

ÁTMENETI FÉM KOMPLEXEK ELEKTRONSZERKEZETÉNEK
SZÁMITÁSÁRA ALKALMAS MÓDSZEREK KIDOLGOZÁSA
ÉS VIZSGÁLATA

egyetemi doktori értekezés

Készítette:

D Ö M Ö T Ö R G Y U L A

JÓZSEF ATTILA TUDOMÁNYEGYETEM ÁLTALÁNOS ÉS
FIZIKAI KÉMIAI TANSZÉKE

S Z E G E D

1984.

ÁLLAMTUDOMÁNYI ÉS TUDOMÁNYOS KÖZVETLEN KAPCSOLATOK

ÁLLAMTUDOMÁNYI ÉS TUDOMÁNYOS KAPCSOLATOK

ÁLLAMTUDOMÁNYI ÉS TUDOMÁNYOS KAPCSOLATOK

ÁLLAMTUDOMÁNYI ÉS TUDOMÁNYOS KAPCSOLATOK



ÁLLAMTUDOMÁNYI ÉS TUDOMÁNYOS KAPCSOLATOK

ÁLLAMTUDOMÁNYI ÉS TUDOMÁNYOS KAPCSOLATOK

ÁLLAMTUDOMÁNYI ÉS TUDOMÁNYOS KAPCSOLATOK

1991.

T a r t a l o m j e g y z é k

1. BEVEZETÉS	1.
1.1. Az LCAO módszer alapjai	1.
1.2. Az EXTENDED HÜCKEL közelítés	3.
1.3. A CNDO közelítés	4.
2. KOMPLEX MOLEKULÁK ELEKTRONSZERKEZETI SA- JÁTSÁGAINAK VIZSGÁLATA KVANTUMKÉMIAI MÓDSZEREKKEL	8.
2.1. Problémafelvetés	8.
2.2. A FREUND-féle módosított CNDO program	11.
2.2.1. Korábbi CNDO változatok	11.
2.2.2. A FREUND-féle CNDO módszer	16.
2.3. A FREUND-féle program alkalmazásra kész formába hozása	25.
2.3.1. A FREUND-féle program kie- gészítése	25.
2.3.2. A COEFFT szubrutin pótlása	26.
2.3.3. A program összeállítása, javítása és tesztelése	35.

2.4. A CLACK-féle CNDO és az EXTENDED HÜCKEL programok alkalmazásra kész formába hozása	37.
2.5. További fejlesztések. Szimmetriapályákat számító program készítése	39.
2.5.1. Szimmetria szerepe a molekuláknál	39.
2.5.2. Szimmetriapályákat számító program készítése	42.
3. Néhány összefoglaló megjegyzés	58.
4. Ábrák, táblázatok	66.
5. Irodalom	77.

1. B E V E Z E T É S

1.1. Az LCAO módszer alapjai

A kvantummechanika alapvető feladata a

$$H\Psi = E\Psi \quad (1)$$

SCHRÖDINGER egyenlet megoldása. A megoldást bizonyos egyszerűsítő feltevések mellett keressük. A BORN-OPPENHEIMER közelítésnél [1] az atommagokat rögzítettnek tekintjük. Ez a feltevés jó közelítéssel teljesül tetszőleges molekula esetén. Az elektronok mozgását ezért általában rögzített atommagok terében vizsgáljuk. Az elektronok igen nagy sebessége miatt mozgásukat pontosan csak a relativitáselmélet keretei között lehet leírni. A számítások során igen gyakran eltekintenek a relativisztikus tárgyalástól. A relativitáselmélet következményei ugyanis csak olyan molekulák esetén fontosak, melyekben nehéz atomok is vannak. Ezeknél is csak az atommagok közvetlen környezetében vannak lényeges hatások, így a kémiai tulajdonságokat csak közvetve és kis mértékben befolyásolják.

A BORN-OPPENHEIMER közelítésnél nem relativisztikus esetben az (1) egyenlet csak 1 mag és 1 elektron, ill. 2 mag és 1 elektron esetén oldható meg egzaktul, az összes többi esetben numerikus úton kell keresnünk a megoldást.

A hullámfüggvényt SLATER determinánsok lineáris kombinációiként állítjuk elő:

$$\Psi = \sum_k c_k \phi_k . \quad (2)$$

A legegyszerűbb esetben Ψ egyetlen determináns, melynek elemei a molekulapályák. Ezek ún. spinpályák, melyek felbonthatók helykoordináták és spinkoordináták függvényeinek szorzatára.

Az atomoknál is jól ismert HARTREE-FOCK módszer [2] molekuláknál is jól használható változatát ROOHTAAN dolgozta ki 1951-ben [3]. A Ψ_i HF-pályákat sorba fejtette a χ_k atomi pályák szerint:

$$\Psi_i = \sum_k c_{k,i} \chi_k . \quad (3)$$

Ez az LCAO (LINEAR COMBINATION OF ATOMIC ORBITALS) módszer.

1.2. Az EXTENDED HÜCKEL közelítés

Az összes vegyérték pályát figyelembe vevő legegyszerűbb módszer, melyet angol nevéből röviden EHMO módszernek is neveznek [3].

Ebben a közelítésben nem számolunk az elektron tasztási kifejezésekkel. A nem-diagonális mátrix elemeket az általánosított "MULLIKEN" formula szerint [4] közelítjük:

$$H_{\mu\nu} = \frac{1}{2} K (\alpha_{\mu} + \alpha_{\nu}) S_{\mu\nu}, \quad (4)$$

ahol α_{μ} a μ pályához tartozó ionizációs potenciál, K állandó, értékét 1,75-nek szokás választani, az $S_{\mu\nu}$ átfedési integrál definíciója

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu} \chi_{\nu} dv, \quad (5)$$

$H_{\mu\nu}$ pedig definíció szerint

$$H_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu} (T + \sum_A V_A) \chi_{\nu} dv. \quad (6)$$

A (6) egyenletben T az elektron kinetikus energiájának az operátora, V_A az elektronnak az A atommagtörzs vonzásából származó potenciális energiának az operátora.

A diagonális mátrixelemek nagyon egyszerű módon adhatók meg:

$$H_{\mu\mu} = \alpha_{\mu} . \quad (7)$$

Az EHMO módszernek ismeretesek töltés iterációs változatai is, melyeknél a μ pályához tartozó atomon levő Q_{μ} parciális töltés lineáris vagy kvadrátikus függvényét is hozzáadjuk a (7) egyenlet jobb oldalához, azaz:

$$H_{\mu\mu} = \alpha_{\mu} + f(Q) . \quad (8)$$

1.3. A CNDO közelítés

A (3) egyenletben szereplő $C_{k,i}$ együtthatók meghatározása variációs módszerrel történik,



mely a következő egyenletre vezet:

$$F\chi = E\chi, \quad (9)$$

ahol F a HARTREE-FOCK operátor.

Az F mátrix nem diagonális elemeire [5]-[7] szerint a következő kifejezés adódik:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_p \sum_q P_{pq} [(\mu\nu|pq) - \frac{1}{2}(\mu p|vq)] \quad (10)$$

$$\text{Itt a } P_{pq} = 2 \sum_k^{\text{occ}} C_{kp} C_{kq} \quad (11)$$

mátrixelem a sűrűségmátrix elemei segítségével nyerhető, ahol az összegzés az összes betöltött ψ_k molekulapálya fölött történik.

$$(\mu\nu|pq) = \iint \chi_\mu(1) \chi_\nu(1) \frac{e^2}{r_{12}} \chi_p(2) \chi_q(2) dv_1 dv_2 \quad (12)$$

a jól ismert elektron kölcsönhatási integrál, ahol e az elemi töltés, r_{12} pedig az első és második e -

lektron egymástól való távolsága.

A CNDO típusú közelítéseknel a $\chi_{\mu}^{(1)}\chi_{\nu}^{(1)}$ szorzatokat zérusnak tekintik $\mu \neq \nu$ esetén. Innen származik a módszer neve is: COMPLETE NEGLECT OF DIFFERENTIAL OVERLAP.

A módszer POPLÉ, SANTRY és SEGAL nevéhez fűződik ([8]-[11]).

A $(\mu\mu|\nu\nu) \equiv \sigma_{\mu\nu}$ jelölést bevezetve a CNDO közelítésben az F mátrix nem-diagonális elemeire az

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \sigma_{\mu\nu} \quad (13)$$

egyszerű kifejezés adódik.

Az F mátrix diagonális elemei az

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu} \sigma_{\mu\mu} + \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \sigma_{\mu\nu} \quad (14)$$

kifejezéssel adhatók meg. A CNDO közelítés különböző változatai széles körben elterjedtek a számítások viszonylagos egyszerűsége és az általuk nyerhető jó eredmények miatt.

Itt jegyezzük meg, hogy a CNDO közelítés tulajdonképpen a ZDO (ZERO DIFFERENTIAL OVERLAP) közelítés következetesen végigvitt változata. Később más változatok is elterjedtek, melyek nem minden olyan integrált hanyagolnak el, amelyeket a CNDO módszer elhanyagol. A legismertebb ilyen változatok a PNDO, INDO, MINDO, NDDO módszerek.

2. KOMPLEX MOLEKULÁK ELEKTRONSZERKEZETI SAJÁTSÁ- GAINAK VIZSGÁLATA KVANTUMKÉMIAI MÓDSZEREKKEL

2.1. Problémafelvetés

Ismeretes, hogy az átmeneti fém komplexek bizonyos típusai szerves kémiai szintézisekben igen eredményesen használhatók mint katalizátorok. Ilyenek például az átmeneti fémek egyes karbonilkomplexei.

Az is jól ismert tény, hogy a periódusos rendszer V. és VI. főcsoportjának elemei, különösen a 3. periódustól kezdődően katalizátormérgek. Az utóbbi években jelentős erőfeszítések történtek ilyen típusú komplexek előállítására, tulajdonságaik megismerésére és elméleti úton való értelmezésére.

A József Attila Tudományegyetem Általános és Fizikai Kémiai Tanszékén működő elméleti kémiai csoport a Veszprémi Vegyipari Egyetem Petrolkémiai Kutató Csoportjával szorosan együttműködve már korábban is végzett hasonló kvantumkémiai számításokat.

A vizsgálatok tárgya kezdetben az $X_2Co_2(CO)_6$ típusú komplexek voltak.

Ezeknél $X_2 = C_2H_2, C_2H(CH_3), C_2(CH_3)_2$ ([12],[13]),
ill. $X_2 = C_2H_2, N_2, P_2, As_2$ ([14],[15]).

A számítások ezeknél a CLACK-féle CNDO módszer segítségével történtek [16]. E számítások eredményei azt mutatták, hogy a módszer nem ad helyes képet a töltéseloszlásra azokban az esetekben, melyeknél erős viszontkoordinációval kell számolni. A fémen, ill. heteroatomon kialakuló nettó töltés előjele általában nem felel meg a várakozásnak. E számításoknál viszont az előbb említett hiányosságok ellenére is a különböző fizikai mennyiségek trendjei mindenkor helyesen adódtak, a kísérleti eredményekkel teljes összhangban.

Érdekesnek ígérkezett a P_4 tetraéderből levezethető $P_nCo_{(4-n)}(CO)_{3(4-n)}$ típusú vegyületek kvantumkémiai vizsgálata is ($n = 1,2,3,4$). Ezek formálisan úgy vezethetők le az alapmolekulából, hogy egy vagy több foszfor atomot $Co(CO)_3$ csoporttal helyettesítünk.

A kvantumkémiai számítás elvégzéséhez elő-
ször is módszert kellett kiválasztani. Karbonil
vegyületek tulajdonságainak értelmezésére használ-
tak már EXTENDED HÜCKEL típusú közelítést ([17]-
- [22]) és X_{α} -SW (szórt hullámú X_{α} módszer) szá-
mitásokat ([23], [24]). A legalkalmasabb módszernek
azonban a FREUND és munkatársai által kidolgozott
és általuk elsősorban karbonil komplexekre alkal-
mazott CNDO közelítés tűnt ([25]-[30]). E módszer-
rel helyesen lehet megkapni a komplex molekula a-
tomjain kialakuló nettó töltés előjelét is, szem-
ben a korábban említett CLACK-féle CNDO módszerrel.

Felvetődött továbbá az a lehetőség is,
hogy a CLACK-féle CNDO módszerben a paraméterek
alkalmas megválasztásával (a program nem-standard
paraméter megválasztásra lehetőséget nyújt) meg-
tudjuk-e közelíteni más programok által - elsősor-
ban a FREUND programra gondolunk itt - számított
eredményeket.

2.2. A FREUND-féle módosított CNDO program

2.2.1. Korábbi CNDO változatok

A CNDO változatok közül még ma is a legelterjedtebb a POPLE-SEGAL-féle CNDO/2 ([8]-[11]). Invariancia okok miatt a (13)-ban szereplő $\tau_{\mu\nu}$ -ről feltételezik, hogy csak azoktól az M és N atomoktól függ értéke, melyeken a μ és ν pálya centrálva van, így jelölhetjük τ_{MN} -nel is. $H_{\mu\nu}$ -ről feltételezik, hogy arányos az $S_{\mu\nu}$ átfedési integrállal, így (13) a következőképpen írható fel (31) alapján:

$$F_{\mu\nu} = \beta_{MN}^0 S_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \tau_{MN}, \quad (15)$$

ahol $\beta_{MN}^0 = \frac{1}{2}(\beta_M^0 + \beta_N^0)$. β_M^0 és β_N^0 az M és N atomra jellemző értékek, melyeket úgy választottak meg, hogy a lehető legjobb egyezést adja a CNDO és kétatomos molekulákon végzett ab initio számítások között. (14) a következőképpen írható fel a CNDO/2 közelítésben:

$$F_{\mu\mu} = -\frac{1}{2} (I_{\mu} + A_{\mu}) + [(P_{MM} - Z_M) - \frac{1}{2} (P_{\mu\mu} - 1)] \tau_{MM} + \\ + \sum_{A \neq M} (P_{AA} - Z_A) \tau_{MA} . \quad (16)$$

Itt I_{μ} , ill. A_{μ} a μ pályára vonatkozó ionizációs potenciál, ill. elektronaffinitás. P_{AA} jelentése a következő:

$$P_{AA} = \sum_{p \in (A)} P_{pp}, \quad (17)$$

tehát tulajdonképpen az A atom teljes elektronsűrűségét jelenti.

A τ_{AA} és τ_{AB} elektrontaszítási integrálokat SLATER típusú s pályákra elméleti úton számítják ki analitikus formulák segítségével.

Más közelítéseknel más empirikus közelítéseket is alkalmaznak az elektrontaszítási integrálok kiszámítására. Ilyen PARISER és PARR egyenletesen töltött gömb modellje ([32],[33]), ahol $R \gg 2,8 \text{ \AA}$ esetén a

$$\sigma_{\mu\nu} = \frac{e^2}{2R} \left\{ \left[1 + \left(\frac{d_{\mu} - d_{\nu}}{2R} \right)^2 \right]^{-\frac{1}{2}} + \left[1 + \left(\frac{d_{\mu} + d_{\nu}}{2R} \right)^2 \right]^{-\frac{1}{2}} \right\} \quad (18)$$

közelítést használják. Ez a klasszikus elektrosztatikus tasztítás olyan π -elektron felhők között, melyeket két

$$d = \frac{9,194}{\xi} \quad (19)$$

átmérőjű tangenciálisan érintkező gömb képvisel. A (19) egyenletben ξ a SLATER-féle atomi π -pálya exponense.

$R < 2,8 \text{ \AA}$ esetére a

$$\sigma_{\mu\nu} = \frac{1}{2} (\sigma_{\mu\mu} + \sigma_{\nu\nu}) - (AR + BR^2) \quad (20)$$

kifejezést alkalmazzák, ahol az A és B konstansok értékét úgy lehet megkapni, hogy $R = 2,8 \text{ \AA}$ és $3,7 \text{ \AA}$ értékeket behelyettesítjük (20)-ba, és ezt egyenlővé tesszük a (18) egyenletből adódó értékekkel.

A MATAGA-NISHIMOTO közelítésnél [34]

$$\sigma_{\mu\nu} = \frac{e^2}{R+d_{\mu\nu}}, \quad (21)$$

$$\text{ahol } d_{\mu\nu} = \frac{2e^2}{(\sigma_{\mu\mu} + \sigma_{\nu\nu})}.$$

Molekula spektrumok értelmezésénél népszerű ez a közelítés.

Az OHNO-KLOPMAN közelítés ([35],[36]) formája a következő:

$$\sigma_{\mu\nu} = \frac{e^2}{\left[R^2 + \frac{e^2}{4} \left(\frac{1}{\sigma_{\mu\mu}} + \frac{1}{\sigma_{\nu\nu}} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}}. \quad (22)$$

Átmeneti fémek tárgyalására alkalmas parametrizációt CLACK és munkatársai készítettek először [16]. Az általuk készített CNDO változat nagyjából a CNDO/2 közelítésen alapszik, de azoknál az elemeknél, ahol d elektronokkal is számolnak, a HF-mátrixelemek formuláit és paramétereit az s,p - d elkülönítéssel számítjuk. Az s és p pályákat egyen-

értékűen kezelik, paramétereik azonosak, de a d pályák paramétereitől különböznek.

Átmeneti fémek vegyületeinek tárgyalására is alkalmas a YONEZAWA és munkatársai által készített CNDO [37] változat is. Nem használnak bonyolult formulákat az integrálok kiszámítására. Azokat empirikus adatokból nyerik az átfedési integrál kivételével.

A DEL BENE és JAFFÉ által készített CNDO/S változat ([38],[39]) elsősorban spektrumok értelmezésére alkalmas. Kissé más parametrizációt használ, mint az eddig említettek. E módszerrel jó eredmények nyerhetők konjugált, heteroatomokat tartalmazó molekulák ultraibolya spektrumtartományának értelmezésénél. WIBERG [40] CNDO módszerével geometriákat és képződési hőket számolt jó egyezésben különböző szénhidrogénekre. A $H_{\mu\nu}$ rezonancia integrál számításánál bevezetett egy arányossági tényezőt, melyet úgy kapott meg, hogy a metánra, etánra és etilénre vele számolt geometriák és képződési hők jól megegyezzenek a kísérleti értékekkel.

A FISCHER és KOLLMAR által újra paraméte-

rezett CNDO módszerrel [41] megbízhatóan lehetett számolni atomizációs hőket, erőállandókat és egyensúlyi geometriákat.

SÉRAFINI, LABARRE és munkatársai az s, p és d pályára vonatkozó paramétereket elkülönítik, így egy átmeneti fém atomot háromféle SLATER exponenssel és kötési paraméterrel jellemeznek ([42], [43]).

2.2.2. A FREUND-féle CNDO módszer

Az átmeneti fémek vegyületeinek leírására a korábban ismertetett szemiempirikus módszerek nem bizonyultak kielégítőnek. A CLACK-féle CNDO [16] az elért eredmények ellenére sem írta le megfelelően pl. a töltéseloszlást, mint azt a 2.1. pontban már említettük. Az EXTENDED HÜCKEL módszer alkalmazása lehetőséget nyújt ilyen molekulák sikeres számítására, ez a módszer azonban nem veszi explicit módon figyelembe az elektron taszítási integrálokat, ami esetleg már meg nem engedhető egyszerűsítést jelent. Ezért olyan módszert kerestünk, ami elég egyszerű ugyan, de figyelembe veszi a fentemlitett elektron-taszítási integrálokat.

Ilyen módszer volt a FREUND és HOHLNEICHER által kidolgozott, általuk kiterjesztett CNDO módszernek nevezett eljárás ([25]-[30]). E módszer elméleti alapjait ismertetjük röviden [25] alapján.

Kiindulásul a (15) és (16) egyenleteket választjuk. A POPLE-SEGAL féle CNDO/2-ben a $\sigma_{\mu\nu}$ elektron tasztási integrálok megválasztása úgy történik, hogy az invariancia fennálljon mind a helyi koordinátarendszerek forgására, mind pedig az atomi bázissor hibridizációjára vonatkozóan. Mint a 2.2.1. pontban már említettük, minden atompárra csupán egyetlen elektrontasztási integrált számítunk ki. A CLACK-féle CNDO már elkülöníti az átmeneti fém d pályáit az s és p pályáktól, de az s és p pályák paramétereit már nem különbözteti meg egymástól. Ha a hibridizációra vonatkozó invariancia feltevését elvetjük, mint olyan feltevést, melynek fennállása lehetséges, de nem szükségszerű, a szabadsági fok megnövekedése miatt lehetségessé válik az s, p és d pályákra különböző paraméterek megadása a rotációs invariancia megsértése nélkül. Ez történik a FREUND-féle CNDO módszernél.

A 4. periódusban levő átmeneti fémeknél elegendő a 4s, 4p és 3d pályákat figyelembe venni. A (16) egyenletből kiindulva a FOCK-operátor diagonális mátrixelemei a következők:

$$\begin{aligned}
 F_{ss} = & H_{ss} - \frac{1}{2} P_{ss} \tau_{ss} + P_{AA}(S) \tau_{ss}^{AA} + P_{AA}(P) \tau_{sp}^{AA} + \\
 & + P_{AA}(D) \tau_{sd}^{AA} + \sum_{B \neq A} [P_{BB}(S) \tau_{ss}^{AB} + P_{BB}(P) \cdot \\
 & \cdot \tau_{sp}^{AB} + P_{BB}(D) \tau_{sd}^{AB}] , \quad (23)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 F_{pp} = & H_{pp} - \frac{1}{2} P_{pp} \tau_{pp} + P_{AA}(S) \tau_{ps}^{AA} + P_{AA}(P) \tau_{pp}^{AA} + \\
 & + P_{AA}(D) \tau_{pd}^{AA} + \sum_{B \neq A} [P_{BB}(S) \tau_{ps}^{AB} + P_{BB}(P) \cdot \\
 & \cdot \tau_{pp}^{AB} + P_{BB}(D) \tau_{pd}^{AB}] , \quad (24)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 F_{dd} = & H_{dd} - \frac{1}{2} P_{dd} \tau_{dd} + P_{AA}(S) \tau_{sd}^{AA} + P_{AA}(P) \tau_{dp}^{AA} + \\
 & + P_{AA}(D) \tau_{dd}^{AA} + \sum_{B \neq A} [P_{BB}(S) \tau_{ds}^{AB} + P_{BB}(P) \cdot \\
 & \cdot \tau_{dp}^{AB} + P_{BB}(D) \tau_{dd}^{AB}] . \quad (25)
 \end{aligned}$$

Itt például $P_{BB}(D) = \sum_{\delta=1}^{u_{\alpha}^B} P_{\delta\delta}$, (u_{α}^B a d függvények száma a B atomon).

A nem-diagonális mátrix elemek a következők:

$$F_{sp} = H_{sp} - \frac{1}{2} P_{sp} \sigma_{sp}, \quad (26)$$

$$F_{sd} = H_{sd} - \frac{1}{2} P_{sd} \sigma_{sd}, \quad (27)$$

$$F_{pd} = H_{pd} - \frac{1}{2} P_{pd} \sigma_{pd}. \quad (28)$$

Ha a FOCK-operátor nem diagonális mátrixelemeinél az f függvényeket is figyelembe vesszük, ez 4 diagonális és 6 nem-diagonális mátrixelemre vezet.

Ebben az esetben a diagonális mátrixelemek a következők:



$$\begin{aligned}
 F_{ss} = H_{ss} - \frac{1}{2} P_{ss} \tau_{ss} + P_{AA}(S) \tau_{ss}^{AA} + P_{AA}(P) \tau_{ps}^{AA} + \\
 + P_{AA}(D) \tau_{sd}^{AA} + P_{AA}(F) \tau_{sf}^{AA} + \sum_{B \neq A} [P_{BB}(S) \cdot \\
 \cdot \tau_{ss}^{AB} + P_{BB}(P) \tau_{sp}^{AB} + P_{BB}(D) \tau_{sd}^{AB} + P_{BB}(F) \tau_{sf}^{AB}] ,
 \end{aligned} \quad (29)$$

$$\begin{aligned}
 F_{pp} = H_{pp} - \frac{1}{2} P_{pp} \tau_{pp} + P_{AA}(S) \tau_{sp}^{AA} + P_{AA}(P) \tau_{pp}^{AA} + \\
 + P_{AA}(D) \tau_{pd}^{AA} + P_{AA}(F) \tau_{pf}^{AA} + \sum_{B \neq A} [P_{BB}(S) \cdot \\
 \cdot \tau_{ps}^{AB} + P_{BB}(P) \tau_{pp}^{AB} + P_{BB}(D) \tau_{pd}^{AB} + P_{BB}(F) \tau_{pf}^{AB}] ,
 \end{aligned} \quad (30)$$

$$\begin{aligned}
 F_{dd} = H_{dd} - \frac{1}{2} P_{dd} \tau_{dd} + P_{AA}(S) \tau_{sd}^{AA} + P_{AA}(P) \tau_{pd}^{AA} + \\
 + P_{AA}(D) \tau_{dd}^{AA} + P_{AA}(F) \tau_{df}^{AA} + \sum_{B \neq A} [P_{BB}(S) \cdot \\
 \cdot \tau_{ds}^{AB} + P_{BB}(P) \tau_{dp}^{AB} + P_{BB}(D) \tau_{dd}^{AB} + P_{BB}(F) \tau_{df}^{AB}] .
 \end{aligned} \quad (31)$$

A nem-diagonális mátrixelemek pedig a következők:

$$F_{sp} = H_{sp} - \frac{1}{2} P_{sp} \tau_{sp} , \quad (32)$$

$$F_{sd} = H_{sd} - \frac{1}{2} P_{sd} \tau_{sd} , \quad (33)$$

$$F_{sf} = H_{sf} - \frac{1}{2} P_{sf} \tau_{sf} , \quad (34)$$

$$F_{pd} = H_{pd} - \frac{1}{2} P_{pd} \tau_{pd} , \quad (35)$$

$$F_{pf} = H_{pf} - \frac{1}{2} P_{pf} \tau_{pf} , \quad (36)$$

$$F_{df} = H_{df} - \frac{1}{2} P_{df} \tau_{df} . \quad (37)$$

$H_{\mu\mu}$ és $H_{\mu\nu}$ a POPLE-féle kifejezések szerint:

$$H_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} - \sum_{B \neq A} V_{AB} , \quad (38)$$

$$H_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu}^{\circ S} . \quad (39)$$

$$\text{Itt } U_{\mu\mu} = \int \chi_{\mu} \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - V_A \right) \chi_{\mu} dv , \quad (40)$$

$$V_{AB} = \int \chi_{\mu} V_B \chi_{\mu} dv . \quad (41)$$

FREUND a $\beta_{\mu\nu}^{\circ}$ kötési paraméterek meghatározásánál

3 különböző rezonancia paramétert (β_s^o , β_p^o és β_d^o) vesz figyelembe.

Az $U_{\mu\mu}$ és V_{AB} kifejezések az átmeneti fémeknél eltérnek a CNDO/2 változatban szereplő kifejezésektől. Az átmeneti fém elektron konfigurációja legyen $s^i p^j d^k$. V_{AB} értéke függ az A atomhoz tartozó pálya típusától és B elektronkonfigurációjától. Legyen az A-hoz tartozó pálya s típusú, B atom elektronkonfigurációja pedig a fent leírt. Ekkor

$$V_{AB}(S) = i\tau_{ss}^{AB} + j\tau_{sp}^{AB} + k\tau_{sd}^{AB} . \quad (42)$$

Fent említett konfigurációk $E_{av}(s^i p^j d^k)$ átlagos energiáit POPLE eljárását követve a pálya ionizációs energiák és pálya affinitások segítségével számíthatjuk ki. Ezek számtani közepét véve $U_{\mu\mu}$ úgy adódik, mint a MULLIKEN-féle elektronegativitási tényező és az elektrontaszítási integrálok algebrai összege.

Az $U_{\mu\mu}$ kifejezések az $s^2 d^{n-2}$ konfigurációra:

$$U_{ss} = -\frac{1}{2}(I_s + A_s) - Z_A \tau_{ds} + \frac{3}{2} \tau_{ds} - \tau_{ss}, \quad (43)$$

$$U_{pp} = -\frac{1}{2}(I_p + A_p) - Z_A \tau_{dp} + \frac{5}{2} \tau_{dp} - 2 \tau_{sp} , \quad (44)$$

$$U_{dd} = -\frac{1}{2}(I_d + A_d) - Z_A \tau_{dd} + \frac{5}{2} \tau_{dd} - 2 \tau_{ds} , \quad (45)$$

az sd^{n-1} konfigurációra:

$$U_{ss} = -\frac{1}{2}(I_s + A_s) - Z_A \tau_{ds} + \tau_{ds} - \frac{1}{2} \tau_{ss} , \quad (46)$$

$$U_{pp} = -\frac{1}{2}(I_p + A_p) - Z_A \tau_{dp} + \frac{3}{2} \tau_{dp} - \tau_{sp} , \quad (47)$$

$$U_{dd} = -\frac{1}{2}(I_d + A_d) - Z_A \tau_{dd} + \frac{3}{2} \tau_{dd} - \tau_{ds} , \quad (48)$$

$s^i p^j d^k f^l$ bázissort feltételezve $s^2 f^{n-2}$ vegyérték-elektron konfigurációra:

$$U_{ss} = -\frac{1}{2}(I_s + A_s) - Z_A \tau_{fs} + \frac{3}{2} \tau_{fs} - \tau_{ss} , \quad (49)$$

$$U_{pp} = -\frac{1}{2}(I_p + A_p) - Z_A \tau_{fp} + \frac{5}{2} \tau_{fp} - 2 \tau_{sp} , \quad (50)$$

$$U_{dd} = -\frac{1}{2}(I_d + A_d) - Z_A \tau_{fd} + \frac{5}{2} \tau_{fd} - 2 \tau_{sd} , \quad (51)$$

$$U_{ff} = -\frac{1}{2}(I_f + A_f) - Z_A \sigma_{ff} + \frac{5}{2} \sigma_{ff} - 2 \sigma_{fs} \quad (52)$$

A továbbiakban $s^i p^j d^k$ konfigurációt tételezzünk fel minden átmeneti fémre, ill. olyan elemre, ahol az s és p elektronok figyelembe vétele nem elegendő a vegyérték elektronoknál. E konfiguráció esetében 9 szabad paramétert kell meghatározni:

a/ 3 $\frac{1}{2}(I_u + A_u)$ elektronegativitási tényezőt,

b/ 3 β_u° rezonancia paramétert,

c/ 3 ξ_u SLATER exponenst .

Ezeknél a paramétereknél $u = s, p, d$ lehet.

Az ionizációs potenciálokat atomi adatokból nyerhetjük [44], az elektron affinitást izoelektronos extrapoláció révén, vertikális és horizontális analízissel ([8]-[11], [16], [45]-[47]).

A ξ exponensek és β paraméterek megválasztása úgy történt, hogy kis átmeneti fém vegyületeken (pl. $Ni(CO)_4$, $Cr(CO)_6$, $Fe(CO)_5$) ab initio vagy pszeudopotenciál módszerekkel végzett számítások adataival legjobb legyen az egyezés. Más elemeknél

lineáris interpolációval nyerhetők a megfelelő paraméterek.

2.3. A FREUND-féle program alkalmazásra kész formába hozása

2.3.1. A FREUND-féle program kiegészítése

Mivel a FREUND-féle kiterjesztett CNDO módszer igen alkalmasnak tűnt átmeneti fémek karbonil és egyéb komplexeinek vizsgálatára, levélben kértük FREUND-ot (Heidelberg, NSZK), hogy bocsássa rendelkezésünkre programját. FREUND néhány általa lényegesnek ítélt programrészletet küldött meg "listing" formájában. Az általa elküldött programrészek zárt héjú vegyületek számítására lettek volna alkalmasak (konfigurációs kölcsönhatás nélkül), a hiányzó programrészek pótlása után. Ezek a hiányzó programrészek a következő szubrutinok voltak: COEFFT, LIRED2, LTQL2, READMS, WRITMS, COHPOP. A hiányzó utasítások száma kb. 4 500 utasítás.

A LIRED2 és LTQL2 szubrutinok a program ellenőrzése során nélkülözhetőnek bizonyultak. A

READMS és WRITMS szubrutinokat a megfelelő helyen néhány sor utasítással pótoltuk. Ezek külön ismeretetést nem érdemelnek egyszerűségük miatt.

A COHPOP szubrutin π kötésrend analízist végezhet (néhány véletlenül megmaradt sorából erre lehetett következtetni). A program viszont más helyen számított WIBERG indexeket [48]. Így ez a szubrutin is nélkülözhető volt. (Itt megjegyezzük, hogy egy későbbi cikk megerősítette ezt a feltevést [49], mely szerint e szubrutin végezhette a COHEN-féle [50] kötésrend kiszámítását. Ez a jól ismert COULSON [51] és MULLIKEN-féle ([52],[53]) kötésrend általánosítása π -elektron rendszerekre.)

2.3.2. A COEFFT szubrutin pótlása

Az igazi nehézséget a COEFFT szubrutin pótlása jelentette. Ez a szubrutin lényegében véve csak a következő 4 tömb elemeinek ad értéket: Y(9135), F(15925), Z(765) és Z1(1518).

E tömbökben tárolt koefficienseket a program SS nevű FUNCTION szegmense használja, amely redukált átfedési integrálokat számít ki. A Z és Y tömbök elemei az eredeti POPLE-féle CNDO program-

ból jól ismertek. E programban szükség van olyan redukált átfedési integrálok kiszámítására is, melyeknél szereplő főkvantumszámok nagyobbak, mint az eredeti programban. Ezen integrálok kiszámításánál szükségesek a Z_1 és F tömbök elemei is.

A redukált átfedési integrálok kiszámításához szükséges Y és Z tömbök elemeinek meghatározásához induljunk ki abból, hogy [54] szerint fennáll a

$$\begin{aligned} & \sum_{u=0}^{l_1-m} \sum_{v=0}^{l_2-m} C_{l_1 mu} C_{l_2 mv} (\mu^2-1)^m (1-\nu^2)^m (1+\mu\nu)^u \\ & \cdot (1-\mu\nu)^v (\mu+\nu)^{n_1-m-u} (\mu-\nu)^{n_2-m-v} = \\ & = \sum_{i,j=0}^Y Y_{ij} \mu^i \nu^j \end{aligned} \quad (53)$$

egyenlőség, ahol $0 \leq m \leq l_1 < n_1$ és $0 \leq m \leq l_2 < n_2$ is teljesül. A $C_{l mu}$ együtthatók a következő egyenlettel vannak definiálva:

$$P_l^m(\cos \vartheta) = \frac{(m+1)!}{8} \sin^m \vartheta \sum_{u=0}^{l-m} C_{l mu} \cos^u \vartheta. \quad (54)$$

Az (54) egyenletben szereplő $P_l^m(x)$ neve: l -edfokú m -ed rendű LEGENDRE polinom. [55] alapján az (54)-ben szereplő C_{lmu} együtthatókra felírhatjuk, hogy

$$C_{lm} l^{-m-2p} = \frac{8}{(m+1)!} \frac{(2l)!}{2^p l! (l-m)!} (-1)^p \frac{(l-m)(l-m-1)\dots(l-m-2p+1)}{2 \cdot 4 \dots (2p)(2l-1)(2l-3)\dots(2l-2p+1)} \quad (55)$$

Az (53) egyenlet bal oldalán szereplő hatványokat a matematikából jól ismert

$$(a+b)^n = \sum_{i=0}^n \binom{n}{i} a^{n-i} b^i \quad (56)$$

binomális tétel segítségével a következőképpen írhatjuk fel:

$$(\mu^2 - 1)^m = \sum_{i_1=0}^m (-1)^{i_1} \binom{m}{i_1} \mu^{2m-2i_1}, \quad (57)$$

$$(1 - \nu^2)^m = \sum_{i_2=0}^m (-1)^{i_2} \binom{m}{i_2} \nu^{2i_2}, \quad (58)$$

$$(1 + \mu \nu)^u = \sum_{i_3=0}^u \binom{u}{i_3} \mu^{i_3} \nu^{i_3}, \quad (59)$$

$$(1 - \mu \nu)^v = \sum_{i_4=0}^v (-1)^{i_4} \binom{v}{i_4} \mu^{i_4} \nu^{i_4}, \quad (60)$$

$$(\mu + \nu)^{n_1 - m - u} = \sum_{i_5=0}^{n_1 - m - u} \binom{n_1 - m - u}{i_5} \mu^{n_1 - m - u - i_5} \nu^{i_5}, \quad (61)$$

$$(\mu - \nu)^{n_2 - m - v} = \sum_{i_6=0}^{n_2 - m - v} (-1)^{i_6} \binom{n_2 - m - v}{i_6} \mu^{n_2 - m - v - i_6} \nu^{i_6}. \quad (62)$$

Az (55)-(62) egyenletek alapján nem volt túl nehéz olyan programot írni, melynek segítségével meghatározzuk az (53) egyenlet bal oldalán szereplő $\mu^i \nu^j$ tagok együtthatóit, mint $i, j, n_1, n_2, l_1, l_2, m, u$ és v függvényeit. A jobb oldalon szintén $\mu^i \nu^j$ alakú tagok szerepelnek $Y_{ij\lambda}$ együtthatókkal. Így a bal oldalon levő együtthatókat B-vel jelölve felírható, hogy

$$B(i, j, n_1, n_2, l_1, l_2, m, u, v) = Y_{ij\lambda}. \quad (63)$$

Ezek után nem látszott nehéz feladatnak a három dimenziósnek tekintett Y mátrix elemeinek kiszámítása. Mivel i és j legkisebb értéke 0, λ pedig a FUNCTION SS-ben szereplő

$$\begin{aligned} L = & (5-M)(24-10M+M^2)(83-30M)+3M^2)/120 \\ & + (30-9L_1+L_1^2-2N_1)(28-9L_1+L_1^2-2N_1)/8 \quad (64) \\ & + (30-9L_2+L_2^2-2N_2)/2 \end{aligned}$$

értékével azonosítható, kézenfekvő a következő azonosítási feltevés:

$$Y_{ij\lambda} = Y(i + 1, j + 1, L) . \quad (65)$$

A COEFFT szubrutin rendelkezésre álló 30 sorából (az összes kb. 4 000 utasítás) kiderült, hogy az Y tömb elemeinek megadása az eredeti CNDO programhoz hasonlóan egydimenziós vektorként történik, azaz meghatározandó az az n szám, melyre

$$Y(n) = Y(k, \lambda, m) \quad (66)$$

fennáll. Itt a jól ismert

$$n = k + M_1(\textcolor{red}{l} - 1) + M_1 \cdot M_2(m - 1) \quad (67)$$

címfüggvény adja meg a keresett összefüggést.

Ekkor következett az a meglepetés, hogy noha a CNDO programban láthatóan a (63) egyenlet bal oldalán szereplő - általunk kiszámított - koefficiensek szerepeltek, a (65) egyenlet jobb oldalán szereplő három index az esetek nagy többségében helytelen volt.

Ez a probléma komoly nehézséget okozott az Y koefficiensek reprodukálásában, míg ki nem derült a következő. Ha valamilyen $(n_1, n_2, \textcolor{red}{l}_1, \textcolor{red}{l}_2, m)$ indexötös mellett létezik nem-zérus együtthatójú $\mu^i \nu^j$ tag, akkor ugyanezen indexötös mellett (ne felejtjük el, hogy az (57)-(62) összefüggésben szereplő i_1, i_2, i_3, i_4, i_5 és i_6 paraméterek bizonyos határok között szabadon változhatnak) nem létezhet $\mu^i \nu^{j-1}$ és $\mu^i \nu^{j+1}$ tagok közül egyik sem zérustól eltérő együtthatóval!

Ez az állítás szinte triviálisan belátható az (57)-(62) összefüggések felhasználásával. Nevezük i -t és j -t azonos paritásúnak, ha mindkettő páros vagy páratlan, ellenkező esetben pedig ellen-

kező paritásúnak. Tegyük fel továbbá, hogy valamely (i,j) indexpárra $\mu^i \nu^j$ tag együtthatója nem zérus (53) bal oldalán (itt eltekintünk attól az esettől, hogy a $C_{l_1\mu\nu} \cdot C_{l_2mv}$ szorzat is lehet nulla, mert ha az a kérdéses esetben nulla, nincs mit bizonyítanunk). Igaz ugyan, hogy $i_1, i_2, i_3, i_4, i_5, i_6$ egymástól függetlenül változhat, de μ és ν kitevőjét mindegyik úgy változtatja meg, hogy egymáshoz viszonyított paritásuk változatlan marad! Ha a változások olyanok, hogy μ kitevője i marad, akkor ν kitevője vagy változatlan marad (továbbra is j), vagy j -től csak páros számmal térhet el, ellenkező esetben a paritás megváltozna, ami, mint már beláttuk, lehetetlen. Ezzel állításunkat bebizonyítottuk. Fenti állításból következik, hogy az $Y(k, l, m)$ mátrixból legalább minden második elem zérus (egyébként sokkal több az), tehát a benne szereplő koeficienssek fele akkora helyen is elférnek, mert csak minden második l indexnél lehet nem zérus elem változatlan k és m mellett.

(65) helyett válasszuk a következő azonosítási feltevést:

$$Y_{ij\lambda} = Y(i + 1, \frac{j}{2} + 1, L) . \quad (68)$$

A (68) feltevés igazolására programot készítettünk. A program outputjánál minden Y koefficiens azonos volt az eredeti POPLE-féle CNDO-ban szereplő Y koefficienssekkel. E program segítségével azt is be lehetett látni, hogy különböző, de a FUNCTION SS szegmens által megengedett n_1, n_2, l_1, l_2, m paraméterek esetén a nem-zérus elemekhez különböző L érték tartozik.

A Z mátrix elemeire [54] szerint fennáll, hogy

$$Z_{k\lambda} = \sum_{i=0}^{n_1} \sum_{j=0}^{n_2} \delta_{k, (i+j)} (-1)^{n_2-j} \frac{n_1! n_2!}{i! (n_1-i)! j! (n_2-j)!} , \quad (69)$$

ahol $k = 0, 1, \dots, n_1 + n_2$ értékeket vehet fel.

Itt $Z_{k\lambda}$ megfeleltetése a kétdimenziós Z mátrix-szal:

$$Z_{k\lambda} = Z(k + 1, \lambda) . \quad (70)$$

λ megfeleltethető a FUNCTION SS szegmensben szereplő

$$L = (90 - 17N_1 + N_1^2 - 2N_2)/2 \quad (71)$$

értékkel. Itt is belátható, hogy a FUNCTION SS szegmens által megengedett n_1, n_2 paraméterek esetén a nem-zérus elemekhez különböző L érték tartozik. A Z mátrix elemeinek elhelyezésénél a (70) egyenlet az irányadó. A programkészítők - amint ez az összehasonlításból kiderült - ezúttal semmiféle trükkös megoldást nem alkalmaztak.

Az Y és Z mátrixok reprodukálása után nem okozott nehézséget az F és Z1 mátrixok elemeinek kiszámítása, mert az F mátrix tulajdonképpen az Y mátrixhoz hasonló elemeket tárol (csupán az n_1, n_2, l_1, l_2, m paraméterek mások), a Z1 mátrix pedig a Z mátrixhoz hasonló elemeket tárol (csak más n_1 és n_2 paraméterek mellett).

A Z1 mátrixnál egy ellenőrzési lehetőség is kínálkozott: a COEFFT szubrutin töredékben 14 db nem-zérus Z1 mátrixelem szerepelt, amelyek mind

megegyeztek a fentiek szerint kiszámolt mátrixelemekkel.

2.3.3. A program összeállítása, javítása és tesztelése

A programban levő ismeretlen, ill. az ESZR típusú gép által nem végrehajtható utasításokat megkerestük és helyettesítettük, esetleg kihagytuk, ha ez volt az egyszerűbb megoldás. Utóbbi tettük például az idő kiírására szolgáló utasításokkal.

A COMMON mezőket felül kellett vizsgálni, mert azon a gépen, ahol a program eredetileg futott, úgy tűnik nem kellett ügyelni arra, hogy a REAL $\approx$ 8 típusú változók dupla szóhatárra kerüljenek. A mi gépünkön az INTEGER és REAL $\approx$ 8 típusú változók megfontolás nélküli elhelyezése a fordításnál, ill. később a futtatásnál problémákat okozott volna. A különböző szubrutinok ugyanazon COMMON mezőket többször teljesen más beosztásokkal használták, ezért a COMMON mezők bármiféle megváltoztatását kellő óvatossággal kellett végeznünk.

A programban szereplő tömböket átdimenzio-

náltuk 100 pályának megfelelőre. Ez természetesen megkövetelte a teljes program felülvizsgálatát. Át kellett nézni az összes tömb dimenzióját, a szubrutinok formális és aktuális paramétereit és az összes ciklus határait, ahol ezek szerepelhettek.

Itt említjük meg azt is, hogy azóta elkészült a program 200 pályás változata, ami újabb át-dimenzionálást tett szükségessé.

Az eredeti listáról az eddig említett kiegészítésekkel és módosításokkal lyukkártyákat készítettünk és az ún. "Béta rendszer" segítségével mágnesszalagra vittük a programot. Első lépésben a szintaktikus hibákat javítottuk ki a FORTRAN-H fordító segítségével. A következő lépésben elkészítettük a program OVERLAY-struktúráját. Ezt a lépést nem részletezzük, mert a virtuális memória bevezetése után feleslegessé vált annak használata.

A program belövésénél az irodalomban szereplő példával próbálkoztunk. A futás során kiderült - amint az természetesen várható is volt -, hogy a programban hibák vannak. Az outputban levő durva hibák alapján be lehetett határozni a program kisebb-nagyobb részeit, ahol a listák ismételt átolvasása után meg lehetett találni a hibákat. Ezt az eljárást

természetesen jónéhányszor ismételni kellett, míg úgy tűnt, hogy a program használható lett. Ekkor a program készítőjétől levélben tesztelés céljára input és output adatokat kértünk, amit idővel meg is kaptunk.

A teszt program futása bizonyította, hogy a programban alapvető hiba nem maradhatott.

2.4. A CLACK-féle CNDO és az EXTENDED HÜCKEL programok alkalmazásra kész formába hozása

A CLACK-féle CNDO program a GEOMO néven ismert program részeként felhasználásra készen állt ugyan a program megkezdésekor, de különböző okok miatt változatlanul még sem lehetett használni.

Az egyik ok az volt, hogy a program különféle hibákat tartalmazott és az átmeneti fémekre rossz eredményeket adott [56]. A szükséges javításokról listát kértünk MAYER Istvántól (KKKI, Budapest), aki korábban a javításokat elvégezte és kérésünkre meg is küldte azt. A lista alapján vi-

szonylag jelentős (kb. 100 utasítás) javítást eszközöltünk.

A másik ok, ami miatt változtatni kellett a programon, az volt, hogy a GEOMO csupán 57 pályát képes kiszámítani az eredeti program dimenziók szerint. A legnagyobb molekula, melyet most kezelni kellett, a $\text{Co}_3\text{P}(\text{CO})_9$ volt, melynél 108 atomi pálya fordul elő. A több mint 7 000 utasítást tartalmazó GEOMO-t át kellett méretezni úgy, hogy ilyen pályaszámú molekulát is lehessen vele számolni. Mostani változata 140 atomi pályáig képes számítani.

Az átméretezett GEOMO-t load-modul készítés után teszteltük néhány korábban már futtatott nyílt és zárt héjú molekulára. A tesztelés során jelentkező hibák alapján a szükséges módosításokat elvégeztük, míg a tesztek eredménye hibátlan nem lett.

Az EXTENDED HÜCKEL programot a SOTE-nél (Semmelweis Orvostudományi Egyetem, Budapest) már évek óta használják. Kérésünkre megküldték mágnesszalagon. Az így kapott programot más úton szerzett használati utasítás alapján teszteltük. Kiderült, hogy az eredeti programot időközben módosi-

tották, ezért bizonyos esetekben nem működött, ill. rosszul működött. Ezért az eredeti programról egy másik listát kellett beszereznünk, amely alapján a programot vissza tudtuk állítani eredeti formájában. A program tesztelése azt mutatta, hogy visszaalakított formájában rendeltetésszerűen használható.

2.5. További fejlesztések. Szimmetriapályákat számító program készítése

2.5.1. Szimmetria szerepe a molekuláknál

A munkavégzés során felvetődött, hogy a különböző kvantumkémiai programok - így a CNDO változatok, EXTENDED HÜCKEL, stb. - által kiszámított molekulapályákról igen hasznos információt nyújt, ha ismerjük a pálya szimmetriáját is.

A molekula szimmetria tulajdonságainak ismerete nemcsak a kvantumkémiai számításokat egyszerűsíti le azzal, hogy sok részletszámítás feleslegessé válik, hanem a molekula tulajdonságainak jobb megértését, a kötések, a szinképek egyszerűbb értelmezését is lehetővé teszi.

Régóta ismeretes, hogy a szimmetria ope-

rátorok - tehát azok az operátorok, melyek a molekulát önmagába viszik át - csoportot alkotnak, melyet szimmetriacsoportnak nevezünk. A szimmetriacsoportokat a kémiai irodalomban elterjedt SHOENFLIES szimbólumokkal jelöljük.

A komplex molekulák különösen alkalmasak arra, hogy a szimmetriaműveletek eredményét tanulmányozzuk a molekula különböző tulajdonságainál, pl. a termék felhasadását [57], a parciális töltések eloszlását, a kötésrendeket, stb.

A szimmetria operátorokhoz bármely n -elemű ortonormált bázis mellett n -edrendű mátrixokat rendelhetünk, melyek a szimmetriacsoport valamely reprezentációját alkotják. Ekvivalens reprezentációkat a mátrixok diagonális elemeinek összegével jellemezhetünk, melyet az illető mátrixhoz tartozó operátor karakterének neveznek.

Abban az esetben, ha egy mátrix reprezentációnak a bázisa olyan teret feszít ki, melyben a csoportnak invariáns alterei vannak, azt mondjuk, hogy a reprezentáció reducibilis, ellenkező esetben pedig irreducibilisnek nevezzük.

A reducibilis reprezentációkat a karaktertábla ismeretében irreducibilis reprezentációk

összegére bontjuk fel, amely műveletet kiredukálásnak nevezünk. Ezt matematikai formulával a következőképpen írhatjuk fel, ha $\Gamma(R)$ jelöli egy R csoportelemhez tartozó reducibilis reprezentáció mátrixát, $\Gamma^i(R)$ pedig a csoport i-edik irreducibilis reprezentációjának R-hez tartozó mátrixát:

$$\Gamma(R) = C_1 \Gamma^1(R) + C_2 \Gamma^2(R) + \dots + C_r \Gamma^r(R) . \quad (72)$$

Itt az egyenlőség azt jelenti, hogy a Γ reprezentáció minden R csoportelemhez tartozó mátrixa ugyanazzal a hasonlósági transzformációval olyan blokkdiagonális alakra hozható, hogy a diagonális menti blokkok közt Γ^1 irreducibilis reprezentáció C_1 -szer, Γ^2 C_2 -ször fordul elő, stb.

A szimmetriapályák meghatározása lényegében véve azt jelenti, hogy az előzőekben ismertetett kiredukálás segítségével meghatározzuk az egyes molekulapályák szimmetriáját, azaz megállapítjuk, hogy milyen irreducibilis reprezentációval azonos szimmetriájú az illető molekulapálya. Az irreducibilis reprezentáció dimenziója egyenlő lesz az illető molekulapályához tartozó energia

degenerációjának fokával. A csoportelmélet ismeretében (lásd pl. [58]-at és [59]-et) ezek a számítások elvégezhetők.

2.5.2. Szimmetriapályákat számító program készítése

Mivel a kvantumkémiai programok nagy része nem határozza meg a szimmetriapályákat, de az energiákat és a hozzájuk tartozó molekulapályákat meghatározza, célszerűnek tűnt olyan különálló programot írni, amely inputként felhasználja valamely program által már kiszámított sajátértékeket (a molekulapályák energiáit) és a hozzájuk tartozó sajátvektorokat (azaz a molekulapályákat meghatározó koefфициenseket). E témakörből írt korábbi munka [57] során szerzett tapasztalatok nagy segítséget jelentettek a program elkészítésénél.

Célszerűnek tűnt, hogy a készitendő program saját maga határozza meg a molekula szimmetriáját is és ebből kiindulva végezze el a szimmetriapályák kiszámítását.

Ilyen program írása igen bonyolult és nehéz feladat. Segítséget jelentett viszont e munká-

ban, hogy a rendelkezésünkre álló kb. 3 000 utasítást tartalmazó ún. UMINDO programban beépítve szerepel több olyan szubrutin, amely elvégzi ezt a feladatot.

A továbbiakban tehát meg kellett ismerni az UMINDO működését, a benne szereplő tömbök, változók és szubrutinok feladatait. Ezek után a felesleges utasításokat törölni kellett a programból és meg kellett határozni, hogy az így nyert csonka programnak milyen legyen az inputja. Nyilvánvaló ugyanis, hogy a szimmetriapályákat számító programrészeknek az új programban is meg kell kapniuk azokat az adatokat, melyeket az eredeti programtól készen kaptak. A különbség csupán annyi, hogy ezeket most input adatokként kell megkapniuk.

Az új program létrehozásának ez a része meglehetősen időigényes feladat volt, mert a teljesen új főprogram mellett a régi programból 8 szubrutin is szerepelt. Szemléltetésül érdemes megemlíteni, hogy az UMINDO-ból kivágott részek összesen több mint 900 utasítást tartalmaznak.

A javítások és tesztelések elvégzése után még két megoldandó feladat volt. Az egyik feladat

az volt, hogy az új program inputként lehetőleg többféle kvantumkémiái program outputját felhasználhassa. Különböző CNDO típusú programoknál ez viszonylag egyszerű feladatnak bizonyult. Az EXTENDED HÜCKEL programnál már szükségesnek bizonyult a főprogram megváltoztatása. Az EXTENDED HÜCKEL programnál ugyanis más az atomi pályák sorrendje. Az input beolvasása után a sajátvektorok komponenseit megfelelő sorrendbe kellett állítani. Az így nyert sajátvektorok még mindig nem alkalmasak a szimmetriapályák kiszámításához, mert ortogonálisak, de nem normáltak. Ezért a főprogramot átalakítottuk úgy, hogy a normálást is elvégezze.

A másik feladat keményebbnek bizonyult. Az UMINDO program csupán s és p típusú atomi pályák kezelésére készült. A szimmetriapályákat számító részei sem tudták kezelni a d pályákat. Az első átalakítás elvégzése után a program csak az első és második periódusban levő atomokat tartalmazó molekulákat tudott számítani. Az átmeneti fémeknél és néhány más elemnél is elengedhetetlen az atomi d pályák figyelembevétele.

A d pályák figyelembevételénél a tulajdon-



képpen a problémát a pályák ortogonális transzformációja jelenti. Fogalmazzuk meg a feladatot matematikai formában! Legyen adott egy M harmadrendű ortogonális mátrix, azaz olyan mátrix, melynek sorai (és így oszlopai is) ortogonálisak és normáltak:

$$M = \begin{pmatrix} a_1 & a_2 & a_3 \\ b_1 & b_2 & b_3 \\ c_1 & c_2 & c_3 \end{pmatrix} . \quad (73)$$

Egy adott bázis mellett ez az M mátrix egy operátort reprezentál, amely az (x', y', z') koordinátákkal jellemzett pontot az (x, y, z) koordinátájú pontba viszi át, ahol

$$x' = a_1 x + b_1 y + c_1 z , \quad (74)$$

$$y' = a_2 x + b_2 y + c_2 z , \quad (75)$$

$$z' = a_3 x + b_3 y + c_3 z . \quad (76)$$

Ismeretes, hogy 5 lineárisan független d pálya van, melyek a következő alakban írhatók fel [55]:

$$\Psi_{d_{z^2}} = (3z^2 - r^2)F(r) , \quad (77)$$

$$\Psi_{d_{xz}} = 2\sqrt{3}xzF(r) , \quad (78)$$

$$\Psi_{d_{yz}} = 2\sqrt{3}yzF(r) , \quad (79)$$

$$\Psi_{d_{xy}} = 2\sqrt{3}xyF(r) , \quad (80)$$

$$\Psi_{d_{x^2-y^2}} = \sqrt{3}(x^2 - y^2)F(r) . \quad (81)$$

$F(r)$ itt 3d pályák esetén

$$F(r) = \frac{1}{81\sqrt{6}\pi} \left(\frac{z}{d_0} \right)^{\frac{7}{2}} e^{-\frac{2}{3}} , \quad (82)$$

ahol d_0 az első BOHR pálya sugara és $\rho = \frac{r}{d_0}$.

Ha nem 3d pályáról van szó, a (77)-(81) egyenletek akkor is fennállnak, csak $F(r)$ értéke lesz más.

Legyen $\hat{R}$ valamilyen szimmetriaművelet operátora és legyen $f(\vec{r})$ egy olyan függvény, amely a tér minden $\vec{r}(x,y,z)$ helyvektorú pontjához valamilyen $f(\vec{r})$ értéket rendel. Ekkor megállapodás szerint

$$\hat{R} f(\vec{r}) = f(\hat{R}^{-1}\vec{r}) \quad (83)$$

áll fenn, ahol $\hat{R}^{-1}$ az $\hat{R}$ operátor inverze.

Mivel $F(r)$ ortogonális transzformációkkal szemben invariáns, a d függvények transzformációjánál elég a (77)-(81) egyenletekben levő többi tényező transzformációját elvégezni.

Először végezzük el a $\Psi_{d_z^2}$ függvény

transzformációját. Könnyen belátható, hogy e függvény (77) szerinti alakja nem megfelelő számunkra, ezért válasszuk most a vele ekvivalens, de sokkal ritkábban használt

$$\Psi_{d_z^2} = (2z^2 - x^2 - y^2)F(r) \quad (84)$$

alakot. A (74)-(76) egyenletek felhasználásával felírható, hogy

$$\begin{aligned} & [(2a_3^2 - a_1^2 - a_2^2)x^2 + (4a_3b_3 - 2a_1b_1 - 2a_2b_2)xy + \\ & + (2b_3^2 - b_1^2 - b_2^2)y^2 + (4a_3c_3 - 2a_1c_1 - 2a_2c_2)xz + \\ & + (4b_3c_3 - 2b_1c_1 - 2b_2c_2)yz + (2c_3^2 - c_1^2 - c_2^2)z^2] \cdot \\ & \cdot F(r) = \hat{R} \Psi_{d_z^2} . \end{aligned} \quad (85)$$

A (78)-(80) egyenletek felhasználásával (85) a következő alakra hozható:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\sqrt{3}}(2a_3b_3-a_1b_1-a_2b_2)\Psi_{d_{xy}} + \frac{1}{\sqrt{3}}(2a_3c_3-a_1c_1- \\ & -a_2c_2)\Psi_{d_{xz}} + \frac{1}{\sqrt{3}}(2b_3c_3-b_1c_1-b_2c_2)\Psi_{d_{yz}} + \\ & + [(2a_3^2-a_1^2-a_2^2)x^2 + (2b_3^2-b_1^2-b_2^2)y^2 + (2c_3^2-c_1^2- \\ & -c_2^2)z^2]F(r) = \hat{R}\Psi_{d_{z^2}}. \end{aligned} \quad (86)$$

A (86) egyenlet bal oldalán elő kell állítanunk $\Psi_{d_{z^2}}$ és $\Psi_{d_{x^2-y^2}}$ függvényeket is. Ehhez az x^2 és y^2 együtthatóit 2 részre kell bontanunk, mégpedig úgy, hogy fennálljon a következő egyenlőség:

$$\begin{aligned} a(x^2 - y^2) + b(x^2 + y^2) &= (2a_3^2 - a_1^2 - a_2^2)F(r)x^2 + \\ &+ (2b_3^2 - b_1^2 - b_2^2)F(r)y^2. \end{aligned} \quad (87)$$

Ebből következik, hogy

$$b = \frac{2a_3^2 - a_1^2 - a_2^2 + 2b_3^2 - b_1^2 - b_2^2}{2} F(r) \quad (88)$$

és

$$a = \frac{2a_3^2 - a_1^2 - a_2^2 - 2b_3^2 + b_1^2 + b_2^2}{2} F(r) . \quad (89)$$

(84) miatt viszont fenn kell állnia (86)-ban a

$$2a_3^2 - a_1^2 - a_2^2 + 2b_3^2 - b_1^2 - b_2^2 = -2c_3^2 + c_1^2 + c_2^2 \quad (90)$$

egyenlőségnek is, amit bizonyítanunk kell!

Mivel a (73)-ban szereplő M mátrix ortogonális, fennáll, hogy

$$w_1^2 + w_2^2 + w_3^2 = 1 \quad (91)$$

ahol w helyett a, b, c írható be (91)-ben. Így

$$3a_3^2 - 1 + 3b_3^2 - 1 = -3c_3^2 + 1$$

írható fel, vagy átrendezés után

$$3(a_3^2 + b_3^2 + c_3^2) = 3 . \quad (92)$$

(92) fennáll, mert M mátrixnak nemcsak a sorai, hanem az oszlopai is normáltak, így a (90) egyenlőség fennállását bebizonyítottuk.

Megkaptuk a (86)-ban szereplő Ψ_d x^2-y^2 együtthatóját, ami (87) szerint $\frac{a}{\sqrt{3}}$ -mal egyenlő, Ψ_d z^2 együtthatója pedig (85) szerint $\frac{1}{3} (2c_3^2 - c_1^2 - c_2^2)$.

(86) egyenlet egyszerűbb alakra hozható, ha kihasználjuk M sorainak és oszlopainak ortogonalitását is:

$$a_i a_j + b_i b_j + c_i c_j = 0 \quad (i, j = 1, 2, 3; i \neq j), \quad (93)$$

$$u_1 v_1 + u_2 v_2 + u_3 v_3 = 0 \quad (u, v = a, b, c; u \neq v). \quad (94)$$

Itt megjegyezzük, hogy a (94) egyenletnél $u \neq v$ jelöléssel azt rövidítjük, hogy u és v tetszőleges kettőt jelenthet az a, b, c betűk közül, de két különbözőt. E két utóbbi egyenlet felhasználásával (86) végső alakja:

$$\begin{aligned} \hat{R} \Psi_d = \frac{1}{2} (3c_3^2 - 1) \Psi_d + \sqrt{3} a_3 c_3 \Psi_{d_{xz}} + \sqrt{3} b_3 c_3 \Psi_{d_{yz}} + \\ + \frac{\sqrt{3}}{2} (a_3^2 - b_3^2) \Psi_{d_{x^2-y^2}} + \sqrt{3} a_3 b_3 \Psi_{d_{xy}}. \end{aligned} \quad (95)$$

A $\Psi_{d_{xz}}$ hullámfüggvények az R operátor hatására történő transzformációjánál a (78) egyenletből indulhatunk ki és használjuk fel a (74) és (76) egyenleteket is:

$$\hat{R} \Psi_{d_{xz}} = 2\sqrt{3}(a_1x + b_1y + c_1z)(a_3x + b_3y + c_3z)F(r) . \quad (96)$$

A kijelölt műveletek elvégzése és rendezés után az adódik, hogy

$$\begin{aligned} \hat{R} \Psi_{d_{xz}} = 2\sqrt{3} [& a_1a_3x^2 + (a_1b_3 + a_3b_1)xy + b_1b_3y^2 + \\ & + (a_1c_3 + a_3c_1)xz + (b_1c_3 + b_3c_1)yz + \\ & + c_1c_3z^2] F(r) . \end{aligned} \quad (97)$$

A (78)-(80) egyenletek felhasználásával a (97) egyenlet a következő alakra hozható:

$$\begin{aligned} \hat{R} \Psi_{d_{xz}} = & (a_1b_3 + a_3b_1)\Psi_{d_{xy}} + (a_1c_3 + a_3c_1)\Psi_{d_{xz}} + (b_1c_3 + \\ & + b_3c_1)\Psi_{d_{yz}} + 2\sqrt{3}(a_1a_3x^2 + b_1b_3y^2 + \\ & + c_1c_3z^2)F(r) . \end{aligned} \quad (98)$$

A (98) egyenlet jobb oldalán a $\Psi_{d_{z^2}}$ pálya együtt-
hatója nyilván $\sqrt{3} c_1 c_3$, ez u.i. a (84) egyenletből
következik. A $\Psi_{d_{x^2-y^2}}$ pálya együttthatója (81) és
(98) alapján $a_1 a_3 - b_1 b_3$.

(84) miatt fenn kell állnia (98)-ban a következő
egyenlőségnek:

$$a_1 a_3 + b_1 b_3 = -c_1 c_3. \quad (99)$$

Ez bizonyítandó egyenlőség, de triviálisan telje-
sül M mátrix oszlopainak ortogonalitása miatt.
A transzformált függvény végleges alakja tehát a
következő:

$$\begin{aligned} \hat{R} \Psi_{d_{xz}} = & (a_1 b_3 + a_3 b_1) \Psi_{d_{xy}} + (a_1 c_3 + a_3 c_1) \Psi_{d_{xz}} + (b_1 c_3 + \\ & + b_3 c_1) \Psi_{d_{yz}} + (a_1 a_3 - b_1 b_3) \Psi_{d_{x^2-y^2}} + \\ & + \sqrt{3} c_1 c_3 \Psi_{d_{z^2}}. \end{aligned} \quad (100)$$

A $\Psi_{d_{yz}}$ függvény transzformációjánál a (79) egyen-
letből indulunk ki, felhasználjuk még a (75) és

(76) egyenleteket is:

$$\begin{aligned} \hat{R}\Psi_{d_{yz}} = & 2\sqrt{3}[a_2a_3x^2 + (a_2b_3+a_3b_2)xy + b_2b_3y^2 + \\ & + (a_2c_3+a_3c_2)xz + (b_2c_3+b_3c_2)yz + \\ & + c_2c_3z^2]F(r) . \end{aligned} \quad (101)$$

A (78)-(80) és (84) egyenlet felhasználásával (101) egyenlet a következő alakra hozható:

$$\begin{aligned} \hat{R}\Psi_{d_{yz}} = & (a_2b_3+a_3b_2)\Psi_{d_{xy}} + (a_2c_3+a_3c_2)\Psi_{d_{xz}} + \\ & + (b_2c_3+b_3c_2)\Psi_{d_{yz}} + \sqrt{3}c_2c_3\Psi_{d_{z^2}} + (a_2a_3 - \\ & - b_2b_3)\Psi_{d_{x^2-y^2}} . \end{aligned} \quad (102)$$

(84) miatt (101)-ben fenn kell állnia a következő egyenlőségnek:

$$a_2a_3 + b_2b_3 = -c_2c_3 . \quad (103)$$

A bizonyítandó (103) egyenlőség triviálisan teljesül M mátrix oszlopainak ortogonalitása miatt.

$\Psi_{d_{xy}}$ függvény transzformációjánál (80) egyenletből indulunk ki. (74) és (75) egyenletek felhasználása, egyes műveletek elvégzése után, a következő egyenlethez jutunk:

$$\begin{aligned} \hat{R}\Psi_{d_{xy}} = & 2\sqrt{3}[a_1a_2x^2 + (a_1b_2+a_2b_1)xy + b_1b_2y^2 + \\ & + (a_1c_2+a_2c_1)xz + (b_1c_2+b_2c_1)yz + \\ & + c_1c_2z^2]F(r) . \end{aligned} \quad (104)$$

(77)-(80) és (84) egyenletek felhasználásával (104) egyenlet a következő alakra hozható:

$$\begin{aligned} \hat{R}\Psi_{d_{xy}} = & \sqrt{3}c_1c_2\Psi_{d_{z^2}} + (a_1c_2+a_2c_1)\Psi_{d_{xz}} + (b_1c_2+ \\ & + b_2c_1)\Psi_{d_{yz}} + (a_1a_2-b_1b_2)\Psi_{d_{x^2-y^2}} + \\ & + (a_1b_2+a_2b_1)\Psi_{d_{xy}} . \end{aligned} \quad (105)$$

(84) miatt (104)-ben fenn kell állnia a következő egyenlőségnek:

$$a_1a_2 + b_1b_2 = -c_1c_2 . \quad (106)$$

A bizonyítandó (106) egyenlőség triviálisan teljesül az M mátrix oszlopainak ortogonalitása miatt.

A $\Psi_{d_{x^2-y^2}}$ függvény transzformációjánál a (81) e-

gyenletből indulunk ki. (74) és (75) egyenletek felhasználása, egyes műveletek elvégzése után a következő egyenlethez jutunk:

$$\begin{aligned} \hat{R}\Psi_{d_{x^2-y^2}} = & \sqrt{3}[(a_1^2 - a_2^2)x^2 + (2a_1b_1 - 2a_2b_2)xy + \\ & + (b_1^2 - b_2^2)y^2 + (2a_1c_1 - 2a_2c_2)xz + \\ & + (2b_1c_1 - 2b_2c_2)yz + (c_1^2 - c_2^2)z^2]F(r) . \end{aligned} \quad (107)$$

(77)-(80) és (84) egyenletek felhasználásával (107) egyenlet a következő alakra hozható:

$$\begin{aligned} \hat{R}\Psi_{d_{x^2-y^2}} = & (a_1b_1 - a_2b_2)\Psi_{d_{xy}} + (a_1c_1 - a_2c_2)\Psi_{d_{xz}} + \\ & + (b_1c_1 - b_2c_2)\Psi_{d_{yz}} + \frac{\sqrt{3}}{2}(c_1^2 - c_2^2)\Psi_{d_{z^2}} + \\ & + \frac{1}{2}(a_1^2 - a_2^2 - b_1^2 + b_2^2)\Psi_{d_{x^2-y^2}} . \end{aligned} \quad (108)$$

Be kell látnunk még a következő egyenlőség telje-

sülését:

$$a_1^2 - a_2^2 + b_1^2 - b_2^2 = -c_1^2 + c_2^2, \quad (109)$$

melyet másképpen is felírhatunk:

$$a_1^2 + b_1^2 + c_1^2 = a_2^2 + b_2^2 + c_2^2. \quad (110)$$

(110) egyenlőség teljesülése azért nyilvánvaló, mert az M mátrix oszlopai normáltak.

A d pályák ortogonális transzformációját így az általános esetre megoldottuk. A programban az s és p pályák speciális transzformációi (pl. Z tengely körüli adott szöggel való forgatás, stb.) több helyen szerepelnek.

Minden ilyen helyen a (95), (100), (102), (105) és (108) általános transzformációs képletek alapján az egyes speciális transzformációs képletek kiszámítása és programba építése már nem jelentett nehézséget.

Fentiek végrehajtása után a programot már csupán tesztelni kellett egyszerű molekulákra és a tesztelés során jelentkező hibákat ki kellett ja-

vitani. A program használata során kiderült, hogy egy nagyobb méretű változatot is el kell készíteni, mert az eredeti program csupán legfeljebb 100 pályából álló bázis kezelésére alkalmas. A szükséges átdimenzionálás elvégzése után a programot újra teszteltük. A program nagyobbik változata jelenleg maximum 200 atomi pályából álló bázis esetén alkalmazható szimmetriapályák kiszámítására különböző szemiempirikus programok által számított adatokból. A program előnye még könnyű kiterjeszthetősége. Csak kevés átalakítás szükséges ahhoz, hogy más szemiempirikus számítások outputját inputként felhasználhassa.

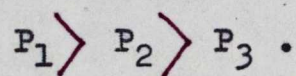
3. NÉHÁNY ÖSSZEFOGLALÓ MEGJEGYZÉS

Vizsgálataink célja elsősorban az volt, hogy kidolgozzunk, ill. adaptáljunk olyan módszereket, melyekkel nagy szerves vagy szervetlen molekulák, ilyen ligandumokat tartalmazó fémkomplexek, ill. fémorganikus vegyületek kvantumkémiai kezelése lehetséges. Másik célunk az volt, hogy néhány konkrét példán illusztráljuk e módszerek használatát, ill. használhatóságát, továbbá az, hogy a különböző kvantumkémiai módszerek alkalmazhatóságát és teljesítőkéességét kritikai szempontból értékeljük.

Megjegyezzük, hogy valamennyi alkalmazott módszert - mint az a korábbi tárgyalásból is kitűnik - teszteltünk felhasználás előtt. A tesztelés során a módszereket irodalmi adatokkal hasonlítottuk össze. Ezek leírásával feleslegesen nem növeltük az értekezés terjedelmét.

Tapasztalati tény [60], hogy a foszfor atomok LEWIS-bázicitása csökken a foszfor atomok számának növekedésével a homológ sorban. A továbbiakban használjuk a vegyületek rövid jelölésére

a bennük levő foszfor atomot jelző P betűt és annak alsó indexeként a foszfor atomok számát. E jelöléssel a LEWIS-bázicitás sorrendje:



Ugyanez világosan látható a VI. táblázat adataiból is, ugyanis valamennyi módszer alapján minél több foszfor atom van a homológ sorban, annál kisebb a nettó negatív töltés a foszfor atomon, azaz annál gyengébb LEWIS bázisként viselkedik. Itt jegyezzük meg azt is, hogy a PR_3 tercier foszfinokkal szemben a relatív reakciókészség sorrendje ugyanez. Például a $P_3Co(CO)_3$ szubsztitúciója csak az erősen bázikus PBu_3 -mal sikerült, a $P_2Co_2(CO)_6$ viszont aromás foszfinokkal is szubsztituálható. Az eredmények közül anomális viselkedést mutat a CLACK módszerrel és FREUND paraméterekkel számított nettó töltések sorrendje (a táblázatban CLACK cím alatt szerepel) a $PCo_3(CO)_9$ komplexnél. Az anomália okának részletes vizsgálata a jövőben további feladatként szerepel. A nem túlságosan

kedvező gépidő szükséglet miatt (IX. táblázat) azonban a FREUND módszert kell előnyben részesítenünk a CLACK módszerrel szemben egyéb, már említett előnyei miatt is.

A táblázatokból még az alábbi következtetések vonhatók le:

1/ A CLACK és a FREUND módszerrel számított molekulapálya energiák abszolút értékben és relative is hasonlóak, a termék eloszlása szintén (I.-IV. táblázatok).

Az EHMO noniteratív és iteratív változatainál is jó az egyezés, a pályák cseréje csak ritkán fordul elő. A CNDO és EHMO módszerek eredményei abszolút érték tekintetében kevésbé egyeznek meg, de az eloszlások ezeknél is nagymértékben hasonlóak. Ezért megállapíthatjuk, hogy tájékozási célra a noniteratív EHMO módszer is alkalmas és gépidő szükséglete minimális.

Az eredmények összehasonlításánál most és a továbbiakban is a FREUND-féle CNDO módszert tekintjük mérvadónak.

2/ Gépidő felhasználás (IX. táblázat) szempontjából a noniteratív EHMO a legkedvezőbb, a FREUND módszer és az iteratív EHMO módszer nem tér el jelentősen egymástól, a CLACK módszer pedig a legkedvezőtlenebb. Érdekes, hogy a noniteratív EHMO módszernél a homológ sort vizsgálva a kobalt atomok számának növekedésével a gépidő felhasználás csak kb. duplájára nő az egymásra következő tagok esetében.

3/ A kémiai információk közül a legfontosabb paraméterek a WIBERG indexek és az atomokon levő nettó töltések (V. és VI. táblázat). Ezek mind a négy közelítésben teljesen azonos trendeket adnak (kivéve az említett anomális esetet). A nettó töltések sorrendje az egyes atomoknál:

$$P : P_1 < P_2 < P_3 < P_4 \quad (\text{negatív})$$

$$Co : P_1 < P_2 < P_3 \quad (\text{pozitív})$$

$$C_{\text{át1}} : P_1 < P_2 < P_3 \quad (\text{pozitív})$$

$$O_{\text{át1}} : P_1 < P_2 < P_3 \quad (\text{negatív})$$

4/ A X. táblázatból látható, hogy a viszontkoordináció miatt a komplexben levő karbonilon a nettó töltések a következők:

a P_3 komplexnél: $-0,093$; a P_2 komplexnél $(CO)_1$ -re: $-0,027$, $(CO)_2$ -re: $-0,094$, $(CO)_{\text{átl}}$ -ra: $-0,072$; a P komplexnél $(CO)_1$ -re: $-0,034$, $(CO)_2$ -re: $+0,063$, $(CO)_{\text{átl}}$: $+0,031$.

Tehát a viszontkoordinációs effektus a legnagyobb a $P_3Co(CO)_3$ komplexnél és legkisebb a $PCo_3(CO)_9$ komplexnél. Utóbbi komplexnél a 2-es jelzésű karboniloknál még a nettó töltés előjele is megváltozik, kis pozitív érték lesz. Ez a VI. táblázat szerint azzal magyarázható, hogy a homológ soron belül itt a legnagyobb a foszfor atomon levő nettó negatív töltés abszolút értéke, azaz a foszfor atom mintegy elszívja a karbonil elől a kovalent atom elektronjait.

5/ Mind a négy számítási módszer kvalitati-

ve helyesen tükrözi a molekulában levő atomok nettó töltését, mint a 3. megjegyzésünkben már említettük.

A bruttó töltések nagysága és előjele is megfelelő (VII. táblázat) és elfogadható más hasonló vegyületekre vonatkozó irodalmi adatok ismeretében - az említett anomáliától eltekintve.

6/ A WIBERG indexek (V. táblázat) alapján a következő megállapítások tehetők:

A P-P kötések erősségének sorrendje a $P_4 < P_3 < P_2$ sorban növekszik kb. 1-ről csaknem 1,5-szeres kötésig.

A P-Co kötéserősség a $P_3 < P_2 < P_1$ sorban kis mértékben növekszik.

A Co-Co kötéserősség $P_2 < P_1$ -nek megfelelő, itt majdnem 0,5-szeres kötésről kb. 1-szeres kötésig változik a kötéserősség.

A C-O kötés erőssége átlagosan alig változik, értéke 2,3 körül van.

A Co-C kötés értéke a homológ sorban alig változik, értéke 0,7 körül van.

Látható tehát, hogy ha a tetraédres szimmetriájú $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ komplexben (lásd az ábrát!) a $\text{Co}(\text{CO})_3$ egységeket fokozatosan P atomokkal cseréljük ki, ez elsősorban a P-P kötést és a Co-Co kötést, kisebb mértékben pedig a P-Co kötést érinti, csaknem teljesen változatlanul hagyja a C-O és Co-C kötéseket.

7/ Az elektronenergiák (VIII. táblázat) és a pályaeenergiák (I.-IV. táblázatok) összehasonlításából az adódik, hogy az iteratív és noniteratív EHMO adatok közelítőleg meg-egyeznek, ezért gyakorlatilag jó tájékoztató adatok nyerhetők a lényegesen kisebb gépidő igényű és ezért olcsóbb noniteratív eljárással. A töltések abszolút értékei mindkét irányban túlzottak a standardnak tekintett FREUND módszerhez képest, a számított trendek (egyik komplexnek a másik-
kal való összehasonlításakor) mégis jól használhatók.

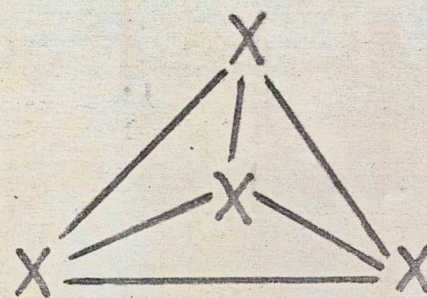
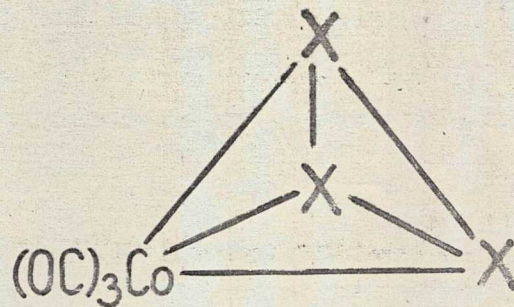
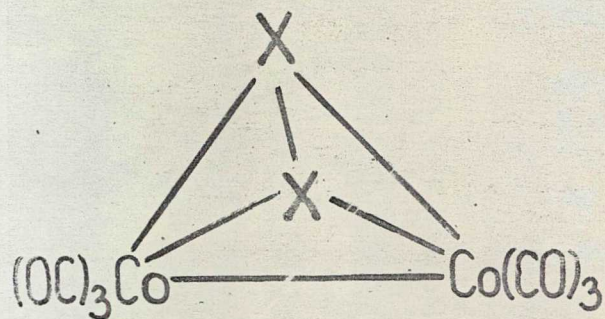
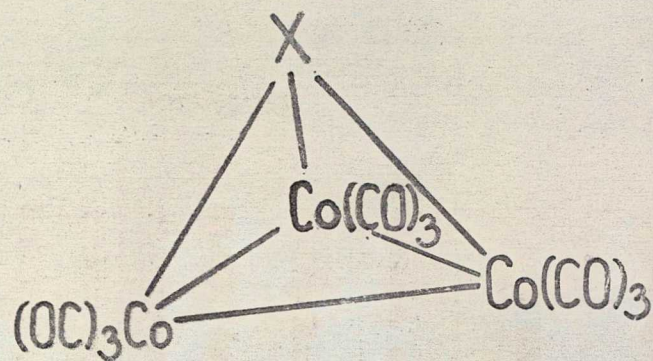
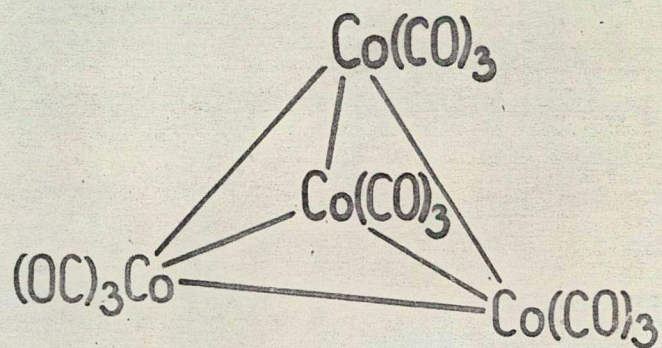
8/ Az EHMO és CNDO módszernél az elektrone-

nergia adatok nem hasonlíthatók össze, mert az energiák számítása során az EHMO az elektron taszitást nem veszi figyelembe.

A két CNDO módszerrel kapott értékek mind az elektronenergia, mind az összenergia esetén egymáshoz közeliek.

9/ A dipólusmomentumok a $P_3 \rangle P_2 \rangle P_1$ sorban CLACK és FREUND módszerek szerint számítva egyaránt csökkennek. FREUND-nál a változás az egymásra következő tagoknál kisebb mint CLACK-nál. Sajnos nem ismeretesek a kísérleti dipólusmomentum értékek, de a számított adatok plauzibilisnek látszanak.





$\text{X} = \text{CR}, \text{SiR}, \text{GeR}, \text{P}, \text{As}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}, (\text{N})$

P_4 molekulapálya energiák atomi egységben

pálya sorsz.	C L A C K		F R E U N D		EHMO nonit.		EHMO iterativ	
	pálya szimm.	pálya en.	pálya szimm.	pálya en.	pálya szimm.	pálya en.	pálya szimm.	pálya en.
1.	1A ₁	-1,3036	1A ₁	-1,4556	1A ₁	-0,9391	1A ₁	-0,9391
2.	1T ₂	-0,7995	1T ₂	-0,7588	1T ₂	-0,7062	1T ₂	-0,7062
3.	1T ₂	-0,7995	1T ₂	-0,7588	1T ₂	-0,7062	1T ₂	-0,7062
4.	1T ₂	-0,7995	1T ₂	-0,7588	1T ₂	-0,7062	1T ₂	-0,7062
5.	2A ₁	-0,5765	2A ₁	-0,5415	2A ₁	-0,5678	2A ₁	-0,5678
6.	2T ₂	-0,4842	2T ₂	-0,4593	1E	-0,5592	1E	-0,5592
7.	2T ₂	-0,4842	2T ₂	-0,4593	1E	-0,5592	1E	-0,5592
8.	2T ₂	-0,4842	2T ₂	-0,4593	2T ₂	-0,5440	2T ₂	-0,5440
9.	1E	-0,4268	1E	-0,3877	2T ₂	-0,5440	2T ₂	-0,5440
10.	1E	-0,4268	1E	-0,3877	2T ₂	-0,5440	2T ₂	-0,5440
11.	1T ₁	0,0361	1T ₁	0,0032	1T ₁	-0,3895	1T ₁	-0,3895
12.	1T ₁	0,0361	1T ₁	0,0032	1T ₁	-0,3895	1T ₁	-0,3895
13.	1T ₁	0,0361	1T ₁	0,0032	1T ₁	-0,3895	1T ₁	-0,3895

I. táblázat

$P_3Co(CO)_3$ molekulapálya energiák atomi egységben

pálya sorsz.	CLACK	F R E U N D		EHMO nonit.		EHMO iterativ	
		pálya szimm.	pálya en.	pálya szimm.	pálya en.	pálya szimm.	pálya en.
1.	-1,6970	1A ₁	-1,7104	1A ₁	-1,2735	1A ₁	-1,2654
2.	-1,6660	1E	-1,6728	1E	-1,2692	1E	-1,2604
3.	-1,6660	1E	-1,6728	1E	-1,2692	1E	-1,2604
4.	-1,3046	2A ₁	-1,4199	2A ₁	-0,9127	2A ₁	-0,8884
5.	-1,0246	3A ₁	-1,0476	3A ₁	-0,7502	3A ₁	-0,7641
6.	-0,9215	2E	-0,9270	2E	-0,7030	2E	-0,7035
7.	-0,9215	2E	-0,9270	2E	-0,7030	2E	-0,7035
8.	-0,8634	3E	-0,8615	3E	-0,6655	3E	-0,6556
9.	-0,8634	3E	-0,8615	3E	-0,6655	3E	-0,6556
10.	-0,8509	4A ₁	-0,8535	4A ₁	-0,6104	4A ₁	-0,5957
11.	-0,8072	4E	-0,8164	5A ₁	-0,5764	4E	-0,5730
12.	-0,8061	4E	-0,8164	4E	-0,5764	4E	-0,5730
13.	-0,8061	5A ₁	-0,8112	4E	-0,5764	5A ₁	-0,5710
14.	-0,7653	1A ₂	-0,7746	5E	-0,5716	5E	-0,5631
15.	-0,7226	5E	-0,7137	5E	-0,5716	5E	-0,5631
16.	-0,7226	5E	-0,7137	1A ₂	-0,5708	1A ₂	-0,5617
17.	-0,7053	6E	-0,7095	6A ₁	-0,5637	6A ₁	-0,5492
18.	-0,7053	6E	-0,7095	6E	-0,5436	6E	-0,5348
19.	-0,6351	6A ₁	-0,5821	6E	-0,5436	6E	-0,5348
20.	-0,5391	7E	-0,5054	7A ₁	-0,5309	7A ₁	-0,5280
21.	-0,5391	7E	-0,5054	7E	-0,5203	7E	-0,5245
22.	-0,4950	7E	-0,4921	7E	-0,5203	7E	-0,5245
23.	-0,4072	8A ₁	-0,4106	8E	-0,4937	8E	-0,4946
24.	-0,4004	8E	-0,4066	8E	-0,4937	8E	-0,4946
25.	-0,4004	8E	-0,4066	9E	-0,4574	9E	-0,4802
26.	-0,3654	9E	-0,3392	9E	-0,4574	9E	-0,4802
27.	-0,3654	9E	-0,3392	8A ₁	-0,4515	8A ₁	-0,4772
28.	-0,0429	2A ₂	-0,0097	2A ₂	-0,3833	2A ₂	-0,3683
29.	0,0429	3A ₂	0,0079	10E	-0,3635	10E	-0,3650
30.				10E	-0,3635	10E	-0,3650

II. táblázat

pálya sorsz.	CLACK	FREUND	EHMO nonit. pálya pálya szimm. en.		EHMO iterativ
1.	-1,7261	-1,7735	1A ₁	-1,2763	-1,2664
2.	-1,7143	-1,7428	1B ₁	-1,2728	-1,2626
3.	-1,6863	-1,7256	1B ₂	-1,2722	-1,2621
4.	-1,6709	-1,6975	2A ₁	-1,2696	-1,2597
5.	-1,6348	-1,6717	2B ₂	-1,2673	-1,2566
6.	-1,6326	-1,6652	1A ₂	-1,2657	-1,2547
7.	-1,3041	-1,4056	3A ₁	-0,8555	-0,8288
8.	-1,0772	-1,1218	3B ₂	-0,7504	-0,7632
9.	-0,9297	-0,9877	4A ₁	-0,7425	-0,7429
10.	-0,9219	-0,9606	2B ₁	-0,7039	-0,7069
11.	-0,9160	-0,9453	5A ₁	-0,6884	-0,6938
12.	-0,9073	-0,9390	4B ₂	-0,6844	-0,6892
13.	-0,8975	-0,9366	2A ₂	-0,6791	-0,6834
14.	-0,8733	-0,9014	3B ₁	-0,6242	-0,6044
15.	-0,8622	-0,8934	6A ₁	-0,5921	-0,5778
16.	-0,8534	-0,8912	5B ₂	-0,5919	-0,5768
17.	-0,8369	-0,8650	7A ₁	-0,5785	-0,5731
18.	-0,8298	-0,8572	4B ₁	-0,5783	-0,5727
19.	-0,8160	-0,8543	8A ₁	-0,5761	-0,5680
20.	-0,8120	-0,8498	3A ₂	-0,5748	-0,5674
21.	-0,8065	-0,8397	6B ₂	-0,5743	-0,5654
22.	-0,7986	-0,8332	9A ₁	-0,5719	-0,5615
23.	-0,7669	-0,7979	5B ₁	-0,5717	-0,5598
24.	-0,7617	-0,7954	6B ₁	-0,5707	-0,5592
25.	-0,7521	-0,7937	4A ₂	-0,5706	-0,5590
26.	-0,7423	-0,7799	7B ₂	-0,5703	-0,5585
27.	-0,7409	-0,7795	5A ₂	-0,5679	-0,5567
28.	-0,7153	-0,7392	8B ₂	-0,5677	-0,5551
29.	-0,6974	-0,7356	10A ₁	-0,5552	-0,5376
30.	-0,6919	-0,7211	11A ₁	-0,5309	-0,5304
31.	-0,6819	-0,7157	9B ₂	-0,5304	-0,5281
32.	-0,6488	-0,6883	7B ₁	-0,5244	-0,5264
33.	-0,6267	-0,6176	10B ₂	-0,5193	-0,5262
34.	-0,5516	-0,5451	6A ₂	-0,5190	-0,5229
35.	-0,5379	-0,5377	12A ₁	-0,5185	-0,5143
36.	-0,5275	-0,5318	8B ₁	-0,4954	-0,4994
37.	-0,4853	-0,4716	7A ₂	-0,4862	-0,4806
38.	-0,4723	-0,4626	13A ₁	-0,4593	-0,4778
39.	-0,3916	-0,4369	11B ₂	-0,4581	-0,4751
40.	-0,3879	-0,4256	9B ₁	-0,4536	-0,4728
41.	-0,3505	-0,3873	8A ₂	-0,4533	-0,4722
42.	-0,3434	-0,3623	14A ₁	-0,4497	-0,4637
43.	-0,3373	-0,3534	12B ₂	-0,4494	-0,4593
44.	-0,2927	-0,2993	15A ₁	-0,4297	-0,4473
45.	-0,0229	-0,0863	10B ₁	-0,3608	-0,3722
46.	-0,0069	-0,0768	13B ₂	-0,3579	-0,3501
47.	0,0164	-0,0425	9A ₂	-0,3564	-0,3490
48.	0,0468	-0,0216	11B ₁	-0,3293	-0,3399

pálya sorsz.	CLACK	FREUND	EHMO nonit.		EHMO iter.	
			pálya szimm.	pálya en.	pálya szimm.	pálya en.
1.	-1,7879	-1,8774	1A ₁	-1,2776	1A ₁	-1,2666
2.	-1,7879	-1,8770	1E	-1,2753	1E	-1,2641
3.	-1,7673	-1,8770	1E	-1,2753	1E	-1,2641
4.	-1,7138	-1,8247	2A ₁	-1,2717	2A ₁	-1,2590
5.	-1,6618	-1,7563	2E	-1,2700	2E	-1,2575
6.	-1,6618	-1,7563	2E	-1,2700	2E	-1,2575
7.	-1,6492	-1,7411	3E	-1,2657	3E	-1,2537
8.	-1,6232	-1,7411	3E	-1,2657	3E	-1,2537
9.	-1,6232	-1,7371	1A ₂	-1,2646	1A ₂	-1,2527
10.	-1,3205	-1,4682	3A ₁	-0,7964	3A ₁	-0,7970
11.	-1,0741	-1,2004	4E	-0,7522	4E	-0,7619
12.	-1,0741	-1,2004	4E	-0,7522	4E	-0,7619
13.	-0,9332	-1,0324	4A ₁	-0,7034	4A ₁	-0,7040
14.	-0,9332	-1,0324	5E	-0,6952	5E	-0,6985
15.	-0,9273	-1,0319	5E	-0,6952	5E	-0,6985
16.	-0,9088	-1,0105	6E	-0,6808	6E	-0,6825
17.	-0,9029	-1,0105	6E	-0,6808	6E	-0,6825
18.	-0,9002	-1,0063	2A ₂	-0,6764	2A ₂	-0,6789
19.	-0,9002	-0,9922	5A ₁	-0,6534	5A ₁	-0,6386
20.	-0,8831	-0,9801	7E	-0,5827	6A ₁	-0,5742
21.	-0,8813	-0,9725	7E	-0,5827	7E	-0,5741
22.	-0,8813	-0,9725	6A ₁	-0,5804	7E	-0,5741
23.	-0,8647	-0,9574	7A ₁	-0,5770	7A ₁	-0,5693
24.	-0,8482	-0,9418	8E	-0,5767	8E	-0,5680
25.	-0,8482	-0,9418	8E	-0,5767	8E	-0,5680
26.	-0,8311	-0,9352	9E	-0,5754	9E	-0,5665
27.	-0,8311	-0,9352	9E	-0,5754	9E	-0,5665
28.	-0,8250	-0,9279	3A ₂	-0,5738	3A ₂	-0,5645
29.	-0,8110	-0,9163	8A ₁	-0,5731	8A ₁	-0,5614
30.	-0,8110	-0,9109	10E	-0,5714	10E	-0,5593
31.	-0,8055	-0,9109	10E	-0,5714	10E	-0,5593
32.	-0,7649	-0,8694	11E	-0,5712	11E	-0,5588
33.	-0,7649	-0,8694	11E	-0,5712	11E	-0,5588
34.	-0,7552	-0,8607	4A ₂	-0,5700	4A ₂	-0,5572
35.	-0,7552	-0,8607	12E	-0,5677	12E	-0,5562
36.	-0,7473	-0,8593	12E	-0,5677	12E	-0,5562
37.	-0,7431	-0,8593	5A ₂	-0,5659	5A ₂	-0,5532
38.	-0,7410	-0,8577	13E	-0,5599	13E	-0,5465
39.	-0,7410	-0,8379	13E	-0,5599	13E	-0,5465
40.	-0,7387	-0,8229	9A ₁	-0,5520	9A ₁	-0,5364
41.	-0,7030	-0,8093	10A ₁	-0,5310	14E	-0,5264
42.	-0,7022	-0,8093	14E	-0,5277	14E	-0,5264
43.	-0,7022	-0,7928	14E	-0,5277	10A ₁	-0,5250
44.	-0,6745	-0,7928	11A ₁	-0,5238	11A ₁	-0,5240
45.	-0,6745	-0,7907	15E	-0,5193	15E	-0,5224
46.	-0,6489	-0,7818	15E	-0,5193	15E	-0,5224
47.	-0,6306	-0,6996	6A ₂	-0,5179	6A ₂	-0,5215
48.	-0,5962	-0,6340	16E	-0,5095	16E	-0,5070
49.	-0,5962	-0,6340	16E	-0,5095	16E	-0,5070
50.	-0,5683	-0,6211	12A ₁	-0,4728	12A ₁	-0,4881
51.	-0,5270	-0,5603	17E	-0,4622	17E	-0,4740
52.	-0,5270	-0,5603	17E	-0,4622	17E	-0,4740
53.	-0,5027	-0,5529	7A ₂	-0,4544	7A ₂	-0,4707
54.	-0,5027	-0,5440	18E	-0,4533	18E	-0,4680
55.	-0,5009	-0,5440	18E	-0,4533	18E	-0,4680
56.	-0,3744	-0,4702	19E	-0,4476	19E	-0,4630
57.	-0,3744	-0,4702	19E	-0,4476	19E	-0,4630
58.	-0,3424	-0,4096	13A ₁	-0,4419	13A ₁	-0,4427
59.	-0,3205	-0,3851	20E	-0,4264	20E	-0,4405
60.	-0,2778	-0,3851	20E	-0,4264	20E	-0,4405
61.	-0,2778	-0,3461	14A ₁	-0,4122	14A ₁	-0,4231
62.	-0,0128	-0,1666	8A ₂	-0,3663	8A ₂	-0,3815
63.	-0,0058	-0,1666	21E	-0,3410	21E	-0,3463
64.	-0,0058	-0,1556	21E	-0,3410	21E	-0,3463

W I B E R G indexek

atom- párok	P_4		$P_3Co(CO)_3$		$P_2Co_2(CO)_6$		$PCo_3(CO)_9$	
	CLACK	FREUND	CLACK	FREUND	CLACK	FREUND	CLACK	FREUND
P -P	1,257	0,950	1,444	1,048	1,889	1,394	-	-
P -Co	-	-	0,771	0,618	0,872	0,621	1,086	0,704
Co-Co	-	-	-	-	0,425	0,416	0,964	0,555
Co-C ₂	-	-	0,549	0,679	0,525	0,653	0,807	0,716
Co-C ₁	-	-	0,549	0,679	0,709	0,708	0,388	0,586
Co-C _{átl}	-	-	0,549	0,679	0,586	0,671	0,667	0,673
C -O ₂	-	-	2,318	2,270	2,294	2,262	2,329	2,309
C -O ₁	-	-	2,318	2,270	2,286	2,273	2,391	2,352
C -O _{átl}	-	-	2,318	2,270	2,291	2,266	2,350	2,323

O₂: egy síkban levő O atomok O₁: a síken kívül levő O atomok O_{átlag}: átlagolt érték
C₂: egy síkban levő C atomok C₁: a síken kívül levő C atomok
C_{átlag}: átlagolt érték

V. táblázat

Az egyes atomokon levő nettó töltés

atom	P_4				$P_3Co(CO)_3$			
	CLACK	FREUND	EHMO nonit.	EHMO it.	CLACK	FREUND	EHMO nonit.	EHMO it.
P	0	0	0	0	-0,120	-0,131	-0,688	-0,432
Co	-	-	-	-	0,343	0,671	1,992	0,970
C	-	-	-	-	0,136	0,029	0,761	0,590
O	-	-	-	-	-0,130	-0,122	-0,737	-0,481
	$P_2Co_2(CO)_6$				$PCo_3(CO)_9$			
	CLACK	FREUND	EHMO nonit.	EHMO it.	CLACK	FREUND	EHMO nonit.	EHMO it.
P	-0,208	-0,270	-1,354	-0,784	0,191	-0,496	-1,901	-0,996
Co	0,165	0,485	1,510	0,750	-0,498	0,074	1,027	0,566
C [⊗] ₂	0,129	0,014	0,688	0,516	0,315	0,114	0,685	0,492
C [⊗] ₁	0,213	0,081	0,741	0,540	0,209	0,009	0,549	0,414
C [⊗] _{át1}	0,157	0,036	0,701	0,524	0,280	0,079	0,640	0,466
O [⊗] ₂	-0,144	-0,108	-0,759	-0,520	-0,135	-0,051	-0,766	-0,538
O [⊗] ₁	-0,140	-0,108	-0,741	-0,500	-0,135	-0,043	-0,779	-0,556
O [⊗] _{át1}	-0,142	-0,108	-0,753	-0,513	-0,135	-0,048	-0,770	-0,544

⊗ jelölés magyarázatát lásd az V. táblázatban

VI. táblázat

Az egyes atomokon levő bruttó töltés

atom	P_4				$P_3Co(CO)_3$			
	CLACK	FREUND	EHMO nonit.	EHMO it.	CLACK	FREUND	EHMO nonit.	EHMO it.
P	5	5	5	5	5,120	5,131	5,688	5,432
Co	-	-	-	-	8,657	8,329	7,008	8,030
C	-	-	-	-	3,864	3,971	3,239	3,410
O	-	-	-	-	6,130	6,122	6,737	6,481
	$P_2Co_2(CO)_6$				$PCo_3(CO)_9$			
	CLACK	FREUND	EHMO nonit.	EHMO it.	CLACK	FREUND	EHMO nonit.	EHMO it.
P	5,208	5,270	6,354	5,784	4,809	5,496	6,901	5,996
Co	8,835	8,515	7,490	8,250	9,498	8,926	7,973	8,434
C [⊗] ₂	3,871	3,986	3,312	3,484	3,685	3,886	3,315	3,508
C [⊗] ₁	3,787	3,919	3,259	3,460	3,791	3,991	3,451	3,586
C [⊗] _{átl}	3,843	3,964	3,299	3,476	3,720	3,921	3,360	3,534
O [⊗] ₂	6,144	6,108	6,759	6,520	6,135	6,051	6,766	6,538
O [⊗] ₁	6,140	6,108	6,741	6,500	6,135	6,043	6,779	6,556
O [⊗] _{átl}	6,142	6,108	6,753	6,513	6,135	6,048	6,770	6,544

⊗ jelölés magyarázatát lásd az V. táblázatban

VII. táblázat

Dipólusmomentum, elektronenergia, összes energia

	P ₄				P ₃ Co(CO) ₃			
	CLACK	FREUND	EHMO nonit.	EHMO it.	CLACK	FREUND	EHMO nonit.	EHMO it.
dipólusmomentum (D)	0	0	-	-	4,665	4,588	-	-
összes energia (atomi egység)*	-29,390	-28,911	-	-	-124,463	-115,469	-	-
elektronenergia (atomi egység)*	-65,307	-64,828	-12,752	-12,752	-374,452	-365,453	-35,683	-35,560
	P ₂ Co ₂ (CO) ₆				PCo ₃ (CO) ₉			
dipólusmomentum (D)	3,174	4,446	-	-	1,688	3,596	-	-
összes energia (atomi egység)*	-219,703	-202,191	-	-	-315,257	-289,046	-	-
elektronenergia (atomi egység)*	-816,247	-798,725	-58,482	-58,240	-1383,665	-1357,434	-81,123	-80,811

$$* 1 \text{ a.e.} = 27,2117 \frac{\text{eV}}{\text{részecske}} = 219475 \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{részecske}} = 627,52 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} = 2625,51 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

A számítások során felhasznált gépidő (s)

molekula	CLACK	FREUND	EHMO nonit.	EHMO it.
P_4	92	40 [⌘]	46	60
$P_3Co(CO)_3$	989	334 [⌘]	153	1 355
$P_2Co_2(CO)_6$	5 388	903 [⌘]	314	2 594
$PCo_3(CO)_9$	17 386	12 472	680	5 398

[⌘] Ezek az adatok a SZTAKI IBM-3031 számítógépre vonatkoznak. Az R-55 számítógépen kb. 3-szoros futási idővel számolhatunk.

IX. táblázat

A karbonil csoportok C és O atomján levő nettó töltések
változása komplex képződés hatására

atom	szabad karbonil				$P_3Co(CO)_3$			
	CLACK	FREUND	EHMO nonit.	EHMO it.	CLACK	FREUND	EHMO nonit.	EHMO it.
C	0,058	0,058	0,568	0,357	0,136	0,029	0,761	0,590
O	-0,058	-0,058	-0,568	-0,357	-0,130	-0,122	-0,737	-0,481
$P_2Co_2(CO)_6$					$PCo_3(CO)_9$			
C [#] ₂	0,129	0,014	0,688	0,516	0,315	0,114	0,685	0,492
C [#] ₁	0,213	0,081	0,741	0,540	0,209	0,009	0,549	0,414
C [#] _{átl}	0,157	0,036	0,701	0,524	0,280	0,079	0,640	0,466
O [#] ₂	-0,144	-0,108	-0,759	-0,520	-0,135	-0,051	-0,766	-0,538
O [#] ₁	-0,140	-0,108	-0,741	-0,500	-0,135	-0,043	-0,779	-0,556
O [#] _{átl}	-0,142	-0,108	-0,753	-0,513	-0,135	-0,048	-0,770	-0,544

[#] Jelölés magyarázatát lásd az V. táblázatban!

X. táblázat

I R O D A L O M

- [1] BORN, M., OPPENHEIMER, J. R.: Ann. Physik, 84, 457 (1927).
- [2] KAPUY E., TÖRÖK F.: Az atomok és molekulák kvantumelmélete (Budapest, 1975).
- [3] HOFFMANN, R.: J. Chem. Phys., 39, 1397 (1963).
- [4] WOLFSBERG, M., HELMHOLZ, L.: J. Chem. Physics, 20, 837 (1952).
- [5] ROOTHAAN, C. C. J.: Rev. Mod. Phys., 23, 69 (1951).
- [6] LENNARD-JONES, J. E.: Proc. Roy. Soc. (London), A198, 1, 14 (1949).
- [7] HALL, G. G.: Proc. Roy. Soc. (London), A205, 541 (1951).
- [8] POPLE, J. A., SANTRY, D. P., SEGAL, G. A.: J. Chem. Phys., 43, S130 (1965).
- [9] POPLE, J. A., SEGAL, G. A.: J. Chem. Phys., 43, S136 (1965).
- [10] POPLE, J. A., SEGAL, G. A.: J. Chem. Phys., 44, 3289 (1966).

- [11] SANTRY,D.P., SEGAL,G.A.: J. Chem. Phys., 47,
S158 (1967).
- [12] BÁN,M., RÉVÉSZ,M., BÁLINT,I., VÁRADI,GY., PÁLYI,
GY.: J. Mol Structure, 88, 357 (1982).
- [13] XVI. Komplexkémiái Kollokvium, előadás (1981).
- [14] XVII. Komplexkémiái Kollokvium, előadás (1982).
- [15] XXII. International Conference on Coordination
Chemistry, előadás (1982).
- [16] CLACK,D.W., HUSH,N.S., YANDLE,J.R.: J. Chem.
Phys., 57, 3503 (1972).
- [17] BEACH,N.A., GRAY,H.B.: J. Am. Chem. Soc., 90,
5713 (1968).
- [18] SCHREINER,A.F., BROWN,T.C.: J. Am. Chem. Soc.,
90, 3366 (1968).
- [19] DARTIGUENAVE,M., DARTIGUENAVE,Y., GRAY,H.B.:
Bull. Soc. Chim. Fr., 4223 (1969).
- [20] ROEBBER,J.L., WIENER,R.N., RUSSEL,C.A.: J. Chem.
Phys., 60, 3166 (1974).
- [21] BRATSCHKO,YU.I., NAZARENKO,YU.P.: Teor. Eksp.
Khim., 10, 36 (1974).
- [22] STOKLOSA,H.J., WASSON,J.R., Mc CORMICK,B.J.:
Inorg. Chem., 13, 592 (1974).

- [23] KLOTZBÜCHER, W., OZIN, G.A., NORMAN, J.G., KOLARI, H.J.: Inorg. Chem., 16, 2871 (1977).
- [24] WEBER, J., GEOFFROY, M., GOURSOT, A., PENINGAULT, E.: J. Am. Chem. Soc., 100, 3995 (1978).
- [25] FREUND, H.J., HOHLNEICHER, G.: Theor. Chim. Acta, 51, 145 (1979).
- [26] FREUND, H.J., DICK, B., HOHLNEICHER, G.: Theor. Chim. Acta, 57, 181 (1980).
- [27] SADDEI, D., FREUND, H.J., HOHLNEICHER, G.: J. organomet. Chem., 186, 63 (1980).
- [28] SADDEI, D., FREUND, H.J., HOHLNEICHER, G.: Chem. Phys., 55, 339 (1981).
- [29] SADDEI, D., FREUND, H.J., HOHLNEICHER, G.: Surf. Sci., 95, 527 (1980).
- [30] SADDEI, D., FREUND, H.J., HOHLNEICHER, G.: Surf. Sci., 102, 359 (1981).
- [31] MULLIKEN, R.S.: J. Chim. Phys., 46, 497, 675 (1949).
- [32] PARISER, R., PARR, R.G.: J. Chem. Phys., 21, 767 (1953).
- [33] PARR, R.G.: J. Chem. Phys., 20, 1499 (1952).
- [34] MATAGA, N., NISHIMOTO, K.: Z. Physik. Chem. (Frankfurt), 12, 335; 13, 140 (1957).

- [35] OHNO,K.: Theoret. Chim. Acta, 2, 219 (1964).
- [36] KLOPMAN,G.: J. Amer. Chem. Soc., 86, 4550 (1964).
- [37] YONEZAWA,T., KONISHI,H., KATO,H.: Bull. Chem. Soc., Japan, 40, 5366 (1967).
- [38] DEL BENE,J., JAFFÉ,H.H.: J. Chem. Phys., 48, 1807 (1968).
- [39] DEL BENE,J., JAFFÉ,H.H.: J. Chem. Phys., 49, 1221 (1968).
- [40] WIBERG,K.B.: J. Am. Chem. Soc., 90, 59 (1968).
- [41] FISCHER,A., PÉLISSIER,M., SAVARIAULT,J.M.,
CASSOUX,P., LABARRE,J.F.: Theoret. Chim. Acta (Berlin), 36, 241 (1975).
- [42] SÉRAFINI,A., PÉLISSIER,M., SAVARIAULT,J.M.,
CASSOUX,P., LABARRE,J.F.: Theoret. Chim. Acta (Berlin), 36, 241 (1975).
- [43] SÉRAFINI,A., SAVARIAULT,J.M., CASSOUX,P.,
LABARRE,J.F.: Theoret. Chim. Acta (Berlin), 39, 229 (1975).
- [44] MOORE,C.E.: Atomic energy levels, Vol. 1-3, NBS Circ.
- [45] CROSSLEY,R.J.S.: Advan. Atom. Mol. Phys., 52, 37 (1969).

- [46] SHADMI, Y.: J. Res. NBS, A73, 173.
- [47] HOTOP, H., LINEBERGER, W.C.: J. Chem. Phys. Ref. Data 4, 539 (1975).
- [48] WIBERG, K.: Tetrahedron 24, 1083 (1968).
- [49] DICK, B., FREUND, H.J.: Int. J. Quant. Chem. 24, 747 (1983).
- [50] COHEN, I.: J. Chem. Phys., 57, 5076 (1972).
- [51] COULSON, C.A.: Proc. R. Soc. (London), Ser. A169, 413 (1939).
- [52] MULLIKEN, R.S.: J. Chem. Phys., 23, 1833, 2338, 2343 (1955).
- [53] MULLIKEN, R.S.: J. Chem. Phys., 36, 3428 (1962).
- [54] POPLÉ, J.A., BEVERIDGE, D.L.: Approximate Molecular Orbital Theory (Mc Graw-Hill, New York, 1970).
- [55] EYRING, H., WALTER, J., KIMBALL, G.E.: Quantum Chemistry (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1944).
- [56] MAYER, I., RÉVÉSZ, M.: Computers & Chemistry, 153, 6(3), (1982).
- [57] BÁN, M., DÖMÖTÖR, GY., GILDE, F.: Acta Phys., Acad. Sci. Hung., 57, 25 (1968).

- [58] WIGNER J.: Csoportelméleti módszer a kvantummechanikában (Akadémiai Kiadó, Budapest, 1979).
- [59] DAVIDSON, G.: Introductory Group Theory for Chemists (Elsevier Publ. Comp., London, 1971).
- [60] XVIII. Komplexkémiái Kollokvium, előadás (1983).

Köszönetet mondok Dr. C S Á S Z Á R József tanszékvezető egyetemi tanárnak, hogy értekezésem elkészítését a Tanszékén lehetővé tette.

Megköszönöm Dr. B Á N Miklós egyetemi tanárnak munkám közvetlen irányítását, a téma kidolgozása során nyújtott sokoldalú elméleti és gyakorlati segítségét és hasznos tanácsait.

Köszönetem fejezem ki Dr. B Á L I N T Imrének hasznos tanácsaiért.

Köszönöm a Kalmár László Kibernetikai Laboratórium dolgozóinak a programozásban nyújtott segítségüket.

Köszönöm B A L Á Z S Attilánénak a dolgozat technikai kivitelezésében nyújtott segítségét.