, J. *Phys. Rev. Lett.* **2016**, *117*, 210402. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.117.210402>
- Veis, L.; Antalík, A.; Brabec, J.; Neese, F.; Legeza, Ö.; Pittner, J. *Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 4072–4078. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.6b01908>
- Veis, L.; Antalík, A.; Legeza, Ö.; Alavi, A.; Pittner, J. *J. Chem. Theory. Comput.* **2018**, *14*, 2439–2445. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.8b00022>
- Faulstich, F. M.; Laestadius, A.; Kvaal, S.; Legeza, Ö.; Schneider, R. *arXiv [quant-ph]* **2018**, 1802.05699.
- Faulstich, F. M.; Máté, M.; Laestadius, A.; Csirik, M. A.; Veis, L.; Antalík, A.; Brabec, J.; Schneider, R.; Pittner, J.; Kvaal, S.; Legeza, Ö. *arXiv[quant-ph]* **2018**, 1809.07732.
- Oliveres-Amaya, R.; Hu, W.; Nakatani, N.; Sharma, S.; Jun, Y.; Chan, G. K.-L. *The J. of Chem. Phys.* **2015**, *142*, 034102. <https://doi.org/10.1063/1.4905329>

**Quantum information encoded in molecules: electronic- structure of transition-metal clusters**

For the approximation of the wave function of the electronic structure of an atomic or molecular system, any method chosen will have to compromise between the demanded accuracy on the one hand, and the high computational complexity of the task on the other. While Density Functional Theory (DFT) and Coupled Cluster (CC) or Quantum Monte Carlo (QMC) methods are in this sense standard methods for the quantitative study of large weakly correlated systems, there has been no method-of-choice solution for finding a sufficiently accurate, data-sparse representation of the exact many-body wave function, if many electrons are strongly correlated. Therefore, computational schemes aiming to describe quasi-degenerate electronic structures of chemical systems are still unreliable, and these multiconfiguration systems form one of the most challenging computational problems in quantum chemistry.

Due to the many-electron interactions present, strongly correlated problems cannot be sufficiently described by small perturbations of a single Slater determinant. For the treatment of other many-particle systems, e.g., spin systems, alternative representations have been proposed, resulting in the development of so-called Matrix Product States (MPS). The MPS method represents the wave function of a system of  $d$  components, or “sites” (corresponding, e.g., to molecular orbitals) by forming products of  $d$  matrices, each belonging to one component of the system. The computational complexity of the task is now governed by the size of these matrices, related to the eigenvalue spectrum of the corresponding subsystem density matrices, characterizing in a formal way the so-called entanglement among the different components. MPS is formed by a linear arrangement of the components, while more recently the approach has been generalized to so-called Tensor Network States (TNS),

allowing a more flexible connection of the components of the respective system. Identical, but independent approaches were devised in numerical mathematics under the term of tensor product approximation, where low-rank factorization of matrices is generalized to higher order tensors.

In quantum chemistry, the MPS and TNS representation can be used to approximate the full-CI wave function. By this new concept of datasparse representation, an accurate representation of the electronic structure will then be possible in polynomial time, if the exact wave function can be approximated to a sufficient extent by moderately entangled TNS representations.

Quantum information theory has also appeared in quantum chemistry, giving a fresh impetus to the development of methods in electronic structure theory. Recent progresses in optimization tasks connected directly to the manipulation of entanglement, which is in fact the key ingredient of the TNS methods, have already matured to provide a variety of tools to carry out calculations in a black-box manner. Therefore, TNS approaches live their renaissance, in particular, making possible the treatment of problems in quantum chemistry that are intractable by standard techniques as DFT or CC.

\* \* \* \* \*

The aim of the present paper is to give a pedagogical introduction to the theoretical background of this novel field, and demonstrate the underlying benefits through numerical applications on transition metal clusters. Fingerprint of correlations among the molecular orbitals will be determined by using concepts inherited from quantum information theory, and combination of TNS algorithms with conventional methods will also be presented.



# Kötésrend- és vegyértékindexek

MAYER István

MTA Természettudományi Kutatóközpont, Szerves Kémiai Intézet, 1117 Budapest, Magyar tudósok körútja 2.

## 1. Bevezetés: a kezdetek

Én azt mondhatnám, hogy majdhogynem úgy kerültem a kvantumkémiaiába, „mint Pilátus a krédóba”: eredetileg rádiófizikusként végeztem Harkovban, a diploma- munkámban (és az első időben az MTA KKKI-ban) ESR-spektruskópiával foglalkoztam. A kísérleti munka mellett érdeklődtem az ESR spektrumokban megfigyelhető hiperfinom felhasadások elméleti értelmezése iránt is, ami lényegében egyfajta (alkalmazott) kvantumkémia. Oktatóm a spektrumok elméletével nemigen foglalkoztak, de meg tudtak adni a kiinduláshoz szükséges néhány hivatkozást. Az egyetemen kvantummechanikát persze tanultam, de kvantumkémiai természetesen nem, úgyhogy önállóan kellett az alapvető fogalmakkal megismerkednem. (A későbbiekre is igaz, hogy a kvantumkémiaiában lényegében mindig autodidakta voltam.) Nagy segítségemre volt Veszelyov könyvecskéje<sup>1</sup>, amely kiválóan foglalta össze az akkori (1966/67-es!) legfontosabb elemi kvantumkémiai ismereteket.

A szakdolgozatomban megkezdett elméleti vizsgálatokat a KKKI-ba kerülve is folytattam. Eredményeim nagyon megtetszettek Ladik Jánosnak, az Elméleti Kémiai Csoport akkori vezetőjének, úgyhogy elérte, hogy akadémiai gyakornoki időm lejártával, 1970 februárjától az ő csoportjában kapjak segédmunkatársi állást. Mindenekelőtt el kellett kezdenem szisztematikusan kvantumkémiai tanulni. Befogtam a Hartree-Fock (HF) egyenletek levezetésének tanulmányozásába Bethe könyve<sup>2</sup> alapján, és ellentmondást véltem felismerni azzal, amit a variációszámításról matematikából tanultam. Amikor fenntartásaimat elmondtam Ladiknak, s tisztáztuk, hogy nem a HF egyenleteket, csak a (standard) levezetést tartom problémásnak, akkor azt mondta, hogy „Akkor csinálj jobbat!” Néhány napon belül sikerült is egy egyszerűbb és jobb levezetést<sup>3</sup> megadnom az ún. Brillouin-tétel alapján – ez az eredmény fordulópontot jelentett az életemben, lényegében akkor dőlt el, hogy kvantumkémikus leszek. Mindmáig nagy előszeretettel foglalkozom a különböző levezetésekkel, úgy, hogy igyekszem tisztázni a nüanszokat is, de nem „túlmatematizálni” a levezetéseket – ennek eredménye lett 2003-ban megjelent, kifejezetten a levezetésekkel foglalkozó „haladó” tankönyvem<sup>4</sup>.

## 2. Az EHF módszer fejlesztése

Ladik Uppsalából, a Per-Olov Löwdin csoportjánál töltött hosszabb tanulmányútjáról hozta haza az ún. „extended Hartree-Fock” (EHF) módszer problémáját. Ez egy nagyon ígéretesnek látszó módszer volt, mert úgy teszi lehetővé az

elektronkorreláció részleges figyelembevételét, hogy megőrzi a HF módszer szemléletes egyelektron-képét. A kiindulás mindkét esetben *egyetlen determináns*, de amíg a HF esetben ezt a determinánst magát használjuk a számításokban, az EHF esetben ezt előzőleg még egy ún. *spinprojekciónak* is alávetjük. Ez teszi lehetővé, hogy feloldjuk a térbeli elektronpályák kétszeres betöltésére vonatkozó megszorítást, de mégis megőrizzük a hullámfüggvény korrekt spin-szimmetriáját. A spinprojeciónt determináns azonban egy elég bonyolult matematikai objektum, és ezért nem voltak ismeretesek az optimális elektronpályákat meghatározó EHF-egyenletek. Nekem sikerült megtalálnom az EHF esetre vonatkozó általánosított Brillouin-tételt, és ennek alapján többévi munkával levezetnem, majd beprogramoznom a keresett EHF-egyenleteket – nem csak az akkor még széleskörűen használt szemiempirikus elméletek esetére, de ab initio szinten is. (Jellemző az 1970-es évek számítástechnikai lehetőségeire, hogy a legnagyobb rendszer, amire ab initio EHF számításokat lehetett végezni Magyarországon, az a hatelektronos BH molekula volt, de ennél is trükköket kellett alkalmaznom.) Az EHF módszerrel kapcsolatos eredményeim alapján kaptam meg 1978-ban a kandidátusi fokozatot, s a témakört egy nagy összefoglaló<sup>5</sup> publikálásával zártam le.

## 3. A CHA módszer

A 70-es évek végére az EHF módszer fejlesztését lényegében befejezettnek éreztem, és gondolkozni kezdtem egy új téma kiválasztásáról. Számot vettem azzal, hogy Magyarországon a COCOM-lista (a kelet-európai országokra vonatkozó embargó) miatt nem lehetünk versenyképesek „számításos” kvantumkémiai területen – nem voltak hozzáférhetőek az ehhez szükséges számítógépek, és még nem volt Internet, hogy külföldi gépeken futtassuk a programokat. Ezért olyan területeket kerestem, amelyek elsősorban szellemi kapacitást igényelnek. Felismertem, hogy a molekulák kémiai, ill. fizikai szintű tárgyalása között jelentős *szemléleti* különbség van: a fizikus a molekulát kölcsönható *részecskék* – atommagok és elektronok – rendszerének tekinti, míg a kémikus egymással kémiai kötésben lévő *atomok* együtteseként írja le. Természetesen a maga helyén mindkét kép helyes, ezért arra a konklúzióra jutottam, hogy elméleti módszereket kell keresni e kétféle leírás összekapcsolására.

A probléma vizsgálatára egy újfajta formalizmust fejlesztettem ki, a nem-ortogonális pályákra vonatkozó másodkvantálást<sup>6,7</sup>. A másodkvantálás alkalmazására azért volt szükség, mert a szokásos (térbeli) reprezentációban a

\* e-mail: mayer.istvan@ttk.mta.hu

Hamilton-operátor az összes elektron koordinátáit tartalmazza, amelyek nem rendelhetők az egyes atomokhoz, míg a kvantumkémiai szokásos atomcentrál bázisok bázisfüggvényei (bázispályái) és az ezekhez tartozó keltő, ill. eltüntető operátorok igen. Viszont azért kellett a másodkvantált formalizmust általánosítani, mert a szokásos másodkvantálás ortonormált egyelektron-függvényekre vonatkozik, viszont a kvantumkémiai használt bázisok nem azok. Az elemi kvantumkémiai ismert, hogy a különböző atomok pályáinak átfedése kémiai jelentős effektusokért felelős, ezért az kémiai jelenségek elméleti analizéséhez ezeket az átfedéseket explicite kell kezelni, s nem lenne célravezető áttérni valamilyen ortogonalizált bázisra. Az ún. biortogonális bázis bevezetésével a nem-ortogonális formalizmus kifejezései egyébként formailag alig bonyolultabbak, mint amit az ortogonális esetben megszoktunk.

A másodkvantált Hamilton-operátor a keltő és eltüntető operátorokon kívül a bázisfüggvényekre vonatkozó egy- és kételektronos integrálokat tartalmazza. (A nem-ortogonális esetben, ha csak az eredeti bázisfüggvényekre vonatkozó integrálokat akarjuk használni, még megjelennek az átfedési mátrix inverzének elemei is.) Az egyelektronos integrálokban két bázispálya és egy atommag, a kételektronosokban négy bázispálya szerepel. Ennek megfelelően az integrálok akár három- ill. négycentrumosak is lehetnek. A kémiai tapasztalat viszont azt mutatja, hogy a molekulákban nem szükséges három- ill. négyatomos *primer* kölcsönhatásokat feltételezni, a kollektív effektusokat mint az egy- és kétcentrumos kölcsönhatások *interferenciáját* lehet tárgyalni. (Pl. az aromaticitás jelenségét kvalitatíve már az egyszerű Hückel elmélet szintjén is értelmezni lehet.) A három- és négycentrumos integrálok miatt még az átfedő bázisra felírt Hamilton-operátor sem alkalmas önmagában arra, hogy a molekulák fizikai és kémiai leírás módjai közötti kapcsolatot megfelelően leírja. Ezt a problémát egy olyan speciális projekciós technikával sikerült kezelni<sup>6</sup>, amely lehetővé tette, hogy a három- és négycentrumos effektusokat a lehető legjobban egy- és kétcentrumos tagok összegeként közelítsük. A projekciós közelítés úgy történik, hogy az egy- ill. kételektronos integrálokat a „ket” részben szereplő bázisfüggvény(ek) szerint – a magvonzási integrálok esetén az érintett atommagot is figyelembe véve – kategorizáljuk egy- vagy kétatomos jellegűnek, és a „bra” részben szereplő függvényeket a szóban-forgó atom(ok)on centrál bázisfüggvények alterébe vetítjük.

Ezekkel a közelítésekkel a molekula Hamilton-operátorát egy- és kétatomos tagok – valamint az integrálközelítések hibáját tartalmazó „báziskiterjesztési” korrekciós tagok – összegére lehetett felbontani. Ezt a felbontást Surján Péter javaslatára „kémiai Hamilton operátor” formalizmusnak („chemical Hamiltonian approach, CHA) neveztem el.

A közelítések hibája azt tükrözi, hogy az egy-egy atomon, ill. atompáron centrál véges bázisok nem teljeselek. Ezért a Hamilton-operátort úgy is fel lehetett bontani, hogy a „báziskiterjesztési” korrekciós tagok analógiájára

különválasszuk azokat a tagokat, amelyek intermolekuláris kölcsönhatások vizsgálatánál az ún. „báziskiterjesztési hibát” (basis set superposition error, BSSE) okozzák. Az intermolekuláris esetre vonatkozó CHA formalizmus<sup>6</sup> lehetővé teszi a BSSE a priori kiküszöbölését. A CHA formalizmusnak intermolekuláris kölcsönhatásokra való alkalmazásával intenzíven foglalkoztam mintegy húsz éven keresztül, szoros együttműködésben többek között Surján Péterrel (Budapest), Vibók Ágnessel (Debrecen), Pierre Valironnal (Grenoble), ill. Pedro Salvadorral (Girona).

#### 4. A kötésrend-index definíciója

Miután elvégeztük a Hamilton-operátor egy- és kétatomos (és korrekciós) tagokra való felbontását, a kétatomos tagokat érdemesnek látszott különböző fizikai jellegű tagokra még tovább bontani<sup>6</sup>. További mondanivalónk szempontjából az a tag érdekes, amely a kétatomos elektron-elektron kölcsönhatásokat a legegyszerűbb ponttöltés-közelítésben írja le. Ezt úgy kapjuk meg, hogy a  $[X_{\mu}^A(1)X_{\nu}^B(2)|X_{\rho}^A(1)X_{\tau}^B(2)]$  kétcentrumú kételektronos elektrontaszítási integrálokat aszimptotikus értékükkel,  $S_{\mu\rho}S_{\nu\tau}R_{AB}$ -vel helyettesítjük. (Itt  $X_{\mu}^A$  a  $\mu$ -edik bázispálya, amely az A atomon van centrálva,  $S_{\mu\rho}$  a megfelelő bázispályák átfedési integrálja,  $R_{AB}$  pedig az A és B atomok közötti távolság.)

Ha kiszámítjuk a molekula energiáját, mint a Hamilton-operátornak az adott közelítésben kapott hullám-függvényéhez tartozó várható értékét, akkor az természetesen egyenlő lesz az egyes komponensek várható értékének összegével. (Az évek folyamán több ilyen energiafelbontási sémát is kidolgoztam s alkalmaztam, de ezek tárgyalása a jelen munka kereteit meghaladná.) A pontszerű közelítésben (a magtaszítás figyelembe-vételével) számolt energiakomponens a kétatomos kölcsönhatások egyik vezető tagja, sokszor ez a legfontosabb. Hartree-Fock hullámfüggvények használata esetén ez az energiakomponens két tag összege. Az egyik egyszerűen a két atom pontszerűnek tekintett Mulliken-féle bruttó atomtöltésének elektrosztatikus kölcsönhatása, a másik a nem-klasszikus *kicserélődést* tükrözi. Ez a kétatomos kölcsönhatás kicserélődési részének a vezető tagja<sup>6</sup>.

Hamarosan felismertem<sup>7</sup>, hogy ennek a vezető kicserélődési energiának az a tulajdonsága van, hogy ha elhagyjuk a képlet elején álló  $-1/(2R_{AB})$  koefficiensét, akkor a fennmaradó tag a legegyszerűbb zárt-héjú kétatomos molekulákra (minimális bázisok használata esetén) eggyel, kettővel vagy hárommal lesz egyenlő, aszerint, hogy a molekulában egyes-, kettős- vagy hármaskötés van. (Mint később kiderült, a  $C_2$  molekula különleges elektronszerkezete miatt ez alól kivétel.) Érdemesnek látszott az így kapott kifejezés tulajdonságait megvizsgálni bonyolultabb, többatomos, molekulákra és más, nagyobb bázisokra is. Azt tapasztaltam, hogy a kapott számok mindig közel voltak a kémikusok által a különböző kötések kötésrendjére elfogadott értékekhez, ezért érdemes volt ezeket mint az adott kvantumkémiai módszerrel kapott *kvantumkémiai kötésrend-indexeket* definiálni.



Zárt-héjú HF hullámfüggvényre a kötésrendet az egyszerű

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

kifejezés adja meg<sup>7</sup>, ahol  $\mathbf{D}$  a szokásos (spinmentes) sűrűségmátrix,  $\mathbf{S}$  az átfedési mátrix, és a  $\mu \in A$  megszorítás azt jelzi, hogy a  $\mu$  összegző index az A atomon centrált pályákon fut végig. Nyílt-héjú rendszerek esetén (beleértve az UHF esetet is) ehhez még hozzá kell adni egy ugyanilyen, de a spinsűrűség-mátrixszal képzett tagot is.

### 5. A kötésrend-index néhány tulajdonsága

Papírral–ceruzával be lehetett látni, hogy egy szigorúan lokalizált polarizálatlan kételektronos kötéshez valóban egzaktul 1-gyel egyenlő kötésrend tatozik. Érdekes módon, ebben nincs különbség aszerint, hogy egy kötőpályáról vagy egy lazítópályáról van-e szó. (Szerencsére általában a kötőpálya töltődik be először, s így ez a kétértelműség nem okoz problémát.) Ha csak egy elektron van a molekulapályán (pl.  $\text{H}_2^+$  ion), akkor a kötésrend pont 1/2. Ugyanígy az is levezethető, hogy ha ugyanazokból az atompályákból képzett kötő és lazító molekulapályák egyaránt be vannak töltve két-két elektronnal, akkor a kötésrend 0 (v. ö.  $\text{He}_2$  rendszer), vagyis a két pálya egymás hatását kompenzálja. Ez teljes összhangban van azzal, hogy egy ilyen hullámfüggvény a pályák uniter transzformációjával két szigorúan az egyes atomokon lokalizált pályával is felírható. Az egymásra ortogonális atompályákból képzett molekulapályák hatása egyszerűen összeadódik. Így a legegyszerűbb esetekben a  $B_{AB}$  kötésrend egyenlő a „kémikusi kötésmultiplicitással”,  $(N_{\text{kötő}} - N_{\text{lazító}})/2$ -vel, ahol  $N_{\text{kötő}}$  és  $N_{\text{lazító}}$  egyelő a kötő- ill. lazítópályákon lévő elektronok számával. (A  $\text{C}_2$  molekula esetén azért nem kapunk egészszámú kötésrendet, mert a betöltött kötő és lazító pályapár nem szigorúan ugyanazokból a hibrid atompályákból épül fel, s így egymás hatását csak részben kompenzálják.)

Hasonlóan lehetett azt is papíron belátni, hogy egy polarizálatlan kételektronos–háromcentrumos kötés két szélső pillér-atoma között akkor is létrejön egy 1/4-del egyenlő kötésrend, ha ezek az atomok messze vannak ahhoz, hogy számottevő közvetlen kölcsönhatásuk legyen egymással, A diborán molekulában két ilyen kötés van, ezért a két bór atom között 1/2-es kötésrend várható, amit a konkrét számítások vissza is igazolnak. Ez az 1/2-es kötésrend lényeges a diborán molekula szerkezetének és stabilitásának megértéséhez.

Könnyen belátható, hogy ha a kötésrend-index kifejezését ortonormált bázisra és valós bázisok és pályakoefficiensek esetére alkalmazzuk, akkor az a szemempirikus CNDO elmélet keretében a kötéserősség jellemzésére használt Wiberg-index<sup>8</sup> képletére egyszerűsödik. Ily módon a kötésrend-index a Wiberg-index ab initio szintű természetes általánosításának tekinthető. Ennek megfelelően széleskörűen alkalmazzák is a különböző kémiai kötések erősségének jellemzésére a legkülönbözőbb, számomra mint

fizikus számára már tökéletesen követhetetlen bonyolult kémiai problémák vizsgálatánál. (Fontos megjegyezni, hogy csak szigorúan azonos bázissal számolt kötésrendeket szabad összehasonlítani.)

A kötésrend-indexnek egy érdekes „statisztikus” interpretációját adta meg a Giambiagi házaspár<sup>9</sup>. Ha egy kétcentrumos molekulapályát tekintünk, akkor ennél az egyik atomon csak úgy nőhet az elektrontöltés, ha a másikon lecsökken, vagyis a két atomon lévő elektrontöltés egymással szigorúan *korrelált*. Egy ilyen kételektronos pálya egy egyes kötetést ír le; ha két ilyen pálya van az atomok között, akkor kettős kötéssel van dolgunk, stb. Nos, meg lehetett mutatni, hogy a kötésrend-index a két atom elektrontöltése közötti korreláció mértéke, vagyis megadja, hogy a molekula hullámfüggvénye *effektíve* hány kompenzálatlan kötőpályát tartalmaz a két atom között.

A kötésrend-indexnek egy absztraktabb matematikai definícióját is vizsgáltam<sup>10</sup>. Ez a másodrendű sűrűségmátrix vizsgálatán alapult. Ismeretes, hogy egydetermináns hullámfüggvények használata esetén a 2. másodrendű sűrűségmátrix felírható a 1. elsőrendű sűrűségmátrix segítségével:

$$\rho_2(1,2;1',2') = \rho_1(1,1')\rho_1(2,2') - \rho_1(2,1')\rho_1(1,2').$$

Itt az első tag az ún. direkt vagy Coulomb komponens, a második pedig a kicserélődést írja le. Egydetermináns hullámfüggvény esetén ennek a kicserélődési tagnak az integráljára érvényes, hogy

$$\iint \rho_1(2,1)\rho_1(1,2) d\tau_1 d\tau_2 = N,$$

ahol  $N$  az elektronok száma a molekulában. Ha a 1. elsőrendű sűrűségmátrixot felírjuk a sűrűségmátrix(ok) és a bázisfüggvények segítségével, s ezeket az atomok alapján csoportosítjuk, akkor az integrál ilyen felbontásának kétatomos komponensei éppen a kötésrendekkel egyenlők.

Mivel lassan egy évszázada tudjuk, hogy a kémiai kötés egy „par excellence” nem-klasszikus, csak kvantummechanikailag értelmezhető jelenség, nem meglepő, hogy a kötésrend a másodrendű sűrűségmátrix (lényegében az elektronok *pár-sűrűsége*) nem-klasszikus kicserélődési komponensével kapcsolatos. Érdemes ezt egy kicsit energetikai szempontból is értelmezni<sup>11</sup>.

Mint már említettem, két atom közötti kölcsönhatásban kiemelt szerepe van a bruttó atomi töltések közötti elektrosztatikus (Coulomb) kölcsönhatásnak. Ha két atom között van egy delokalizált kötés, akkor az ezen lévő elektron(ok) mindkét atom töltéséhez hozzájárulnak, s így befolyásolják azok Coulomb kölcsönhatását. Azonban egy elektron nem hat elektrosztatikusan kölcsön önmagával, vagyis az elektron-elektron taszításból le kell vonni azokat a komponenseket, amelyek az azonos elektronokhoz tartozó kölcsönhatásokból származnak. Ezeknek az „öntaszítási” tagoknak az elhagyása csökkenti a rendszer energiáját, vagyis hozzájárul az atomok közötti kötés kialakulásához.

Az elektronok öntaszítása a kicserélődési energia vezető komponense, egyelektronos és szingulett kételektronos rendszereknél az egyedüli összetevője. Ily módon megállapítható, hogy a kicserélődés szerepe a kémiai kötés leírásában elsősorban az öntaszítási energia megfelelő figyelembevételének tudható be. (Megjegyezzük, hogy általános sokelektronos esetben az öntaszítást nem lehet szigorúan különválasztani a kicserélődés többi komponensétől.)

## 6. A vegyérték-index

Wiberg<sup>8</sup> bevezette a  $b_\mu = 2q_\mu - q_\mu^2$  mennyiséget,

ahol  $q_\mu$  a  $\mu$ -edik pályán lévő elektrontöltés.  $b_\mu$  jellemzi a

$\mu$ -edik pálya kötőképességét:  $b_\mu = 0$  mind egy üres, mind

egy kétszeresen betöltött pályára ( $q_\mu = 0$  ill. 2), míg

maximális értékét (1-et) egy egyszeresen betöltött pálya ( $q_\mu = 1$ ) esetén éri el. Egy egyszeresen betöltött pálya épp egy kötést képes létrehozni. Ha összeadjuk az adott atomon centrált pályákra vonatkozó  $b_\mu$  mennyiségeket, és levonjuk az *atomon belüli* kötésrendeket, akkor megkapjuk az atom *vegyértékét*<sup>7</sup>:

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

$$Q_A = \sum_{(\mu \in A)} q_\mu = \sum_{(\mu \in A)}^{(DS)} \mu\mu \text{ Ittegyenlő az A}$$

atom Mulliken-féle bruttó elektronpopulációjával. Az atomon belüli kötésrendek levonását a szemléletes megfontolásokon kívül az is indokolja, hogy ez biztosítja azt, hogy az atomok vegyértéke invariáns legyen a molekula egészének elforgatására.

A sűrűségmátrix idempotenciáját kihasználva be lehet látni, hogy kétszeresen betöltött pályák használata esetén a vegyérték egyenlő az adott atomnak az összes többi atommal alkotott kötésrendjének összegével:

$$V_A = \sum_{(B; B \neq A)} B_{AB}$$

Általános (nyílt-héjú vagy korrelált) esetben a jobboldalon megjelenik még egy mennyiség, az  $F_A$  szabad vegyérték-index. Ezt egydetermináns esetben ki lehet fejezni a spinsűrűség-mátrix segítségével, azaz az atom gyökös jellegének mértéke. (Azonban nem lehet közvetlenül azonosítani az atom lokális spinjével – a lokális spinek kérdése egy külön terület, aminek fejlődése kifejezetten kalandosnak volt nevezhető; az ezzel kapcsolatos eredményeinket újabb könyvemben<sup>12</sup> foglaltam össze.)

A vegyérték-index értéke közel szokott lenni a kémikus által definiált egész számokhoz. Megfelelően flexibilis ( $d$ -pályákat is tartalmazó) bázisok használata esetén ez így szokott lenni hipervalens atomok (pl. 4- ill. 6-értékű kén) esetén is. A vegyérték-indexet felbontva  $s$ -,  $p$ -,  $d$ - stb. komponensekre, mélyebb betekintést nyerhetünk az atomok körüli elektronszerkezetbe. Így – a várakozásoknak

megfelelően – az első sor-béli atomoknál az  $s$ -típusú bázis-pályák együttesen egyhez közeli hozzájárulást adnak a vegyértékhez, míg a  $p$ -pályák legfeljebb hármat. Ezeknél a  $d$ -pályák valóban csak polarizációs függvények, hozzájárulásuk a vegyértékhez csekély. Hipervalens kénatomok esetén azonban az  $s$ - és  $p$ -pályák kötésbe lépése során egy nagyon pozitív atom alakul ki, és az erre a pozitív törzsön kívüli  $d$ -pályákra való viszonylag kismértékű „back-donation” rendkívül fontos a végső kötés szerkezetnek – és az atom eredő vegyértékének – kialakulásában.

## 7. Háromdimenziós analízis

Sajnálatos módon nem létezik egyértelmű szigorú definíció arra, hogy mit is jelent egy *atom a molekulán belül*. Az eddigiekben úgy végeztük a különböző mennyiségek vizsgálatát, hogy az egyes atomokhoz az atommagot és az azon centrált bázisfüggvényeket rendeltük hozzá. Ezt a megközelítést Hilbert-térbeli analízisnek szokták nevezni. Egy másik lehetséges megközelítés az ún. háromdimenziós (3D) analízis, amikor az atomot az atommaggal és a körülötte lévő térrésszel azonosítjuk. Ennek a térrésznek lehetnek „elválogatos” határai, amikor is a 3D tér minden pontja szigorúan az egyik atomhoz tartozik (ilyen a széleskörűen használt Bader-féle elmélet), vagy tekinthetjük úgy, hogy a szomszédos atomok térrészei fokozatosan mennek át egymásba. Ilyenkor az atomok közötti pontok fokozatosan változó mértékben mindkét (vagy akár több) atomhoz tartoznak egyszerre – ezt a megközelítést „fuzzy atom” formalizmusnak nevezzük. A kétféle 3D megközelítés közös elméleti keretben tárgyalható: a tér minden  $\mathbf{r}$  pontjában minden A atomhoz hozzárendelünk egy-egy  $w_A(\mathbf{r})$  súlyfüggvényt, amelyekre kikötjük, hogy  $0 \leq w_A(\mathbf{r}) \leq 1$  és ugyanakkor  $\sum_A w_A(\mathbf{r}) = 1$ . A Bader-féle elméletben minden pontban egy  $w_A(\mathbf{r}) = 1$  és az összes többi 0, míg a fuzzy atom formalizmusban a súlyfüggvények folytonosan változó értékeket vesznek fel. (Különböző fuzzy atom súlyfüggvények használatosak, ennek részletezésére itt nem érdemes kitérni.)

A 3D esetben a kötésrend- és vegyértékindexek bevezetése a fent vázolt módon a másodrendű sűrűségmátrix kicserélődési részének a felbontása alapján történhet<sup>13</sup>, csak most a felbontás a súlyfüggvények segítségével történik. A képletek is elég hasonlóak, itt az összegeknek az adott atomon centrált bázisfüggvényekre való megszorítása helyett megjelenik az atomi átfedési mátrix, melynek eleme  $S^A_{\mu\nu} = X_\mu(\mathbf{r})w_A(\mathbf{r})X_\nu(\mathbf{r})$ . A kapott számértékek jellegükben nagyon hasonlóak a Hilbert-tér analízis keretében kapottakhoz, ami újra igazolja, hogy jó úton kerestük a kémiai kötésrend és vegyérték fogalmának kvantummechanikai megfelelőit. Érdemes megemlíteni, hogy a fuzzy atom formalizmus segítségével még akkor is sikerült kémiailag „értelmes” kötésrend- és vegyérték-indexeket kinyerni a hullámfüggvények feldolgozásából, amikor a kvantumkémiai számításokat síkhullám-bázisban – vagyis bármiféle atom-centrál bázisfüggvények felhasználása nélkül – végeztük<sup>14</sup>.

Érdemes megjegyezni, hogy kidolgoztunk egy ún. „atomi egységfelbontás” formalizmust<sup>15</sup>, amely lehetővé tett olyan absztrakt definíciókat, hogy a Hilbert-tér analízissel kapott,

ill. a 3D analízissel kapott képletek egy közös általános eredmény speciális eseteként formális behelyettesítéssel voltak visszakaphatók.

## 8. Korrelált hullámfüggvények

Az eddigi megfontolások egydetermináns (HF vagy DFT) hullámfüggvényekre vonatkoztak. Felvetődik az a kérdés, hogy miként kell általánosítani a kötésrendek, ill. vegyértékek számítását a korrelált, többdeterminánsos hullámfüggvények esetére. Egydetermináns esetben, mint említettük, a másodrendű sűrűségmátrix kifejezhető az elsőrendű sűrűségmátrix segítségével, korrelált esetben azonban nem, megjelenik egy további, kumulánsnak nevezett tag is. Az első gondolat az lenne, hogy a kötésrendet a kicserélődési tagon kívül a kumuláns is figyelembe véve definiálnánk. Ez azt is jelentené, hogy alkalmazzuk a kötésrend „statisztikus” értelmezését a korrelált esetre is. Ennek a látszólag nagyon vonzó megközelítésnek azonban van egy komoly hátulütője: ha a  $H_2$  molekula Heitler–London-féle hullámfüggvényére alkalmazzuk, akkor egzaktul 0 „kötésrendet” kapunk, pedig ez a hullámfüggvény már számot tudott adni a kémiai kötés meglétéről. Hasonlóan, az ún. Weinbaum-féle hullámfüggvényre<sup>16</sup> (azaz a minimális bázis keretében egzakt „full CI” hullámfüggvényre) ez a megközelítés mindössze egy 0,39-es értéket ad, amit sehogyan sem lehet kötésrendnek tekinteni.

Ezért én azt javasoltam<sup>10</sup>, hogy korrelált hullámfüggvények esetén is csak a kicserélődéssel dolgozzunk, vagyis lényegében ugyanazokat a képleteket használjuk a kötésrendek és vegyértékek számítására, mint az egydetermináns esetben. Ekkor kémiailag „értelmes” kötésrendeket és vegyértékeket kapunk, de a vegyértékek még az egyensúlyi magkonfigurációknál sem lesznek szigorúan egyenlők a kötésrendek összegeivel, s minden atomon megjelenik egy kisebb-nagyobb szabad vegyérték is.

Nemrég felismertem, hogy ehhez a számítási módszerhez egy kisebb korrekciót kell bevezetni<sup>16</sup>. Ugyanis kiderült, hogy ha egy szingulett etilén molekula két triplett metilénre való disszociációját vizsgáljuk, akkor a nagy C–C távolságoknál nem kapjuk *egzaktul* ugyanazokat a C–H kötésrendeket, mint amikor egy metilént egyedül számolunk. Ennek a korrekciós tagnak az elmélete sokkal nehezebb, mint a kiszámítása, ezért itt csak azt hangsúlyozom, hogy a korrekció minden vizsgált esetben nagyon kicsi volt, kizárólag a teljesen korrekt disszociációs tulajdonságok biztosítása miatt érdemes alkalmazni.

## 9. Effektív atompályák

A molekulák kvalitatív és kvantitatív leírása közötti viszonytal kapcsolatosak az „effektív atompályákra” vonatkozó eredményeim<sup>17</sup> is. Ezek lehetővé teszik az elektronszerkezetre a minimális bázis segítségével kapott szemléletes megfontolások a posteriori alátámasztását a számítások eredményei alapján.

A mai számításokban minden atomon számos bázisfüggvényt veszünk fel, és ezek mindegyike többé vagy kevésbé hozzájárul a molekulapályák felépítéséhez. Minél több bázisfüggvényt használunk, annál jobb eredményre számíthatunk, de közben egyre inkább elveszítjük azt a szemléletes képet, hogy mondjuk egy szénatomnak van egy  $1s$  törzse és négy  $2s$ , ill.  $2p$  vegyértékpályája (esetleg ezek hibridjei).

Ezt a látszólagos ellentmondást úgy sikerült feloldanom, hogy megkerestem az egyes atomokon centrált bázisfüggvényeknek azokat a lineáris kombinációit, amelyekkel az egyes atomok ténylegesen hozzájárulnak a molekulapályák felépítéséhez – míg az összes többi szerepe elhanyagolható. Ezeket az effektív atompályákat több különböző, de egymással ekvivalens módszerrel is meg lehet határozni, ezek közül a legegyszerűbb az, ha a molekulapályákat egy olyan uniter transzformációnak vetjük alá, amellyel maximalizáljuk az egyes molekulapályákból *az adott atomra jutó* Mulliken-féle *nettó* populációt. (Az uniter transzformációk nem változtatják meg a molekula sokelektronos hullámfüggvényét, csak annak a felírását.) A transzformáció után kapott molekulapályáknak az adott atomra jutó komponensei lesznek az effektív atompályák<sup>17,18</sup>. Ezek normálás után egy *ortonormált atomi bázist* alkotnak. A tapasztalat szerint minden nem-hipervalens atomon éppen annyi nem elhanyagolható betöltési számmal (azaz az említett Mulliken-féle nettó populációs hozzájárulással) rendelkező effektív atompálya van, amennyi pálya van az atom klasszikus minimális bázisában: hidrogénre 1, első sorbeli elemekre 5, második sorbeliekre 9, stb. Egyes esetekben ezek majdnem tiszta  $s$ - vagy  $p$ -pályák, máskor ilyenek hibridjei. Hipervalens esetekben megjelenik 3–5 kicsi, de nem elhanyagolható betöltési számmal rendelkező  $d$ -jellegű pálya is, amelyek a „back-donation” írják le. Én az effektív minimális bázis (plusz esetleges  $d$ -pályák) fogalmának komoly konceptuális jelentőséget tulajdonítok.

Az effektív atomi bázist a 3D analízis esetére is általánosítani lehetett, ehhez a nettó atomi populáció 3D analógját kellett definiálni<sup>19</sup>. A konklúziók is teljesen hasonlatosak voltak a Hilbert-térbeli analízis esetéhez. Itt csak egy – szerintem érdekes – alkalmazásra térnék ki: a „fuzzy atom” formalizmussal akkor is megkereshetők az effektív atompályák, ha a számítást síkhullám bázisban végeztük<sup>20</sup>. Ezek száma és  $s$ -,  $p$ - vagy  $d$ -típusú jellege itt is megfelel a szokásos minimális bázisoknak, pedig itt semmiféle szögektől függő elemet nem vittünk be kívülről a számításba. Ebből a szempontból elmondhatjuk, hogy a tapasztalat szerint „vannak atompályák a molekulákban”.

## 10. Összefoglaló

Ebben a szubjektív áttekintésben beszámoltam a kvantumkémiaiában való pályafutásom kezdeteiről, majd arról, hogy az 1970-es évek végétől fő kutatási területemnek a molekulák fizikai és kémiai leírása közötti kapcsolatok keresését tekintetem. (Idevonatkozó eredményeim részletes



összefoglalását nemrég megjelent monográfiámban<sup>12</sup> adtam meg.) Az ebből a célból kifejlesztett CHA formalizmus gyakorlatilag legfontosabb eredménye a kötésrend- és vegyértékindexek bevezetése volt, amelyek a megfelelő hagyományos kémiai fogalmak kvantummechanikai megfelelőinek tekinthetők. Mivel sajnos nem létezik egyértelmű meghatározás arra, hogy mi is egy atom egy molekulán belül, a szóban-forgó indexek definícióját megadtuk a két elterjedt molekulán belüli atomfogalomra, a „Hilbert-térbeli” és a háromdimenziós atomdefinícióra is. Szót ejtettünk az effektív atompályákról is, melyek lehetővé teszik elemi elektronszerkezeti megfontolásoknak a modern számítások alapján való alátámasztását.

### Hivatkozások

1. M. G. Veselov, *Элементарная Квантовая Теория Атомов и Молекул*. Физматгиз, Москва, 1962.
2. H. A. Bethe, *Intermediate Quantum Mechanics*, Benjamin, New York–Amsterdam, 1964.  
<https://doi.org/10.1201/9780429493645-2>
3. I. Mayer, *Acta Phys. Hung.* **1971**, *30*, 373–379.  
<https://doi.org/10.1007/BF03157084>
4. I. Mayer, *Simple Theorems, Proofs, and Derivations in Quantum Chemistry*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2003.  
<https://doi.org/10.1007/978-1-4757-6519-9>
5. I. Mayer, *The Spin Projected Extended Hartree–Fock Method*. *Advances Quantum Chem.* **1980** *12*, 189–262.  
[https://doi.org/10.1016/S0065-3276\(08\)60317-2](https://doi.org/10.1016/S0065-3276(08)60317-2)
6. I. Mayer, *Intern. J. Quantum Chem.* **1983**, *23*, 341–363.  
<https://doi.org/10.1002/qua.560230203>
7. I. Mayer, *Chem. Phys. Letters*, **1983**, *97*, 270–274.  
[https://doi.org/10.1016/0009-2614\(83\)80005-0](https://doi.org/10.1016/0009-2614(83)80005-0)
8. K. B. Wiberg, *Tetrahedron*, **1967** *24*, 1083–1096.  
[https://doi.org/10.1016/0040-4020\(68\)88057-3](https://doi.org/10.1016/0040-4020(68)88057-3)
9. M.S. de Gianbiagi, M. Gianbiagi and F. E. Jorge, *Theor. Chim. Acta* **1985** *68*, 337–341.  
<https://doi.org/10.1007/BF00529054>
10. I. Mayer, *Intern. J. Quantum Chem.* **1986** *29*, 73–84.  
<https://doi.org/10.1002/qua.560290108>
11. I. Mayer, *J. Phys. Chem. A*, **2014** *118*, 2543–2546.  
<https://doi.org/10.1021/jp501232u>
12. I. Mayer, *Bond Orders and Energy Components: Extracting Chemical Information from Molecular Wave Functions*, CRC Press, Boca Raton–London–New York, 2017.  
<https://doi.org/10.1201/9781315374895>
13. J.G. Ángyán, M. Loos and I. Mayer, *J. Phys. Chem.* **1994** *98*, 5244–5248. <https://doi.org/10.1021/j100071a013>
14. I. Bakó, A. Stirling, A. P. Seitsonen and I. Mayer, *Chem. Phys. Letters* **2013** *563*, 97–101.  
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2013.01.059>
15. I. Mayer and A. Hamza, *Intern. J. Quantum Chem.* **2005** *103*, 798–807. <https://doi.org/10.1002/qua.20561>
16. I. Mayer, *Chem. Phys. Letters*, **2012** *544*, 83–86.  
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2012.07.003>
17. I. Mayer, *Chem. Phys. Letters*, **1995** *242*, 499–506.  
[https://doi.org/10.1016/0009-2614\(95\)00748-S](https://doi.org/10.1016/0009-2614(95)00748-S)
18. I. Mayer, *Intern. J. Quantum Chem. Quantum Chem. Symp.* **2014** *114*, 1041–1047. <https://doi.org/10.1002/qua.24623>
19. I. Mayer and P. Salvador, *J. Chem. Phys.* **2009** *130*, 234106, 1–6. <https://doi.org/10.1063/1.3153482>
20. I. Mayer, I. Bakó and A. Stirling, *J. Phys. Chem. A*, **2011** *115*, 12733–12737. <https://doi.org/10.1021/jp2036923>

### Bond Order and Valence Indices

In this subjective account I have sketched the starts of my quantum chemical carrier: the first decade was mainly devoted to the development of Löwdin’s spin-projected extended Hartree-Fock method. Since the end of 70-es my main research field has been the search for connections between the physical and chemical descriptions of molecular systems. For that reason I first developed a generalization of the second quantization formalism for non-orthogonal basis orbitals, owing to the great chemical significance of the overlaps between the orbitals of the neighboring atoms. A projective integral approximation permitted to represent the molecular Hamiltonian as a sum of genuine one- and two-center terms and some finite basis corrections. This formalism has been named “chemical Hamiltonian approach”, CHA. (Its analogue was also utilized for developing BSSE-free intermolecular CHA techniques.)

The diatomic components of the Hamiltonian have been further decomposed into terms of different physical nature. The expectation value of the term describing the point-charge approximation of the diatomic electrostatic interaction contains a non-classical exchange term. It was found that its values obtained by omitting a common coefficient are always close to the relevant classical chemical values of bond multiplicity, so the formula was accepted as the definition of quantum mechanical bond order

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

where  $\mathbf{D}$  is the unusual density matrix and  $\mathbf{S}$  is the overlap matrix, and the restriction  $\mu \in A$  indicates that the summation runs over the basis orbitals centered on atom A. In the open-shell (including UHF) case there is also a similar term containing the spin-density matrix. The bond order indices are widely used in the literature for investigating the most different chemical problems.

Different properties of the bond order index have been discussed. The simplest systems were analyzed by paper and pencil. It was shown that a strictly localized unpolarized two-electron bond treated at the minimal basis level gives a bond order exactly equal to 1. If there are two or three such bonds between the atoms, one gets exactly 2 or 3. However, if the bonding and antibonding orbitals formed of the same atomic hybrids are both doubly occupied, they cancel each other and the bond order is exactly 0. Similarly, a three-center two-electron bond generates a bond order 1/4 between the outer atoms, even if they are far from each other. (In diborane there are two such bonds, leading to a B–B bond order of 1/2, important for the stability of this molecule.) For larger molecules and/or if a larger basis is used, the bond orders are not simple integers, but always are close to their values assumed by chemists. The bond order index reduces to the Wigner-index of the semiempirical CNDO theory in case of orthonormalized orbitals. A deeper theoretical understanding was obtained by studying the relations to the diatomic component of the exchange part of the second order density matrix and the role of self-repulsion



of delocalized electrons in bonding. The different problems connected with the generalization of the bond orders for the correlated wave functions are also briefly discussed. Also, it is discussed that the approach first developed for the “Hilbert-space analysis” may be generalized for the case of 3-dimensional analysis, too. The “fuzzy atoms” formalism permits to calculate bond orders and valences even if the calculations are performed by using plane wave basis, without involving any atom-centered functions.

The closely related concepts of valence indices is also introduced and discussed. It is defined as

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

where  $Q_A$  is Mulliken’s gross electronic population of atom A. For closed-shell SCF wave functions it is equal to the sum of bond orders of atom A, formed with other atoms:

$$V_A = \sum_{(B; B \neq A)} B_{AB}$$

For open-shell or correlated systems a “free valence”  $F_A$  also appears on the right-hand side.

Finally the concept of effective atomic orbitals is described. These orbitals are extracted from the results of calculations, but their number and character does closely correspond to the minimal basis sets one often uses in qualitative discussions of molecular electronic structure, thus giving a strong corroboration for these elementary considerations. In the case of plane wave calculations, the effective atomic orbitals obtained by using “fuzzy atoms” formalism resemble the usual minimal basis *s*-, *p*- and *d*-orbitals, although no angle-dependent elements was introduced externally in the calculations.

# Gerjesztett állapotok sűrűségfukcionál-elmélete

NAGY Ágnes

Debreceni Egyetem, Elméleti Fizika Tanszék, Bem tér, 6/b, 4026 Debrecen, Magyarország

## 1. Bevezetés

A sűrűségfukcionál-elmélet Thomas<sup>1</sup>, Fermi<sup>2</sup> és Dirac<sup>3</sup> munkásságáig nyúlik vissza. Jelentősek a hazai előzmények, tradíciók is. A Műegyetemen Gombás Pál megírta nagy hatású könyvét az atom statisztikus elméletéről<sup>4</sup>. A korreláció tárgyalására kidolgozott módszerére mint Thomas-Fermi-Dirac-Gombás-modellre hivatkoztak. A „Gombás-iskola” kiváló kutatója, Gáspár Rezső, alkotta meg a terület egyik alapcikkét<sup>5</sup>, mely az idézettség egyik klasszikusává vált<sup>6</sup>. Gáspár Rezső Debrecenben teremtett iskolát, ahol a sűrűségfukcionál-elmélet korai változata, az ún. X módszer volt az egyik fő kutatási irány. Innen indult és teremtette meg saját iskoláját jelen sorok írója elsősorban a sűrűségfukcionál-elmélet gerjesztett állapotokra való általánosításával. Tanítványaimmal többek között tanulmányoztuk a korrelációs funkcionált<sup>7,8</sup>, a kinetikus energia funkcionált<sup>9,10</sup> és az utóbbi időben információelméleti fogalmakat is alkalmaztunk<sup>11</sup>. Fő kutatási területünk a gerjesztett állapotokra való kiterjesztése az elméletnek<sup>12,13</sup>. Ebben a cikkben a legújabb, Coulomb-rendszerekre vonatkozó, Ayers és Levy, amerikai kutatókkal kidolgozott elméletünket tekintem át.

## 2. Alapállapot

A sűrűségfukcionál-elméletet eredetileg a kvantummechanikai rendszer alapállapotának vizsgálatára dolgozták ki. A kvantummechanika szerint a Schrödinger-egyenletet kell megoldani, a hullámfüggvényt kell megkeresni. A hullámfüggvény általában sokváltozós függvény: N elektron esetén a változók száma 4N (az x, y, és z koordinátákon kívül a spint is tekintetbe kell venni). Az

$$n(\mathbf{r})=N\int|\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2 ds_1 ds_2 \dots ds_N \quad (1)$$

sűrűség viszont mindig csak 3 változós függvény. (n integrálja megadja az N elektronszámot.) A sűrűsége alapul leírás tehát sokkal egyszerűbb. Annak bizonyítása, hogy pusztán a sűrűség elegendő az alapállapot vizsgálatára Hohenberg és Kohn nevéhez fűződik. A Hohenberg-Kohn-tételek<sup>14</sup> kimondják, hogy (1) Az  $n(\mathbf{r})$  sűrűség egy triviális additív állandó erejéig egyértelműen meghatározza a  $v(\mathbf{r})$  külső potenciált; (2) Az alapállapot energiáfunkcionál minimumot vesz fel, ha a sűrűség megegyezik a valódi sűrűséggel.

Maga az elmélet elvben egzakt leírást tesz lehetővé. Nem ismert azonban a teljes energiáfunkcionál két tagja: a kinetikus és a kicserélődési-korrelációs funkcionálok. Így a gyakorlatban mindig valamilyen közelítéshez kell folyamodni a számítások elvégzéséhez.

Bár a kinetikus energiáfunkcionál egzakt alakját nem ismerjük, a kinetikus energiát egzaktul tudjuk tárgyalni az ún. Kohn-Sham-elméletben<sup>15</sup>. Ebben az elméletben a valódi (kölcsonható) rendszer helyett egy olyan kölcsonhatásmentes rendszert tekintünk, melynek sűrűsége megegyezik az eredeti kölcsonható rendszer sűrűségével. A kölcsonhatásmentes rendszer kinetikus energiáfunkcionálja ismert – sajnos nem mint a sűrűség, hanem – mint az egyrészesce függvények funkcionálja. A teljes energiáfunkcionálban a kölcsonható rendszer kinetikus energiája helyett a kölcsonhatásmentes rendszer kinetikus energiáját vesszük és különbségüket beolvasztjuk a kicserélődési-korrelációs funkcionálba. Majd a teljes energiát az  $u_i$  egyrészesce függvények funkcionáljának tekintve a variációs elv segítségével nyerjük a Kohn-Sham-egyenleteket:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{KS}(\mathbf{r}; [n])\right] u_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i u_i(\mathbf{r}), \quad (2)$$

melyekre, ha figyelembe vennék, hogy Slater<sup>16</sup> és Gáspár<sup>5</sup> már jóval előbb – igaz, nem olyan általánosan – közölte az egyenleteket, Slater-Gáspár-Kohn-Sham-egyenletek néven is hivatkoznak<sup>17</sup>. A részescek egy közös, lokális potenciáltérben mozognak:

$$v_{KS}(\mathbf{r}; [n]) = v(\mathbf{r}) + v_J(\mathbf{r}; [n]) + v_{xc}(\mathbf{r}; [n]), \quad (3)$$

mely tartalmazza a  $v$  külső potenciált, az elektronok tasztításából származó

$$v_J(\mathbf{r}; [n]) = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (4)$$

klasszikus Coulomb-potenciált és a továbbra is ismeretlen kicserélődési-korrelációs potenciált. Az egyrészesce függvényekből kiszámítható

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |u_i(\mathbf{r})|^2 \quad (5)$$

sűrűség a valódi rendszer sűrűségét adja. Bár a Kohn-Sham elmélet elvben egzaktul tárgyalja a kölcsonható rendszert, az egzakt kicserélődési-korrelációs potenciál ismeretlen. Az első közelítő - a sűrűség 1/3-dik hatványával arányos kicserélődési potenciált - Slater<sup>16</sup> alkalmazta. Tőle függetlenül, Gáspár<sup>5</sup> szintén a sűrűség 1/3-dik hatványával arányos potenciált javasolt, de más együtthatóval. Később a kutatók az  $\alpha=1$  (Slater) és az  $\alpha=2/3$  (Gáspár) közötti alkalmas paraméter értékeket választottak és X

\* e-mail: anagy@phys.unideb.hu

módszerként hivatkoztak rá. Ezt a módszert és a már korrelációt is tartalmazó LDA lokális sűrűségfüggő funkcionál módszert elsősorban a szilárdtestfizikában alkalmazták. Molekulák elektronszerkezetére általában nem ad kielégítő pontosságú eredményeket. Ráadásul a következő részben tárgyalandó Kato-tétel alapján sokan trivialisnak tekintették a Hohenberg-Kohn-tételeket. Az áttörés a 90-es években következett be, melyben döntő szerepe volt Robert Parr-nak. Az ő csoportja alkotta meg az egyik leggyakrabban használt nemlokális kicserélődési-korrelációs funkcionált (LYP)<sup>18</sup>, mely már sok esetben kémiai pontosságú eredményeket ad és írta meg (W. Yang társszerzővel) az első és mindmáig talán a legjobb, méltán népszerű (tan)könyvet<sup>19</sup> a sűrűségfüggő funkcionál-elméletéről. Emlékszem arra a mentoni konferenciára<sup>20</sup>, melyen igen élénk vita bontakozott ki W. Yang és J. Pople között a sűrűségfüggő funkcionál-elméletéről. Innentől kezdve rohamosan nőtt a sűrűségfüggő funkcionál-elmélet szerepe a kvantumkémiai számításokban. Ma már több mint 100 kicserélődési-korrelációs funkcionál áll rendelkezésre és különösen nagy rendszerek esetén az elektronszerkezeti számítások zömmel valamilyen közelítő sűrűségfüggő funkcionállal történnek. Walter Kohn 1998-ban a sűrűségfüggő funkcionál-elmélet kidolgozásáért kémiai Nobel-díjat kapott.

### 3. Kato tétele

Tekintsünk most Coulomb-rendszereket, azaz olyan rendszereket, melyekben a  $V$  külső potenciál Coulomb potenciálokból épül fel. Ez egy igen tág osztálya a lehetséges külső potenciáloknak, hiszen az atomok, molekulák, szilárdtestek mind ide tartoznak. A külső potenciál alakja:

$$V = - \sum_{i=1}^N \sum_{\beta=1}^M \frac{Z_{\beta}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\beta}|}, \quad (6)$$

ahol  $\mathbf{r}_i$  az  $i$ -edik elektron helyzetvektora,  $M$  a magok száma,  $Z_{\beta}$  és  $\mathbf{R}_{\beta}$  a  $\beta$ -adik mag rendszáma ill. helyzetvektora. A

$$\hat{H}\Psi_i = (\hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ee})\Psi_i = E_i\Psi_i \quad (7)$$

Schrödinger-egyenletben a  $\hat{H}$  teljes Hamilton-operátor a külső potenciálon kívül tartalmazza még a

$$\hat{T} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \quad (8)$$

kinetikus energia és a

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (9)$$

elektron-elektron energia tagokat.

Coulomb-rendszerekre fennáll Kato tétele<sup>21-23</sup>:

$$Z_{\beta} = -\frac{1}{2\bar{n}} \left. \frac{\partial \bar{n}}{\partial r} \right|_{r=R_{\beta}}, \quad (10)$$

ahol a jobb oldalon a  $\beta$ -adik mag körül gömbszimmetrikusan átlagolt elektronsűrűségnek a  $\beta$ -adik magtól mért  $r$  távolság szerinti deriváltja jelenik meg a  $\beta$ -adik mag helyén. A

Kato-tétel szerint, ha ismerjük az  $n$  elektronsűrűséget, ki tudjuk számítani a magok helyét, rendszámát és az elektronszámot. Meg tudjuk tehát adni a Hamilton-operátort, fel tudjuk írni a Schrödinger-egyenletet. Azaz, az elektronsűrűség minden információt tartalmaz a rendszerről. Ez a gondolatmenet Bright Wilson-tól<sup>24</sup> származik, aki egy 1965-ös konferencián a Hohenberg-Kohn-tétele trivialisnak nevezte. A Hohenberg-Kohn-tétel azonban egyáltalán nem trivialis. Egyrészt általánosabb, nemcsak Coulomb-rendszerekre érvényes. Másrészt variációs elven alapszik.

### 4. Gerjesztett állapotok

A sűrűségfüggő funkcionál-elméletet eredetileg alapállapotra dolgozták ki. Ma már azonban több módszer is rendelkezésre áll gerjesztett állapotok tárgyalására. Az alapállapot elmélet első egzakt általánosítása Theophilou<sup>25</sup> nevéhez fűződik. Ezt az altélelméletet fejlesztette tovább Gross, Oliveira és Kohn<sup>26</sup> sokaságelméletté. Bár ezek egzakt elméletek, nem ismert a sokaság kicserélődési-korrelációs funkcionálja, ami ráadásul attól is függ, milyen a sokaság; azaz az alap és gerjesztett állapotok milyen kombinációját vesszük. Nem egyszerű tehát közelítő funkcionált találni. Továbbá nehéz magasan gerjesztett állapotokat vizsgálni, hiszen a sokaság ilyenkor az összes alacsonyabban gerjesztett állapotot tartalmazza. Felmerül a kérdés, lehet-e egyetlen gerjesztett állapotra vonatkozó elméletet alkotni.

Az első ilyen elméletet e cikk szerzője dolgozta ki<sup>27,28</sup>. Az elmélet Kato tételén alapszik és ezért csak Coulomb-rendszerekre érvényes. Kato tétele ugyanis nemcsak alapállapotra, hanem gerjesztett állapotokra is fenn áll<sup>29-31</sup>, ugyanakkor itt nincs variációs elv. Kohn-Sham-szerű egyenletek az adiabatikus csatolás elvének felhasználásával vezethetők le.

Felmerül a kérdés, hogy lehetséges-e az alapállapot elméletéhez hasonló variációs elméletet alkotni egyetlen gerjesztett állapotra. A választ a Levy-Nagy-elmélet<sup>32,23</sup> adja meg. Az energiafüggő funkcionál azonban nemcsak a tekintett gerjesztett állapot sűrűségének, hanem az alapállapot sűrűségének is funkcionálja. (Az alapállapot sűrűség helyett vehetjük a külső potenciált is.) Tekintve, hogy ilyen bifunkcionálokkal elég körülményes dolgozni, visszatérünk jelen sorok írójának eredeti gondolatához, és megalkottuk az egyetlen gerjesztett állapotra vonatkozó Coulomb-potenciálra érvényes, Ayers-Levy-Nagy<sup>34,35</sup> elméletet, melynek áttekintése következik.

Tétel: A Coulomb-rendszer elektronsűrűsége meghatározza a külső potenciált.

A bizonyítás Kato tételén alapszik. A (10) képlet felírható a  $k$ -adik gerjesztett állapot sűrűségére:

$$Z_{\beta} = -\frac{1}{2\bar{n}_k} \left. \frac{\partial \bar{n}_k}{\partial r} \right|_{r=R_{\beta}} \quad (11)$$

$\bar{n}_k$  megadja a magok helyét, a rendszámokat és az elektronok számát, azaz a  $V$  külső potenciált.

Tétel: A  $k$ -adik gerjesztett állapot sűrűsége nemcsak a Hamilton-operátort, hanem az  $E_k$  energia-sajátértéket is meghatározza.

A sűrűség aszimptotikus viselkedése<sup>36-40</sup> az  $I_k$  ionizációs energiától függ:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \frac{\partial \ln n_k}{\partial r} = -\sqrt{8I_k} \quad (12)$$

ahol

$$I_k = E_1^{(N-1)} - E_k \quad (13)$$

és  $E_1^{(N-1)}$  a rendszer alapállapotú energiája egy elektron eltávolítása után. Mivel  $E_1^{(N-1)}$  a  $k$ -t nem tartalmazza elvben  $E_k$  kiszámítható a sűrűségből.

Definiáljuk most az  $F[n]$  funkcionált:

$$F[n] = E - \int n(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (14)$$

A tételekből következik, hogy ha az  $n$  sűrűséget ismerjük, akkor abból a  $v$  külső potenciált és az  $E$  energiát is megkaphatjuk, tehát  $F$  is ismert a Coulomb-rendszer bármelyik kötött stacionárius állapotára. Fontos, hogy itt  $n$  valamely Coulomb-rendszer sűrűsége legyen. Azonban nincs egyszerű módszer annak eldöntésére, hogy egy adott sűrűség valamely Coulomb-rendszer sűrűsége-e<sup>34</sup>. Szerencsére ez a probléma elkerülhető, ha az  $F$  funkcionált tetszőleges sűrűségekre definiáljuk.

Legyen  $n$  egy tetszőleges próbasűrűség,  $n^{Coul}$  pedig valamely Coulomb-rendszer  $k$ -adik gerjesztett állapotához tartozó sűrűsége. Az  $F$  bifunkcionált a kinetikus és az elektron-elektron energia tagok összegének a  $\Psi$  hullámfüggvényre való minimalizálása adja:

$$F[n, n^{Coul}] = \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad (15)$$

$$\{ \langle \Psi | \psi_j^{Coul}[n^{Coul}] \rangle = 0 \}_{j=1}^{k-1}$$

A minimalizálás csak olyan hullámfüggvényekre történik, melyekhez tartozó sűrűség  $n$  és melyek ortogonálisak az  $n^{Coul}$  sűrűséggel jellemzett Coulomb-rendszer valamennyi alacsonyabb energiájú állapotára.

Olyan univerzális  $F$  funkcionált kívánunk definiálni, mely csak az  $n$  funkcionálja. Feltételezzük, hogy az  $n$  (nem Coulomb) sűrűséghez közel létezik egy  $n^{Coul}$  Coulomb-sűrűség. (A sűrűségek 'távolságának' értelmezésére itt nem térünk ki; lásd Ref. 27.) Ha több Coulomb-sűrűség is van egyformán közel, akkor válasszuk azt, melyre  $F$  a legkisebb. Azaz, a funkcionál definíciója:

$$F_\varepsilon^{Coul}[n] = \min_{n^{Coul}} F[n, n^{Coul}] \quad (16)$$

ahol

$$|n^{Coul} - n| \leq \varepsilon \quad (17)$$

Feltételezzük, hogy  $\varepsilon$  elég nagy ahhoz, hogy van legalább egy Coulomb-sűrűség  $\varepsilon$ -nál közelebb. A funkcionált végül a legkisebb  $\varepsilon$ -hoz tartozó  $F^{Coul}$  adja meg:

$$F^{Coul}[n] = F_{\varepsilon_{min}}^{Coul}[n] \quad (18)$$

Vegyük észre, itt a  $k$  már nem szerepel. Az  $F^{Coul}$  konstrukciójakor  $k$  valamennyi lehetséges értékén végig kell menni. A  $k=1$  eset éppen az alapállapotot adja, a  $k=2$  eset az első gerjesztett állapotot, stb. Vagyis,  $F^{Coul}$  alap és gerjesztett állapotokra egyaránt alkalmazható. Nincs szükség tehát külön alapállapotú funkcionálra, ill. külön-külön az egyes gerjesztett állapotokra vonatkozó funkcionálokra. Megteszi ez az egyetlen  $F^{Coul}$  funkcionál bármelyik esetre. Egyelőre nem tudjuk, hogy  $F^{Coul}$  milyen tulajdonságokkal rendelkezik. Feltéve, hogy  $F^{Coul}$ -nak létezik a funkcionálderiváltja, fennáll a

$$v^{Coul}(\mathbf{r}; [n]) = -\frac{\delta F^{Coul}[n]}{\delta n} \quad (19)$$

Euler-egyenlet egy konstans erejéig.

A (19) egyenlet megoldásával megkaphatjuk a keresett sűrűséget.  $F^{Coul}$  azonban nem ismert és most még közelítő funkcionálok sincsenek. Nagyon valószínű, hogy az eredeti elmélethez hasonlóan itt is érdemesebb kölcsönhatásmentes rendszert vizsgálni, hiszen ennek a kinetikus energia-funkcionálja ismert és csak a kicserélődési-korrelációs funkcionált kell közelíteni.

## 5. Kölcsönhatásmentes rendszer

Tekintsük a kölcsönhatásmentes rendszer Schrödinger-egyenletét

$$\widehat{H}^0 \Phi_j = (\widehat{T} + \widehat{V}^0) \Phi_j = E_j^0 \Phi_j \quad (20)$$

A  $\widehat{V}^0$  potenciált úgy definiáljuk, hogy a  $\Phi_l$  hullámfüggvényű  $l$ -edik stacionárius állapot sűrűsége egyezzen meg a valódi, kölcsönható Coulomb-rendszer adott  $n_k^{Coul}$  sűrűségével és  $\Phi_l$  legyen ortogonális valamennyi alacsonyabb energiájú állapotra. Bár ez egy nagyon erős feltétel, elvben mégis előfordulhat, hogy több potenciálra is teljesül. Ebben az esetben válasszuk azt a potenciált melyhez tartozó  $n_1^0$  alapállapotú sűrűség a legközelebb van a valódi, kölcsönható Coulomb-rendszer  $n_1^{Coul}$  alapállapotú sűrűségéhez:  $|n_1^{Coul} - n_1^0| \leq \delta_{min}$ . A Coulomb-sűrűségéhez tartozó kölcsönhatásmentes kinetikus energia definíciója:

$$T_s^{Coul}[n_k^{Coul}] = \min_{\Phi \rightarrow n_k^{Coul}} \langle \Phi | \hat{T} | \Phi \rangle \quad (21)$$

$$\{ \langle \Phi | \psi_j[n_k^{Coul}] \rangle = 0 \}_{j=1}^{l-1}$$

$$||n_1^{Coul} - n_1^0|| \leq \delta_{min}$$

Vegyük észre, hogy  $l$  különbözhet  $k$ -tól, azaz,  $n_k^{Coul}$  nem szükségszerűen a kölcsönhatásmentes rendszer  $k$ -adik gerjesztett állapotának a sűrűsége. A következő lépésben definiáljuk a  $T_s$  nemkölcsönható kinetikus energiát tetszőleges, nem szükségképpen Coulomb-sűrűségre. Erre



azért van szükség, hogy majd tudjunk funkcionálderiváltat képezni. Konstruáljunk először egy bifunkcionált, azaz tekintsük  $T_s$ -t mint a tetszőleges  $n$  sűrűség és az  $n_k^{Coul}$  Coulomb-sűrűség funkcionálját:

$$T_s^{Coul}[n, n_k^{Coul}] = \min_{\Phi \rightarrow n} \langle \Phi | \hat{T} | \Phi \rangle \quad (22)$$

$$\left\{ \langle \Phi | \Phi_j [n_k^{Coul}] \rangle = 0 \right\}_{j=1}^{l-1}$$

$$||n_1^{Coul} - n_1^0|| \leq \delta_{min}$$

Azaz, a minimalizálásnál megköveteljük, hogy a  $\Phi$ -hez tartozó sűrűség egyezzen meg az adott  $n$ -nel,  $\Phi$  legyen ortogonális valamennyi  $\Phi_j$ -re ( $1 \leq j < l$ ) és  $n_1^0$  a lehető legközelebb legyen  $n_1^{Coul}$ -hez.

A  $T_s^{Coul}$  konstruálása során feltesszük, hogy van legalább egy Coulomb-sűrűség, mely közel van az  $n$ , nem szükségképpen Coulomb-sűrűséghez. Tekintsük először a

$$T_{s,\varepsilon}^{Coul}[n] = \min_{n_k^{Coul}} T_s^{Coul}[n, n_k^{Coul}] \quad (23)$$

funkcionált, ahol

$$|n_k^{Coul} - n| \leq \varepsilon \quad (24)$$

$\varepsilon$  legyen elég nagy ahhoz, hogy találjunk legalább egy Coulomb-sűrűséget  $n$   $\varepsilon$ -nál kisebb környezetében. Jelölje  $\varepsilon_{min}$   $\varepsilon$  lehető legkisebb értékét.  $T_s^{Coul}$  definíciója:

$$T_s^{Coul}[n] = T_{s,\varepsilon_{min}}^{Coul}[n] \quad (25)$$

Ha történetesen több Coulomb-sűrűség van  $n$ -től azonos távolságban, akkor azt választjuk, melyhez a legkisebb kinetikus energia tartozik.

Miután definiáltuk a  $T_s^{Coul}$  kinetikus energia funkcionált, a variációs elv segítségével azonnal kaphatjuk a Coulomb-rendszer  $k$ -adik gerjesztett állapotához tartozó Kohn-Sham-egyenleteket:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + w(\mathbf{r}; [n_k]) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (26)$$

A  $w(\mathbf{r}; [n_k])$  Kohn-Sham-potenciál kielégíti a

$$w(\mathbf{r}; [n]) = -\frac{\delta T_s^{Coul}[n]}{\delta n} \quad (27)$$

Euler-egyenletet. A gerjesztett állapot

$$n_k(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^m \lambda_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (28)$$

sűrűsége felírható a  $\varphi_i$  pályákkal és a  $\lambda_i$  betöltési számokkal. Ez utóbbiak értéke nem-degenerált esetben a 0, 1 és 2 értékeket vehetik fel. Az összegzés azon  $m$  értékig történik, mely a legnagyobb energiájú, 0-tól különböző betöltési számú pályát jelöli.

Hangsúlyozzuk, hogy bár a fenti „bonyolult” definíciókban mindenütt szerepelnek a hullámfüggvények, ez nem jelenti azt, hogy ténylegesen meg is kell határoznunk azokat. Az

eredeti, alapállapotú elmélethez hasonlóan itt is csak a definícióban fordulnak elő és a számításokban csak a Kohn-Sham-egyenleteket kell megoldani.

Ahhoz, hogy a  $w(\mathbf{r}; [n_k])$  Kohn-Sham-potenciált az alapállapotúhoz hasonló alakban tudjuk felírni, először bontsuk fel az  $F^{Coul}$  funkcionált kinetikus, klasszikus Coulomb és kicserélődési-korrelációs funkcionálok összegére (hasonlóan az alapállapotú elmélethez):

$$F^{Coul}[n] = T_s^{Coul}[n] + J^{Coul}[n] + E_{xc}^{Coul}[n] \quad (29)$$

Ezen funkcionálok funkcionálderiváltjai rendre megadják a  $w$  Kohn-Sham-potenciál negatívját, a  $w_J$  klasszikus Coulomb-potenciált és a

$$v_{xc}^{Coul}(\mathbf{r}; [n]) = -\frac{\delta E_{xc}^{Coul}[n]}{\delta n} \quad (30)$$

kicserélődési-korrelációs potenciált. Mivel az  $F^{Coul}$  funkcionál funkcionálderiváltja éppen a  $v^{Coul}$  külső potenciált adja előjeltől eltekintve, a

$$w(\mathbf{r}; [n_k]) = v^{Coul}(\mathbf{r}) + v_J(\mathbf{r}; [n_k]) + v_{xc}^{Coul}(\mathbf{r}; [n_k]) \quad (31)$$

Kohn-Sham-potenciál valóban az alapállapotúhoz hasonló alakban írható fel. A

$$E^{Coul}[n_k] = T_s^{Coul}[n_k] + J^{Coul}[n_k] + E_{xc}^{Coul}[n_k] + \int n_k(\mathbf{r}) v^{Coul}(\mathbf{r}; [n]) d\mathbf{r} \quad (32)$$

teljes energia szintén az alapállapotúhoz hasonló alakot ölt.

A kicserélődési-korrelációs funkcionál egzakt alakja nem ismert, ahogy az eredeti sűrűségfüggvény-elméletben sem. A tárgyalt elmélet ugyan megadja az egzakt definíciókat, de ezek nem használhatók konkrét számításokhoz, hiszen a hullámfüggvényeket nem ismerjük, sőt el is akarjuk kerülni azokat a funkcionálok alkalmazásával. A jövőben tehát az lesz a feladat, hogy közelítsük a kicserélődési-korrelációs funkcionált. Ebben nagy segítséget jelenthetnek az alapállapotú közelítő funkcionálok konstruálásánál szerzett tapasztalatok. Az egyre pontosabb közelítő funkcionálok modellezését Perdew<sup>41</sup> Jákob létrájával szemléltette. Ahogy ezen a létrán haladunk felfelé, minden fokkal a közelítés pontosabbá, de egyúttal bonyolultabbá is válik. A legelső fok a már említett lokális funkcionál (LDA), mely csak a sűrűség függvénye. A következő fok a gradiens közelítés, mely a sűrűség és a sűrűség gradiensek függvénye. Még tovább haladva felfelé, bejönnek a sűrűség magasabb deriváltjai, a kinetikus energia, sőt maguk a Kohn-Sham-pályák is. (Vegyük észre, hogy ezek mind a sűrűség funkcionáljai, a funkcionál a függvénynél jóval bonyolultabb fogalom.) A létra adott fokán is végtelen sok közelítő funkcionál alkotható és valóban nagyszámú változatot találhatunk az irodalomban.

Bár nem ismerünk egyértelműen szisztematikus eljárást a pontosság javítására, van egy fontos támpont. Kiderült, hogy azok a közelítő funkcionálok teljesítenek a legjobban, melyek több fontos egzakt relációt, tételt kielégítenek<sup>42</sup>.

Ezért a jövőben olyan egzakt összefüggéseket fogunk keresni, melyek teljesülnek ezen új elméletben definiált funkcionálokra. Példaként tekintsünk egy ilyen feltételt. Az első gerjesztett állapot sűrűségének a lecsengését a (12) képlet szerint az  $I_2$  ionizációs energia ill. az  $\varepsilon_m$  legmagasabb betöltött pálya energia határozza meg:

$$I_2 = E_1^{(N-1)} - E_2 \quad (33)$$

Itt azt használtuk fel, hogy a valódi és a kölcsönhatásmentes rendszer sűrűsége megegyezik. Az alapállapotú számításokban a sűrűség aszimptotikus lecsengésére vonatkozó tételt gyakran használják a közelítések tesztelésére.

Végezetül megemlítjük, hogy napjainkban a gerjesztési energiákat általában az időtől függő sűrűségfunkcionál-elmélet<sup>43-45</sup> (TDDFT) segítségével számolják. A ma használatos közelítésben ez a módszer nem ad kielégítő eredményeket kétszeres gerjesztések esetére. Az itt bemutatott időtől független elmélet alkalmas közelítés(ek) kidolgozása után megoldást nyújthat erre a problémára.

#### Hivatkozások

1. Thomas, L. H. *Proc. Camb. Phil. Soc.* 1927, 23, 542. <https://doi.org/10.1017/S0305004100011683>
2. Fermi, E. *Z. Phys.* 1928, 48, 73. <https://doi.org/10.1007/BF01351576>
3. Dirac, P. A. M. *Proc. Camb. Phil. Soc.* 1930, 26, 376. <https://doi.org/10.1017/S0305004100016108>
4. Gombás, P. *Die statistischen Theorie des Atoms und Ihre Anwendungen*, Springer-Verlag: Wien, 1949. <https://doi.org/10.1007/978-3-7091-2100-9>
5. Gáspár, R. *Acta Phys. Hung.* 1954, 3, 263. <https://doi.org/10.1007/BF03156234> Az angol fordítás Gáspár Rezső 80. születésnapjára megjelent kötetben: *Theochem*, 2000, 501-502, 1. Ford: Gál, T. Szerk. Nagy, Á.; Csizmadia, I. G. [https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(99\)00408-X](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(99)00408-X)
6. Gáspár, R. *Citation Classics*, 1992, 38, sept 21. <http://garfield.library.upenn.edu/classics1992/A1992JL31900001.pdf>
7. Süle, P.; Gritsenko, O. V.; Nagy, Á.; Baerends, E. J. *J. Chem. Phys.* 1995, 103, 10085. <https://doi.org/10.1063/1.469911>
8. Bene, E.; Nagy, Á. *Chem. Phys. Lett.* 2000, 324, 475. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(00\)00674-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(00)00674-6)
9. Gál, T.; Nagy, Á. *J. Mol. Struct. (Theochem)* 2000, 501, 167. [https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(99\)00425-X](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(99)00425-X)
10. Jánosfalvi, Z.; Sen, K. D.; Nagy, Á. *Phys. Lett. A*, 2005, 344, 1. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2005.05.101>
11. Godó, B.; Nagy, Á. *J. Math. Phys.* 2017, 58, 052702. <https://doi.org/10.1063/1.4983661>
12. Andrejkovics, I.; Nagy, Á. *Chem. Phys. Lett.* 1998, 296, 489. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)01075-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)01075-6)
13. Tasnádi, F.; Nagy, Á. *Int. J. Quantum Chem.* 2003, 92, 234. <https://doi.org/10.1002/qua.10510>
14. Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.* 1964, 136B, 864. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
15. Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev.* 1965, 140A, 1133. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>
16. Slater, J. C. *Phys. Rev.* 1951, 81, 385. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.81.385>
17. A Gáspár Rezső 80. születésnapjára megjelent kötetben: *Theochem*, 2000, 501-502, javasoltuk, hogy a szerzők ezentúl a Kohn-Sham-egyenletekre Slater-Gáspár-Kohn-Sham-egyenletek néven hivatkozzanak. Ez a javaslat azonban már túl későn történt, addigra már annyira ismertté és elfogadottá vált a Kohn-Sham-egyenletek elnevezés.
18. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B*, 1988, 37, 785. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>
19. Parr, R. G.; Yang, W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press: New York, 1989.
20. *VII. International Congress of Quantum Chemistry*, Menton (France) 1991.
21. Kato, T. *Commun. Pure Appl. Math.* 1957, 10, 151. <https://doi.org/10.1002/cpa.3160100201>
22. Pack, R. T.; Brown, W. B. *J. Chem. Phys.* 1966, 45, 556. <https://doi.org/10.1063/1.1727605>
23. Steiner, E. *J. Chem. Phys.* 1963, 39, 2365. <https://doi.org/10.1063/1.1701443>
24. Handy, N. C. *In Quantum Mechanical Simulation methods for Studying Biological Systems*, 1996, Bicout, D.; Field, M. eds. Springer-Verlag: Heidelberg, p.1.
25. Theophilou, A. K. *J. Phys. C*. 1979, 12, 5419. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3719/12/24/013/meta>
- 26a. Oliveira, L. N. ; Gross, E. K. U. ; W. Kohn, *Phys. Rev. A*, 1988, 37, 2805; 2809; 2821. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.37.2805>
- 26b. Gross, E. K. U. Oliveira, L. N. W. Kohn, *Phys. Rev. A*, 1988, 37, 2809 <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.37.2809>
- 26c. Oliveira, L. N. ; Gross, E. K. U. ; W. Kohn, 2821 <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.37.2821>
27. Nagy, Á. *Int. J. Quantum. Chem.* 1998, 69, 247. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-461X\(1998\)69:3<247::AID-QUA4>3.0.CO;2-V](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-461X(1998)69:3<247::AID-QUA4>3.0.CO;2-V)
28. Nagy, Á. *Int. J. Quantum. Chem.* 1998, 70, 681. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-461X\(1998\)70:4/5<681::AID-QUA14>3.0.CO;2-5](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-461X(1998)70:4/5<681::AID-QUA14>3.0.CO;2-5)
29. Nagy, Á.; Sen, K. D. *Chem. Phys. Lett.* 2000, 332, 154. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(00\)01250-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(00)01250-1)

#### 6. Összefoglalás

Egységes, időtől független elméletet dolgoztunk ki Coulomb-rendszerek kötött állapotainak leírására. A Coulomb-rendszerek gyakoriak, hiszen ide tartoznak pl az atomok és a molekulák. Ugyanakkor, a Coulomb-rendszerek különleges tulajdonságokkal rendelkeznek. Ezek következménye, hogy a sűrűség egyértelműen meghatározza a Hamilton-operátort és az energia sajátértéket is alap és gerjesztett állapotban egyaránt. Így elegendő egyetlen, univerzális funkcionált definiálni, azaz nincs szükség külön alapállapotú ill. külön-külön az egyes gerjesztett állapotokra vonatkozó funkcionálokra. Megteszi ez az egyetlen funkcionál bármelyik esetre. Levezettük az új elméletben a Kohn-Sham-szerű egyenleteket és kicserélődési-korrelációs funkcionált definiáltunk.

#### Köszönetnyilvánítás

A cikket a Nemzeti kutatási Fejlesztési és Innovációs Alap 123988 sz. projektje és az Európai Unió Szociális Alap társfinanszírozásával megvalósuló EFOP-3.6.2-16-2017-00005 projektje támogatták.

30. Nagy, Á.; Sen, K. D. *J. Phys. B* **2000**, *33*, 1745. <https://doi.org/10.1088/0953-4075/33/9/306>
31. Nagy, Á.; Sen, K. D. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 6300. <https://doi.org/10.1063/1.1402165>
32. Levy, M.; Nagy, Á. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 4361. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.83.4361>
33. Nagy, Á.; Levy, M. *Phys. Rev. A* **2001**, *63*, 052502. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.63.052502>
34. Ayers, P. W.; Levy, M.; Nagy, Á. *Phys. Rev. A* **2012**, *85*, <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.85.042518>
35. Ayers, P. W.; Levy, M.; Nagy, Á. *J. Chem. Phys.* **2015**, *143*, 191101. <https://doi.org/10.1063/1.4934963>
36. Morrell, M. M.; Parr, R. G.; Levy, M. *J. Chem. Phys.* **1975**, *62*, 549. <https://doi.org/10.1063/1.430509>
37. Levy, M.; Parr, R. G. *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 2707. <https://doi.org/10.1063/1.432492>
38. Katriel, J.; Davidson, E. R. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1980**, *77*, 4403. <https://doi.org/10.1073/pnas.77.8.4403>
39. Levy, M.; Perdew, J. P.; Sahni, V. *Phys. Rev. A*, **1984**, *30*, 2745. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.30.2745>
40. Almladh, C. O.; von Barth, U. *Phys. Rev. B*, **1985**, *31*, 3231. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.31.3231>
41. Perdew, J. P.; Schmidt, K. *AIP Conf. Proc.* **2001**, *577*, 1. <https://doi.org/10.1063/1.1390175>
42. Sun, J.; Ruzsinszky, A.; Perdew, J. P. *Phys. Rev. Lett.* **2015**, *115*, 036402. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.115.036402>
43. Runge, E.; Gross, E. K. U. *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *52*, 997. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.52.997>
44. Casida, M. E.; Huix-Rotlant, M. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2012**, *63*, 287. <https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-032511-143803>
45. Maitra, N. T. *J. Chem. Phys.* **2016**, *144*, 220901. <https://doi.org/10.1063/1.4953039>

### Density functional theory of excited states

The density functional theory is one of the most efficient and promising methods of quantum chemistry. It is a theory of electronic structure that involves the electron density as basic unknown instead of the electronic wave function. The subject has a long history, beginning with the works of Thomas, Fermi, and Dirac.

Hungary has a long tradition in density functional theory. The preliminaries of this method goes back to Gombás who made very important advances in the statistical theory of atoms. One member of his notable school, Gáspár produced one of the key papers in the subject that became a citation classic. This paper can be considered as the forerunner of the celebrated work of Kohn and Sham. Gáspár established a research group in Debrecen. The author of this paper was also a member of this group and founded later her own group on density functional theory with a special emphasis on excited states.

The density functional theory was rigorously formulated by Hohenberg and Kohn. It is originally a ground-state theory valid for local external potential. According to the first Hohenberg-Kohn theorem the density determines the external potential up to an additive constant. The second Hohenberg-Kohn theorem states that the ground-state energy functional takes its minimum at the true ground-state density. These theorems have the consequence that in the knowledge of the density, all properties of the ground-state quantum system can be, in principle, determined. It means that we do not need the many-variable wave function, it is enough to have the density that is always a three-variable function independently of the number of electrons. The fact that the density has all information about the system generates a huge simplification in numerical calculations and explains the unparalleled success of the theory.

Though the theory is exact, the energy functional is not known exactly. There are two terms in it – the kinetic and the exchange-correlation functionals – that should be approximated in calculations.

In spite of the fact that the exact form of the kinetic energy functional is not known the kinetic energy can be exactly treated in the Kohn-Sham scheme. Kohn and Sham defined a non-interacting system, in which the electrons move independently in a common, local potential. The density of the non-interacting system is the same as that of the true, interacting system.

The non-interacting kinetic energy is not known as the functional of the density, but can be given as a functional of the one-particle orbitals. The variational principle leads to the Kohn-Sham equations. The Kohn-Sham potential can be partitioned as a sum of the external, classical Coulomb and exchange-correlation terms. The latter is the functional derivative of the exchange-correlation energy functional.

The exact form of the exchange-correlation functional is still unknown. The first approximation given by Slater was proportional to the one-third power of the density. Then a different factor was proposed by Gáspár and this factor was presented later in the Kohn-Sham paper. Since that time more and more accurate approximations have been worked out. Nowadays, more than hundred approximate functionals are available.

Following the works of Hohenberg and Kohn and Kohn and Sham and many other contributors the density functional theory is fast being improved upon and already is being regarded as competitive with the most powerful methods of conventional quantum chemistry. In 1998 Kohn was awarded a Noble prize in chemistry.

Density functional theory was originally formalized for the ground state. The theory was first rigorously generalized for excited states by Theophilou. The subspace theory of Theophilou was enlarged into the theory of unequally weighted ensembles of excited states by Gross, Oliveira and Kohn. However, the ensemble theories are complicated by the requirement that a whole ensemble of states has to be considered. Therefore we concentrated on individual excited-states.

According to the Hohenberg-Kohn theorem of the density functional theory the ground state electron density determines all molecular properties. Bright Wilson noticed that Kato's theorem provides an explicit procedure for constructing the Hamiltonian of a Coulomb system from the electron density. Then every property of the system can be determined by solving the Schrödinger equation to obtain the wave function. One has to emphasize, however, that this argument holds only for Coulomb systems. By contrast, the density functional theory formulated by Hohenberg and Kohn is valid for any local external potential.

The present author noticed that Kato's theorem is valid not only for the ground state but also for the excited states and derived Kohn-Sham-like equations using the concept of adiabatic connection. This theory, however, was a non-variational one. Therefore, Levy and Nagy worked out a variational theory for a single excited state. The functionals in this theory are bifunctionals. That is, they are functionals of not only the given excited-state density but of the ground-state density as well. But our goal was to create a theory that resembles the ground-state theory and the functionals depend on only the density of the excited state considered. It turned out that it is possible to achieve it for Coulomb systems.

Recently, Ayers, Levy and Nagy have worked out a time-independent density functional theory for excited states

of Coulomb systems. Restriction on Coulomb systems is not a severe limitation because all atoms, molecules and solids belong to hereabouts. We proved that the density of Coulomb system determines the external potential. A Coulomb density is special because it determines not only the Hamiltonian but the degree of excitation as well. We defined functionals that exist for all electron densities, even if they are not Coulombic. (There is no good way to discern whether a given density is Coulombic.) This step is important because functional derivatives are needed in order to obtain Euler equation. We defined the universal functional  $F^{\text{Coul}}$  for the kinetic plus electron-electron repulsion part of the total energy. This functional is appropriate for the ground state as well as for all bound excited states. One functional does it all.

We also derived Euler equation. Then we constructed a non-interacting system that has the same density as the original Coulomb system. The non-interacting kinetic energy functional was defined also for all electron densities. This Kohn-Sham version of the theory is particularly useful for computational implementation and desirable in order to obtain an accurate non-interacting kinetic energy component of the total energy. We showed that this functional may be computed exactly by means of Kohn-Sham like orbitals. The Kohn-Sham equations of the new theory strongly resembles to those of the ground-state theory.



# Elektronlokalizáció és a kémiai kötés

SURJÁN Péter

*ELTE Eötvös Loránd Tudományegyetem, Kémiai Intézet, Elméleti Kémiai Laboratórium,  
Pázmány Péter sétány 1/A, 1117 Budapest*

## 1. Bevezetés: akiktől tanultam

A hazai kvantumkémiai kutatások igen korán, már a második világháború előtt elkezdődtek. Fényes Imre, Gombás Pál Kolozsvárt majd Budapesten, később Szépfalusy Péter és Gáspár Rezső az atomok statisztikus és a pszeudopotenciálok elméletében kezdtek dolgozni és alkottak nemzetközi szinten figyelemre méltó eredményeket. Török Ferenc kísérleti spektroszkópusként kezdett kvantumkémiaiával foglalkozni, kiterjesztve ezzel a korábban nálunk csak fizikusok által művelt kvantumkémiaiát a kémikus társadalomra. Kapuy Ede volt az első, aki a címben említett elektronlokalizáció valamint a később említendő geminál-elmélet művelését kezdte Magyarországon, munkásságával nemzetközi visszhangot keltve. Ladik János elsősorban a polimerek kvantumkémiaiájának művelésével és biológiai rendszerekre végzett számításokkal került a nemzetközi élvonalba. Kajtár Mártont sem kell ebben a folyóiratban bemutatni: a kvantumkémia szempontjából az ő jelentősége abban áll, hogy kémikusként felfedezte a kvantummechanika alkalmazásának gyakorlati jelentőségét, megértette a kvantumkémia tudományának alapjait, munkájában alkalmazta, elméleti beállítottságú kutatókkal együttműködött, és mindezt professzionálisan tanította. Nem csoda, hogy fiatal kutatóként csodálattal és tisztelettel tekinttem ezekre a példaképekre, akiket (Gombás Pál kivételével) volt még szerencsém személyesen megismerni (Kajtár Mártonnal és Ladik Jánossal közös publikációink is voltak), de sajnos ma már nincsenek közöttünk.

A jelenleg is aktív tudósok közül öt nevet emelnék ki, akikkel szoros kapcsolatban voltam és vagyok: Pulay Péter, Kertész Miklós, Náray Szabó Gábor, Mayer István és Kürti Jenő nevét. Pulay a legismertebb magyar kvantumkémikus, büszke vagyok, hogy sokat diszkutálhattam vele komplikált kvantumkémiai problémákról. Kertész Miklós témavezetőm volt, amidőn a fizikus diplomához szükséges szaklaboratóriumi munkát végeztem az MTA KKKI-ban. A diploma után Náray-Szabó Gábor mellett kezdtem dolgozni, és ő vezetett be az elektronlokalizáció elméletébe, legfőképpen megértette velem ennek fontosságát. Ebben a munkában vett részt Mayer István is, akivel több évtizedes gyümölcsöző együttműködésünk kezdődött. Minden bizonnyal Tőle tanultam a legtöbbet, túlzás nélkül tekinthetem Őt mesteremnek. Az is nagy élmény volt, amikor bizonyos dolgokat együtt tanultunk meg vele. Kürti Jenő évfolyamtársam volt, és kísérleti fizikusként kezdett dolgozni. Érdeklődése később fordult a kvantumkémia szilárdtest-fizikai alkalmazásai felé, és ezen a területet sok sikeres együttműködésünk volt.

Külön említeném meg Ángyán János barátomat, aki alig volt fiatalabb nálam, pályatársam volt és évtizedekig dolgoztunk együtt. Sajnos nemrégén őt is elveszítettük.

Nem sorolom fel munkatársaim között tanítványaimat, pedig igazán sokat tanultam tőlük is. Többen közülük vezető oktatók, és komoly nemzetközi elismertségre tettek szert.

## 2. Mi a kvantumkémia?

A kvantumkémia kapcsán tudományági besorolás szempontjából két kérdést szoktak feltenni: vajon a fizikához vagy a kémiához tartozik-e, és (ami ettől kicsit különböző kérdés) kik művelik elsősorban, fizikusok vagy kémikusok?

Az utóbbi kérdésre könnyebb válaszolni: ez egyszerűen országonként és időszakonként változó. A skandináv államokban elsősorban fizikusok foglalkoznak kvantumkémiaiával, Észak Amerikában csaknem kizárólag kémikusok. Magyarországon a fizikus irányból indult a fejlődés, ma mindkettő megtalálható.

Hogy hova tartozik ez a diszciplína, már bonyolultabb kérdés. Nyilvánvaló, hogy ennek a tudománynak az alapjai a kvantummechanikában, tehát a fizikában vannak, de az is igaz, hogy leggyakoribb célja kémiai kérdések megválaszolása. Anyagtudományi alkalmazások esetén megint közelebb kerülhet pl. a szilárdtest fizikához. Lehetne határterületnek, vagy divatos szóval "interdiszciplináris" tudománynak mondani – ebben az értelemben mindkettőhöz tartozik. Az ellenkező véleményt jól kifejezi egy tudománytörténeti könyv<sup>1</sup> "Neither Physics nor Chemistry: a History of Quantum Chemistry" címe.

Jómagam kutatásaim során azt a hozzáállást választottam, hogy fizikus szemlélettel keresem a módszerfejlesztések lehetőségét és a kémiai jelenségek értelmezését illetve a kémiai kérdésekre adható válaszokat.

## 3. Kutatási területek

Kvantumkémiaiával diplomázó koromtól, 1978-tól foglalkozom, és érdeklődésem elsősorban az alábbi területekre terjed ki:

- CD spektroszkópia
- anyagtudomány
- az elektronkorreláció elmélete
- lokalizált elektronok
- perturbációs számítás és kémiai alkalmazásai

\* e-mail: surjan@chem.elte.hu

Az alábbiakban ezekhez a tématerületekhez szeretnék néhány gondolatot fűzni a legfontosabb konkrét eredmények említésével.

### 3.1 CD spektroszkópia

A cirkuláris dikroizmus spektroszkópiában az optikai rotátorerősség számításának elméletével foglalkoztam. Az itt kifejlesztett módszerek alkalmazásai során nagy örömmel dolgoztam együtt – többek között – Kajtár Mártonnal, Hermeicz Istvánnal és Hollósi Miklóssal. A témába Kajtár kérésére Kertész Miklós vezetett be még hallgató koromban.

### 3.2 Anyagtudomány

Ezen a területen a vezető polimerek, fullerének, nanocsövek voltak vizsgálataink tárgyai.

A polimerek kapcsán két fontos eredményről tennék említést: Kertész Miklóssal mi írtuk le először a szolitonok csapdázódását poliacetilénben. Kürti Jenővel pedig kidolgozunk egy elméleti módszert olyan új anyagok tervezésére, amelyek minél kisebb tiltott sávzélességgel rendelkeznek. Az általunk javasolt egyik vegyület egy közeli analógját később előállították<sup>2</sup>, és a mérések visszaigazolták az elméleti eredményeket.

A fullerének szerkezetének kutatásában a legfontosabb eredmény a C<sub>60</sub> molekula triplétt állapotának zéruster felhasadásának értelmezése volt. Ez a relativisztikus eredetű jelenség ebben az esetben a spin-spin kölcsönhatás következménye, és csak azért nem zérus, mert a triplétt állapotba történő gerjesztés során az ikozaéderes molekula Jahn-Teller torzulást szenved. A kísérleti kollégák nem értettek egyet abban, hogy a torzult állapot szimmetriája D<sub>5d</sub> vagy D<sub>2h</sub>. Kimutattuk, hogy az előbbi valósul meg oldatban, míg kristályos anyag esetén az utóbbi.

A nanocsövek vonatkozásában is megvizsgáltuk a Jahn-Teller torzulások lehetőségét és a zéruster felhasadásokat. A torzulások mértéke ezen rendszerek esetében nagyságrendekkel nagyobbak adódott, mint a merev szerkezetű klozo-klasztereknél. Speciális modellt dolgoztunk ki a különböző átmérőjű nanocsövek "intercső" kölcsönhatásainak leírására.

### 3.3 Az elektron korreláció elmélete

Ebben a pontban csak címszavakban sorolok fel néhány eredményt: "Connected" momentumok alkalmazása, geminál-alapú multi-referencia konfigurációs kölcsönhatás eljárás kifejlesztése, gerjesztett állapotokat leíró egyenletek ortogonalitási kényszerek alkalmazásával, magas gerjesztések alkalmazása csatolt klaszter módszerekkel, multi referenciás csatolt klaszter elmélet (Kállay Mihállal), magas rangú Hartree-Fock módszerek tárgyalása, csatolt klaszter elmélet általánosítása a momentumok módszerének alkalmazásával, a csatolt klaszter egyenletek stabilitási feltételeinek megadása, összetett részecskék elmélete. Ezen eredmények többsége diákjaimmal együttműködésben született.

### 3.4 Elektronlokalizáció és a kémiai kötés modellje

A molekulapályák térbeli lokalizálhatósága régóta ismert tény. Náray-Szabó Gáborral, Mayer Istvánnal, később Ángyán Jánossal és Ferenczy Györggyel műveltük ezt a területet. Célunk kezdetben az volt, hogy a kizárólag analízis céljára bevezetett *a posteriori*, azaz utólagos pályalokalizációs eljárások helyett *a priori* lokalizált pályázat építsünk fel, számottevően meggyorsítva ezzel molekuláris hullámfüggvények konstruálását. Érdekes módon ezekből a metodikai tanulmányokból egy kémia szempontból jelentős elvi eredmény is született. Az derült ki ugyanis, hogy a klasszikus, kétcentrumos kötéseknek megfelelő két atomra szigorúan lokalizált molekulapályák nem adnak elég pontos leírást, muszáj figyelembe vegyünk a kémiai kötések között fellépő delokalizációs effektusokat. Ezeknek a delokalizációs korrekcióknak két fajtáját sikerült azonosítani: a téren és a kötések át (*through space* és *through bond*) terjedő kölcsönhatásokat. Ez a distinkció szép magyarázattal szolgált a forgási barrierek eredével kapcsolatban. Igazoltuk, hogy a téren át terjedő kölcsönhatások már a perturbációszámítás 1. rendjében megjelennek, az egy kötésen keresztül terjednek a második rendben, az N kötésen terjednek pedig csak az N+1-edik rendben jelennek meg. Ezért a magasabb rendű effektusoknak igen kicsi szerepe van a forgási barrierek értelmezésében, a domináns kölcsönhatás a vicinális kötések között téren át terjed.

A lokalizált molekulapályák elméletének általánosításával a geminálók elméletéhez jutunk. Itt arról van szó, hogy a kémiai kötés két elektronját már nem egyszerűen egy kétszer betöltött molekulapályával írjuk le, hanem a kötéshez rendelt bázisfüggvények terében a két elektronra a Schrödinger egyenletet egzaktul megoldjuk. A témával Fock 1950-es javaslata<sup>3</sup> után többen foglalkoztak. Magyarországon Kapuy Ede volt az úttörő, akinek komoly érdemei vannak, hogy a geminálók nemzetközi szinten is nagyobb figyelmet kaptak az 1960-as évektől.

A mi idevágó eredményeink közül az első egy új, kémiai jelentéssel bíró formalizmus kiépítése volt. Ezt úgy lehet legkönnyebben megfogalmazni, hogy a kételektronos kémiai kötés létrehozó, korrelált elektronpárt (és a magányos párokat is) egy kvázi bozon szerű összetett részecskének tekintjük. Mivel a leírása a kémiai kötésen belül egzakt, a geminálókból álló hullámfüggvények hiányosságai közvetlenül a kételektronos kémiai kötés képének, a Lewis szerkezet modelljének a korlátait jelzik.

Ennek a témának a művelése jelenleg is nagy intenzitással folyik laboratóriumunkban. A téma iránt mélyebben érdeklődő olvasók számára két összefoglaló publikációt tudunk ajánlani<sup>4,5</sup>.

### 3.5 Perturbációszámítás

Laboratóriumunk talán legtöbb figyelmet keltett eredményei a perturbációszámítással állnak kapcsolatban. A címben megadott témához ezek úgy kapcsolódnak, hogy a geminálók közötti kölcsönhatást is sikeresen írtuk le

perturbációs eszközökkel. A témában az alábbi fontosabb eredmények születtek:

1. Intermolekuláris kölcsönhatások perturbációs leírása (főleg Mayer Istvánnal).
2. Kémiai kötések kölcsönhatásainak perturbációs elmélete.
3. A Rayleigh-Schrödinger perturbációs elmélet általánosítása a nemlineáris Schrödinger egyenlet esetére. Ilyen egyenlet adódik például akkor, ha egy molekulát nem *in vacuo*, hanem környezetében vizsgálunk, és a molekula által polarizált környezet visszahat a molekulára.
4. Csillapított perturbációs számítás: szingulárisá váló perturbációs nevezők kiküszöbölése.
5. A partíció problémája a perturbációs számításban<sup>6</sup>. Nem konvencionális partíciók vizsgálata. A Dyson partíció bevezetése: Korrelált ionizációs potenciálok alkalmazása a Hartree-Fock pályaenergiák helyett az elektronkorreláció perturbatív formuláiban alakilag helyes disszociációs potenciálgörbék számítása céljából egydetermináns alapú ("single reference") elméletekben. A Dyall-partíció kémiai alkalmazásai: kétféle kölcsönhatások bevezetése a nulladrendű operátorban. Konstans nevezőjű (=szingularitás mentes) perturbációs képletek alkalmazása. Az "optimált partíció" fogalmának kidolgozása és alkalmazása. Egy új eljárás, az ún. multikonfigurációs perturbációs számítás (MCPT) kidolgozása. A korrelációs energia Moller-Plesset energiakorrekcióinak kifejezése a Hartree-Fock sűrűségmátrix funkcionáljaként a perturbációs nevezők Laplace-transzformáltja segítségével. Végül legújabbban: divergens perturbációs sorok felösszegzése az analitikus folytatás módszereinek segítségével.

#### 4. Összefoglaló

Ebben a beszámolóban szubjektív szempontok alapján soroltuk fel a hazai kvantumkémiai kutatások azon meghatározó személyiségeit, akik a Laboratóriumunkban végzett munkánkra nagy hatással voltak. Címzavakban

foglaltuk össze Laboratóriumunk legfontosabb eredményeit. Ezekből a munkákból 1980 és 2018 között 150 nemzetközi és 10 hazai publikáció született, az előbbiekből többségükben a szakma vezető folyóirataiban jelentek meg. A publikációkra eddig több, mint 2700 független idézet érkezett.

A szerző köszönettel tartozik az MTA Kémiai Osztályának, hogy a jelen összefoglaló témájában 2018 tavaszán lehetőséget teremtett egy ilyen szemléletű ismertető előadás megtartására. Munkánkat folyamatosan támogatta az OTKA, jelenleg az NKFIH K115744 projektjén keresztül. A potenciálisan anyagtudományi jelentőségű módszerfejlesztések miatt köszönet illeti még a az ELTE 783-3/2018/FEKUTSRAT kiválósági programját is.

#### Hivatkozások

1. K. Gavroglu and A. Simoes, *Neither Physics nor Chemistry: a History of Quantum Chemistry*, The MIT Press, Cambridge, Massachusetts, London, England, **2011**. ISBN: 978-0262016186  
<https://doi.org/10.7551/mitpress/9780262016186.001.0001>
2. M. V. Lakshmikatham, D. Lorcy, C. Kordis-Kelley, J.P. Prakka, R. Metzger and M.P. Cava, *Adv Materials* **1993**, *5*, 723-726, <https://doi.org/10.1002/adma.19930051007>
3. F.A. Fock, *Dokl. Akad. Nauk USSR* **1950** *73* 735
4. P. R. Surján, *An Introduction to the Theory of Geminals*, *Topics in Current Chemistry*, **1999** *203* 63-88  
[https://doi.org/10.1007/3-540-48972-X\\_4](https://doi.org/10.1007/3-540-48972-X_4)
5. P. R. Surján, *Geminal Approach*, *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering, Theoretical and Computational Chemistry*, Ed. Jan Reedijk, Hiromi Nakai et al., Elsevier, **2016** ISBN: 978-0-12-409547-2  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.11468-4>
6. P.R. Surján and Á. Szabados, APPENDIX TO "STUDIES IN PERTURBATION THEORY": THE PROBLEM OF PARTITIONING, in: *Fundamental World of Quantum Chemistry, A Tribute to the Memory of Per-Olov Löwdin*, Vol. III., 129—185, eds.: E. J. Brändas and E. S. Kryachko, Kluwer, Dordrecht, **2004**,  
[https://doi.org/10.1007/978-94-017-0448-9\\_8](https://doi.org/10.1007/978-94-017-0448-9_8)

## Electron localization and the chemical bond

This review lists the names of a few Hungarian quantum chemists whose work has significant impact on the work of the present author. Then, a couple of research topics are mentioned which have been under study in the author's Laboratory in the last decades, followed by a summary of the most important results.

Hungarian quantum chemistry begins with the significant work by Imre Fényes, Pál Gombás, Péter Szépfalussy and Rezső Gáspár, who were physicists and have results in the field of statistical atomic theory and pseudopotentials. Later, the name of Ferenc Török has to be mentioned. He was an experimental spectroscopist, a chemist, who has realized the importance of quantum chemistry in the 1960's and started to teach it to chemistry students at the Eötvös Loránt University. János Ladik was working in the quantum theory of polymers and biological systems. Márton Kajtár was an organic chemist, who appreciated quantum chemistry very much and initiated cooperation with quantum chemists both in Hungary and internationally to explain and even to predict chemical phenomena and measurements theoretically. Unfortunately these colleagues are not any more with us.

The key names of the Hungarian quantum chemistry who are still active and whose work has significantly influenced the author's research are: Péter Pulay, Miklós Kertész, Gábor Náray Szabó, István Mayer and Jenő Kürti. Last but not least, I must mention my close friend János Ángyán who left us two years ago and we miss him very much. Of course, quantum chemistry is cultivated currently by many other scientists in Hungary who also have significant work in fields somewhat further from my interest.

The research areas I am (or I was) particularly interested in can be listed as

- CD spectroscopy
- material sciences
- theory of electron correlation
- localization problems in electronic systems
- perturbation theory and its applications to chemical systems.

In CD spectroscopy, I was engaged with the theory of optical rotatory strengths. I was fortunate to cooperate in this subject with Márton Kajtár, István Hermecz and Miklós Hollósi.

In the field of material science, I studied conducting polymers, fullerenes and nanotubes. With Miklós Kertész, we were the first who described trapings of solitons in

polyacetylene. With Jenő Kürti, we designed several low-gap polymers theoretically. Understanding and calculating the zero-field splitting of the triplet states of C<sub>60</sub> molecule was a fascinating project in my laboratory. Jahn-Teller distortion in fullerenes and in nanotubes was also an interesting study.

A few keywords in the field of electron correlation theory I have worked with my students are: connected moments, geminal-based multi-reference theories, excited states of molecular systems, coupled cluster theory, high-rank Hartree-Fock methods.

An important subject I was very much interested in from the 1980-s, and I am still interested, is the localization problem and the theoretical model of the chemical bond. Cooperating extensively with Gábor Náray Szabó, István Mayer, János Ángyán and György Ferenczy, we constructed *a priori* localized molecular orbitals and used them to classify delocalising (through space and through bond) interactions. This theory gave a simple explanation of the origin of torsional barriers.

By generalizing the concept of localized molecular orbitals, we arrived at the theory of two-electron functions, the so called geminals. We constructed an algebraic formalism to deal with geminals by describing the localized chemical bonds as composite quasiparticles consisting of two electrons. The chemical message of this model is important: since the description of geminals within the chemical bond is exact, any failure of this picture is connected to the limitation of the concept of localized chemical bonds.

Main results in perturbation theory: description of inter-molecular and inter-bond interactions, generalization to non-linear Schrödinger equations, damping in perturbation theory, the theory of partitioning in perturbation theory, introduction of optimal partitioning, development of multi-configuration perturbation theory, description of perturbative corrections of electron correlation as a functional of the Hartree-Fock density matrix.

Very recently we study different mathematical tools for the resummation of divergent perturbational series.

Between 1980 and 2018 some 150 international paper was published on the above topics, and 10 more in Hungarian journals. They attracted close to 3000 independent citations.



# Az ultranagy-hatékonyságú folyadékkromatográfia határai

KORMÁNY Róbert<sup>a\*</sup> és FEKETE Szabolcs<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Egis Gyógyszergyár Zrt., Keresztúri út 30-38., 1106 Budapest, Magyarország

<sup>b</sup>University of Geneva, University of Lausanne, School of Pharmaceutical Sciences,  
Group of Analytical Pharmaceutical Chemistry, CMU - Rue Michel Servet, 1, 1211 Geneva 4 – Switzerland

## Bevezetés

Az analitikai vizsgálatok, így a nagyhatékonyságú folyadékkromatográfia (HPLC), egyik kulcsfontosságú kérdése, az elemzés időszükséglete. Az elemzési idő tulajdonképpen a mintaelőkészítésre, a HPLC-s mérésre és az eredmény kiértékelésre szánt összes időszükséglet. A gyors folyadékkromatográfiai technikák megjelenése előtt az esetek döntő többségében a HPLC mérés időszükséglete volt a legnagyobb, tehát ez volt az elemzés sebesség-meghatározó lépése. Ez különösen igaz a gyógyszeriparra, ahol egy szennyezésprofil vizsgálat során a hatóanyag mellett különböző kromatográfiai tulajdonsággal rendelkező szennyezőket kell minőségileg azonosítani és mennyiségileg meghatározni. A feladatot tovább bonyolítja, hogy a hatóanyag és szennyezők mennyiségében 4-5 nagyságrendnyi különbség lehet. Egy bonyolultabb elemzés, gyors folyadékkromatográfiai technikák alkalmazása nélkül, akár 1-2 órát is igénybe vehet. Ezzel szemben a mintaelőkészítés legtöbbször csupán egy beoldási lépésből és egy mechanikai tisztításból (szűrés, centrifugálás) áll, a mérési adatok kiértékelésére pedig speciális szoftverek állnak rendelkezésre. A gyors folyadékkromatográfiai technikák megjelenésével, ugyanazon feladatnak a mérési ideje néhány percre csökkenthető<sup>1, 2</sup>, vagyis már nem a HPLC mérés veszi igénybe a legtöbb időt az elemzés során. A gyors folyadékkromatográfia megvalósítási lehetőségeiről számos szakcikk<sup>3-8</sup> és összefoglaló munka<sup>8-10</sup> született. Ezek közül szeretnénk kiemelni az utóbbi években, a témában magyar nyelven megjelent publikációkat, melyek a Magyar Kémiai Folyóirat hasábjain<sup>11, 12</sup> és könyv/könyvfejezet<sup>13-15</sup> formájában jelentek meg.

Ebben az összefoglalásban a gyors folyadékkromatográfia egyik megvalósítási lehetősége, az ultranagy-hatékonyságú folyadékkromatográfia (UHPLC) alkalmazhatóságának korlátait szeretnénk bemutatni a mindennapi felhasználók számára.

## 1. Az UHPLC technológia

Mielőtt az UHPLC technika korlátairól beszélünk, érdemes röviden összefoglalni, mit is jelent pontosan ez. Halász István és munkatársai elsők között mutatták meg, hogy elméletileg a folyadékkromatográfia az elválasztás annál gyorsabb lehet, minél kisebb az állófázis (töltet) szemcseátmérője<sup>16</sup>. Arra is felhívták a figyelmet, hogy az elválasztás várható idejének a készülékek maximális működtetési nyomása szab határt. 2004 mérföldkő volt a folyadékkromatográfia történetében, amikor a Waters cég

forgalomba hozta az első ~1000 bar nyomáson működtethető, kis kolonnán kívüli térfogattal (rendszer-térfogat) rendelkező folyadékkromatográfiai rendszerét<sup>3, 4</sup>. A rendszer az UPLC<sup>TM</sup> nevet kapta, amely az Ultra Performance Liquid Chromatograph betűszava. Az elkövetkező években a legtöbb készülékgyártó szintén forgalomba hozta saját hasonló rendszerét. A szakirodalom összefoglaló néven ultranagy-hatékonyságú/nyomású kromatográfiának (Ultra-High Performance/Pressure Liquid Chromatography, UHPLC) nevezte el ezt a technikát.

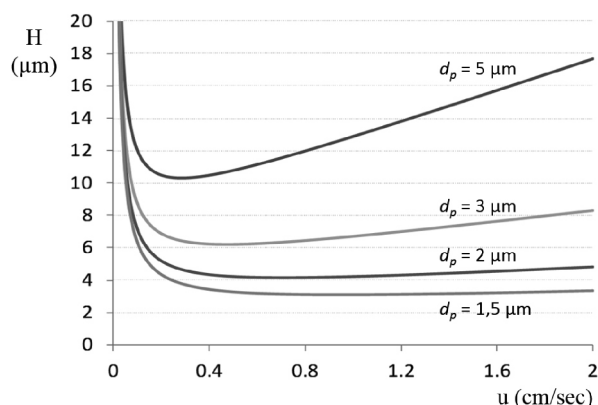
Az UHPLC készülékekkel 1000 bar vagy afeletti (1200 – 1500 bar) nyomásesést érhetünk el, ami lehetővé teszi a 2 m alatti szemcseátmérőjű töltetes kolonnák használatát. Továbbá kis rendszer-térfogatuk miatt pedig lehetőség van az állófázis méretének jelentős csökkentésére, lényeges hatékonyságvesztés nélkül.

A hatékonyságvesztést a folyadékkromatográfiaiban a zónaszélesedéssel tudjuk jellemezni, mely főleg a mozgófázis sebességétől, a komponens mozgó- és állófázisban mért diffúziós együtthatójától, visszatartásától, illetve a szemcseátmérőtől (állófázis morfológiájától) függ<sup>17</sup>. Amennyiben szemléltetni akarjuk a szemcseátmérő és a diffúziós tulajdonságok hatását az elválasztás hatékonyságára, akkor a van Deemter egyenlet következő egyszerűsített formáját írhatjuk fel<sup>18</sup>:

$$H = A \cdot d_p + f_1(k) \frac{D_M}{u} + f_2(k) \frac{d_p^2 \cdot u}{D_M} \quad (1)$$

Az összefüggésben  $d_p$  a töltet szemcseátmérőjét jelenti,  $D_M$  pedig az adott komponens diffúziós együtthatóját. Az  $f(k)$  a retenció tényezőtől ( $k$ ) való függést jelöli. Az egyenlet sok elhanyagolást tartalmaz (pl. a diffúziós együttható nem azonos a szemcsék közötti folyadék fázisban és a szemcsén belüli stagnáló folyadékban, vagy az örvény-diszperzió a valóságban nem független a lineáris sebességtől, illetve az egyenlet nem különbözteti meg az anyagátadás álló- illetve mozgófázis járulékát), de első közelítésben jól szemlélteti, hogy az örvény-diszperzió egyenesen arányos a szemcseátmérővel, míg az anyagátadási tag a szemcseátmérő négyzetétől függ. Az egyenletből egyértelműen következik, hogy a szemcseátmérő csökkentése jelentős tányérmagasság csökkenést (tányérszám növekedést) eredményez. Az 1. ábrán jól látszik, hogy a szemcseátmérő csökkentésével a tányérmagasság értéke is jelentősen csökkenthető, azaz nagyobb kinetikai hatékonyságot várhatunk ugyanolyan dimenziójú kolonnák esetén.

\* e-mail: kormany.robert@egis.hu



1. Ábra. Az elméleti tányérmagasság változása a lineáris áramlási sebességek függvényében, különböző szemcse-átmérőjű töltetekenél.

A szakirodalom elsődlegesen a kis szemcseátmérőt hangsúlyozza az elválasztások hatékonyságával kapcsolatban, holott a kis rendszertérfogat szorosan összefügg a gyorsasággal és a csúcsmaximumban mért koncentrációval<sup>19, 20</sup>.

Egy UHPLC rendszerrel szemben két fő elvárásunk lehet, a nagy működtetési nyomás tartomány (~1000 bar), illetve a lehető legkisebb oszlopon kívüli térfogat okozta zónaszélesítő hatás.

Az első elvárás egyértelmű, minél nagyobb nyomáson tudunk dolgozni egy készülékkel annál több lehetőségünk van az elválasztás gyorsítására, illetve a kromatográfias felbontás javítására. Folyadékromatográfias körülmények között, ahol a lineáris áramlási sebességek kicsik, az áramlás lamináris jellegű, ekkor a kolonnán létrejövő nyomásesés ( $\Delta p$ ) a Darcy-törvénnyel írható le.

$$\Delta p = \frac{\Phi \cdot \eta \cdot L \cdot u}{d_p^2} \quad (2)$$

Az egyenlet egyik fontos következménye, hogy a szemcseátmérő ( $d_p$ ) csökkenésével a nyomásesés négyzetesen növekszik. Ennek megfelelően, ha 5 m helyett 1,7 m szemcseátmérőjű töltetet alkalmazunk, ugyanolyan dimenziójú kolonnában, ugyanolyan körülmények között, a nyomásesés akár kilencszeresére is nőhet. Tehát a szemcseátmérő csökkentésének nagymértékben határt szab a készülék maximális nyomás teljesítménye. A nyomásesés egyenes arányban változik a mozgófázis viszkozitásával ( $\eta$ ), ezért fontos, hogy a kis szemcseátmérőjű töltetekhez kis viszkozitású mozgófázist válasszunk, illetve szintén egyenesen arányosan függ a kolonna hosszától ( $L$ ) és a mozgófázis lineáris áramlási sebességétől ( $u$ ). A (2) egyenletben szerepel még a  $\Phi$ , ami a kolonna áramlási ellenállása.

A második elvárás kicsit összetettebb, kompromiszumokból tevődik össze. A gyors elválasztás hatékonysága nemcsak a kolonnán múlik, hanem a kolonna hatékonyságának megtartásán is. Ezt az oszlopon kívüli térfogat csökkentésével tehetjük meg. Annál jobb egy készülék, minél kisebb az általa okozott oszlopon kívüli zónaszélesítés. Az oszlopon kívüli káros, hatékonyság rontó hatások annál jelentősebbek, minél kisebb a kolonna mérete.

A kromatogramon mért zónaszélesítés két fő részből tevődik össze, az egyik a kolonnán létrejövő, a másik a kolonnán kívüli. Ezért a kromatogramon mért zónaszélesítés (variancia,  $\sigma_{total}^2$ ) a kolonnán és azon kívüli hatásokból tevődik össze:

$$\sigma_{total}^2 = \sigma_{ec}^2 + \sigma_{col}^2 \quad (3)$$

ahol  $\sigma_{col}^2$  és  $\sigma_{ec}^2$  jelentik a kolonnán és a kolonnán kívüli zónaszélesítésre jellemző varianciát.

Az adagolóban és az összekötő vezetékben azért van zónaszélesítés, mert az áramlás lamináris és a sebességi profil parabolikus. A molekulák, melyek a cső falához közelebb vannak lényegesen lassabban haladnak, mint a középső rétegben lévők. Azonban az áramló rétegek között a keveredés nem elhanyagolható, így a molekulák – a cső hosszától, átmérőjétől és áramlási sebességtől függően – a kapillárisok keresztmetszetét többször is átjárhatják. Ezt a jelenséget általában áramlási csúcsdiszperzióknak hívjuk. Az összekötő vezetékben létrejövő zónaszélesítés nagyban függ a vezeték átmérőjétől és hosszától. A kolonnán kívüli zónaszélesítés a következő összefüggéssel írható fel:

$$\sigma_{ec}^2 = \sigma_{inj}^2 + \sigma_{cap}^2 + \sigma_{det}^2 \quad (4)$$

ahol  $\sigma_{inj}^2$  a mintaadagoló,  $\sigma_{cap}^2$  az összekötő vezeték,  $\sigma_{det}^2$  a detektorcella hozzájárulását fejezi ki a kromatogramon létrejövő zónaszélesítéshez.

Megállapodás szerint az oszlopon kívüli zónaszélesítő hatások összege nem lehet nagyobb, mint a kolonnán mért csúcshélesítés tizede (ami 10% látszólagos hatékonyság csökkenésnek felel meg).

$$\sigma_{ec}^2 \leq 0,1 \cdot \sigma_{col}^2 \quad (5)$$

Az oszlopon kívüli zónaszélesítésre hatással van még a térfogat-áramlási sebesség, a minta diffúziós tulajdonsága, a mozgófázis viszkozitása, a hőmérséklet és az injektált minta mennyisége. Megjegyezzük, hogy a detektált (látszólagos) csúcshélesítést befolyásolhatja még a detektor mintavételi frekvenciája, illetve időállandója is amennyiben az adatgyűjtés zajsűrűséssel van kombinálva.

## 2. Megmaradó hatékonyság

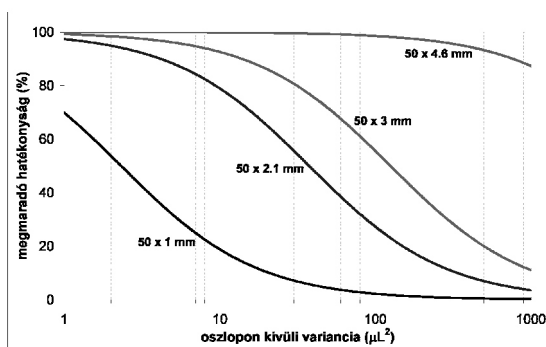
Az előző pontban leírtak alapján tehát, minél kisebb a kolonna térfogata és a komponens visszatartása, illetve minél hatékonyabb a kolonna, úgy válik egyre kritikusabbá az oszlopon kívüli csúcshélesítő hatás. Bevezethetjük a látszólagos tányérszám ( $N_{app}$ ) fogalmát, ami felírható a kolonna által teljesített saját tányérszám ( $N_{col}$ ) és az oszlopon létrejövő illetve azon kívüli varianciák viszonyával.

$$N_{app} = N_{col} \frac{\sigma_{col}^2}{\sigma_{col}^2 + \sigma_{ec}^2} \quad (6)$$

Az ún. megmaradó kolonna hatékonyság ( $E_r$ ) a következő módon adható meg:

$$E_r = 100 \frac{\sigma_{col}^2}{\sigma_{col}^2 + \sigma_{ec}^2} \quad (7)$$

A következő példában különböző (4,6, 3, 2,1 és 1 mm) belső átmérőjű 50 mm hosszúságú kolonnák (1,7  $\mu\text{m}$  töltet szemcseátmérő) megmaradó hatékonyságát mutatjuk be az oszlopon kívüli variancia függvényében ( $k = 5$  visszatartást feltételezve). A 2. ábrán jól látható, hogy a 4,6 mm átmérőjű kolonnákat használhatjuk bármilyen készülékben anélkül, hogy a látszólagos hatékonyság csökkenne.



2. Ábra. Megmaradó hatékonyság az oszlopon kívüli variancia függvényében, 50 x 4,6, 50 x 3, 50 x 2,1 és 50 x 1 mm kolonna dimenziókra (1,7  $\mu\text{m}$  szemcseátmérő).

Hagyományos HPLC készülékek általában  $\sigma_{ec}^2 = 40 - 200 \mu\text{L}^2$  varianciával járulnak hozzá a csúcshévesedéshez, míg az UHPLC készülékek esetében ez csupán  $\sigma_{ec}^2 = 4 - 9 \mu\text{L}^2$ . Azok a készülékek, amelyeket a gyártók mind a hagyományos HPLC-s, mind pedig az UHPLC-s elválasztásokhoz javasolják (ún. hibrid készülékek) általában  $\sigma_{ec}^2 = 10 - 40 \mu\text{L}^2$ -tel járulnak hozzá a csúcshévesedéshez. A 2011-ben megjelent UHPLC készülék (Waters UPLC I-Class) oszlopon kívüli varianciája, a mérés körülményeitől függően  $\sigma_{ec}^2 = 0,5 - 4 \mu\text{L}^2$  közé esik. Tehát a legkorszerűbb UHPLC készülékeket alkalmazva is jelentős hatékonyságot veszthetünk elsősorban 1 mm és 2,1 mm átmérőjű kolonnák esetén, nem tudjuk kihasználni a jelenlegi kolonnatechnológia valódi lehetőségeit. Jó kompromisszumnak tűnik a 3 mm-es átmérőjű kolonnák használata. Persze ekkor az analízis idő rovására tudjuk csak a hatékonyságot fokozni.

### 3. Az ultranagy-nyomás hatásai az UHPLC rendszerekben

A következőkben felsorolásszerűen nézzük meg, hogy milyen paraméterekre van hatása, illetve milyen tulajdonságokat változtat meg a folyadékkromatográfiai rendszerben az ultranagy (~ 1000 bar) nyomás alkalmazása:

- Állófázis térfogat
- Hőeffektusok (hossz- és keresztirányú hőgradiens)
- Diffúziós együtttható folyadékokban
- Fázisarány
- Kétfázisú rendszerek egyensúlyi állandója
- Mozgófázis olvadási- és forráspont

- Mozgófázis dielektromos állandó
- Mozgófázis fajlagos térfogat (kompresszibilitás)
- Retenció
- Viszkózitás
- Sűrűség

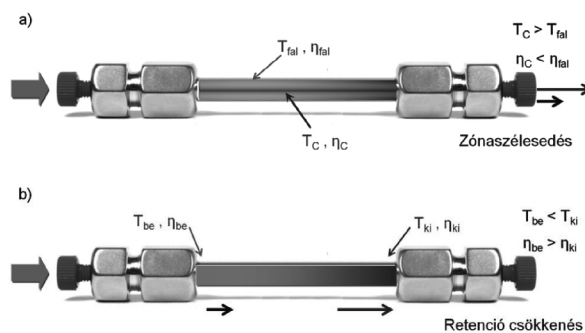
Terjedelmi okok miatt nincs lehetőség az összes paraméterváltozás hatásának bemutatására, ezért csak a gyakorlat számára a legfontosabbakat említjük meg.

#### 3.1. Hőeffektusok

Az UHPLC rendszerek esetén nem hanyagolható el az a tény, hogy a nagy nyomással bevitt energia hővé alakul, amely eredményeképpen kereszt- és hosszirányú hőmérséklet gradiens alakul ki a kolonnán<sup>21, 22</sup>.

A kolonnatermosztát kialakítására két lehetőség van. Az egyik az ún. légkeveréssel termostát (forced-air), a másik pedig az ún. légmozgatás nélküli termostát (still-air).

A légkeveréssel termostát esetén a kolonna fala állandó hőmérsékleten van tartva, ami keresztirányú hőmérséklet gradiens létrejöttének kedvez (3/a) ábra). Ez esetben a kialakuló keresztirányú hőmérséklet gradiens hozzáadódik a nyomás által keltett hosszirányú hőmérséklet gradienshez. Ezzel szemben a légmozgatás nélküli termostátban gyenge a hőtápadás a kolonna fal és környezete között, ennek következménye, hogy a keresztirányú hőmérséklet gradiens nem lesz jelentős a hosszirányú hőmérséklet gradienshez képest (3/b) ábra). A gyakorlatban – a legtöbbször – a keresztirányú és hosszirányú hőmérséklet gradiens valamilyen arányú kombinációjával kell számolnunk. A 3. ábra szematikusan mutatja a kereszt- és hosszirányú hőprofilokat. A keresztirányú hőmérséklet gradiens elsősorban hatékonyság romlást, míg a hosszirányú hőmérséklet gradiens retencióváltozást eredményez. Keresztirányú hőmérséklet gradiens során a kolonna fal közelében alacsonyabb a hőmérséklet ( $T_{fal}$ ), mint az oszlop középvonalában ( $T_C$ ). A középvonal menti magasabb hőmérséklet következménye még a gyorsabb molekuláris diffúzió, a kisebb mozgófázis viszkozitás ( $\zeta_C$ ) és a megoszlási hányadosok különbsége a középvonal és a fal között. Ezek együttes hatásaként a mérendő komponensek a középvonal mentén gyorsabban haladnak, mint a fal közelében. Az áramlási profil torzul, amelynek eredménye, hogy széles kromatográfiai csúcsot kapunk.



3. Ábra. Az oszlopban létrejövő keresztirányú a) és hosszirányú b) hőmérséklet gradiens.

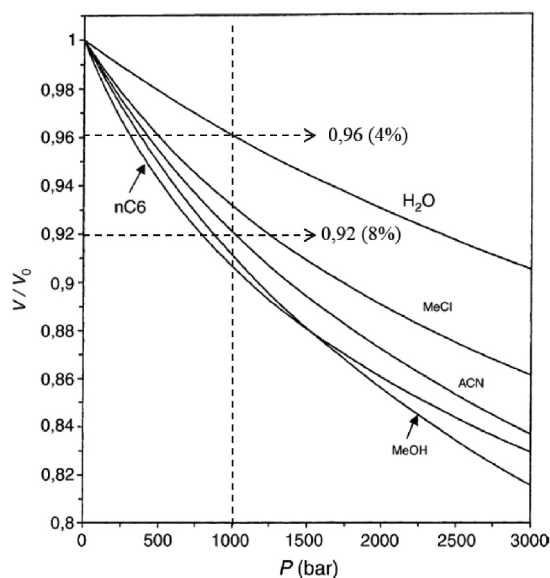


A hosszirányú hőmérséklet gradiens következtében pedig az oszlop végénél mindig magasabb lesz a hőmérséklet ( $T_{be}$ ) mint a bemenetnél ( $T_{ki}$ ). Az oszlop elején a nagy áramlási ellenállás miatt nagy mechanikai energiát kell befektetni a mozgófázis áramoltatásához. Az oszlop hossza mentén csökken a nyomás, a mechanikai energia hővé alakul és disszipálódik. Ez azt eredményezi, hogy általában az oszlop hossza mentén egyre gyorsabban haladnak a komponensek mivel egyre magasabb hőmérsékletű mozgófázisba érkeznék. Minél nagyobb a hosszirányú hőmérséklet gradiens, annál jelentősebb lesz a retenció csökkenés.

A hőátadás mértéke a környezet felé elsősorban a kolonna átmérőjétől függ, minél kisebb a kolonnaátmérő, annál nagyobb az egységnyi kolonnatérfogatra jutó hőátadó felület. Ebből következik, hogy ekkor inkább a 2 mm vagy a körüli belső átmérőjű, vagy az alatti kolonnák alkalmazása teszi lehetővé, hogy ne alakuljanak ki olyan hőmérséklet különbségek, amelyek jelentős csúcscsúszedést vagy retencióváltozást okoznak. A belső átmérő csökkentésével viszont jelentős mértékű retencióstér fogat és csúcs-tér fogat csökkenés következik be. Ekkor előtérbe kerülnek a kolonnán kívüli zónaszélesítő hatások és az abból eredő, korábban leírt készülék problémák.

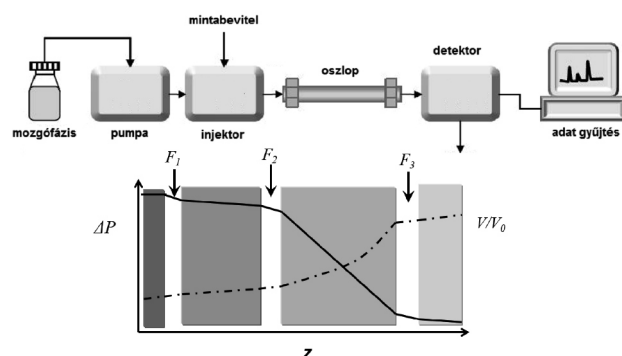
### 3.2. Mozgó fázis fajlagos térfogat

Érdekes gyakorlati következménye lehet annak, hogy a folyadékok nagy nyomáson kompresszibilisek. Mit is jelent ez? A légköri nyomáshoz képest, a víz fajlagos térfogata 1000 bar nyomáson ~ 4 %-kal lesz kisebb. Az acetonitril esetében ez a változás még jelentősebb, körülbelül 8 %. A metanol esetében 10 % is lehet ez a térfogat változás (4. ábra). Érdeemes megjegyezni, hogy a kompresszibilitás mértéke enyhén csökken a nyomás növelésével (nem lineáris összefüggés) és függ a hőmérséklettől is.



4. Ábra: Oldószerek fajlagos térfogatának változása a nyomás függvényében<sup>23</sup>.

A mozgófázis fajlagos térfogat változásának (kompresszibilitás) következménye, hogy a nyomással együtt változik az oszlopunk látszólagos holtideje, illetve holttérfogata. Egy 50 x 2,1 mm-es kolonnán, ha folyamatosan növeljük a térfogatáramot és ezzel együtt ugye a nyomást is, akkor 0 és 1000 bar között körülbelül 6-10 % látszólagos oszloptérfogat változást figyelhetünk meg. Felmerülhet a kérdés, hogy akkor mennyi is valójában a holttérfogat, illetve a mozgófázis valódi térfogatárama? A valódi térfogatáram attól függ, hogy a készülék melyik részén mérjük. Az 5. ábrán a folyamatos vonal jelzi a rendszeren eső nyomást, míg a szaggatott vonal jelzi a fajlagos térfogat változását a készülék különböző helyein ( $z$ ). Ezért nyilván, ha egy adott helyen szabályozzuk a térfogatáramot és nagy nyomáson dolgozunk, akkor a készülék más pontján más lesz a térfogatáram (lásd:  $F_1$ ,  $F_2$  és  $F_3$  térfogatáramokat az 5. ábrán). Nagyon nem mindegy, hogy a készülékünk az oszlop előtt vagy után méri/szabályozza az áramlást. Ebből nagy különbség szokott adódni pl. Agilent és Waters SFC rendszerek esetén, ami jelentősen befolyásolhatja a módszertranszferet is. A korszerű készülékek legtöbbje már figyelembe veszi a mozgófázis kompresszióját és korrigálják a valódi beállításokat.

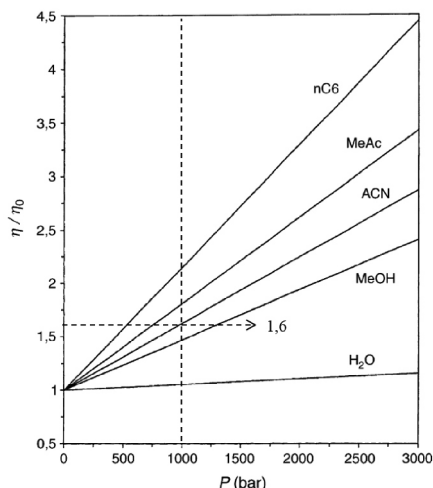


5. Ábra: A nyomásesés változása ( $P$ ) és a mozgófázis fajlagos térfogatának változása a folyadékkromatográfiai rendszerben.

### 3.3. Mozgó fázis viszkozitás

A fajlagos térfogathoz hasonlóan a folyadékok viszkozitása is függ a nyomástól. A víz az egyetlen kromatográfiai használatos oldószer aminek a viszkozitása szinte alig változik a nyomással de a szerves oldószerek viszkozitása jelentősen nő a nyomás függvényében. A 6. ábrán néhány gyakori oldószer viszkozitás változását láthatjuk a nyomás függvényében. Légköri nyomáshoz képest az acetonitrilnek 1000 bar nyomáson 1,6-szorosra nő a viszkozitása. Miért érdekes ez a viszkozitás változás? Azért mert a mérendő komponensek diffúziós állandója függ a közeg viszkozitásától, illetve az oldószer oldóereje valamint a folyadékok elegyíthetősége is változik a viszkozitással. Közvetett módon tehát a viszkozitás változása befolyásolhatja mind a retenciót, mind a csúcscsúszedést.



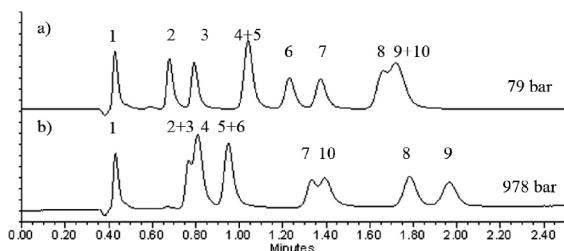


6. Ábra. Oldószerek viszkozitásának változása a nyomás függvényében<sup>23</sup>.

### 3.4. A nagy nyomás közvetlen hatása

Folyadékkromatográfiában gyakran használjuk az általános Gibbs szabadenergia egyenletet a parciális moláris térfogatváltozás leírására amikor a komponensünk hidrofób állófázison kötődik meg. Az összefüggés leírja a kapcsolatot a visszatartás és nyomás között. Az is kiderül az összefüggésből, hogy elsősorban nagy molekuláknál van jelentős hatása a nyomásnak a retencióra, de megfelelően nagy nyomáson dolgozva már kis molekuláknál is megfigyelhető a változás. Az összefüggés értelmében a nyomás növeléssel általában retenció növekedés várható. Az esetben ha légmozgatás nélküli oszlop termosztáttal dolgozunk, akkor a hosszirányú hőgradiens okozta retenció csökkentő hatás kompenzálhatja a nyomás által előidézett retenció növekedést és a hatás rejtve maradhat. Viszont légmozgatásos termosztátot alkalmazva 500-600 bar nyomás felett dolgozva már jól kimutatható a nyomás okozta retenció növekedés, szokásos kis molekulák kromatografálása során is.

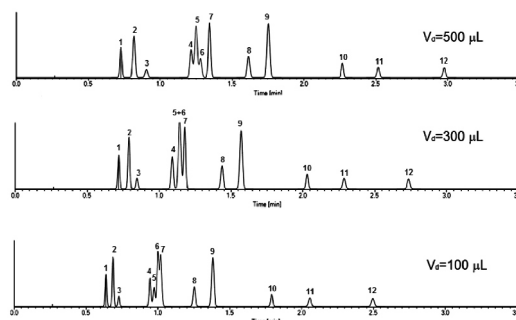
Különösen érdekes lehet a nyomás hatása, ha ionizálható komponenseket (pl. bázisok) akarunk elválasztani. Ekkor a nyomás közvetlen retencióra gyakorolt hatása (a) és a sűrűdés okozta hőhatások (b) mellett még a nyomás mozgófázis pH-ra (c) és a komponensek disszociációs állandójára (d) gyakorolt hatását is megfigyelhetjük. Mivel a különböző komponenseknél a négy említett hatás egyedi járuléka más és más, összességében jelentősen eltérő szelektivitást és felbontást kaphatunk nagy nyomáson dolgozva<sup>24</sup>. Erre mutat példát a 7. ábra.



7. Ábra. Szelektivitás változása a nyomással UHPLC rendszerben (áramlási sebesség: 0,3 mL/perc). Állófázis: XBridge C18 50 x 2,1 mm, 5 $\mu$ m, a) oszlop fojtás nélkül, b) oszlop fojtással. Minta: bázikus komponensek keveréke: 1) tiokarbamid, 2) 2-metil-benzil amine, 3) piridin, 4) 2,6-dimetil piridin, 5) 2-metil piridin, 6) 2,4-dimetil piridin, 7) 3-metil piridin, 8) anilin, 9) benzil alkohol, 10) 3,4-dimetil piridin.

### 4. Módszertranszfer problémák

Egy másik kérdéskör, ami szorosan kapcsolódik a készülék térfogathoz, az ún. gradiens késési vagy gradiens késletetési idő/térfogat. Manapság a legtöbb folyadékkromatográfiai elválasztást (mind ipari, mind akadémiai laboratóriumokban) gradiens elúciós módban végzik (a mozgófázisban az erősebb „B” oldószer (acetonitril vagy metanol) koncentrációját növeljük az idő függvényében, ezáltal csökken a nagyobb megoszlási hányadossal rendelkező komponensek retenciója). Gradiens elválasztásoknál döntő jelentősége lehet a készülék gradiens késési térfogatának (dwell volume,  $V_d$ ). Ez a térfogat a pumpa térfogatokból, keverőből, mintaadagoló hurokból (sample loop) és az oszlop elejéhez vezető összekötő kapillárisból tevődik össze és azt a „plussz időt” adja a rendszerhez, amíg a beállított mozgófázis összetétel a kolonna elején megjelenik. Ez a gradiens késési térfogat igen különböző lehet, attól függően, hogy ún. kis nyomású- vagy nagy nyomású keverő rendszerrel dolgozik a készülékünk. Konvencionális HPLC készülékeknek általában 0,5 – 2 mL között változik a gradiens késési térfogat a nagy nyomású keverő rendszerek esetén, illetve  $V_d = 1 - 5$  mL a kis nyomásúakra. A korszerű UHPLC készülékek tipikusan 0,08 – 0,5 mL gradiens késési térfogattal rendelkeznek. Készülékünk gradiens késési térfogatát ismerni kell, elsősorban módszerek átvételekor és átadásakor (transzfer) lehet nagy jelentősége. Gyakori a gyógyszeranalitikában, hogy régebbi, meglévő konvencionális HPLC módszereket transzferálunk UHPLC módszerré vagy éppen az ellenkezője, hogy az UHPLC módszereket kell hagyományos oszlopra/készülékre átdolgozni, mert az átvevő laboratóriumban csak az áll a rendelkezésre. Vegyünk egy egyszerű példát. UHPLC-ben tipikusan 0,5 mL/perc térfogatárammal dolgozunk. Ekkor, ha a készülékünk gradiens késési térfogata 0,5 mL, akkor éppen 1 percet „késik” a gradiens program. Viszont ha  $V_d = 0,1$  mL akkor csak 0,2 perc késésünk lesz. A két készüléken mért komponensek retenció ideje között tehát 0,8 perc különbség várható. A kevésbé visszatartott komponensek esetén különösen kritikus lehet a gradiens késés változása. Sokszor a felbontás és néha még a szelektivitás is változhat (8. ábra).



8. Ábra. A késletetési térfogat hatása a retencióra.

A kis gradiens késletetési készülékeknek egy kezdeti izokratikus szakasz beiktatásával növelhetjük a „látszólagos” gradiens késést. A nagyobb gradiens késletetési rendszerek esetén pedig a gradiens programot nem az elejétől, hanem a késésnek megfelelő időhöz tartozó kiindulási mozgófázis összetételtől kell indítani, ha azt akarjuk, hogy hasonlóan hasonlítsunk a kromatogram a kisebb

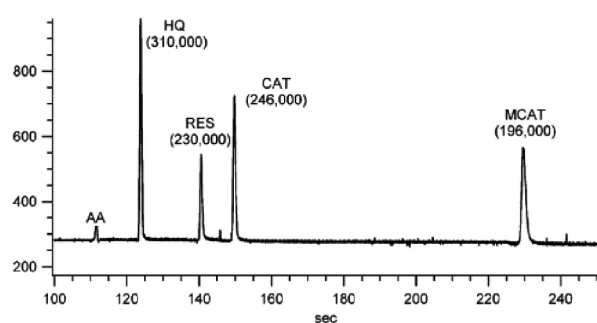
késletetési rendszeren mért kromatogramhoz. Módszer-transzferálásnál pedig a szokásos ún. „geometriai transzfer szabályok” mellett a gradiens késési idő és oszlop holt idő arányát ( $t_d/t_0$ ) kell állandó értéken tartani.

Nyilván a gradiens késést érdemes csökkenteni amennyire csak lehet, de a végtelen csökkentésnek határt szab az a tény, hogy ha nem áll rendelkezésre a mozgófázisok keveredéséhez megfelelő térfogat/idő akkor a nem tökéletes keveredés miatt a módszer reprodukálhatósága nem lesz megfelelő. Ez nagy térfogatáramoknál különösen kritikus lehet, pulzálás is felléphet.

### 5. Meddig érdemes növelni a nyomást a folyadék-kromatográfiai alkalmazásokban?

Elsőre ígéretesnek tűnik a működtetési nyomáshatár kiterjesztése (1000 bar fölé is), hiszen elvileg lehetőséget ad nagy-felbontású elválasztások megvalósítására (pl. oszlopok sorba kapcsolásával). Igaz, ennek az ára a hosszabb analízis idő lesz. A nagy nyomáson történő elválasztás segítségével nyilvánvalóan gyors méréseket is végezhetünk, például egy nagy hatékonyságú kis térfogatú kolonnával – aminek még ha alacsony is a permeabilitása – nagy nyomáson, megfelelően nagy térfogatáramon tudunk dolgozni és így az elválasztás ideje 1-2 percre csökkenthető. Ezeket a lehetőségeket hamar felismerték.

Jorgenson és kollégái, illetve Milton Lee csoportja már a 90-es években úttörő munkát végzett, hiszen olyan kísérleti készülékeket építettek amelyekkel akár 4000 vagy 7000 bar nyomáson is tudtak dolgozni<sup>25-27</sup>. Igaz, ezek a készülékek csak alacsony térfogatáram előállítására voltak képesek (ilyen nagy nyomás-teljesítmény mellett) de ez nem volt probléma, hiszen elsősorban kapilláris kolonnákkal dolgoztak (pl. 50 cm x 33  $\mu$ m). A kolonnák 1 – 1,5  $\mu$ m-es nem porózus szemcsékkel voltak megtöltve. A 9. ábrán 7100 bar nyomáson történő elválasztásra mutatunk be egy példát Jorgenson munkáiból.



9. Ábra. Hidrokinon (HQ), rezorcinol (RES), katekol (CAT), és 4-metilcatekol (4-MCAT) kromatogramja. Aszkorbinsav (AA) a holtidőt jelző komponens. Kolonna: 43 cm x 10  $\mu$ m, 1  $\mu$ m-es nem porózus szemcsékkel töltve. Az alkalmazott nyomás: 7100 bar. Az elméleti tányérszámok zárójelben feltüntetve<sup>27</sup>.

Nemrég Broeckhoven és kollégái már 2,1 mm átmérőjű kolonnák üzemeltetésére alkalmas készüléket terveztek amely lehetővé teszi, hogy 2600 bar nyomáson dolgozzunk analitikai kolonnával<sup>28</sup>. A készülékkel akár négy db 15 cm-es kolonna is sorba kapcsolható és igen nagy tányérszámok érhetőek el (pl.  $N > 80\ 000$ , viszonylag elfogadható analízis idő mellett).

Persze a nyomás nem növelhető a végtelenségig. Láttuk az előző fejezetekben, hogy a sok előny mellett számos “káros mellékhatása” is van a nyomásnak. Ezek közül elsősorban a hőmérséklet gradienseket kell szemelőtt tartani, hiszen jelentősen ronthatják az elválasztás hatékonyságát és nagyban befolyásolja a retenciót, majd ezen keresztül a felbontást. Összességében a kromatográfiai felbontás nehezen prediktálható lesz, ha nagy nyomáson dolgozunk. A készülékek és mérések ismételtetősége is gyengébb lesz és rövidebb kolonna élettartam várható. Példának említenénk, hogy ha egy 50 x 2,1 mm-es, 1,7  $\mu$ m szemcseméretű kolonnát akarunk 3000 bar nyomáson üzemeltetni, akkor egy légmozgatás nélküli termosztáttal ellátott készülékben ~ 40 C-kal lesz melegebb a mozgófázis a kolonna végénél az elejéhez képest. Ez a 40 C-os hőmérséklet gradiens azt jelenti, hogy a szelektivitás folyamatosan változik az oszlop hossza mentén ahogy a komponensek vándorolnak és egyre magasabb hőmérsékletű mozgófázisba érnek.

Nagy felbontású vagy gyors kromatográfiai elválasztásokat nem csak nagy nyomáson végezhetünk. Nagy permeabilitású kolonnákat (pl. monolit kolonna vagy 3-5  $\mu$ m szemcse-átmérőjű héjszerkezetű töltet) viszonylag alacsony nyomáson is tudunk nagy térfogatáram alatt működtetni tehát gyors elválasztások megvalósítására alkalmasak. Magas hőmérsékleten dolgozva a mozgófázis viszkozitása jelentősen csökkenthető, így szintén elkerülhető a nagy nyomás.

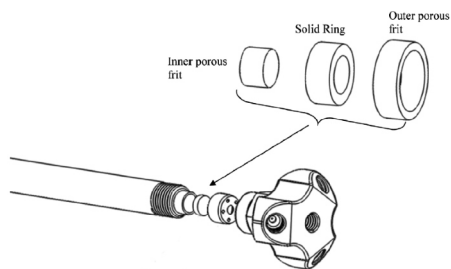
Azt is érdemes megjegyezni, hogy 1-2 percnél gyorsabb rutin folyadékkromatográfiai mérésekre jelenleg nincs is igény. Így is már a mintaelőkészítés, az injektálási ciklus és az adatok feldolgozása/kiértékelése az analitikai munkafolyamat sebesség-meghatározó fázisa nem pedig a kromatográfiai elválasztás.

Úgy tűnik, hogy a nagyfelbontású folyadékkromatográfiai elválasztásokban se lesz szükség a mainál lényegesen nagyobb nyomásra, hiszen ezek a mérések időigényesek. A tömegspektrometriás detektorok rutin szerű terjedése mellett nem lesz szükség 50000 vagy 100000 feletti tányérszámokra. Továbbá a multi-dimenziális kromatográfiai elválasztások is lényegesen több információt szolgáltatnak mint egy egy-dimenziós (nagyfelbontású és időigényes) kromatográfiai mérés. Összességében tehát azt mondhatjuk, hogy egyelőre nincs szükség magasabb nyomásra, mint amit a mai gyakorlatban alkalmazunk (1000 – 1500 bar), illetve a maiaktól hatékonyabb kolonnák sem várhatók a közeljövőben, hiszen a jelenlegi kolonnák hatékonyságát sem tudjuk kihasználni.

### 6. Egyéb fejlesztések a folyadékkromatográfiában

Az állófázisok és oszlopok fejlesztése folyamatosan végig kísérte a HPLC történetét. Szemléltetésként megemlíthetjük, hogy csak fordított fázisú oszlopból jelenleg több mint 1000 félére kapható a kereskedelmi forgalomban. Az oszlopfejlesztők rohamos ütemmel próbálkoznak mindig valamilyen új morfológiájú vagy egyedi állófázisú töltet előállításával. A teljesség igénye nélkül néhány érdekes példát szeretnénk röviden megemlíteni:

- A lamináris áramlás és a keresztirányú diffúzió következtében az oszlop keresztmetszetében sugárirányban a komponens koncentrációja eltérő lesz. Továbbá a kolonna fal mellett az ún. falhatás miatt a komponens nagyobb sebességgel halad, mint az oszlop belső részeiben. A falhoz közeli töltetanyagban viszont a töltet sűrűség általában nagyobb, mint a kolonna közepén tehát ebben a régióban pedig a komponens valamivel lassabban fog haladni. A két hatás eredményeként az oszlop középvonalától mért különböző távolságokban a komponensek eltérő sebességgel haladnak így az oszlop végénél már egy jelentős zónaszélesedés és csúcsstorzulás léphet fel. Shalliker és mtsai egy sajátos oszlop hardver segítségével lényegesen csökkenteni tudták a káros falhatást és az áramlási egyenlőtlenséget<sup>29</sup>. Az ún. „aktív áramlási technológia” (active flow technology, AFT) név alatt két lehetőséget is kínálnak: Az egyik a „párhuzamosan elválasztott áramlás” (parallel segmented flow, PSF), ahol egy PEEK gyűrűt tartalmazó kimeneti frit segítségével megszabadulhatunk a fal közelében áramló mozgófázistól és csak a kolonna középvonalából kiáramló homogénebb folyadékáramot továbbítjuk a detektorba. A 10. ábra egy ilyen PSF frit-et szemléltet. A PSF koncepció kiterjesztése az ún. „függönyáramlás” (curtain flow, CF), ahol a kimeneti PSF illeszték mellé egy ún. „központi injektálást” (central point injection) alkalmazunk, amivel elkerülhetjük, hogy a komponensünk a fal közeli töltet részbe jusson. Az AFT alkalmazásával 10-15 %-os hatékonyság növekedés érhető el. Jelenleg a Thermo cég forgalmaz AFT kolonnákat illetve illesztéket.



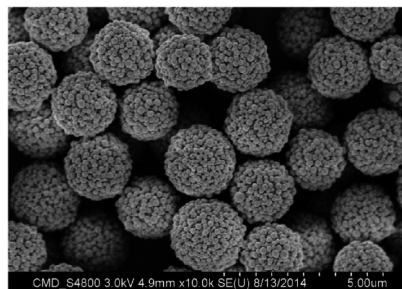
10. Ábra. PSF kolonna illeszték sematikus rajza<sup>29</sup>.

- Az ún. „csúszás-áramlásos” kromatográfia (slip flow) is régóta fejlesztés alatt álló terület. A csúszás-áramlás akkor lép fel, ha nanocsatornák állnak a folyadék útjába. Ekkor a lamináris áramlás következtében kialakuló párhuzamosan áramló (eltérő sebességű) folyadék rétegek elcsúsznak egymáson és egy kevésbé torzult parabolikus áramlási profil alakul ki. Tehát csökken az áramlási egyenlőtlenség. Előállíthatjuk a jelenséget, ha egy kapilláris kolonnát néhány száz nanométer nagyságú szemcsével töltünk meg (pl. kolloid szilika).

- A héjszerkezetű, porózus és nemporózus töltetek előnyös tulajdonságait próbálja egyesíteni az ún. „gömb a gömbön” (sphere on sphere, SOS) kialakítású töltet szerkezet. A töltet magja egy néhány  $\mu\text{m}$  átmérőjű gömb (pl.  $3 \mu\text{m}$ ), amire aztán 10-100 nm nagyságú gömböket rögzítenek. A 11. ábra egy ilyen SOS töltet elektronmikroszkópos felvételét mutatja. Jelenleg makromolekulák elválasztásához tűnik ígéretesnek, hiszen a nagy inert mának köszönhetően a tölteten belüli lassú anyagátadás nem lép fel. Általában ez a folyamat a fő oka a makromolekulák csúcsszélesedésének. A felületre kötött nano-gömb felületek megfelelően nagy fajlagos felületet biztosítanak. Itt jegyezzük meg, hogy az

ionkromatográfiában évtizedek óta alkalmazott latex alapú állófázisok gyakorlatilag megfeleltethetők a modern „gömb a gömbön” típusú állófázisoknak.

- Elméletileg előnyös olyan héjszerkezetű töltet előállítás is, amelyben a porózus rétegben kizárólag sugár irányú mezopórusok találhatók. Desmet és mtsai nemrég bemutatták, hogy lényegesen csökkenthető a hosszirányú diffúzió (a van Deemter egyenlet B-tagja) ilyen morfológiával, tehát elsősorban kismolekulák elválasztásánál lehet előnyös, főleg akkor, ha alacsonyabb térfogatáramon dolgozunk<sup>31</sup>.



11. Ábra. SOS töltet elektronmikroszkópos felvétele<sup>30</sup>.

Említhetnénk még a különféle rendezett szerkezetű tölteteket (pl. pillar array) vagy azt, hogy jelenleg hogyan próbálunk megszabadulni a kellemetlen hőmérséklet gradiensektől (hőszigetelt kolonnák vákuumban vagy folyadékfürdőben) vagy akár azt, hogy egy trükkös injektálással hogyan lehet megszabadulni a kolonna előtti zónaszélesítő hatásoktól (POISe injektálás). A sok új ötletnek, fejlesztésnek mind ugyanaz a célja, nevezetesen hogyan tudunk még hatékonyabb folyadékkromatográfiai elválasztásokat végezni.

## Összefoglalás

A közleményben ismertetett eredmények igazolják, hogy az ultranagy-hatékonyságú folyadékkromatográfiában (UHPLC) számos olyan paramétert figyelembe kell venni, amit a hagyományos nagyhatékonyságú folyadék- kromatográfiában (HPLC) elhanyagolhattunk vagy legalábbis kevésbé kellett vele számolni. Ilyen a készülék kolonnán kívüli térfogata (extra-column volume,  $V_{ec}$ ) és késleltetési térfogata (dwell volume,  $V_d$ ). Emellett nem hanyagolhatjuk el az akár 1000 bar környéki nyomásesésből eredő hatásokat sem. Ilyenek lehetnek a sűrűlási energiából keletkező hőenergia vagy a fizikai-kémiai paraméter változások (pl. mozgófázis viszkozitás és fajlagos térfogat). Ezek a hatások nem csak a folyadékkromatográfiai rendszerünk hatékonyságát ronthatják le, de jelentősen befolyásolhatják a módszertranszfert az eltérő típusú rendszerek között, megnehezítve ezzel a gyakorló szakemberek munkáját.

A közlemény végén említésre kerül néhány speciális megvalósítási lehetőség is, melyek a jövő UHPLC megoldásait vetítik előre.

## Köszönetnyilvánítás

A szerzők ezúton szeretnének köszönetet mondani Dr. Bobály Baláznak, aki a cikk létrejöttéhez értékes szakmai tanácsaival, észrevételeivel járult hozzá.



## Hivatkozások

- Kormány, R.; Molnár, I.; Fekete, J. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **2017**, *135*, 8-15. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2016.11.050>
- Schmidt A.H.; Molnár, I. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **2013**, *78-79*, 65-74. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2013.01.032>
- Swartz, M. E.; Murphy B. *American Laboratory* **2005**, *37*, 22-30.
- Swartz, M. E. *J. Liq. Chrom. Rel. Techn.* **2005**, *28*, 1253-1263. <https://doi.org/10.1081/JLC-200053046>
- Guillarme, D.; Ruta, J.; Rudaz S.; Veuthey J.-L. *Anal. Bioanal. Chem.* **2010**, *397*, 1069-1082. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-3305-8>
- Fekete, Sz.; Oláh E.; Fekete J. *J. Chromatogr. A* **2012**, *1228*, 57-71. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.09.050>
- Fekete, Sz.; Veuthey J.-L.; Guillarme, D. *J. Chromatogr. A* **2015**, *1408*, 1-14. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.07.014>
- Guillarme, D.; Veuthey, J.-L. (eds) UHPLC in Life Sciences, *Royal Society of Chemistry*, **2012**. <https://doi.org/10.1039/9781849735490>
- Xu, Q.A. (ed) Ultra-High Performance Liquid Chromatography and Its Applications, *John Wiley & Sons, Inc.*, **2013**. <https://doi.org/10.1002/9781118533956.ch9>
- Naushad, M.; Khan, M. R. (eds) Ultra Performance Liquid Chromatography Mass Spectrometry, *CRC Press*, **2014**. <https://doi.org/10.1201/b16670>
- Fekete, J.; Fekete, Sz. *Magy. Kém. Foly.* **2013**, *119(1)*, 28-39.
- Kormány, R. *Magy. Kém. Foly.* **2016**, *122(2-4)*, 179-186.
- Fekete, J.; Kormány, R.; Fekete, Sz. *A folyadékkromatográfia fejlesztési irányai* **2014**, Merck Kft. ISBN 978 963 08 9407 4
- Sohár, P. (szerk.), *A gyógyszerkutatás műszeres módszerei* Fekete, J.; Kormány, R.; Fekete, Sz. *I. fejezet: Folyadékkromatográfia* **2015**, Magyar Kémikusok Egyesülete <http://real.mtak.hu/id/eprint/23335>
- Fekete, J.; Kormány, R.; Fekete, Sz. (szerk.) *Modern folyadékkromatográfia* **2017**, KromKorm Kft. ISBN 978-963-12-8171-2
- Halász, I.; Endele, R.; Asshauer, J. *J. Chromatogr.* **1975**, *12*, 37-60. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)99941-2](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)99941-2)
- Knox, J. H.; Scott, H. P. *J. Chromatogr.* **1983**, *282*, 297-313. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)91609-1](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)91609-1)
- Villiers, A.; Lestremou, F.; Szucs, R.; Gélébart, S.; David, F.; Sandra, P. *J. Chromatogr. A* **2006**, *1127*, 60-69. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.05.071>
- Guillarme, D.; Nguyen, D. T. T.; Rudaz, S.; Veuthey, J.-L. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **2007**, *66*, 475-482. <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2006.11.027>
- Fountain, K. J.; Neue, U. D.; Grumbach, E. S.; Diehl, D. M. *J. Chromatogr. A* **2009**, *1216*, 5979-5988. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.06.044>
- Neue, U.D.; Kele, M. *J. Chromatogr. A* **2007**, *1149*, 236-244. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.03.042>
- Gritti, F.; Martin, M.; Guiochon, G. *Anal. Chem.* **2009**, *81*, 3365-3384. <https://doi.org/10.1021/ac802632x>
- Martin M.; Guiochon G. *J. Chromatogr. A* **2005**, *1090* 16-38. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2005.06.005>
- Fallas, M. M.; Neue, U. D.; Hadley, M. R.; McCalley, D. V. *J. Chromatogr. A* **2010**, *1217*, 276-284. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.11.041>
- MacNair, J.E.; Lewis, K.C.; Jorgenson, J.W. *Anal. Chem.* **1997**, *69*, 983-989. <https://doi.org/10.1021/ac961094r>
- MacNair, J.E.; Patel, K.D.; Jorgenson, J.W. *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 700-708. <https://doi.org/10.1021/ac9807013>
- Patel, K.D.; Jerkovich, A.D.; Link, J.C.; Jorgenson, J.W. *Anal. Chem.* **2004**, *76*, 5777-5786. <https://doi.org/10.1021/ac049756x>
- Pauw, R.D.; Degreef, B.; Ritchie, H.; Eeltink, S.; Desmet, G.; Broeckhoven, K. *J. Chromatogr. A* **2014**, *1347*, 56-62. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.04.056>
- Shalliker R.A.; Ritchie H. *J. Chromatogr. A*, **2014**, *1335*, 122-135. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.08.004>
- Fekete S.; Rodriguez-Aller M.; Cusumano A.; Hayes R.; Zhang H.; Edge T.; Veuthey J.L.; Guillarme D.; *J. Chromatogr. A*, **2016**, *1431*, 94-102. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.12.055>
- Derrider S.; Catani M.; Cavazzini A.; Desmet G.; *J. Chromatogr. A*, **2016**, *1456*, 137-144. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.05.062>

## Limits of ultra-high performance liquid chromatography

This article reviews the current practice of analytical scale ultra-high pressure/performance liquid chromatography (UHPLC). UHPLC is now a standard tool to decrease the analysis time of conventional HPLC separations and applied routinely in pharmaceutical analytical laboratories. Extending the system pressure beyond the limit of 1000 bar appears as a powerful strategy to increase the maximal achievable efficiency in LC, and also the throughput. In UHPLC, the column dimension and the particle size of the packing material are decreased in order to reduce the retention volume and to improve the achievable plate numbers, respectively. Typical column dimensions are 50 x 2.1 mm, 100 x 2.1 mm and 150 x 2.1 mm and columns packed often with sub-2  $\mu\text{m}$  particles. This approach however requires very high pressure conditions as the permeability of columns decreases when decreasing the packing size. Therefore the mechanical stability of those columns had to be improved to be able to operate them in the 1000 – 1500 bar pressure range.

High pressure has impact on several properties of both the mobile phase and solutes. Frictional heating effects can be critical and decrease the apparent efficiency of the columns or impact retention and selectivity. In addition, the extent of developed thermal gradients depends on the design of the column oven therefore is instrument dependent. In systems using still-air oven, mostly longitudinal gradients are developed which tends to decrease solute retention and therefore selectivity can be changed. While in forced-air ovens, the radial temperature gradients are generally more dominant than the longitudinal ones which results in additional band broadening due to velocity (diffusion) differences developed in the cross section of the column. Beside friction, the specific volume, viscosity and density of the mobile phase are all affected by the pressure. These changes can obviously impact retention and peak width. The mobile phase compressibility occurring at high pressure changes the apparent flow rate and column volume therefore



raises questions about the accurate flow-rate control. Current UHPLC systems take the compressibility into account and adjust the volumetric flow rate accordingly. However depending on the location of flow rate control (sensor can be positioned before or after the column) differences may happen in average flow rate between different systems. It may cause problems during method transfer.

The retention itself directly depends on the pressure. The dependence of retention factor ( $k$ ) of a compound on the pressure can be derived – generally – from the Gibbs free energy model - in reversed phase chromatography. The equation suggests that retention increases with pressure. The free energy model also suggests that the decrease of the partial molar volume upon adsorption on a hydrophobic surface is more important for large molecules than for small solutes. Please note that pressure itself and longitudinal temperature gradient (caused by friction) have antagonist effects therefore their overall effect sometimes remains hidden when using a system equipped with still-air oven.

Current UHPLC systems are not able to take the full benefits of state-of-the-art columns because of their important extra-column volume and extra-column dispersion. The column peak variance depends on the column volume and retention factor. Thus small columns are generally more sensitive for extra-column dispersion and peaks with low retention are especially critical. When using 50 – 2.1 mm very efficient columns, only the 60-80% of the intrinsic column efficiency can be attained on current instrumentation. The situation is much worse when working with 1 mm id columns. Much less than 50% of the column's true efficiency can be seen. UHPLC systems needs to be optimized when operating very efficient small columns. Users should replace the connection tubing and use the possibly narrowest (e.g. 0.065 mm id) and shortest ones before and after the column. On not-optimized UHPLC systems (e.g. possessing  $\sigma_{ec}^2 > 10 \mu\text{L}^2$ ), working with 3 mm id columns seems to be a good compromise between remaining efficiency and analysis time.

Due to the differences in dwell volumes of commercially available liquid chromatographic systems, method transfers often fail. Conventional HPLC systems with high-pressure mixers typically have dwell volume of  $V_d = 0.5 - 2 \text{ mL}$ , while low-pressure mixers contribute to  $V_d = 1 - 5 \text{ mL}$ . With

modern UHPLC systems, this gradient delay volume ranges between 0.08 and 0.5 mL. It is mandatory to know the system dwell volume especially when transferring a method between HPLC and UHPLC. The differences have to be taken into account and the gradient programs need to be adjusted/scaled to maintain the same quality of the separation. For that purpose, the ratio of dwell time and column dead time ( $t_d/t_0$ ) needs to be maintained.

Some possible future perspectives of liquid chromatography are also mentioned. Parallel segmented flow (PSF) chromatography offers to achieve higher efficiency based on the radial separation of flow layers. The flow from a PSF column elutes from either of two separated radial zones: The central flow region of the bed, which is separated from the peripheral or wall flow region. This is achieved by using an annular frit design, and a multi-channel end fitting.

Another interesting approach is the so-called slip flow chromatography. Slip flow is an important phenomenon in nano-fluidics, whereby flow enhancement is caused by weak interactions between the fluid and the wall. The flattening of the parabolic flow profile by slip flow promises an especially large impact on chromatography because the flow profile is the fundamental limitation to the reduction of band broadening.

The potential advantage of superficially porous particles with strictly radially-oriented meso-pores also seems to be promising. A significant increase in efficiency of these particles can be fully attributed to their much smaller B-term band broadening, while their C-term band broadening (representing the mass transfer resistance) remains unaffected.

Other particle morphologies such as sphere on sphere particles (SOS) have also seen some applications recently. Due to the presence of a large inert sphere (the core sphere), this particle is especially advantageous for large molecules (proteins) which possess low diffusivity.

UHPLC today is one of the most applied analytical tools. Therefore continuous developments are expected from both system and column providers. Future applications will probably offer faster and more efficient separations that we can imagine today.



## A Magyar Kémikusok Egyesülete 2019. őszi rendezvényei

✦ **Őszi Radiokémiai Napok 2019**

*2019. október 9-11. - Balatonszárszó*

<http://www.radiokemia.mke.org.hu/>

✦ **62. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés (62. MSV)**

*2019. november 11-13. - Balatonszárszó*

<http://www.spektrokemia.mke.org.hu/>

✦ **XIV. Környezetvédelmi Analitikai és Technológiai Konferencia**

*2019. november 11-13. - Balatonszárszó*

<http://www.mke.org.hu/KAT2019/>

✦ **Kozmetikai Szimpózium 2019**

*2019. november 21. - Budapest*

<http://www.mke.org.hu/rendezvenyek/konferenciak/hazai/1095-kozmetikai-szimpozium-2019.html>



**A kiadvány a Magyar Tudományos Akadémia támogatásával készült**

Főszerkesztő: Sohár Pál

Szerkesztő: Huszthy Péter

Technikai szerkesztő: Molnár István

A szerkesztőség címe:

ELTE Kémiai Intézet, Általános és Szervetlen Kémiai Tanszék, 1117 Budapest, Pázmány sétány 1A;  
telefon: 372-2911, fax: 372-2592; e-mail: [mkf@chem.elte.hu](mailto:mkf@chem.elte.hu)

Kiadó:

Magyar Kémikusok Egyesülete, 1015 Budapest, Hattyú u. 16. II/8.; Felelős kiadó: Androsits Beáta  
telefon: 201-6883; e-mail: [androsits@mke.org.hu](mailto:androsits@mke.org.hu)

URL: <http://www.mke.org.hu>

Internetes változat: <http://www.mkf.mke.org.hu>

Nyomda:

Europrinting Kft., 1201 Budapest, Vágóhíd u. 55.; telefon: 287-8495, 96; fax: 287-8497

Felelős vezető: Endzsel Ernő

Terjeszti a Magyar Kémikusok Egyesülete

Előfizetési díj egy évre MKE tagoknak 1400,- forint, közületeknek 5000,- forint.

Közleményeink kivonatosan is csak a lapunkra való hivatkozással vehetők át.

Egyes cikkek teljes egészben való átvételéhez a szerkesztőség külön engedélye szükséges.

A folyóiratot az MTMT indexeli, és a REAL archiválja.

**Index: 25.540**

**HU ISSN 1418-9933**



