

**PhD Értekezés**

**GYORS ÉS PONTOS TERMOKÉMIAI SZÁMÍTÁSOK  
KVANTUMKÉMIAI MÓDSZEREKKEL**

**Ruzsinszky Adrienn**

**Készült**

**A Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem  
Szervetlen Kémia Tanszékén**

**Témavezető: Dr. Csonka Gábor  
egyetemi docens**

**Budapest**

**2003**

# 1. Tartalomjegyzék

<b>1. Bevezetés, célkitűzés</b>	<b>1</b>
<b>2. Módszertani háttér</b>	
<b>2.1. Belső energia</b>	<b>2</b>
2.2. Állapotösszeg	2
<b>2.3. A klasszikus kvantumkémiai módszerekkel számolt energiák</b>	<b>9</b>
<b>2.4. Sűrűségfüggvény elmélet</b>	<b>15</b>
<b>3. A doktori munkám megkezdése előtt született főbb eredmények</b>	
<b>3.1. A priori korrekció</b>	<b>19</b>
<b>3.2. Illesztéses eljárás az atomi korrelációs paraméterek meghatározására</b>	<b>25</b>
<b>3.3. A G2 korrelációs energiához történő illesztés eredménye</b>	<b>27</b>
<b>4. A doktori munkám megkezdése után született eredmények:</b>	
<b>4.1. Illesztéses eljárás a G3 korrelációs energiához</b>	<b>29</b>
<b>4.2. A G3 korrelációs energiára történő illesztéssel kapott eredmények</b>	<b>30</b>
<b>4.3. Illesztés a kísérleti teljes energiából levezetett korrelációs energiához</b>	<b>33</b>
<b>4.4. A bázis méretének csökkentése</b>	<b>34</b>
<b>4.5. A kísérleti korrelációs energiához történő illesztéssel nyert eredmények</b>	<b>35</b>
<b>4.6. A módszer teljesítőképessége nagyobb molekulák esetében</b>	<b>41</b>
<b>4.7. A kísérleti teljes energiára történt illesztéssel kapott eredmények</b>	<b>49</b>
<b>4.8. Az implicit zéruspont rezgési energia és a termikus korrekció a REBECEP egyenletekben</b>	<b>53</b>
4.8.1. A REEF-HF módszerrel kapott eredmények	55
4.8.2. A REEF-HF módszer kiterjesztése a harmadik periódus néhány elemére (Si, S, Cl)	66
<b>4.9. A sűrűségfüggvény módszerek alkalmazhatósága képződési entalpia számítására</b>	<b>72</b>
<b>5. Az eredmények összefoglalása</b>	<b>83</b>

# **Köszönetnyilvánítás**

**Csonka Gábornak**

**John Perdew-nak**

**Kristyán Sándornak**

**Réffy Józsefnek**

**Nyulászi Lászlónak**

**Nagy Józsefnek**

**Szüleimnek**

## 1. Bevezetés, célkitűzés

A korrelációs energia kielégítő meghatározása az elméleti kémia központi kérdése. A korrelációs energia a Hartree-Fock (HF) energia hibája.<sup>1</sup> Míg a HF közelítés a kísérleti eredményekhez képest viszonylag jó eredményeket ad a klasszikus szerves molekulák geometriájára, dipólusmomentumára, a számított energia hibája túl nagy. Ez a termokémiai alkalmazások esetében szembetűnő. Standard képződési entalpia számítás esetében a kísérleti adattól való eltérés elérheti a 580 kcal/mol-t is az oktán esetében<sup>2</sup> (a G3/99 adatbázis 223 molekulájára számítva az átlagos abszolút eltérés kb. 210 kcal/mol,<sup>2</sup> 6-311++G(3df,3pd) bázissal számolva). Megfigyelhető, hogy kisebb bázissal számítva a kísérlettel való egyezés romlik.

A következő fejezetben ismertetett klasszikus matematikai módszerek rendkívül költséges utat választanak a korrelációs energia kiszámítására. Ezek a módszerek egy sor nagyon kedvező tulajdonsággal rendelkeznek (a pontosság, a költségek erős növekedése mellett ON(5)-ON(8), biztosan javítható), de a magas számításigény miatt ezek a módszerek nagyobb, kémikusok számára érdekes molekulák esetében nagyon nehezen, vagy egyáltalán nem használhatóak (ezek a módszerek nagyon nagy bázisok használata mellett adnak megbízható eredményt). A szintén ismertetésre kerülő sűrűségfüggő módszerek egy gazdaságosabb megoldást ajánlanak, de számos problémát is felvet a termokémiai alkalmazásuk (pl. inkonzisztens atomi és molekula energiák). A korábban kifejlesztett funkcionálokkal kapott végeredmény nem éri el a kívánt pontosságot, ezért ezen a területen további kutatásra van szükség.

Kutatásunk fő célja az, hogy keressünk egy olyan lehetőséget, amely a HF módszerre alapozva a lehető legjobb képződési entalpia számítást teszi lehetővé a költségek növekedése nélkül. Módszerünk a korrelációs energia gyors kiszámítására és ezáltal a standard képződési entalpia meghatározására ad lehetőséget a kémiai pontosságot (1 kcal/mol) megközelítve. Ennek a módszernek a legnagyobb hátránya az, hogy igényli a költséges frekvencia analízist. Ezért kifejlesztettünk egy olyan paraméter rendszert is, amely képes a zéruspont energia és a termikus korrekciók implicit kezelésére: Rapid Estimation of the Enthalpies of Formation from Hartree-Fock results (REEF-HF). Tesztelünk egy újonnan kifejlesztett nem empirikus sűrűségfüggő és meghatároztuk milyen pontosság várható az adott funkcionáltól a standard képződési entalpiákra nézve.

## 2. Módszertani háttér

### 2.1. A belső energia

Egy molekula belső energiája többféle komponensből tevődik össze, amelyek kvantummechanikai úton kiszámíthatók. Az *ab initio* modellek azt feltételezik, hogy az atommagok rögzített helyzete mellett a számítások elvégezhetők, amely jó (Born-Oppenheimer) közelítés, ugyanis a magok sokkal nehezebbek, mint az elektronok. De a rögzített magpozíciók mellett számított alapállapotú energia hipotetikus. A valóságban az atommagok (oszcillátorok) mindig mozgásban vannak, ezért az alapállapotú elektronenergiát mindig korrigálni kell az ún. zéruspont rezgési energiával. Ennek következtében egy molekulához a termikus alapállapotában rendelhető zéruspont energia ( $E_0$ ) két komponensből áll: a nyugalmi állapot teljes energiájából ( $E_T$ ) és a zéruspont rezgési energiából ( $E(ZP)$ ). Ez utóbbi az egyszerű harmonikus oszcillátor esetében a rezgési frekvenciák összegének a felével egyenlő. A molekuláris rezgések a valóságban anharmonikusak, de ezeket bizonyos esetekben harmonikusként jól lehet közelíteni. A frekvenciaszámítást legtöbbször HF/6-31G(d) és B3LYP/6-31G(d) módszerrel végzik. Mivel a HF/6-31G(d) számítással kapott erőállandók szisztematikusan nagyobbak a kelleténél, ezért a frekvenciákat egy illesztéssel meghatározott empirikus<sup>3</sup> (pl. 0.8987, vagy 0,8929) faktorról skálázzák.

Az *ab initio* számítások termikusan gerjesztett állapotokról direkt termodinamikai információt nem szolgáltatnak. A makroszkopikus tulajdonságok, a moláris entrópia, hőkapacitás és a termikus gerjesztést kísérő entalpiaváltozás számítása az energia második deriváltjainak kiszámítása után lehetséges. Termikusan gerjesztett állapotban a molekula magasabb rezgési és forgási kvantumállapotba kerül, így az előbb említett zéruspont energia mellett megjelennek a translációs, rotációs és vibrációs energiatagok is. A szobahőmérsékletű molekula valamennyi rotációs és translációs energiaszintje betöltött, azonban a vibrációs szintek csak részlegesen betöltöttek. Ezek az energiatagok képezik a molekula termikus belső energiáját. Ezeket a tulajdonságokat a statisztikus termodinamika, a hőmérsékletfüggő állapotösszeg függvény segítségével számíthatjuk ki.

### 2.2. Állapotösszeg

A makroszkopikus tulajdonságok, mint a moláris entrópia, moláris entalpia (a termikus gerjesztést kísérő entalpiaváltozásról van szó, zérus K hőmérsékleten a tökéletes gáz energiája

és entalpiája megegyezik,) a moláris hőkapacitás statisztikus termodinamikai módszerekkel számíthatók ki.

A statisztikus termodinamika azoknak a módszereknek az összessége, amelyek egyetlen molekula energiaszintjeit transzformálják makroszkopikus tulajdonságokká. Ehhez szükséges az állapotösszeg függvény. Az állapotösszeg azt mutatja, hogy adott hőmérsékletű rendszerben a részecskék számára hány energiaszint érhető el.

Ha adott hőmérsékleten egy „N” számú részecskéből álló rendszert vizsgálunk, amelyben  $n_i$  a betöltési szám, akkor az adott hőmérsékleten lesz egy meghatározó

$$p_i = \frac{n_i}{N} = \frac{e^{-\beta\epsilon_i}}{q}$$

konfiguráció (az egyes nivókhoz tartozó betöltési szám), amikor az adott konfiguráció statisztikus súlya maximális. Ezt adja meg a Boltzmann-eloszlás. Egy molekula energiaszintjeinek betöltöttségét a Boltzmann-eloszlás határozza meg. Ez az i-dik nívón lévő részecskék hányadát jelenti:

Az állapotösszeg:

$$q = \sum e^{-\beta\epsilon_i}$$

Ahol  $\epsilon_i$  az adott molekula energiája a különböző mozgásformák energiájának összege:

$$\epsilon_i = \epsilon_i^T + \epsilon_i^R + \epsilon_i^V + \epsilon_i^E$$

Az állapotösszeg tehát a translációs, rotációs, vibrációs és elektrongerjesztési részekből tevődik össze:

$$q = q^T q^R q^V q^E$$

### A transláció állapotösszege

A transláció állapotösszege a „részecske a dobozban” modell segítségével határozható meg. A doboz térfogata:

$$V = \frac{RT}{p}$$

(a tökéletes gáz moláris térfogata T hőmérsékleten, p nyomáson)

A dobozban lévő részecske hullámmozgást végez, az ehhez tartozó energia:

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8ma^2},$$

ahol  $m$  a részecske tömege,  $n$  a főkvantumszám,  $a$ , a doboz oldalhossza.

Feltételezzük, hogy a mozgás a három térirányban független, ekkor az adott térrészbe zárt részecske energiája:

$$E_{n,k,l} = \frac{n^2 h^2}{8ma^2} + \frac{k^2 h^2}{8mb^2} + \frac{l^2 h^2}{8mc^2}$$

Ahol  $n, k, l$  a főkvantumszámok és  $a, b, c$  a doboz méretei.

Az egyetlen térirányra számított állapotösszeg:

$$q_a = \sqrt{\frac{2\pi m a^2}{h^2 \beta}} = \frac{a}{\lambda}$$

$$\lambda = h \sqrt{\frac{\beta}{2\pi m}} \quad \beta = \frac{1}{kT}$$

ahol  $\lambda$  a termikus hullámhossz.

A részecske translációs állapotösszege a három térirányba vett állapotösszeg szorzata:

$$q = q_a q_b q_c$$

Az állapotösszeg és a termodinamikai állapotfüggvények:

$$q_{trans} = \frac{V}{\lambda^3}$$

$$S_{trans} = R \left[ \left( \frac{3}{2} \right) \ln \left( \frac{2\pi m}{h^2} \right) + \left( \frac{5}{2} \right) \ln(kT) - \ln(p) + \frac{5}{2} \right]$$

$$C_{p trans} = \left( \frac{5}{2} \right) R$$

$$[H(T) - H(0)] = \left( \frac{5}{2} \right) RT$$

## A rotáció állapotösszege

Egy lineáris vagy gömbi pörgettyű forgási energiája:  $E_r = \frac{h^2}{8\pi I} J(J+1)$ , ahol I (a,b,c) a főtehetlenségi nyomaték, J, a forgási kvantumszám.

A rotációs spektrumot továbbá az A, B, C forgási konstansok jellemzik, amelyek a főtehetlenségi nyomatékokkal állnak kapcsolatban:

$$A = \frac{h}{(8\pi^2 I_A)}$$

B, és C hasonlóan számítandók ki, és  $I_A, I_B, I_C$  a 3 főtehetlenségi nyomaték.

Lineáris molekula egyetlen konstanssal, B-vel jellemezhető.

Lineáris pörgettyű esetében  $I_A=0$ .

Mivel minden energianívó  $2J+1$ -szeresen degenerált, ezért a rotációs állapotösszeg:

$$q = \sum (2J + 1) e^{\left[ -J(J+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I k T} \right]}$$

Ezekből az összefüggésekből levezethető a rotációs állapotösszeg és a termodinamikai állapotfüggvények nem lineáris molekulára:

$$q_{rot} = \left( \frac{kT}{h} \right)^{\frac{3}{2}} (ABC)^{-\frac{1}{2}} \pi^{\frac{1}{2}} \sigma^{-1}$$

$$S_{rot} = R \left[ \left( \frac{3}{2} \right) \ln \left( \frac{kT}{h} \right) - \left( \frac{1}{2} \right) \ln \left( \frac{ABC}{\pi} \right) - \ln(\sigma) + \frac{3}{2} \right]$$

$$C_{p,rot} = \left( \frac{3}{2} \right) R$$

$$[H(T) - H(0)]_{rot} = \left( \frac{3}{2} \right) RT$$

ahol  $\sigma$  a rotációs szimmetria szám.



Lineáris molekulákra:

$$q_{rot}^{linear} = \frac{kT}{(\sigma hB)}$$

$$S_{rot}^{linear} = R \left[ \ln \left( \frac{kT}{\sigma hB} \right) + 1 \right]$$

$$C_{p,rot}^{linear} = R$$

$$[H(T) - H(0)]_{rot}^{linear} = RT$$

### A vibráció állapotösszege

Egy adott normálrezgéshez tartozó rezgési nívó energiája a zéruspont rezgéstől mérve:

$$\varepsilon_{v_i} = v h \nu_i$$

ahol  $v$  a rezgési kvantumszám

Harmonikus közelítésben egy normálrezgés állapotösszege az alábbi végtelen geometriai sorösszeggel egyenlő:

$$q(v_i) = \sum_v e^{-\frac{1}{kT} v h \nu_i} = \sum_v \left( e^{-\frac{1}{kT} h \nu_i} \right)^v$$

Egy normálrezgésre vett állapotösszeg egy adott rezgési szinten nézve

$$q(v_i) = \frac{1}{1 - e^{-\frac{1}{kT} h \nu_i}}$$

Ebből látszik, hogy egy normálrezgés állapotösszege kizárólag a hőmérséklettől függ.

Ha az anharmonicitás kicsi, a rezgési állapotösszeg az egyes normálrezgések állapotösszegeinek a szorzatával egyenlő:

$$q = \prod_i q(\nu_i)$$

A molekula rezgési állapotösszege és a termodinamikai állapotfüggvények:

$$q_{vib} = \prod_i \left( 1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}} \right)^{-1}$$

$$S_{vib} = -R \sum_i \ln \left( 1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}} \right) + R \sum_i \frac{h\nu_i}{kT} \frac{e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}}{\left( 1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}} \right)}$$

$$C_{p,vib} = R \sum_i \left( \frac{h\nu_i}{kT} \right)^2 \frac{e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}}{\left( 1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}} \right)^2}$$

$$[H(T) - H(0)]_{vib} = RT \sum_i \left( \frac{h\nu_i}{kT} \right) \frac{e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}}{\left( 1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}} \right)}$$

### Az elektrongerjesztési állapotösszeg

Elektrongerjesztéskor az energia szintek szeparációja sokkal nagyobb, mint az előbb tárgyalt három esetben. Emiatt ezen gerjesztések a kérdéses hőmérséklet tartományban nem következnek be a vegyületek többségénél. Ezért az elektrongerjesztési állapotösszeget számos vegyületnél elhanyagolják.

#### 2.2.1. Makroszkopikus tulajdonságok kiszámítása az állapotösszeg segítségével

##### Belső energia

Az állandó térfogaton vett moláris hőkapacitás:

$$c_{mV} = \left( \frac{\delta U_m}{\delta T} \right)_V$$

A betöltési számok a Boltzmann-eloszlással adhatók meg:

$$n_i = \frac{N}{q} e^{-\beta \varepsilon_i}$$

$$E = \sum n_i \varepsilon_i$$

$$E = \frac{N}{q} \sum \varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon_i}$$

$$E = -\frac{N}{q} \frac{\partial q}{\partial \beta}$$

Az energiát a rendelkezésre álló legkisebb energia állapottól számítjuk:

$$E - E(0) = -\frac{N}{q} \left( \frac{\delta q}{\delta \beta} \right)_V = -N \left( \frac{\delta \ln q}{\delta \beta} \right)_V$$

**Az entrópia:**

$$S = Nk \left[ \frac{\partial}{\partial T} (T \ln q) - \ln N + 1 \right]$$

**Az állandó térfogaton számított hőkapacitás:**

$$C_v = NkT \frac{\partial^2}{\partial T^2} (T \ln q)$$

**Az állandó nyomáson vett hőkapacitás:**

$$C_p = C_v + R$$

**Az entalpiakülönbség:**

$$H(T) - H(0) = \int_0^T c_p dT = \frac{RT^2}{q} \frac{\partial q}{\partial T} + RT$$

### 2.3. A klasszikus kvantumkémiai módszerekkel számolt energiák

Az kvantumkémiai elmélet célja az időfüggetlen Schrödinger-egyenlet megoldása. A Schrödinger-egyenlet alakja a következő:  $\hat{H}\psi = E\psi$ , ahol  $\psi$  a molekula hullámfüggvénye, amely explicit módon függ a molekulát alkotó  $n$  elektron  $3n$  koordinátájától, és implicit módon függ a molekulát alkotó  $N$  atom koordinátájától. Az implicit függés a Born-Oppenheimer tétel következménye, amely az elektron mozgását különíti el az atommagok mozgásától. A Schrödinger-egyenlet Born-Oppenheimer közelítés felhasználásával történő felírása  $3n$  változót tartalmazó parciális differenciálegyenletre vezet, amelynek megoldása nagyon nehéz.

Az első közelítés során  $3n$  változó helyett  $n$  molekulapályát (MO) vezetünk be, amelyek mindegyike  $3$  koordinátától függ. Minden egyes MO egyetlen elektron valószínűségi eloszlását írja le a többi  $n-1$  elektron átlagos terében. A fermion antiszimetria korrekt figyelembevétele érdekében a hullámfüggvényt determináns alakban kell felvenni. Ez egy iteratív eljárásához vezet, amely során a kezdeti próba MO-kból önkonzisztens (self-consistent, SCF) MO-kat konstruálunk az energia variációs elven történő minimalizálásával. Ezt a módszert Hartree-Fock-módszernek nevezik, amely sok esetben kémiai szempontból hasznos eredményeket ad. Ebben a dolgozatban ez tekinthető kiindulási alapnak.

A Hartree-Fock-módszer hibája abból ered, hogy az elektron-elektron kölcsönhatásokat kiátlagolja. Egy kiválasztott, a többi elektron terében mozgó elektron közvetlen környezetében a többi elektron sűrűsége lecsökken, ezáltal egy lyuk képződik. A lyukat integrálva pontosan  $-1$ -et kell kapnunk. Ez a lyuk két komponensre bontható: a Fermi-lyuk (cserélődési lyuk), amely az azonos spinű elektronokra vonatkozik, pontosan zérus elektronsűrűséget ad a kiválasztott elektron helyén a többi elektronra és integrálásakor mínusz egyet ad. A Coulomb-lyuk az elektronok közötti elektrosztatikus taszításból adódik, és a többi elektron sűrűségét spintől függetlenül csökkenti a kiválasztott elektron körül, integrálásakor nullát kapunk. A Hartree-Fock módszer a determináns alakú hullámfüggvény segítségével a cserélődési lyukat jól leírja, de a Coulomb-lyukat nem, mert csak az elektronok átlagos kölcsönhatását veszi figyelembe. Az ebből adódó hibát nevezik elektronkorrelációnak.

Egy második közelítés bevezetésének oka az, hogy a parciális differenciálegyenlet rendszer számítógéppel nehezen megoldható. A HF egyenleteket egy megfelelően kiválasztott bázison kifejtve alakítják lineáris egyenletrendszerre. A bázis egy  $3$  dimenziós függvényhalmaz. Ennek bővítésével, vagyis a függvények számának növelésével a MO

leírása javul. Bázisként leggyakrabban az atommagokra helyezett atompályákat (AO) használnak. Az átfedési és más az energia kiszámításához szükséges integrálok kiszámítása Slater típusú (exponenciális) bázisokkal időigényes, ezért bázisként leggyakrabban Gauss típusú függvényeket vagy azoknak lineáris kombinációját használják. A bázisoknak kiterjedt irodalma van, de ebben a dolgozatban nem idézem egyenként az eredeti közleményeket, csupán egy nagy összefoglaló Gauss-függvény adatbázisra hivatkozom: <sup>4</sup>.

A legegyszerűbb bázis a minimális bázis, amely minden atompályához egy bázisfüggvényt rendel. Jobb minőségű bázis nyerhető az alkalmazott függvények számának megduplázásával (dupla-zéta bázis), megháromszorozásával (tripla-zéta bázis) vagy esetleg további többszörözésével. A több különböző exponensű – sugár irányban eltérő módon lefutó – pálya rugalmasabbá teszi az atom leírását, így eltérő kémiai környezetben is jó eredményt kaphatunk anélkül, hogy a pálya exponenseket külön variálnánk.

A bázis minősége tovább javítható a polarizációs függvények alkalmazásával. A polarizációs függvények d, f és magasabb rendű pályákat leíró függvények, amelyek az adott atom vegyértékpályái felett helyezkednek el és alapállapotban nem betöltöttek. Anionok és gerjesztett állapotok leírásához nélkülözhetetlenek a diffúz függvények. Az értekezésben használt standard bázisok felsorolása:

6-31G(d,p) bázis: szimpla-zéta törzs, dupla-zéta vegyértékhéj. A törzs atompályáit 6 Gauss-függvény lineáris kombinációjaként építik fel, a vegyértékhéj atompályáit 3 ill. 1 Gauss-függvényből építik fel. Az s és p pályák exponense megegyezik. A hidrogénatomhoz p polarizációs függvényt alkalmaznak. Diffúz pályákkal kiegészítve a jelölése: 6-31+G(d,p).

6-311G(d,p) bázis: szimpla-zéta törzs, tripla-zéta vegyértékhéj. A törzs atompályáit 6 Gauss-függvény lineáris kombinációjaként építik fel, a vegyértékhéj atompályáit 3 ill. 1, 1 Gauss-függvényből építik fel. Az s és p pályák exponense megegyezik. A hidrogénatomokhoz p polarizációs függvényt alkalmaznak. A 2. periódustól kezdve alkalmaznak esetleg több – 2 vagy 3 – d és f polarizációs függvényt. Az utóbbiak jelölése diffúz pályákkal kiegészítve: 6-311+G(3df,3pd).

cc-pVDZ, cc-pVTZ bázisok: korreláció-konzisztens dupla –(D) és tripla – (T) zéta polarizált vegyértékhéj bázisok. Jelölésük diffúz pályákkal kiegészítve: aug-cc-pVxZ, ahol x=D, T, Q, 5.

A HF módszert egyre jobb bázisokkal használva megközelíthető a HF-limit, a végtelen nagy bázissal számítható energia. Ez a határérték felel meg a HF parciális differenciálegyenlet rendszer megoldásával kapott energiának. A kis bázissal számolt energia nagyon

távol esik a HF-limittől, de a molekula más számított tulajdonságaira, pl. az egyensúlyi geometriára jó eredmények adódhatnak.

A HF-limit teljes energia és az egzakt nem-relativisztikus energia közti különbség a korrelációs energia. Ez az energia egy százalék alatti érték, de gyakorlati szempontból nagyon fontos szerepet játszik. A kémiai reakciók energiája csak töredéke a molekulák teljes energiájának, mert a kötés kialakításában csak néhány lazán kötött vegyértékelektron vesz részt. Az egy elektronpárra jutó korrelációs energia 15-30 kcal/mol, ami éppen a kémiai reakciók energia tartománya. Ha a HF módszer szisztematikusan tévedne minden esetben, akkor a HF-közelítés nem okozna nagy hibát a reakcióhők számításakor, de ez nem teljesül. A korrelációs energia ugyanis jelentősen változhat a reakciók során. Az elektronpár szétválása, a disszociáció során a kezdeti 15-30 kcal/mol korrelációs energia a folyamat végére nullára csökken. Ezért a HF-módszer reakcióhők számítására csak olyan esetben alkalmazható sikeresen, ahol a hibák kölcsönösen kiejtik egymást. Ez az oka annak, hogy az izodezmikus reakciók – amelyben az elektronpárok száma nem változik – energiája sokkal megbízhatóbban számítható HF módszerrel. A HF módszert korrekció nélkül nem célszerű energiaszámításokra használni. A kémiai szempontból is hasznos módszereknek a hibát megbízhatóan 1 kcal/mol (4 kJ/mol) körüli értékre kell leszorítani.

A teljes konfigurációs kölcsönhatás (full-CI) módszer a HF módszer megoldásakor kapott, az adott AO bázison értelmezett betöltött és üres molekulapályákból indul ki. Az egzakt hullámfüggvénynek ugyanúgy antiszimmetrikusnak kell lennie, mint a HF hullámfüggvénynek, így a HF pályákból képzett determinánsok lineáris kombinációja segítségével kifejezhető. A determinánsokat úgy nyerjük, hogy a betöltött pályákat minden lehetséges módon üres pályákkal helyettesítjük (gerjesztett állapotok), ezután a variációs elv segítségével meghatározzák a determinánsok legmélyebb energiát adó kombinációját. Ennek alapján belátható, hogy az ilyen módszer műveletigénye faktoriális függést mutat a pályák számától és csak kevés atomot tartalmazó molekula energiájának kiszámítását teszi lehetővé. A full-CI számítás az adott bázison végezhető legjobb számítás, ezért referenciaként használható a bázis minősítésére és más korrelációs módszerek minősítésére az adott bázison. A végtelen nagy bázison végzett full-CI számítást tökéletes CI-nek (complete-CI) nevezik, ez a lehető legjobb nem relativisztikus megoldás.

A számításigény csökkentését a CISD módszer úgy oldja meg, hogy a HF determinánsban csak a kétszeres (double) és egyszeres (single) cseréket hajtják végre és az így képzett determinánsok lineáris kombinációját variációsan optimálják. Ez a módszer számítástechnikailag előnyös, de súlyos hibája, hogy nem méretkonzisztens. Ez úgy

fogalmazható meg, hogy két fragmens CISD hullámfüggvénynek a szorzata nem CISD, mivel tartalmaz háromszoros és négyszeres gerjesztéseket is. Ezt a problémát úgy lehet áthidalni, hogy a hullámfüggvénybe a gerjesztéseket exponenciális operátorként vezetik be. Ez a csatolt cluster (Coupled Cluster, CC) módszer. Ha csak az egyszeres és kétszeres gerjesztéseket vesszük figyelembe, a CCSD módszer keretében a következő alakú hullámfüggvényt kapjuk:  $\exp(T_1+T_2) \Psi_{\text{HF}}$ . A CCSD módszer a rendszer méretének növekedéséből adódó korrelációs effektusokat korrektül kezeli, de a  $T_1$  és  $T_2$  operátorokat iteratív, nem variációs úton lehet meghatározni. A molekulák egyensúlyi helyzetében a CCSD módszer az alapállapot korrelációs energiájának 95 %-át képes visszaadni, ami közelíti a kémiailag szükséges pontosságot. Műveletigénye a 6. hatvány szerint nő a rendszer méretének növekedésével. Ha mennyiségi szempontból is kielégítően kívánjuk kezelni az elektronkorrelációt, szükség van a háromszoros gerjesztések figyelembe vételére. Ilyen a CCSDT módszer, amelynek operátorát  $T_1+T_2+T_3$  alakban lehet felírni. Ez a módszer nagyon pontos, de a gyakorlati alkalmazhatósága csekély, mert az iterációk műveletigénye a 8. hatvány szerint nő a rendszer méretének növekedésével. Ezért kifejlesztették a CCSD(T) módszert, amely nem iteratív módon számítja a háromszoros gerjesztéseket és a lépés műveletigénye a 7. hatvány szerint nő. A CCSD(T) módszerhez hasonló a QCISD(T) módszer, ez utóbbi azonban levezetési hibákat is tartalmaz, amelyek ugyan az esetek döntő többségében nem okoznak észrevehető különbséget a két módszer között, de a QCISD(T) módszerrel lehetnek problémák.

A hagyományos módszerek között legegyszerűbbnek és leggyorsabbnak tekinthető másodrendű Møller-Plesset perturbációs módszer, amit MP2-nek rövidítenek. A módszer a HF determináns hullámfüggvényből indul ki, így sikere erősen függ attól, hogy mennyire jó a kiindulás. Olyan esetekben, amikor a HF módszer rossz, nem várható jó eredmény a perturbáció számításától. Az MP2 módszer a korrelációs energia 50-80 %-át képes figyelembe venni. A perturbációs módszerekkel egyre magasabb rendű korrekcióig lehet elmenni, ismert az MP3, MP4, MP5, stb. egyre nagyobb számításigényű módszer, de ez a sorozat nagyon lassan és sok esetben megbízhatatlanul konvergál a full-CI energia felé. Az MP4 módszer egyszerűsített, gyorsabb változatában csak az egyszeres, kétszeres és négyszeres gerjesztéseket veszik figyelembe, jelölése: MP4(SDQ).

Az MP2, CCSD és CCSD(T) módszerek méretkonzisztens korrelációs módszerek, amelyek egyre magasabb költség árán, de egyre pontosabban veszik figyelembe az elektronkorrelációt. Megfelelően nagy bázis alkalmazása esetén a CCSD(T) módszerrel elérhető a kémiai pontosság is. Míg a HF módszer esetében már a dupla-zéta polarizált bázisok elég jó eredménnyel alkalmazhatók, a korrelációs módszerek ennél nagyobb bázist

igényelnek. A korrelációs módszereknek a bázis növekedésével gyorsan növekvő műveletigénye gyakorlati szempontból komoly probléma. Ennek áthidalására a bázis kibővítési effektusokat a viszonylag gyors MP2 szinten számítják és később ezekkel az értékekkel korrigálják a kisebb bázison végzett nagyon drága MP4, CCSD(T) vagy QCISD(T) számításokat.

Az egyik sikerrel alkalmazott több számításból összetett módszer a G2.<sup>5</sup>

1. Valamennyi számítást MP2(full)/6-31G(d) módszerrel meghatározott geometriával végzik. A zéruspont rezgési energiát (ZP) 0,8929-es faktorial skálázott HF/6-31G(d) frekvenciák alapján határozzák meg.
2. A legmagasabb szintű energiaszámítás: QCISD(T)/6-311G(d,p).
3. Az sp diffúz pályák és a (2df) polarizációs függvények hatását MP4 szinten számolják ki.
4. A még nagyobb bázis hatását egy MP2/6-311+G(3df,2p) számítással becslik. Feltételezik, hogy a korrekciók additívek és ugyanakkorak QCISD(T) szinten mint MP2 és MP4 szinten.
5. A fennmaradó korrelációs effektusokat az elektronpárok és a párosítatlan elektronok számának függvényében határozzák meg a kísérleti képződési entalpiákra való illesztéssel.

A G2 adatbázis molekuláin a G2 módszer hiba abszolút értékének átlaga 1,2 kcal/mol körüli. A G2 módszer egyszerűsített, gyorsított változata a G2(MP2) módszer, hiba abszolút értékének átlaga 1,5 kcal/mol körüli.

A CBS-Q<sup>6</sup> módszer, amely a G2 módszernél gyorsabb és 10 %-kal pontosabb a G2 módszerhez hasonlóan MP2/6-31G(d) bázison meghatározott geometriát és skálázott HF/6-31G(d) zéruspont energiát használ. A korrelációt egy teljes bázisra történő extrapoláció segítségével becslik MP2 szinten, ezt rövidítik angolul CBS-nek. A magasabb szintű korrelációt egy QCISD(T)/6-31+G(d) számítás segítségével veszik figyelembe. A módszer a mai technika szintjén csak 10-15 nehéz atomot tartalmazó molekulák esetében használható. Ennél nagyobb molekulák esetében a CBS-4 módszer<sup>6</sup> használható. Ez HF/3-21G(d) szinten optimált geometriát és zéruspont energiát használ. A magasabb szintű korrelációt egy MP4(SDQ)/6-31G számítás segítségével veszik figyelembe, továbbá egy csökkentett műveletigényű CBS extrapolációs sémát alkalmaznak. A módszer hiba abszolút értékének átlaga 2 kcal/mol körüli érték.

A G2 módszernél jobb eredményeket adó és kisebb számításigényű G3 módszer<sup>7</sup> a következő elemekből áll:



1. A G2 módszerben használt geometriát és zéruspont rezgési energiát használják.
2. A legmagasabb szintű energiaszámítás: QCISD(T)/6-31G(d).
3. Az sp diffúz pályák és a (2df) polarizációs függvények hatását MP4 szinten a dupla-zéta 6-31G bázis bővítésével számolják ki.
4. A még nagyobb bázis hatását egy MP2(full)/G3Large számítással becslik. A számítást a törzs korrelációval végzik. Itt is feltételezik, hogy a korrekciók additívek és ugyanakkorák QCISD(T) szinten mint MP2 és MP4 szinten.
5. A spin-pálya csatolást (SO) (relativisztikus korrekció) atomonként veszik figyelembe, kísérleti adatok és pontos számítási eredmények felhasználásával.
6. A fennmaradó korrelációs effektusokat (HLC) az elektronpárok és a párosítatlan elektronok számának függvényében határozzák meg a kísérleti képződési entalpiákra való illesztéssel, külön az atomok és külön a molekulák esetében.

A legújabb G3X módszer<sup>8</sup> a következő elemekből áll:

1. B3LYP/6-31G(2df,p) módszerrel meghatározott geometriával végzik a számításokat. A zéruspont korrekciót 0.9854-es faktorral skálázott B3LYP/6-31G(2df,p) frekvenciák alapján határozzák meg.
2. A többi számítás ugyanúgy történik, mint a G3 módszer esetében, két HF számítást kivéve (lásd alábbi egyenletben), amelyet G3XL (g függvényeket adnak a G3Large bázishoz), és G3Large bázissal végeznek.

A G3X energiát a következő egyenlettel számítják ki:  $E_0(\text{G3X}) = \text{QCISD(T)/d} + \text{MP4/diff} - \text{MP4/d} + \text{MP4/2df,p} - \text{MP4/d} + \text{MP2(full)/G3L} - \text{MP2/2df,p} - \text{MP2/diff} + \text{MP2/d} + \text{HF/G3XL} - \text{HF/G3Large} + E(\text{SO}) + E(\text{HLC}) + E(\text{ZP})$ , ahol /d jelöli a /6-31G(d) bázist, diff a /6-31+G(d) bázist. Ez az összetett módszer az  $E_0(\text{QCISD(T) (full)/G3XL})$  energiát kívánja így közelíteni.

Az MP és CC módszerek az elektronkorreláció leírásához a HF determináns hullámfüggvényét használják kiindulásként. Ebből fakad ezen módszerek legnagyobb hiányossága. Az egyensúlyi geometria közelében ugyan megfelelő, a legjobb módszerek esetében akár kémiai pontosságot elérő eredményeket kaphatunk segítségükkel, de az energia hiperfelületen az egyensúlyi geometriától távolodva a HF determináns egyre rosszabb kiindulás. A disszociáló hidrogénmolekula esetében a HF módszer hibás, ionos szerkezethez vezet. Ha ugyanezt a folyamatot két determináns segítségével írjuk le, megkaphatjuk a helyes, gyökös disszociáció görbéjét. Ezt a fajta korrelációs hatást hívják statikus vagy nem-dinamikus korrelációnak. (A dinamikus korreláció rövid távú kölcsönhatás és egy determináns segítségével meghatározható.) A nem-dinamikus korreláció biztosítja, hogy a

disszociáló hidrogénmolekula mindkét elektronja a saját atom közelében maradjon. A több determinánst tartalmazó MCSCF és MRCI módszerek nagy kiterjedésű potenciális energiafelületek leírására alkalmasabbak, mint a HF, MP2 és CCSD(T) módszerek, de az előbbieket alkalmazása meglehetősen problematikus, mivel a bázison, a magok koordinátáján és az elektronok számán kívül más bemenő adatokra is szükség van.

## 2.4. Sűrűségfunkcionál elmélet

Az eddig tárgyalt klasszikusnak nevezhető módszerek a Schrödinger által bevezetett  $n$ -elektronos  $3n$  dimenziós hullámfüggvényen alapulnak. A hullámfüggvénynek nincs közvetlen fizikai értelme, viszont a belőle származtatható  $3$  dimenziós elektronsűrűségnek van. Az áttérés  $3n$  változóról  $3$ -ra potenciálisan nagy egyszerűsödést jelent. A DFT alapja a Hohenberg-Kohn tétel, amely kimondja, hogy az alapállapot elektronsűrűsége,  $\rho(\mathbf{r})$ , egyértelműen meghatározza a külső potenciált,  $v(\mathbf{r})$ -t (egy additív konstansától eltekintve). Mivel  $\rho(\mathbf{r})$  integrálásakor megkapjuk az elektronok számát és  $\rho(\mathbf{r})$  meghatározza a teljes Hamilton-operátort, így közvetve meghatározza az összes tulajdonságot, amit a Hamilton-operátor meghatároz, például az  $n$  elektronos alapállapotú hullámfüggvényt és a potenciális energia hiperfelületet.

Az energia,  $E$ , az elektronsűrűség,  $\rho(\mathbf{r})$ , alábbi funkcionáljaként írható fel a  $v(\mathbf{r})$  külső potenciál jelenlétében (külső potenciál lehet az atommagok potenciálja):  $E_{v(\mathbf{r})}[\rho(\mathbf{r})] = \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + T_s[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ , ahol  $T_s$  a kölcsönhatásban nem lévő rendszer kinetikus energiája,  $J$  az elektron-elektron Coulomb-taszítás, és  $E_{xc}$  a cserélődési és korrelációs funkcionál.  $J$  kiszámítása nem okoz nehézséget, viszont a  $T_s$  és  $E_{xc}$  kiszámítása további megfontolásokat igényel. Kohn és Sham<sup>9,10,11</sup> a HF egyenletekhez hasonló alakra hozta a DFT egyenleteket. Az egyetlen különbséget a cserélődési korrelációs potenciál bevezetése jelentette, amely a cserélődési korrelációs energia funkcionál deriváltja. Ezzel az elektronkorrelációt is magában foglaló KS potenciállal a HF módszerhez hasonlóan önkonzisztens módon meghatározzák a KS pályákat. Minden iterációs lépésben újraszámítják a  $v_{xc}(\mathbf{r})$  potenciált egy alkalmasan megválasztott  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  funkcionál segítségével. A KS-DFT számításigénye alig nagyobb, mint a HF módszeré. De nagyon fontos különbség a kettő között, hogy a KS egyenletek elvileg egzaktak, ha az egzakt  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  funkcionált használják.

A gyakorlati alkalmazások során minden azon múlik, hogy hogyan közelítjük az  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  funkcionált. Az egyik eljárás szerint feltételezik, hogy nincs lehetőség az egzakt

cserélődési-korrelációs funkcionál felírására, ezért a legjobb stratégia az, hogy egy elfogadható paraméteres becslést adjanak a funkcionál alakjára, és a paramétereket a kísérletre történő illesztéssel optimalizálják. Ez az eljárás vezetett az atomokra és molekulákra alkalmazott legnépszerűbb funkcionálokhoz (szilárd testek esetében ezek a funkcionálok nem váltak be). Ilyen pl. a BLYP<sup>12,13</sup> és a B3LYP<sup>14</sup> módszer. (Az általánosan elterjedt jelölést használjuk, az első rész utal a cserélődési funkcionálra, a második pedig a korrelációs funkcionálra, itt hely hiány miatt nem írjuk fel részletesen a funkcionálok egyenletét, ez a hivatkozott irodalomban megtalálható). Ez utóbbi módszert használják a G3X módszerben a geometria és E(ZP) meghatározására. A további fejlesztések során egyre több empirikus paramétert alkalmaztak<sup>15,16</sup> és az illesztési eljárás során, az energián kívül más adatokat is felhasználtak.<sup>17,18</sup> Új változót is bevezettek, mint a nem-kölcsönható kinetikus energiát.<sup>19,20,21</sup> Egy adott tanuló halmaz esetén a funkcionál optimalizálása szisztematikusan történik.<sup>22</sup> Ezeknek az eljárásoknak az a hátránya, hogy a jobb illeszkedés a kísérlethez nem garantálja, hogy parametrizált funkcionál közelebb kerül az egzakt funkcionálhoz, és még a legjobb szemi-empirikus funkcionálok is kudarcot vallhatnak a tanuló halmazon kívül. (Erre jó példa a B3LYP módszer, amelyet a G2/97 jelű teszt molekulahalmaz<sup>5</sup> képződési entalpiáira parametrizáltak és a módszer látványos kudarcot vallott a G3-3 molekulahalmazon,<sup>23</sup> a részleteket lásd később).

A második eljárás szerint az ismert egzakt feltételek érvényesülését várjuk el a funkcionáltól. Ha növeljük az egzakt feltételek számát, akkor szükséges, hogy az elektronsűrűség mellett más a KS pályákból és azok deriváltjaiból származtatott fizikai mennyiségeket figyelembe vegyünk. Növelve a fizikai mennyiségek számát, John P. Perdew játékos szóhasználatát átvéve a „sűrűségfunkcionál módszerek hierarchiába rendezhetők, amit 'Jákob lajtorjájának' tekinthetünk, amely a 'Hartree-Fock világból' a 'kémiai pontosság mennyországába' vezet.”<sup>24,25</sup> Mivel a szemi-empirikus funkcionálok is alkalmazzák az újabb és újabb fizikai mennyiségeket, ezen az alapon azok is hierarchiába rendezhetők.

A létra első fokának a lokális sűrűség közelítést (local density approximation, LSDA) tekinthetjük, amely a  $\rho$  sűrűségű homogén kölcsönható elektrongáz egy elektronra jutó, pontosan ismert cserélődési korrelációs energiáját reprodukálja.<sup>9</sup> Az LSDA két enyhén eltérő formáját fogjuk használni, az egyik az SWVN5,<sup>26</sup> a másik PW92 funkcionál.<sup>27</sup> Az LSDA elvileg csak lassan változó sűrűségű elektrongáz esetében ad csak jó eredményt, de a tapasztalat szerint molekulák esetében is viszonylag jól alkalmazható az egyensúlyi geometria és a rezgési frekvenciák meghatározására. Viszont az így számított képződési entalpia a

kémiai pontosságot messze nem éri el (-122 kcal/mol átlagos eltérés a kísérlettől a G3/99 molekula adatbázis esetében).

A közelítés következő szintjét általánosított gradiens közelítésnek nevezték el (GGA). A kizárólag egzakt feltételeket tartalmazó, ab initio PBE módszerben<sup>28,29</sup> az elektronsűrűség gradiensét is felhasználják a cserélődési-korrelációs funkcionál felépítésekor. Az irodalomból ismert, hogy az általánosított gradiens módszerek (GGA), és a szemempirikus, egzakt cserélődést is tartalmazó egyes GGA–hibrid funkcionálok (mint pl. a legnépszerűbb B3LYP funkcionál) komoly hibát adtak a G2/97 adatbázisban lévő molekuláknál lényegesen nagyobb molekulákat tartalmazó G3–3 részadatbázis molekuláinak képződéshő számításakor. Megjegyezzük, hogy az eredetileg Becke által ajánlott B3PW91 funkcionál<sup>30,31,32</sup> lényegesen jobban viselkedik ebben a tesztben, mint a B3LYP funkcionál. A G3–3 adatbázis (13 hidrogént nem tartalmazó molekula, 16 szénhidrogén, 44 szubsztituált szénhidrogén és két gyök) 75 képződéshőt tartalmaz  $\pm 1$  kcal/mol pontossággal. A B3LYP, a BLYP, és az SVWN5/6–311+G(3df,2p) módszerekkel számított képződési entalpiák átlagos abszolút hibája több mint kétszer akkora a G3–3 adatbázis molekulái esetében, mint a G2/97 adatbázis molekulái esetében (8,21 a 3,29 kcal/mol–hoz képest, 13,32 a 6,17 kcal/mol–hoz képest, és 216,49 a 91,93 kcal/mol, kcal/mol–hoz képest, a módszerek sorrendjében). Az eltérés különösen nagy a szénhidrogének és a helyettesített szénhidrogének esetében. A legjobban teljesítő B3LYP/6–311G+(3df,2p) módszer átlagos abszolút hibája a szénhidrogének esetében 2,92–ről 9,64 kcal/mol–ra, a helyettesített szénhidrogének esetében 2,22–ről 7,15 kcal/mol–ra nő.

A következő fokon az elektron sűrűség és a gradiense mellett a betöltött KS pályák kinetikus energiasűrűségét és/vagy az elektronsűrűség Laplace értékét is figyelembe veszik. Az ilyen típusú funkcionálokat hívják meta-GGA-nak. Sok javaslat történt ilyen funkcionálok konstruálására,<sup>33,34,35,36</sup> a dolgozat szempontjából a legfontosabb két ilyen funkcionál a PKZB<sup>37</sup> és a TPSS.<sup>38</sup> A többi meta-GGA funkcionállal nem foglalkozunk ebben a disszertációban, az érdeklődő olvasó jó összehasonlító elemzést talál Kurth és szerzőtársai közleményében.<sup>39</sup> A publikált meta-GGA funkcionálok közül a PKZB funkcionál az, amelyet leginkább az egzakt kritériumok teljesülése alapján konstruáltak. A PKZB az ab initio PBE összes egzakt tulajdonságát örökölte. Fontos új egzakt tulajdonsága a PKZB korrelációs funkcionálnak, hogy az önkölcsönhatási hibától mentes (a Weizsäcker kinetikus energia sűrűség felhasználása segítségével, a részleteket lásd az eredeti közleményben). A PKZB funkcionál, amely egy empirikus paramétert tartalmaz a cserélődési funkcionálban a G2/97

adatbázis molekuláira végzett képződési entalpia számítás szempontjából jó,<sup>40</sup> de a PKZB módszerrel számított geometriák és rezgési frekvenciák rosszabbak a PBE-vel vagy a hibrid-PBE-vel számoltaknál. A PKZB módszer nem ad jó hidrogénkötés leírást sem.<sup>41</sup> A PKZB hibájának fő oka a cserélődési funkcionál. Ha megköveteljük annak az egzakt feltételnek a teljesülését, hogy a meta-GGA cserélődési funkcionál értéke véges legyen az atommagban az egy- vagy két-elektron sűrűségek esetében (ez a feltétel nem teljesül a GGA funkcionálok esetében), akkor egy jobb meta-GGA funkcionálhoz jutunk. Az új TPSS funkcionál ennek a követelménynek eleget tesz. Ebben a disszertációban elvégezzük a TPSS funkcionál tesztelését képződési entalpia szempontjából nagyobb szerves molekulák esetében.

### 3. A doktori munkám megkezdése előtt született főbb eredmények

#### 3.1. A priori korrekció

A korrelációs energia gyors meghatározására szolgáló RECEP módszer alapötlete a következő megfigyelés:

A korrelációs energia egy „N” elektronos rendszerben a következő kvázi-lineáris összefüggéssel közelíthető:<sup>42</sup>

$$E_{\text{corr}} = a (N-1), \quad (1)$$

ahol  $-0.035 > a \text{ (hartree)} > -0.045$ .

Az összefüggés fizikai alapja az a tény, hogy a korrelációs energia az N elektron környezetében arányosan nő az (N-1) elektronok számával. Semleges atomokon, pozitív kationokon és negatív anionokon végzett teljes CI és numerikus HF számítások<sup>43</sup> alátámasztják ezt a megállapítást. Hangsúlyozandó azonban, hogy az összefüggés durva közelítő jellegű, a kémiai pontosságot nem képes megközelíteni sem. Amellett az összefüggés figyelmen kívül hagyja azt a tény, hogy a korrelációs energia, a HF módszer hibája függ az elektronok spinjétől. Úgyszintén elhanyagolja az összefüggés a korrelációs energia magpotenciáltól való függését.

Zárthéjú molekulák esetében a ténylegesen használható RECEP módszer<sup>44</sup> figyelembe veszi a korrelációs energia magpotenciáltól való függését is. A korrelációs energiát atomonként az atomi parciális töltések segítségével becsüljük meg. Az atomi parciális töltés olyan integrált atomi mennyiség, amely kapcsolatban van egy adott molekula adott atommagja körül levő elektronok számával. Itt szükséges megjegyezni, hogy a parciális töltés, csak matematikai értelemben jól definiált, fizikai értelmezése nincs. Így ugyanabban a molekulában ugyanahhoz az atomhoz többféle töltés rendelhető a számítási módszertől függően. Két módszer családot különböztethetünk meg, az egyik a Hilbert térben, a másik a valós térben osztja szét a molekula elektronjait az atomok között. Az eltérő matematikai definíciók és numerikus eredmények ellenére az atomi töltéseket gyakran alkalmazzák a kémiában. Olyan klasszikus fogalmak kapcsolhatók hozzá, mint a nukleofil és elektrofil centrumok helyének megállapítása. A molekulamechanikai módszerek is atomi töltéseket használnak. A töltéseknek számos más sikeres alkalmazását találhatjuk az irodalomban, de erre a jelen dolgozatban nem térünk ki. Az alkalmazások azt sugallják, hogy a közvetlen

fizikai értelmezés hiánya ellenére az atomi töltések értékei a molekulán belül valamilyen módon tükrözik az elektroneloszlást. Feltételezzük azt, hogy a korrelációs energia elektronszámtól való függése a zárt héjú molekulákban is megmarad. A zárt héj előnye, hogy nem kell külön kezelni a párosítatlan spinű elektronokat (A HF módszer hibája jelentősen eltér zárt és nyílt héj esetén a Coulomb lyuk hibás leírása miatt). A RECEP korrelációs energia kiszámításának módja a következő:

Jelölje  $\text{par}(A)$  az  $M$  atomból ( $A=1,2,3\dots M$ ) álló molekula egy atomjának parciális töltését. A molekula töltése  $Q$ , ekkor:  $Q = \sum_{(A=1,M)} Z_A - N = \sum_{(A=1,M)} \text{par}(A)$ , ahol  $Z_A$  a magtöltés,  $N$  az elektronszám.  $N_A = Z_A - \text{par}(A)$ , az  $A$  atom körüli elektronok számát fejezi ki. A különböző parciális töltés típusokat a későbbiekben említjük.

A parciális töltéssel olyan korrelációs energiát definiálhatunk, amely az 1. egyenlettől eltérően már képes megközelíteni a kémiai pontosságot:

$$E_{\text{corr}} = \sum_{(A=1,M)} E_{\text{corr}}(N_A, Z_A). \quad (2)$$

$N_A$  nem feltétlenül egész szám, amíg  $Z_A$  mindig egész. Az összegzés az egyenletben kiterjed a molekula összes atomjára. Az egyenlet két alapvető feltételezést tartalmaz: a korrelációs energia az atomi korrelációs energiák összege, valamint azt, hogy a korrelációs energia a parciális töltésekkel megbecsülhető.

Az első feltételezéshez: A gradiens vektortér-analízis szerint egy molekula viriál atomokra vágható szét.<sup>45</sup> A viriál atomok határát az elektron sűrűség zéró-fluxusú felületei adják meg és ezekre az atomi térfogatokra teljesül a viriál tétel. A molekula teljes energiája az atomi viriál energiák összege. Ha az egyes viriál-atomokon végrehajtunk egy Hartree-Fock, majd egy CI számítást, a kettő különbsége atomonként az egyes viriál-atomok korrelációs energiája lesz, az egyes atomi korrelációs energiák kiszámíthatósága így belátható.

A másik feltételezés bizonyítása még nem történt meg, ezért ezzel mint munka hipotézissel dolgoztak tovább. Lényeges kérdés viszont a parciális töltés definíciója. Mivel többféle egymástól eltérő parciális töltés definíció is használatban van, ezért korábban Kristyán és Csonka<sup>44</sup> megvizsgálta, hogy milyen eredményeket kaphatunk az eltérő töltésekkel. A Mulliken töltések nagyon népszerűek és a fogyatékoságaik is jól ismertek (pl. ez a töltéstípus a bázis növelésével gyakran nem mutat konvergenciát). A következő két töltéstípus, az elektrosztatikus potenciálból levezethető CHELP-G<sup>46</sup>, Merz-Kolmann és a természetes populációs analízisből származó NPA<sup>47</sup> konvergálnak a bázis növelésével. A Bader-féle parciális töltéseket csak megemlítjük, de nem használtuk. A Bader-töltéseket az

elektronsűrűség valós, viriál-atomai terekre végzett integrálásával kaphatjuk meg. Ezeket a töltéseket gyakran nagyon költséges kiszámítani és esetenként lehetetlen. Így használatuk egy általános és gyors módszerben nem előnyös. Megemlítjük, hogy a Bader-féle és a többi 3 töltéstípus között minőségi különbségek adódnak szénhidrogének esetében.

A következő kérdés a 2. egyenletben szereplő  $E_{\text{corr}}(N_A, Z_A)$  atomi korrelációs energia kiszámítása. Ez a legegyszerűbb módon az atomokon végzett teljes CI számítással kapható meg.<sup>43</sup> Lévén az  $N_A$  értéke nem feltétlenül egész szám, ezért a molekula korrelációs energiájának kiszámítására a lineáris interpoláció egy lehetséges eljárás. A lineáris interpoláció az  $N_A$  mennyiségre vonatkozik,  $N$  és  $N+1$  egész számok között interpolálunk ( $N \leq N_A \leq N+1$ ). A korrelációs energia paraméterek jelölése:  $E_{\text{par}}(N, Z, \text{módszer})$ , ahol  $N$  az elektronszám,  $Z$  a magtöltés, a „módszer” jelölés pedig arra a módszerre utal, amivel az atomi korrelációs energia paramétert számítottuk ki. Ezek lehetnek CI, korrigált CI, korrigált alacsony-spinű CI, illetve alacsony-spinű B3LYP módszerek. A korrigált alacsony-spinű CI, illetve alacsony-spinű B3LYP módszerek használata külön magyarázatot igényel. Az atom spinállapota más szabadon és más molekuláris környezetben. A korrelációs energia viszont érzékeny a spinpárosításra (az ellentétes spinű elektronok korrelációs energiája más érték, mint az azonos spinbeállású elektronoké). A metán esetében a szénatom parciális töltése 0 és -1 között van, ezért az  $N_A$  értéke a szénatomon 6 és 7 közötti érték. Az atomi korrelációs energia így az alábbi két érték közé tehető, vagyis e két energia között interpolálunk:  $E_{\text{corr}}(\text{CI}, N_A=6, Z_A=6, \text{triplett}, 1s^2 2s^2 2p_x 2p_y)$  és  $E_{\text{corr}}(\text{CI}, N_A=7, Z_A=6, \text{kvertett}, 1s^2 2s^2 2p_x 2p_y 2p_z)$ . A zárthéjú metánban azonban nincs párosítatlan elektron, a molekula szingulett. Ezért a magas spinállapot helyett a lehető legalacsonyabb spinállapotú (gerjesztett állapotnak megfelelő) atomi korrelációs energia paramétereket  $E_{\text{corr}}(\text{CI}, N_A=6, Z_A=6, \text{szingulett}, 1s^2 2s^2 2p_x^2)$  és  $E_{\text{corr}}(\text{CI}, N_A=7, Z_A=6, \text{dublett}, 1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y)$  célszerű használni az interpolációhoz. Ez utóbbi paraméter tartalmaz párosítatlan spinű elektront, ezért logikusabb lenne az  $E_{\text{corr}}(\text{CI}, N_A=8, Z_A=6, \text{szingulett}, 1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2)$  energiát használni, de a kettős anionok számítása instabilitásuk miatt nehéz.

Az 1. táblázat Kristyán és Csonka által<sup>48</sup> több különböző módon nyert atomi korrelációs energia paramétereket foglalja össze, amelyeket a módszer jobb bemutatása érdekében itt részletesen idézek. Az „egzakt” jelölésű oszlopban a magas spinű CI korrelációs energiák találhatóak (a Schrödinger-egyenlet egzakt megoldása energiájának és a megfelelő numerikus ROHF energiájának a különbsége). A „Korrigált egzakt” és „B3LYP” oszlopban található korrelációs energiák az alacsony spinállapotra vonatkoznak. Az utóbbi két oszlop adatait hívjuk RECEP-c illetve RECEP-d paramétereknek, amelyek meghatározásához az atom



magas spinállapotú korrelációs energiája helyett (pl.  $1s^2 2s^2 2p_x 2p_y$  a triplett szénatom), a gerjesztett alacsony spinállapotú (pl.  $1s^2 2s^2 2p_x^2$  a szingulett szénatom) korrelációs energiáját vehetjük alapul. A magas és alacsony spinállapotok közötti atomi korrelációs energia különbséget B3LYP/6-311+G(3df,2pd) számítások segítségével becsülték meg. A 6, 7 és 8 elektronos rendszerek esetében a megfelelő energia különbségek  $-0,019$ ,  $-0,026$ , és  $-0,026$  Hartree. Ezeket az értékeket használták az 1. táblázat „Korrigált egzakt” oszlopában található értékek származtatására. Fontos kiemelni, hogy az 1. táblázat értékeit a RECEP módszer értelmében már nem nevezhetjük atomi korrelációs energiáknak (az Egzakt és B3LYP oszlopban található értékek kivételével), mivel ezek korrigált azaz a lineáris interpolációval illesztett adatok. Az illesztéshez 41 molekula G2 számítások alapján vett korrelációs energiáját használták.<sup>48</sup> Az illesztett paraméterek közelebb esnek az alacsony spinállapotú CI, mint a magas spinállapotú CI értékekhez.

Meg kell jegyezni, hogy a RECEP-c paraméterekkel Kristyán és Csonka jobb eredményeket kapott, mint a RECEP-d paraméterekkel, bár sem a RECEP-c sem a RECEP-d paraméterekkel kapott eredmények nem közelítik meg a kémiai pontosságot. A RECEP-c és a RECEP-d paraméterek meghatározhatók a periódusos rendszer összes elemére, viszont a  $Z > 18$ -nál nagyobb rendszámú elemek esetében relativisztikus korrekció fontossága megnő, így a nem relativisztikus paraméterek csak jelentős hibával képesek a kísérleti eredmények reprodukálására.

*Kritikai megjegyzésem: Saját későbbi kutatásaim szerint az atomok CI energiáinak B3LYP számításokon alapuló korrekciója nem megalapozott, mivel a számított atomi energiák nem pontosak. Erre a kérdésre később, a saját eredményeimmel kapcsolatban visszatérek. Mivel ezekkel a korrelációs paraméterekkel nem lehet kellően pontos eredményt kapni, így nem lett volna különösebb előnye az alacsony spinű rendszerek egzakt korrelációs energiája meghatározásának. Másrészt a páratlan spinű rendszerek esetében eleve lehetetlen a szingulett állapot elérése, így ezeknek a „korrigált egzakt” paraméterek értéke, használhatósága korlátozott.*

**1. táblázat.** Atomi  $E_{\text{corr}}(N, Z)$  korrelációs paraméterek (Hartree) a 3. egyenlethez

Atom	N <sup>a</sup>	Z	Egzakt <sup>b</sup>	Korrigált egzakt <sup>c</sup>	B3LYP <sup>d</sup>	Illesztett paraméterek <sup>e</sup>		
						ChelpG <sup>f</sup>	Mulliken	NPA <sup>h</sup>
H	2	1	-0.0395	-0.0395	-0.0432	-0.0406	-0.0397	-0.0376
C	4	6	0.1264	0.1264		n.a.	-0.1171	-0.1105
	5	6	-0.1388	-0.1388	-0.1400	-0.1385	-0.1423	-0.1387
	6	6	-0.1564	-0.1754	-0.1911	-0.1653	-0.1660	-0.1659
	7	6	-0.1827	-0.2087	-0.2258	-0.1868	-0.1866	-0.1909
N	6	7	-0.1666	-0.1856	-0.2005	-0.2259	-0.2515	-0.2227
	7	7	-0.1883	-0.2143	-0.2373	-0.2281	-0.2240	-0.2259
	8	7	-0.2617	-0.2877	-0.3035	-0.2333	-0.2302	-0.2351
	9	7	n.a.	n.a.	-0.3622	n.a.	n.a.	-0.3804
O	8	8	-0.2579	-0.2839	-0.3079	-0.2692	-0.2712	-0.2703
	9	8	-0.3314	-0.3314	-0.3619	-0.2743	-0.2646	-0.2790
F	9	9	-0.3245	-0.3245	-0.3599	-0.2901	-0.2879	-0.2892
	10	9	-0.3995	-0.3995	-0.4430	-0.2956	-0.3048	-0.3061

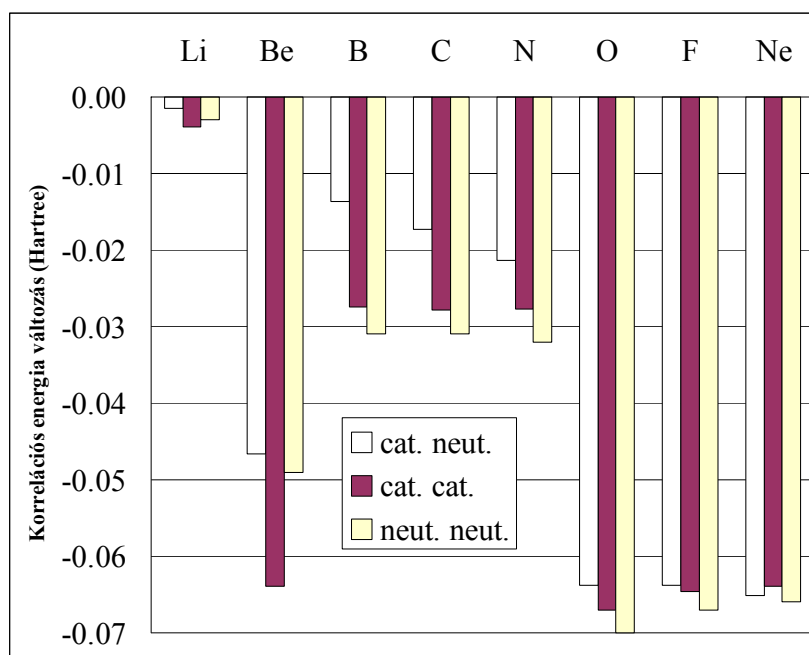
<sup>a</sup> N: elektronok száma. Z: magtöltés. <sup>b</sup> Komplet CI korrelációs energiák magas spinű alapállapotokra.

<sup>c</sup> Korrigált komplett CI korrelációs energiák: -0.019 Hartree korrekció a 6 elektronos rendszerre, -0.026 Hartree korrekció a 7 és 8 elektronos rendszerre. <sup>d</sup> A B3LYP/6-311+G(3df,2pd) és HF/6-311+G(3df,2pd) energiák különbsége a lehetséges legalacsonyabb spin állapot esetén. <sup>e</sup> optimált paraméterek.

<sup>f</sup> Ref.: C. M. Breneman and K. B. Wiberg, J. Comp. Chem. 11, 361 (1990).

<sup>h</sup> Ref.: A. E. Reed, R. B. Weinstock and F. Weinhold, J. Chem. Phys. 83, 735

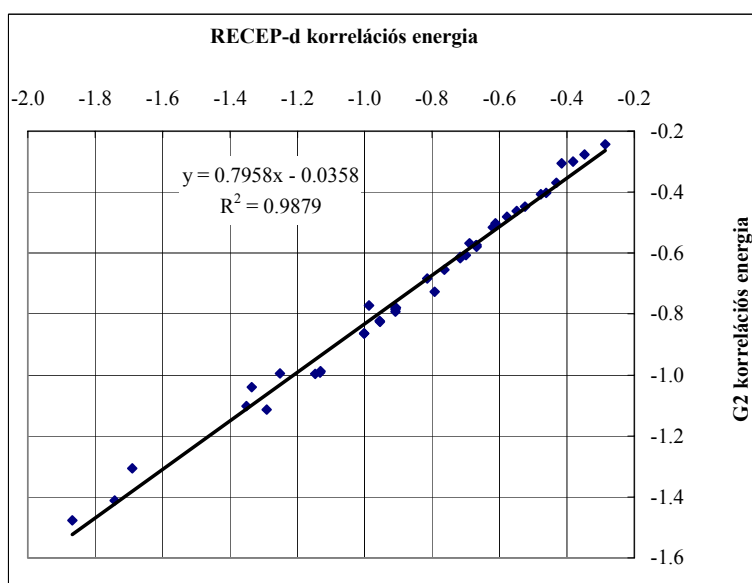
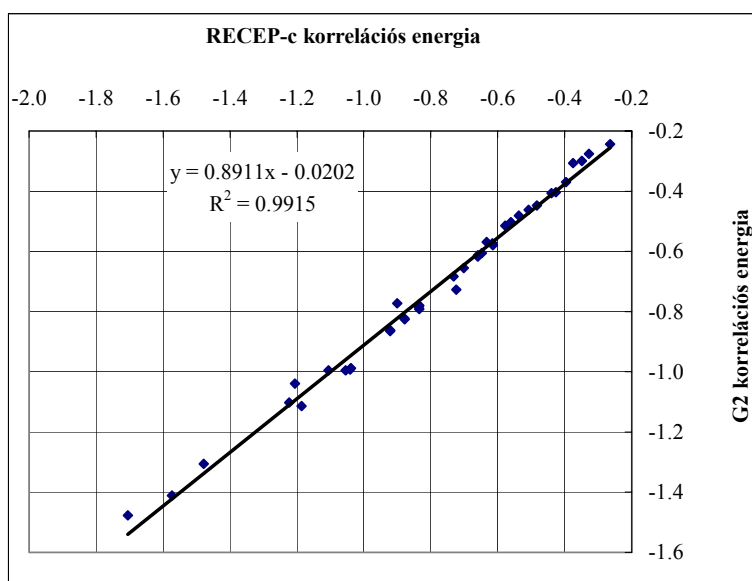
Az egzakt korrelációs energia változásának függését a rendszámtól az 1. ábrán mutatjuk be a periódusos rendszer második sorának elemeire.<sup>48</sup> Mindegyik elem esetében három különböző módon nyert korrelációs energia különbség van feltüntetve: a semleges atom és kationja, a két szomszédos elem kationja, és a szomszédos semleges atomok közötti. Az ábráról leolvasható hogyan változik a korrelációs energia a 2s (Li, Be) illetve 2p (B-Ne) pályák feltöltődésekor. Az 1. ábra mutatja a spinpárosítás és magtöltés hatását a korrelációs energiára. Három ugrásszerűen változás látható az ábrán a spinpárosítás következtében. A magtöltés változása kisebb, szisztematikus változást okoz.



### 1. ábra.

Az egzakt alapállapotú korrelációs energia különbségek a periódusos rendszer második sorának elemeire. Ezeket az energia különbségeket három különböző módon számították ki minden elemre. „cat. neut.” a kation és neutrális atom energia különbségét jelenti (pl a Li esetében a Li - Li<sup>+</sup> korrelációs energiakülönbségét jelenti). A „cat. cat.” A szomszédos kationok közti energia különbséget jelenti (Li jelzésnél ez a Li<sup>+</sup> és Be<sup>+</sup> közötti különbség). A „neut. neut.” a szomszédos semleges atomok közötti korrelációs energia különbségre utal (a Li-nál most ez a Li és He közti korrelációs energia különbség). Az egzakt értékek az alapállapotokra Davidsontól származnak.<sup>43</sup>

A 2. ábrán a RECEP-c és RECEP-d korrelációs energia paraméterekkel kapott korrelációs energia és a G2 korrelációs energia közötti összefüggés látható. A G2 korrelációs energiát úgy definiálták mint a G2 teljes energia és a HF/6-311+G(2d,p) energia különbsége. Az ábráról leolvasható a két módszer teljesítőképessége.



## 2. ábra

Az  $E_{\text{corr}}(\text{RECEP-c})$  és  $E_{\text{corr}}(\text{RECEP-d})$  korrelációs energiák és G2 korrelációs energiák,  $E_{\text{corr}}(\text{G2})$ , [Hartree] közötti lineáris összefüggés egyenletei és az  $R^2$  értékek.

## 3.2. Illesztéses eljárás az atomi korrelációs paraméterek meghatározására

A RECEP korrelációs energia paraméterek meghatározásának másik útja az illesztéses eljárás. Ezzel a módszerrel az atomi korrelációs energia paramétereket „*a posteriori*” módon a G2 molekuláris korrelációs energiák segítségével kapjuk meg. Ehhez a G2 termokémiai adatbázis molekuláit és kísérleti adatait használtuk fel. Az illesztett (RECEP-fit) paraméterekkel már lehetőség nyílik korrelációs energia kémiai pontosságot jobban megközelítő kiszámítására.

Az illesztés célfüggvénye:  $\min Y \equiv \sum_{i=1,41} (E_{\text{corr}}(\text{G2})_i - E_{\text{corr}}(\text{RECEP})_i)^2$ , azaz G2 korrelációs energia és a számított korrelációs energia eltérés négyzet összegének minimalizálása, ahol  $E_{\text{corr}}(\text{RECEP})_i = \sum_A [(N2 - N_A) E_{\text{corr}}(N1, Z_A) + (N_A - N1) E_{\text{corr}}(N2, Z_A)]$ , ahol A az atomok száma az i-dik molekulában (2. táblázat). Jelölje most „ $a_k$ ” a k-dik  $E_{\text{corr}}(N, Z)$  paramétert. Az egyenletet célszerű az  $E_{\text{corr}}(\text{RECEP})_i = \sum_{(k=1,L)} x_{ki} a_k$ , alakra rendezni, ahol „ $x_k$ ” azok a  $(N_A - N1)$  és  $(N2 - N_A)$  faktorok, amelyekhez ugyanaz az „ $a_k$ ” paraméter tartozik a molekulán belül. Ezek a faktorok a molekulában az elektronszámot jelentik. A  $\partial Y / \partial a_k = 0$  minimalizálás lineáris egyenletrendszer eredményez:  $a_1 \sum_{(i=1,41)} x_{1i} x_{ki} + a_2 \sum_{(i=1,41)} x_{2i} x_{ki} + \dots + a_L \sum_{(i=1,41)} x_{Li} x_{ki} = \sum_{(i=1,41)} y_i x_{ki}$ , amelyben  $k = 1, 2, \dots, L$ , és  $y_i \equiv E_{\text{corr}}(\text{G2})_i$ . Ennek a megoldásával kapjuk a kívánt „L” számú  $a_k$ , illetve  $E_{\text{corr}}(N_A, Z_A)$  paramétereket (ezek az 1. táblázat e oszlopaiban láthatók, különböző parciális töltéssel kombinálva). A parciális töltéstől függően, amelyet az illesztés során felhasználtunk,  $L=11-13$  atomi korrelációs paramétert kaptunk.

Az atomi korrekciós energia paramétereket így az alábbi egyenletrendszerből nyertük:

$$Y = \sum_{(i=1,L)} [E_{\text{corr}}(\text{G2})_i - E_{\text{corr}}(\text{RECEP, G2, charge def.})_i]^2 \quad (3)$$

A molekula korrekciós energiája az atomi korrekciós energiák összege:

$$E_{\text{corr}}(\text{RECEP, G2, charge def.}) \equiv \sum_{A=1}^M E_{\text{corr}}(N_A, Z_A, \text{G2, charge def.}), \quad (4)$$

Az atomi korrekciós energia pedig a már említett interpolációs összefüggésből adódik:

$$E_{\text{corr}}(N_A, Z_A, \text{módszer, charge def.}) = (N_A - N1) E_{\text{par}}(N2, Z_A, \text{módszer, charge def.}) + (N2 - N_A) E_{\text{par}}(N1, Z_A, \text{módszer, charge def.}), \quad (5)$$

Az illesztéssel kapott atomi paraméterek (RECEP-fit) az 1. táblázatban láthatók. A 2. táblázat egy RECEP számítás menetét mutatja be, az illesztés eredményeként kapott RECEP-fit atomi korrelációs energia paraméterekkel. A példában a RECEP atomi korrelációs energiát NPA parciális töltésekkel számoltuk ki. A számítás során a felsorolt Z magtöltés és az NPA atomi parciális töltés értékeket használtuk. Az NPA parciális töltéseket a Gaussian 94 programcsomaggal HF/6-311+G(2d,p) szinten számoltuk ki. A molekula egyensúlyi

geometriája a G2 adatbázisból rendelkezésre álló MP2/6-31G(d) geometria. Az  $N_A$  értéke a kiválasztott atomhoz rendelt elektronszámot jelenti:  $N_A = Z_A - \text{Parc.tölt}_A$ .  $E_{\text{corr}}(\text{RECEP-fit}) = \sum_{(A)} E_{\text{corr}}(N_A, Z_A) = -0,9886$  Hartree. Az atomi korrelációs energiát lineáris interpolációval kapjuk meg:  $E_{\text{corr}}(N_A, Z_A) = (N_2 - N_A) E_{\text{corr}}(N_1, Z_A) + (N_A - N_1) E_{\text{corr}}(N_2, Z_A)$ , ahol  $N_A$  nem feltétlenül egész szám és  $Z_A > 1$ .  $E_{\text{corr}}(N_1, Z_A)$  és  $E_{\text{corr}}(N_2, Z_A)$  értékek az illesztéssel nyert RECEP korrelációs atomi energia paraméterek ( $E_{\text{corr}}(N_A, Z_A)$  az 1. táblázatban).

A  $Z_A > 1$  esetben  $N_1$  az  $N_A$  egész része és  $N_2 = N_1 + 1$ , így  $N_1 \leq N_A \leq N_2$  és  $Z_A = 1$  esetben (hidrogén atom)  $N_1 = 0$  és  $N_2 = 2$ . Hidrogén atomokra  $E_{\text{corr}}(N_A, Z_A = 1) \equiv N_A E_{\text{corr}}(2, 1)/2$  mivel  $E_{\text{corr}}(N_1 = 0, Z_A = 1) = 0.0$  (ez utóbbi természetesen adódik, mert 0 elektron esetén nincs korrelációs energia). A számított korrelációs energia a 2. táblázat utolsó oszlopának elemeit összeadva adódik:  $E_{\text{corr}}(\text{RECEP-fit}) = -0.9886$  Hartree. Az  $E_{\text{corr}}(\text{RECEP-fit})$  jelölés utal arra, hogy az  $E_{\text{corr}}(N_A, Z_A)$  értékek az ismert G2 korrelációs energiához való illesztésből származtak. Mivel  $E_{\text{corr}}(\text{G2}) = -0,9875$  Hartree, a hiba  $E_{\text{corr}}(\text{G2}) - E_{\text{corr}}(\text{RECEP-fit}) = 0,0011$  Hartree, ami  $\approx 0,7$  kcal/mol a metilnitrit molekula esetében, ami kitűnő egyezés a G2 korrelációs energiával.

**2. táblázat.** Részletes RECEP számítás a metilnitrit molekulára, a molekuláris korrelációs energia meghatározásához illesztett (NPA) atomi korrelációs energia értékeket használtak

$Z_A$	Parc. töltés	$N_1$	$N_A$	$N_2$	$E_{\text{corr}}(N_1, Z_A)$	$E_{\text{corr}}(N_2, Z_A)$	$E_{\text{corr}}(N_A, Z_A)$
6	-0.133	6	6.133	7	-0.1658765	-0.1909199	-0.1692072
8	-0.490	8	8.490	9	-0.2702993	-0.2790455	-0.2745849
1	0.171	0	0.829	2	0.0	-0.0375638	-0.0155702
1	0.165	0	0.835	2	0.0	-0.0375638	-0.0156829
1	0.165	0	0.835	2	0.0	-0.0375638	-0.0156829
7	0.504	6	6.496	7	-0.2226625	-0.2258880	-0.2242623
8	-0.382	8	8.382	9	-0.2702993	-0.2790455	-0.2736403

### 3.3. A G2 korrelációs energiához történő illesztés eredménye

A 3. táblázat a RECEP-fit illesztett paraméterekkel kapott eredményeket tartalmazza a G2 adatbázis 41 a G2/97 termokémiai adatbázisból származó zárthéjú semleges molekulájára. A táblázatban szereplő  $E_0(\text{HF-SCF})$  teljes energia HF/6-311+G(2d,p) módszerrel számolt energiát jelent, MP2=full/6-31G(d) geometrián. A G2 teljes energia és a HF teljes energia különbsége a G2 korrelációs energia,  $E_{\text{corr}}(\text{G2})$  szerepel a táblázat következő oszlopában.

**3. táblázat.** 41 a G2/97 termokémiai adatbázisból származó zárthéjú semleges molekula HF/6-311+G(2d,p) módszerrel számolt teljes energiája,  $E_0(\text{HF-SCF})$ , G2 korrelációs energiája,  $E_{\text{corr}}(\text{G2})$  Hartree egységekben, és a 3 különböző RECEP paraméter készlettel számított eltérés kcal/mol egységekben.

Molekula neve	$E_0(\text{HF-SCF})$	$E_{\text{corr}}(\text{G2})$	Eltérés <sup>a</sup> ,		
			$E_{\text{corr}}(\text{G2}) - E_{\text{corr}}(\text{RECEP})$		
			RECEP-d	RECEP-c	RECEP-fit
1 Metán(CH <sub>4</sub> )	-40.2102	-0.2433	27.2	13.0	1.3
2 Ammónia(NH <sub>3</sub> )	-56.2150	-0.2767	44.5	32.0	0.0
3 Víz(H <sub>2</sub> O)	-76.0527	-0.2999	50.8	30.8	-0.9
4 Hidrogén-fluorid(HF)	-100.0526	-0.3063	68.7	43.2	0.4
5 Acetilén(C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )	-76.8422	-0.3698	38.4	16.6	1.5
6 Etilén(H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub> )	-78.0584	-0.4064	44.4	20.4	3.0
7 Etán(H <sub>3</sub> C-CH <sub>3</sub> )	-79.2541	-0.4480	48.0	21.7	1.7
8 Hidrogén-cianid(HCN)	-92.8979	-0.4031	36.8	14.4	1.9
9 Formaldehid (H <sub>2</sub> C=O)	-113.9033	-0.4617	54.8	29.2	1.7
10 Metanol(CH <sub>3</sub> -OH)	-115.0815	-0.5028	68.0	36.4	0.8
11 Hidrazin(H <sub>2</sub> N-NH <sub>2</sub> )	-111.2174	-0.5149	65.3	39.4	-0.3
12 Hidrogénperoxid(HO-OH)	-150.8235	-0.5684	75.7	40.6	0.2
13 Széndioxid(CO <sub>2</sub> )	-187.6892	-0.6835	82.3	30.1	-0.2
14 Szén-tetrafluorid(CF <sub>4</sub> )	-435.7780	-1.3054	240.1	107.9	0.6
15 COF <sub>2</sub>	-311.7100	-0.9954	160.3	68.7	-0.3
16 Dinitrogén-oxid(N <sub>2</sub> O)	-183.7207	-0.7274	40.6	-1.9	-1.5
17 NF <sub>3</sub>	-352.6474	-1.1020	156.1	75.4	1.1
18 C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> (F <sub>2</sub> C=CF <sub>2</sub> )	-473.5672	-1.4763	245.1	142.8	-1.8
19 CF <sub>3</sub> CN	-428.6011	-1.4111	206.7	101.8	-1.3
20 Propin(C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> )	-115.8984	-0.5744	60.1	26.4	2.3
21 Allén(C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> )	-115.8970	-0.5739	59.2	26.2	2.3
22 Ciklopropén(C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> )	-115.8553	-0.5800	55.5	21.7	-1.8
23 Propilén(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )	-117.1082	-0.6132	64.6	28.6	2.3
24 Ciklopropán(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )	-117.0916	-0.6175	62.3	26.3	-0.2
25 Propán(C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )	-118.2994	-0.6551	67.6	29.4	0.7
26 Transz-butadién (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> )	-154.9667	-0.7793	80.2	34.4	2.2
27 Dimetilacetilén(2-butyne) (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> )	-154.9525	-0.7795	81.3	35.5	2.6
28 Metilenciklopropán(C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> )	-154.9303	-0.7843	77.8	32.0	-0.6
29 Biciklobután	-154.9120	-0.7916	73.0	27.2	-5.3
30 Ciklobután(C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> )	-156.1390	-0.8257	80.5	32.5	-2.2
31 Izobutén(C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> )	-156.1577	-0.8219	83.5	35.6	0.5
32 Transz-bután(C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )	-157.3446	-0.8626	87.0	36.7	-0.6
33 Izobután(C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )	-157.3451	-0.8649	85.8	35.6	-1.9
34 Spiropentán(C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> )	-193.9673	-0.9957	94.9	37.1	-4.3
35 Benzol(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	-230.7633	-1.1134	111.1	45.7	1.1
36 Difluormetán(H <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> )	-237.9779	-0.7722	134.6	79.8	1.7
37 Trifluormetán(HCF <sub>3</sub> )	-336.8798	-1.0393	185.5	104.3	0.8
38 Metilamin(H <sub>3</sub> C-NH <sub>2</sub> )	-95.2473	-0.4811	60.3	35.3	-1.2
39 Acetonitril(CH <sub>3</sub> -CN)	-131.9605	-0.6062	58.5	26.0	3.2
40 Nitrometán(CH <sub>3</sub> -NO <sub>2</sub> )	-243.7359	-0.9920	88.3	30.5	-0.6
41 Metilnitrit(CH <sub>3</sub> -O-N=O)	-243.7366	-0.9875	89.9	31.7	0.7

a Az korrelációs energia eltérések megegyeznek a teljes energia eltérésekkel ( $E_{\text{corr}}(\text{G2}) - E_{\text{corr}}(\text{RECEP}) = E_0(\text{G2}) - E_0(\text{RECEP})$  mert  $E_0(\text{RECEP}) = E_0(\text{HF-SCF}) + E_{\text{corr}}(\text{RECEP})$  és  $E_{\text{corr}}(\text{G2}) = E_0(\text{G2}) - E_0(\text{HF-SCF})$ ). A számítások MP2=full/6-31G(d) egyensúlyi geometria és HF/6-311+G(2d,p) NPA töltések felhasználásával történtek.

Kritikai megjegyzés: Az  $E_{corr}(G2)$  ilyen definíciója csak közelítése a korrelációs energia definíciójának, egyrészt a HF/6-311+G(2d,p) módszer energiája tartalmazza a bázis hibáját, ezért nem pontosan egyezik a végtelen bázissal számolt HF energiával, másrészt a G2 energia nem felel meg a teljes CI energiának. Illesztés során a G2 energia hibáit is tartalmazza az illesztés.

A táblázat utolsó három oszlopa a különböző RECEP korrelációs energia paraméterek felhasználásával kapott hibákat tartalmazza. Az első két oszlop az *a priori* meghatározott RECEP-c és RECEP-d paraméterekkel nyert energiák hibáját, amíg az utolsó oszlop az illesztéses eljárással kapott RECEP-fit paraméterekkel számított energia hibáját tartalmazza. A RECEP korrelációs energiákat mindegyik esetben NPA töltések felhasználásával számították ki. Az illesztést ChelpG, MK és Mulliken töltésekkel is elvégezték. Az adatbázis 41 molekulájára a G2 teljes energiától való eltérések szórása 2,0, 2,0, 2,1, és 1,8 kcal/mol a ChelpG, MK, Mulliken és NPA parciális töltések használata esetén. A legjobb eredményt az NPA töltések szolgáltatják, ezért tüntettük fel csak az NPA töltések segítségével számított eredmények eltéréseit a 3. táblázatban.

Míg a RECEP-c és RECEP-d paraméterek használata során nagy eltérés mutatkozik a G2 korrelációs energiától, a RECEP-fit paraméterekkel igen jó korreláció áll fenn a RECEP és G2 korrelációs energiák között ( $R^2 = 0,9999$ ). Ez a RECEP-c és RECEP-d paraméterekkel kapott eltérésekhez képest óriási javulást jelent, a RECEP módszer előnye, hogy sokkal gyorsabb és olcsóbb, mint a G2 számítás. Az eltérés a biciklobután (29) és a spiropentán (34) kivételével (-5,3 és -4,3 kcal/mol eltérések, 3. táblázat) az adatbázis molekuláira 3 kcal/mol alatt marad. Az illesztett paraméterek átvihetőségét a G2/97 adatbázis másik 24 molekuláján tesztelték. A legnagyobb eltérés a pirrol esetében adódott, és ez -5,5 kcal/mol. A RECEP-fit paraméterekkel és NPA töltésekkel számított szórás 2,3 kcal/mol, míg az átlagos abszolút eltérés 1,9 kcal/mol. Mivel ezeket a molekulákat egyáltalán nem használták az illesztés során, ez az eredmény alátámasztotta a módszer megbízhatóságát.

## **4. A doktori munkám megkezdése után született eredmények:**

### **4.1. Illesztéses eljárás a G3 korrelációs energiához**

Az G2 energiákhoz történő illesztés során annak hibáit is belevisszük az illesztésbe. Mivel a kísérleti képződéshők szempontjából a G3 módszer pontossága lényegesen jobb a G2 módszer pontosságánál, ha kísérleti képződéshöket számítunk, ezért a RECEP módszer



javított változatát újraparametrizáltuk a G3 korrekciós energiát közelítve HF/6-311+G(2d,p) számítás segítségével. Az atomi korrekciós energia paramétereiket 3-5 egyenleteknek megfelelően nyertük, úgy, hogy a G2 energiát mindenütt G3 energiával helyettesítettük. A RECEP-3 atomi paramétereiket a G3/99 adatbázis 65 zárthéjú molekuláján teszteltük.<sup>49</sup> A HF/6-31G(d) bázissal kapott paraméter sorozatot nevezzük REBECEP paraméter készletnek (BE a bázishibát jelenti a rövidítésben).

A képződési entalpia számításhoz a RECEP ill. REBECEP teljes energián kívül a zéruspont rezgési energia, az atomi (elemi) és molekuláris termikus korrekciók, valamint az atomi energiák és kísérleti atomi képződési entalpiák ismerete szükséges:

$$\Delta H_f^0(\mathbf{M}, \text{Módszer}) = E_T(\mathbf{M}, \text{Módszer}) + E_{ZP}(\mathbf{M}, \mathbf{G3}) + \Delta E_{\text{term}}(\mathbf{M}, \mathbf{G3}) + \sum_{A=1}^M [\Delta H_f^0(\mathbf{A}, \text{Expt.}) - E_T(\mathbf{A}, \mathbf{G3}) - \Delta E_{\text{term}}(\mathbf{A}, \text{Expt.})], \quad (6)$$

Ahol  $E_T(\mathbf{M}, \text{Módszer})$  egy adott módszerrel számított teljes energia, esetünkben ez a módszer a RECEP, így:

$$E_T(\mathbf{M}, \text{RECEP}) = E_T(\text{HF-SCF/6-311+G(2d,p)}) + E_{\text{corr}}(\text{RECEP}, \mathbf{G3}, \text{charge def.}) \quad (7)$$

$E_{ZP}(\mathbf{M}, \mathbf{G3})$  a molekula G3 módszerrel (skálázott HF/6-31G(d) módszer) számított zéruspont rezgési energiája,  $\Delta E_{\text{term}}(\mathbf{M}, \mathbf{G3})$  a molekula 0 K-ről 298 K-re történő felmelegítéséhez szükséges energia G3 módszerrel számítva,  $\Delta H_f^0(\mathbf{A}, \text{Expt.})$  az atom 0K-en mért kísérleti képződési entalpiája,  $E_T(\mathbf{A}, \mathbf{G3})$  az atom G3 teljes energiája,  $\Delta E_{\text{term}}(\mathbf{A}, \text{Expt.})$  az atomokra vonatkoztatott kísérleti entalpiakülönbség (az elemek fajhőjéből számítva).

## 4.2. A G3 korrelációs energiára történő illesztéssel kapott eredmények

A 4. táblázat olyan korrelációs energia paramétereiket tartalmaz amelyek a G2 illetve G3 korrelációs energiákat jól közelítik. A G3 energiához való illesztést egy  $L = 41$  molekulából és egy  $41 + 24 = 65$  molekulából álló teszt adatsorra is elvégeztük. A táblázat alapján megállapítható, hogy:

- a RECEP-3 (G3) paraméterek negatívabbak, mint a RECEP-2 (G2) paraméterek
- $E_{\text{fitpar}}(\mathbf{N}, \mathbf{Z}, \mathbf{NPA}, 41)$  és  $E_{\text{fitpar}}(\mathbf{N}, \mathbf{Z}, \mathbf{NPA}, 65)$  értékek között nincs nagy különbség
- a G3 paraméterek hasonló értékeket mutatnak a ChelpG<sup>46</sup> és MK<sup>50</sup> töltésekkel

- a G3 paraméterek hasonlóak a Mulliken és NPA töltésekre
- nagyobb eltérések figyelhetők meg az NPA és ChelpG parciális töltések révén kapott paraméterek között

**4. táblázat** Illesztett RECEP atomi korrelációs paraméterek (Hartree).

Atom	N <sup>a</sup>	Z <sup>a</sup>	Illesztett paraméterek <sup>b</sup>					
			G2, NPA, 41	G3, MK, 41	G3, ChelpG, 41	G3, Mulliken, 41	G3, NPA, 41	G3, NPA, 65
H	2	1	-0.0376	-0.0419	-0.0417	-0.0398	-0.0374	-0.0381
C	4	6	-0.1105	nincs	nincs	-0.1515	-0.1466	-0.1487
	5	6	-0.1387	-0.1802	-0.1808	-0.1821	-0.1796	-0.1783
	6	6	-0.1659	-0.2094	-0.2098	-0.2106	-0.2103	-0.2111
	7	6	-0.1909	-0.2322	-0.2323	-0.2357	-0.2392	-0.2361
N	6	7	-0.2227	-0.2700	-0.2696	-0.2659	-0.2640	-0.2641
	7	7	-0.2259	-0.2740	-0.2741	-0.2690	-0.2721	-0.2721
	8	7	-0.2351	-0.2805	-0.2805	-0.2801	-0.2833	-0.2850
O	8	8	-0.2703	-0.3161	-0.3163	-0.3184	-0.3181	-0.3171
	9	8	-0.2790	-0.3237	-0.3240	-0.3265	-0.3295	-0.3298
F	9	9	-0.2892	-0.3399	-0.3397	-0.3373	-0.3396	-0.3399
	10	9	-0.3061	-0.3446	-0.3460	-0.3588	-0.3575	-0.3572

<sup>a</sup> N az elektronok száma Z a rendszám. <sup>b</sup> Az első tag G2 vagy G3, a második tag jelöli a töltés számítási módszert, a harmadik tag jelöli a molekulák számát (L). Nincs azt jelöli, hogy az adott paraméterre nincs szükség.

Az 5. táblázatban a G3 korrelációs energiák,  $E_{\text{corr}}(\text{G3})$  (definíció szerint:  $E_{\text{T}}(\text{G3}) - E_{\text{T}}(\text{HF}/6\text{-}311+\text{G}(2\text{d},\text{p}))$ ), valamint a  $E_{\text{corr}}(\text{G2})$  vagy  $E_{\text{corr}}(\text{G3})$  és  $E_{\text{corr}}(\text{RECEP})$  energiák közötti különbség (hiba) látható a G2/97 adatbázis 65 zárthéjú, C, H, O, N és F atomokat tartalmazó semleges molekulája esetében. Mivel a RECEP atomi paramétereket a G3 korrelációs energiához való illesztéssel nyertük, így a RECEP képződéshő értékek  $\Delta H_{\text{f}}^0(298 \text{ K})$  tartalmazzák a G3 módszer hibáját is. A G3 képződési entalpia értékek és a kísérleti képződéshők közti eltérések szórásnégyzete 1,15 kcal/mol (az átlagos abszolút eltérés 0,74 kcal/mol) a 65 molekulára. Az 5. táblázatban megadjuk a kiválasztott molekulák kísérleti képződéshőjét is, és az  $E_{\text{T}}(\text{RECEP-fit}, \text{G3}, \text{NPA}, 65)$  hibáját a kísérlethez képest. A RECEP képződéshőt a 6. egyenletnek megfelelően számítottuk.

Az 5. táblázatban található hibák statisztikai analízise alapján a RECEP, G3, NPA, 41 teljes energiáinak a G3 teljes energiától való eltérésének szórásnégyzete 1,72 kcal/mol. 65 molekula G3 teljes energiáját használva az illesztéshez az eltérés szórásnégyzete 1,76 kcal/mol. A legjobb RECEP eredmények és kísérleti képződéshők eltérésének szórásnégyzete 2,17 kcal/mol (az átlagos abszolút eltérés 1,75 kcal/mol) ugyanerre a molekula készletre.

**5. táblázat.** A G3 korrelációs energia,  $E_T(\text{G3}) - E_T(\text{HF}/6\text{-}311+\text{G}(2\text{d,p}))$ , jele  $E_{\text{corr}}(\text{G3})$  (Hartree), és a RECEP energia hibája G2 vagy G3 módszerrel számított teljes energiához, valamint a kísérleti standard képződési entalpiához képest (kcal/mol) G2/97 adatbázis 65 molekulája esetében.<sup>a</sup>

A molekula neve	$E_{\text{corr}}(\text{G3})$	Hiba			$\Delta H_f^0$ (298 K) Expt. <sup>c</sup>	Hiba <sup>d</sup>
		$E_{\text{corr}}(\text{Módszer}) - E_{\text{corr}}(\text{RECEP}, \text{Módszer}, \text{Töltés}, \text{L})$				
		Fit, G2, NPA, 41 <sup>b</sup>	Fit, G3, NPA, 41	Fit, G3, NPA, 65		
1 Metán (CH <sub>4</sub> )	-0.2901	1.3	1.4	0.9	-17.9	1.2
2 Ammónia (NH <sub>3</sub> )	-0.3251	0.0	0.0	0.0	-11.0	-0.8
3 Víz (H <sub>2</sub> O)	-0.3499	-0.9	-0.7	-0.4	-57.8	-0.7
4 Hidrogén-fluorid (HF)	-0.3574	0.4	0.3	0.3	-65.1	0.5
5 Acetilén (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )	-0.4601	1.5	1.5	1.8	54.2	1.1
6 Etilén (H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub> )	-0.4979	3.0	2.7	2.8	12.5	3.0
7 Etán (H <sub>3</sub> C-CH <sub>3</sub> )	-0.5405	1.7	1.5	1.2	-20.1	1.5
8 Hidrogén-cianid (HCN)	-0.4936	1.9	2.1	3.0	31.5	3.2
9 Formaldehid (H <sub>2</sub> C=O)	-0.5538	1.7	1.7	2.0	-26.0	2.6
10 Metanol (CH <sub>3</sub> -OH)	-0.5971	0.8	0.9	1.9	-48.0	2.0
11 Hidrazin (H <sub>2</sub> N-NH <sub>2</sub> )	-0.6097	-0.3	-0.4	1.7	22.8	-0.4
12 Hidrogénperoxid(HO-OH)	-0.6668	0.2	0.0	-0.3	-32.5	-1.5
13 Széndioxid (CO <sub>2</sub> )	-0.8225	-0.2	-0.3	-0.9	-94.1	0.3
14 Szén-tetrafluorid (CF <sub>4</sub> )	-1.5469	0.6	0.7	1.1	-223.0	1.9
15 Karbonil-difluorid (COF <sub>2</sub> )	-1.1860	-0.3	-0.6	-0.7	-149.1	-4.1
16 Dinitrogén-monoxid (N <sub>2</sub> O)	-0.8673	-1.5	-2.0	-2.3	19.6	-4.0
17 Nitrogén-trifluorid (NF <sub>3</sub> )	-1.2967	1.1	1.0	1.3	-31.6	1.3
18 Etilén, tetrafluor- (F <sub>2</sub> C=CF <sub>2</sub> )	-1.7634	-1.8	-1.9	-2.7	-157.4	2.2
19 Acetonitril, trifluor- (CF <sub>3</sub> CN)	-1.6935	-1.3	-0.9	-0.8	-118.4	0.9
20 Propin (C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> )	-0.7106	2.3	2.3	2.4	44.2	2.2
21 Allén (C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> )	-0.7103	2.3	2.1	2.0	45.5	2.4
22 Ciklopropén (C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> )	-0.7152	-1.8	-1.4	-0.9	66.2	-3.2
23 Propilén (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )	-0.7503	2.3	2.2	2.2	4.8	2.3
24 Ciklopropán (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )	-0.7539	-0.2	0.2	0.1	12.7	-0.6
25 Propán (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )	-0.7932	0.7	0.5	0.2	-25.0	0.5
26 Transz-butadién (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> )	-0.9611	2.2	1.9	2.4	26.3	2.1
27 Dimetilacetilén (2-butin) (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> )	-0.9618	2.6	2.3	2.5	34.8	2.1
28 Metilenciklopropán (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> )	-0.9657	-0.6	-0.5	-0.2	47.9	1.3
29 Biciklobután (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> )	-0.9718	-5.3	-4.5	-4.1	51.9	-6.7
30 Ciklobután (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> )	-1.0076	-2.2	-2.0	-1.8	6.8	-1.8
31 Izobutén (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> )	-1.0045	0.5	0.5	0.4	-4.0	0.4
32 Transz-bután (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )	-1.0463	-0.6	-0.9	-1.0	-30.0	-0.6
33 Izobután (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )	-1.0484	-1.9	-2.0	-2.2	-32.1	-1.9
34 Spiropentán (C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> )	-1.2223	-4.3	-3.9	-3.5	44.3	-3.9
35 Benzol (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	-1.3851	1.1	0.4	1.6	19.7	1.0
36 Difluormetán (H <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> )	-0.9165	1.7	1.4	1.5	-107.7	2.2
37 Trifluormetán (HCF <sub>3</sub> )	-1.2319	0.8	0.9	0.6	-166.6	1.1
38 Metilamin (H <sub>3</sub> C-NH <sub>2</sub> )	-0.5744	-1.2	-1.4	0.3	-5.5	-0.7
39 Acetonitril (CH <sub>3</sub> -CN)	-0.7428	3.2	3.3	3.3	18.0	3.5
40 Nitrometán(CH <sub>3</sub> -NO <sub>2</sub> )	-1.1784	-0.6	-0.4	-0.6	-17.8	-0.6
41 Metilnitrit(CH <sub>3</sub> -O-N=O)	-1.1735	0.7	1.0	1.2	-15.9	1.0

**5. táblázat: (folytatás)**

A molekula neve	$E_{\text{corr}}(\text{G3})$	Hiba			$\Delta H_f^0$ (298 K) Expt. <sup>c</sup>	Hiba <sup>d</sup>
		$E_{\text{corr}}(\text{Módszer}) - E_{\text{corr}}(\text{RECEP}, \text{Módszer, Töltés, L})$				
		Fit, G2, NPA, 41 <sup>b</sup>	Fit, G3, NPA, 41	Fit, G3, NPA, 65		
42 Hangyasav (HCOOH)	-0.8632	-0.4	0.0	-0.3	-90.5	-0.2
43 Metil-formiát (HCOOCH <sub>3</sub> )	-1.1148	-1.2	-1.2	-1.0	-85.0	0.6
44 Acetamid (CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub> )	-1.0906	-1.7	-1.3	-1.1	-57.0	-2.2
45 Aziridin (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH)	-0.7887	-3.0	-2.6	-0.8	30.2	-2.0
46 Cianogén (NCCN)	-0.9598	-1.4	-1.8	-1.0	73.3	-1.3
47 Dimetilamin ((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH)	-0.8265	-1.6	-1.8	0.0	-4.4	-0.9
48 Transz-etilamin (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> )	-0.8271	-2.0	-2.2	-0.6	-11.3	-0.6
49 Ketén (CH <sub>2</sub> CO)	-0.7661	1.9	2.1	0.3	-11.4	1.1
50 Oxirán (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O)	-0.8125	-2.4	-2.2	-0.6	-12.6	-0.6
51 Acetaldehid (CH <sub>3</sub> CHO)	-0.8045	2.2	2.5	1.9	-39.7	2.0
52 Glioxál (HCOCOH)	-1.0713	2.2	2.7	2.5	-50.7	3.3
53 Etanol (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH)	-0.8494	0.3	0.2	0.9	-56.2	1.0
54 Dimetil-éter (CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> )	-0.8480	0.3	0.0	1.6	-44.0	2.0
55 Vinil-fluorid (CH <sub>2</sub> =CHF)	-0.8139	2.0	1.7	1.7	-33.2	2.9
56 Akrlonitril (CH <sub>2</sub> =CHCN)	-0.9547	2.5	2.2	2.9	43.2	1.3
57 Aceton (CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> )	-1.0567	1.7	2.4	1.0	-51.9	1.1
58 Ecetsav (CH <sub>3</sub> COOH)	-1.1137	0.4	1.0	-0.2	-103.4	-0.3
59 Acetil-fluorid (CH <sub>3</sub> COF)	-1.1212	0.9	1.1	-0.2	-105.7	-0.1
60 Izopropanol ((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH)	-1.1041	-1.8	-1.9	-1.7	-65.2	-1.2
61 Metil-etil-éter (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>3</sub> )	-1.1006	-0.5	-1.0	0.4	-51.7	1.5
62 Trimetil-amin ((CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N)	-1.0821	-4.3	-4.7	-2.7	-5.7	-2.5
63 Furán (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O)	-1.2387	-4.6	-4.3	-3.8	-8.3	-4.3
64 Pirrol (C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N)	-1.2167	-5.5	-5.2	-3.2	25.9	-4.4
65 Piridin (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N)	-1.4184	-0.3	-0.8	1.2	33.6	1.0

<sup>a</sup> A számításokhoz a 4. táblázat megfelelő  $E_{\text{corr}}(\text{N}_A, \text{Z}_A)$  RECEP atomi korrelációs paramétereit használtuk. Az MP2=FU/6-31G(d) geometriákat használtuk. <sup>b</sup> Az első 41 G2 eltérés megtalálható a 3. táblázatban is. <sup>c</sup> A kísérleti adatok az irodalomból származnak. <sup>d</sup> Az  $E_T(\text{RECEP-fit, G3, NPA, 65})$  energiák segítségével számítva.

Az 5. táblázatból az is látható, hogy egyes molekulák esetében a RECEP módszer a képződéshőkre nem ad jó eredményt. A legnagyobb hibát a HCN, N<sub>2</sub>O, COF<sub>2</sub>, biciklobután (-6,7 kcal/mol) spiropentán, acetonitril (3,5 kcal/mol eltérés), furán és pirrol molekulák esetében figyelhetjük meg. A COF<sub>2</sub> molekula esetében a G3 módszer is nagy eltérést mutat a kísérleti képződéshőtől (-3,4 kcal/mol).

### 4.3. Illesztés a kísérleti teljes energiából levezetett korrelációs energiához

Egy M molekula úgynevezett alapállapotú kísérleti teljes energiáját a (6) egyenlet átrendezése után a következő egyenlettel definiálhatjuk:

$$E_T(\mathbf{M}, \text{Expt.}) = \Delta H_f^0(\mathbf{M}, \text{Expt.}) - E_{ZP}(\mathbf{M}, \mathbf{G3}) - \Delta E_{\text{term}}(\mathbf{M}, \mathbf{G3}) - \sum_{A=1}^M [\Delta H_f^0(\mathbf{A}, \text{Expt.}) - E_T(\mathbf{A}, \mathbf{G3}) - \Delta E_{\text{term}}(\mathbf{A}, \text{Expt.})] \quad (8)$$

Az egyenletben szereplő tagok magyarázata az előző fejezetekben leírtakkal azonos,  $E_T(\mathbf{M}, \text{Expt.})$  egy teljes energia, amelyet a kísérleti képződéshőhöz illesztett atomi paraméterekkel nyerünk. A kísérleti korrelációs energia a G3 korrelációs energia analógjaként most az alábbi összefüggéssel kapható meg:

$$E_{\text{corr}}(\mathbf{M}, \text{Expt.}) = E_T(\mathbf{M}, \text{Expt.}) - E_T(\text{HF-SCF/Bázis}) \quad (9)$$

A “Bázis” kifejezés a HF-SCF számítás során felhasznált bázisra utal. A RECEP atomi korrelációs energiát a kísérleti korrelációs energiához illesztett paraméterekkel számítjuk ki a (3) egyenlet alapján (G2 eredményeket lecserélve a kísérletre). Ezt a változtatást következetesen alkalmazva a (4)-(6) egyenletekre, valamennyi korábban bemutatott egyenlet használatban marad. Az egyik jelentős különbség az, hogy az így számított képződési entalpiából hiányozni fog a G2 módszer hibája. A másik lényeges különbség, hogy a kísérleti képződéshő tartalmazza a relativisztikus effektusokat is, így számításaink az illesztett paramétereken keresztül implicit relativisztikus korrekciót is tartalmaznak.

#### 4.4. A bázis méretének csökkentése

Ebben a fejezetben olyan eredményeket mutatunk be, amelyeket a kisebb 6-31G(d) bázissal nyertünk.<sup>51</sup> A 6-311+G(2d,p) bázis használata a második sor elemeinél nem vált be, ezért a G3 módszerben az MP4 és QCISD(T) számításokban a 6-31G(d) bázist használják. A 6-31G(d) bázis használata a rövidebb számítási idő miatt is előnyösebb. Fontos hangsúlyozni, hogy ha a (9) egyenletben feltüntetett  $E_T(\text{HF-SCF/Bázis})$  tagban 6-31G(d) bázist használunk a 6-311G+G(2d,p) helyett, a bázis hiba jelentősen megnő, és a továbbiakban nem beszélhetünk korrelációs energiáról, hanem inkább energia korrekcióról, ugyanis a  $E_T(\text{Expt.}) - E_T(\text{HF-SCF/Bázis})$  különbség a bázis hibáját is tartalmazza. Ennélfogva az atomi energia paraméterek elveszítik eredeti jelentésüket és most már csak olyan atomi paraméterekké válnak, amelyek a HF-SCF/6-31G(d) teljes energiát korigálják és remélhetőleg “kísérleti”

minőségű teljes energiát adnak. Ez azt is jelenti, hogy a bázishibát impliciten atomokra osztjuk, ami az atomi korrekciós paraméterek korábitól eltérő értékében jelenik meg. A továbbiakban az atomi korrekciós paramétereket, amelyek a korrelációs energiát és jelentősebb bázishibát is tartalmaznak REBECEP paramétereknek nevezzük. Ugyanakkor ismert, hogy egyes parciális töltés típusok (pl. Mulliken, NPA) nem ugyanúgy viselkednek a bázis méretének növelésével kapcsolatban (az NPA konvergens, a Mulliken töltés oszcillál, esetenként divergál, különösen a nagyobbik bázisban használt diffúz függvények zavaró hatása érvényesülhet). Ezért a bázis csökkentése Mulliken töltések használata esetében előnyös is lehet a REBECEP módszer szempontjából.

#### 4.5. A „kísérleti” korrelációs energiához történő illesztéssel nyert eredmények

A 6. táblázatban a G3 és kísérleti korrelációs energiákhoz történt illesztéssel kapott REBECEP atomi paraméterek láthatók.<sup>51</sup> A paramétereket 65 zárthéjú semleges molekulára való illesztéssel kaptuk. A molekulák a G2/97 adatbázisból származnak és C, N, O, H és F atomokat tartalmaznak.

**6. táblázat.** Illesztett  $E_{\text{fitpar}}(N, Z, \text{módszer, töltés})$  REBECEP atomi korrelációs paraméterek a HF-SCF/6-31G(d) módszerrel végzett számításokhoz [Hartree].

Atom	N <sup>a</sup>	Z <sup>a</sup>	G3, Mulliken	G3, NPA	Expt., Mulliken	Expt., NPA
H	2	1	-0.0358	-0.0330	-0.0344	-0.0315
C	4	6	-0.1013	-0.1092	-0.1003	-0.1129
C	5	6	-0.1692	-0.1697	-0.1651	-0.1666
C	6	6	-0.2190	-0.2200	-0.2190	-0.2203
C	7	6	-0.2603	-0.2588	-0.2638	-0.2613
N	6	7	-0.2651	-0.2650	-0.2625	-0.2662
N	7	7	-0.2901	-0.2866	-0.2910	-0.2866
N	8	7	-0.3160	-0.3173	-0.3191	-0.3206
N	9	7	-	-0.3847	-	-0.3823
O	8	8	-0.3354	-0.3402	-0.3362	-0.3396
O	9	8	-0.3740	-0.3742	-0.3758	-0.3763
F	9	9	-0.3658	-0.3672	-0.3677	-0.3655
F	10	9	-0.4234	-0.4203	-0.4210	-0.4226

<sup>a</sup> N az elektronok száma, Z rendszám. Az 5. táblázatban felsorolt 65 molekula adatait használtuk az illesztéshez. A – jel jelöli azokat a paramétereket, amelyekhez tartozó töltés nem fordult elő az adatbázisunkban.

Két paraméter sorozatot határoztunk meg. Az egyiket a G3 a másikat kísérleti korrelációs energiákhoz való illesztéssel nyertük. A módszer alkalmazásához csak egyetlen

HF-SCF/6-31G(d) energia számítás szükséges, amelyet NPA vagy Mulliken populációs analízis követ. A megfelelő REBECEP képződési entalpia,  $\Delta H_f^0(M, \text{REBECEP})$ , értéket a (6) egyenlettel nyerjük. A 6. táblázatban található értékek azt mutatják, hogy az illesztéssel nyert REBECEP paraméter értékek csak kevésbé függenek a töltés típusától. A korábbi eredmények<sup>48</sup> is azt mutatták, hogy az elektrosztatikus potenciálhoz illesztett parciális töltés típusok is hasonló paramétereket adtak.

A 7. táblázatban láthatók az  $E_T(\text{HF}/6-31\text{G}(d))$  HF/6-31G(d) alapállapotú elektron energiák, a  $E_{\text{corr}}(\text{G3})$  G3 korrekciós energiák (definíció szerint:  $E_T(\text{G3}) - E_T(\text{HF}/6-31\text{G}(d))$ ), valamint a  $E_{\text{corr}}(\text{Expt.})$  kísérleti korrekciós energia (definíció szerint:  $E_{\text{corr}}(\text{Expt.}) = E_T(\text{Expt.}) - E_T(\text{HF}/6-31\text{G}(d))$ ). A tesztmolekulák az előzőekben ismertetett G2/97 adatbázis molekulái. A táblázatban feltüntetett két korrekciós energiát, valamint a megfelelő NPA és Mulliken parciális töltéseket használtuk fel a 6. táblázat REBECEP korrekciós energia paramétereinek kiszámításához az illesztéses eljárásban. Számításainkban az MP2(FU)/6-31G(d) egyensúlyi geometriákat alkalmaztuk Ezen a ponton a jobb összehasonlíthatóság érdekében pontosan ugyanazt a geometriát használtuk, mint a G3 módszer. Az MP2 geometria alternatíváit (DFT, HF) a későbbiekben még tárgyaljuk.

**7. táblázat** HF/6-31G(d) alapállapotú teljes energia,  $E_T(\text{HF-SCF})$ , a G3 és a kísérleti energia korrekciók,  $E_{\text{corr}}(\text{G3})$  and  $E_{\text{corr}}(\text{Expt.})$  a G2/97 adatbázisból kiválasztott 65 molekula esetében [Hartree].<sup>a</sup>

No.	A molekula neve	$-E_T(\text{HF-SCF})$	$-E_{\text{corr}}(\text{G3})$	$-E_{\text{corr}}(\text{Expt.})$
1	Metán (CH <sub>4</sub> )	40.1951	0.3052	0.3048
2	Ammónia (NH <sub>3</sub> )	56.1838	0.3563	0.3575
3	Víz (H <sub>2</sub> O)	76.0098	0.3928	0.3933
4	Hidrogénfluorid (HF)	100.0023	0.4077	0.4073
5	Acetilén (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )	76.8156	0.4867	0.4878
6	Etilén (H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub> )	78.0311	0.5252	0.5249
7	Etán (H <sub>3</sub> C-CH <sub>3</sub> )	79.2286	0.5661	0.5656
8	Hidrogén-cianid (HCN)	92.8702	0.5213	0.5210
9	Formaldehid (H <sub>2</sub> C=O)	113.8638	0.5934	0.5924
10	Metanol (CH <sub>3</sub> -OH)	115.0342	0.6444	0.6442
11	Hidrazin (H <sub>2</sub> N-NH <sub>2</sub> )	111.1680	0.6591	0.6624
12	Hidrogénperoxid (HO-OH)	150.7601	0.7302	0.7321
13	Széndioxid (CO <sub>2</sub> )	187.6284	0.8833	0.8813
14	Szén tetrafluorid (CF <sub>4</sub> )	435.6416	1.6834	1.6821
15	Karbonil-difluorid (COF <sub>2</sub> )	311.6104	1.2857	1.2911
16	Dinitrogén-monoxid (N <sub>2</sub> O)	183.6631	0.9249	0.9276
17	Nitrogén-trifluorid (NF <sub>3</sub> )	352.5320	1.4122	1.4121
18	Etilén, tetrafluor- (F <sub>2</sub> C=CF <sub>2</sub> )	473.4117	1.9189	1.9111
19	Acetonitril, trifluor- (CF <sub>3</sub> CN)	428.4722	1.8224	1.8197
20	Propin (C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> )	115.8619	0.7471	0.7475
21	Allén (C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> )	115.8602	0.7472	0.7465
22	Ciklopropén (C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> )	115.8218	0.7487	0.7523
23	Propilén (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )	117.0707	0.7878	0.7877
24	Ciklopropán (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )	117.0585	0.7870	0.7882
25	Propán (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )	118.2633	0.8293	0.8288
26	Transz-1,3-butadién (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> )	154.9181	1.0096	1.0103

27	Dimetilacetilén (2-butin) (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> )	154.9066	1.0077	1.0084
28	Metilenciklopropán (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> )	154.8866	1.0095	1.0072
29	Biciklobután (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> )	154.8708	1.0130	1.0172
30	Ciklobután (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> )	156.0964	1.0501	1.0501
31	Izobutén (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> )	156.1098	1.0524	1.0524
32	Transz-bután (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )	157.2979	1.0930	1.0923
33	Izobután (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )	157.2984	1.0951	1.0947
34	Spiropentán (C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> )	193.9172	1.2724	1.2730
35	Benzol (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	230.7020	1.4464	1.4474
36	Difluormetán (H <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> )	237.8948	0.9996	0.9985
37	Trifluormetán (HCF <sub>3</sub> )	336.7692	1.3425	1.3416
38	Metilamin (H <sub>3</sub> C-NH <sub>2</sub> )	95.2091	0.6126	0.6141
39	Acetonitril (CH <sub>3</sub> -CN)	131.9225	0.7808	0.7805
40	Nitrometán (CH <sub>3</sub> -NO <sub>2</sub> )	243.6538	1.2606	1.2606
41	Metilnitrit (CH <sub>3</sub> -O-N=O)	243.6596	1.2505	1.2508
42	Hangyasav (HCOOH)	188.7586	0.9312	0.9311
43	Metil-formiát (HCOOCH <sub>3</sub> )	227.7857	1.1879	1.1854
44	Acetamid (CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub> )	207.9735	1.1625	1.1642
45	Aziridin (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH)	133.0373	0.8314	0.8333
46	Cianogén (NCCN)	184.5778	1.0062	1.0067
47	Dimetilamin (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH)	134.2380	0.8719	0.8733
48	Transz-etilamin (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> )	134.2468	0.8756	0.8756
49	Ketén (CH <sub>2</sub> CO)	151.7218	0.8157	0.8145
50	Oxirán (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O)	152.8654	0.8608	0.8608
51	Acetaldehid (CH <sub>3</sub> CHO)	152.9135	0.8548	0.8546
52	Glioxál (HCOCOH)	226.5864	1.1439	1.1424
53	Etanol (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH)	154.0743	0.9072	0.9070
54	Dimetil-éter (CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> )	154.0634	0.8994	0.8987
55	Vinil-fluorid (CH <sub>2</sub> =CHF)	176.8807	0.8744	0.8725
56	Akilonitril (CH <sub>2</sub> =CHCN)	169.7620	1.0024	1.0050
57	Aceton (CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> )	191.9599	1.1176	1.1175
58	Ecetsav (CH <sub>3</sub> COOH)	227.8071	1.1926	1.1928
59	Acetil-fluorid (CH <sub>3</sub> COF)	251.7949	1.2031	1.2028
60	Izopropanol ((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH)	193.1139	1.1721	1.1714
61	Metil-etil-éter (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>3</sub> )	193.1033	1.1627	1.1609
62	Trimetilami ((CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N)	173.2682	1.1350	1.1346
63	Furán (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O)	228.6224	1.3052	1.3060
64	Pirrol (C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N)	208.8059	1.2784	1.2803
65	Piridin (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N)	246.6938	1.4844	1.4847

<sup>a</sup>  $E_T(G3) = E_T(HF-SCF) + E_{corr}(G3)$ . A G3 módszer eredményeivel való összehasonlítás végett ugyanazt az MP2 geometriákat használtuk.

A 8. táblázatban láthatók a G3 módszerrel számított képződési entalpiák eltérései a kísérleti értéktől (összehasonlításuképpen), valamint a  $E_{corr}(REBECEP)$  REBECEP korrekciós energiák eltérései a  $E_{corr}(G3)$  G3 és  $E_{corr}(Expt)$  kísérleti korrekciós energiáktól. Az eredményekből látható, hogy a REBECEP paraméterekkel elérhető a kívánt kémiai pontosság a kiválasztott 65 molekula estében. A REBECEP képződési entalpiáknak ( $\Delta H_f^0(M, REBECEP, Expt., NPA)$ ) a kísérletitől való átlagos abszolút eltérése a 65 zárthéjú molekulára 1,39 kcal/mol, amíg a  $E_T(M, REBECEP, G3, NPA)$  REBECEP teljes energiáknak a G3 teljes energiáktól való átlagos abszolút eltérése 1,32 kcal/mol. Látszik, hogy a REBECEP módszer a G3 energiát jobban közelíti, a továbbiakban mégis a (REBECEP, Expt., NPA) paraméter készletet használjuk, mert így a G3 módszer hibája kiküszöbölhető. A G3 képződési entalpiák



átlagos abszolút eltérése a kísérleti képződési entalpiákhoz képest 0,74 kcal/mol, a megfelelő REBECEP eredményeké Mulliken töltésekkel számítva 1,7 kcal/mol.

**8. táblázat.** Energia eltérések [kcal/mol].

No.	Molekula neve	Eltérés <sup>a</sup>	$E_{\text{corr}}(\text{módszer}) - E_{\text{corr}}(\text{REBECEP})^b$			
		Expt. – G3	G3, NPA	G3, Mulliken	Expt., NPA	Expt., Mulliken
1	Metán (CH <sub>4</sub> )	0.3	0.1	0.5	0.2	0.8
2	Ammónia (NH <sub>3</sub> )	-0.8	0.0	-2.9	0.0	-2.5
3	Víz (H <sub>2</sub> O)	-0.3	-1.7	-2.3	-1.3	-2.1
4	Hidrogénfluorid (HF)	0.2	-2.2	-2.2	-1.8	-2.3
5	Acetilén (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )	-0.7	-1.7	0.2	-2.1	0.1
6	Etilén (H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub> )	0.2	-0.4	0.6	-0.3	0.9
7	Etán (H <sub>3</sub> C-CH <sub>3</sub> )	0.3	0.9	1.0	1.0	1.2
8	Hidrogéncianid (HCN)	0.2	1.9	4.2	2.4	5.1
9	Formaldehid (H <sub>2</sub> C=O)	0.6	-0.4	1.0	-0.5	1.3
10	Metanol(CH <sub>3</sub> -OH)	0.1	0.5	0.4	0.7	0.5
11	Hidrazin (H <sub>2</sub> N-NH <sub>2</sub> )	-2.1	0.5	2.2	0.2	2.0
12	Hidrogénperoxid (HO-OH)	-1.2	0.3	-2.7	-0.4	-2.7
13	Széndioxid (CO <sub>2</sub> )	1.2	-3.8	-2.4	-2.0	-1.9
14	Szén-tetrafluorid (CF <sub>4</sub> )	0.9	2.3	1.8	3.6	1.8
15	Karbonil-difluorid (COF <sub>2</sub> )	-3.4	-2.3	-1.0	-5.3	-5.2
16	Dinitrogén-monoxid (N <sub>2</sub> O)	-1.7	-3.5	-1.2	-4.3	-2.1
17	Nitrogén-trifluorid (NF <sub>3</sub> )	0.1	0.8	1.9	0.2	1.9
18	Etilén, tetrafluor- (F <sub>2</sub> C=CF <sub>2</sub> )	4.9	-3.7	-4.7	-2.2	-2.0
19	Acetonitril, trifluor- (CF <sub>3</sub> CN)	1.8	1.1	-2.1	1.9	-1.0
20	Propin (C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> )	-0.2	0.6	1.0	0.7	1.3
21	Allén (C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> )	0.5	-0.7	-1.0	0.0	-0.2
22	Ciklopropén (C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> )	-2.2	-2.3	-2.0	-4.4	-4.1
23	Propilén (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )	0.0	0.1	0.5	0.2	0.6
24	Ciklopropán (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )	-0.7	1.3	1.6	0.7	1.1
25	Propán (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )	0.3	0.5	0.1	0.6	0.2
26	Transz-1,3-butadién (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> )	-0.4	-1.3	-0.3	-1.5	-0.4
27	Dimetilacetilén (2-butin)	-0.4	2.4	2.0	2.5	2.0
28	Metilenciklopropán (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> )	1.5	0.0	-0.5	1.8	1.2
29	Biciklobután (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> )	-2.6	-2.4	-2.5	-4.7	-4.9
30	Ciklobután (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> )	0.0	0.1	-0.4	0.2	-0.5
31	Izobutén (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> )	0.0	-0.8	-1.6	-0.7	-1.6
32	Transz-bután (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )	0.4	-0.3	-1.1	-0.1	-0.9
33	Izobután (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )	0.2	-1.4	-2.2	-1.3	-2.2
34	Spiropentán (C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> )	-0.4	-0.1	-0.7	-0.1	-0.8
35	Benzol (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	-0.6	2.1	2.0	2.3	1.9
36	Difluormetán (H <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> )	0.7	0.5	1.8	-0.6	0.9
37	Trifluormetán (HCF <sub>3</sub> )	0.5	2.0	3.5	0.6	2.0
38	Metilamin (H <sub>3</sub> C-NH <sub>2</sub> )	-1.0	-0.8	-0.2	-0.8	-0.5
39	Acetonitril (CH <sub>3</sub> -CN)	0.2	4.0	4.6	4.5	5.3
40	Nitrometán (CH <sub>3</sub> -NO <sub>2</sub> )	0.0	-0.7	-2.7	0.4	-1.9
41	Metilnitrit (CH <sub>3</sub> -O-N=O)	-0.2	3.0	1.1	3.4	1.5

### 8. táblázat folytatás

No.	Molekula neve	Eltérés <sup>a</sup> Expt. – G3	$E_{\text{corr}}(\text{módszer}) - E_{\text{corr}}(\text{REBECEP})^b$			
			G3, NPA	G3, Mulliken	Expt., NPA	Expt., Mulliken
42	Hangyasav (HCOOH)	0.1	0.3	1.2	-0.1	1.1
43	Metil formiát (HCOOCH <sub>3</sub> )	1.6	0.0	1.6	0.5	2.4
44	Acetamid (CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub> )	-1.1	0.6	0.6	0.2	0.1
45	Aziridin (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH)	-1.2	-0.4	1.0	-0.9	0.5
46	Cianogén (NCCN)	-0.3	-0.8	-4.2	-0.8	-4.3
47	Dimetilamin ((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH)	-0.9	-0.6	0.4	-1.1	-0.2
48	Transz-etilamin(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> )	0.0	-0.7	-0.7	0.3	-0.1
49	Ketén (CH <sub>2</sub> CO)	0.8	-1.7	-0.9	-1.5	-0.2
50	Oxirán (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O)	0.0	0.2	-0.1	0.0	-0.3
51	Acetaldehid (CH <sub>3</sub> CHO)	0.1	1.1	2.0	0.7	2.0
52	Glioxál (HCOCOH)	0.9	1.7	2.5	1.6	3.0
53	Etanol (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH)	0.1	0.9	0.0	1.2	0.1
54	Dimetil-éter (CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> )	0.4	0.9	0.9	0.7	0.7
55	Vinil-fluorid (CH <sub>2</sub> =CHF)	1.2	-0.6	0.6	-0.1	1.3
56	Acrilonitril (CH <sub>2</sub> =CHCN)	-1.6	2.1	3.0	0.9	2.0
57	Aceton (CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> )	0.0	1.7	2.1	1.4	2.0
58	Ecetsav (CH <sub>3</sub> COOH)	-0.1	2.2	2.3	1.8	2.0
59	Acetil-fluorid (CH <sub>3</sub> COF)	0.1	0.6	1.9	0.0	1.3
60	Izopropanol ((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH)	0.5	-0.9	-2.2	-0.3	-1.9
61	Metil-etil-éter (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>3</sub> )	1.1	0.9	0.1	1.5	0.5
62	Trimetilamin (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	0.2	-2.8	-1.4	-2.6	-1.2
63	Furán (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O)	-0.5	-2.9	-3.2	-3.3	-3.6
64	Pirrol (C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N)	-1.2	-2.7	-3.8	-2.7	-4.0
65	Piridin (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N)	-0.1	3.0	3.5	3.7	4.0

<sup>a</sup> A számított G3 képződési entalpiák eltérése a kísérlettől. <sup>b</sup> A REBECEP energiák eltérése a G3 vagy a kísérleti energiától Mulliken vagy NPA töltéssel számítva.

A 8. táblázat adatai azt mutatják, hogy a REBECEP módszerrel a Mulliken töltés használatával nagyobb eltérések (4-5 kcal/mol) a kísérleti képződéshőtől a HCN, COF<sub>2</sub>, ciklopropén, biciklobután, acetonitril, cianogén, pirrol and piridin (8, 15, 22, 29, 39, 46, 64, 65 a 8. táblázatban) estében adódtak. A G3 módszerhez illesztett paraméterek alkalmazásakor ilyen nagy eltérések a HCN, C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, acetonitril és a cianogén (8, 18, 39, 46 a 8. táblázatban) esetében tapasztalhatók (4,2, -4,7, 4,6, -4,2 kcal/mol). Ennél kisebb eltérések adódtak a G3 módszerhez hasonlítva a pirrol és piridin molekulák esetében (64, 65 a táblázatban) (-3.8, 3.5 kcal/mol) A REBECEP módszert az NPA töltésekkel kombinálva a COF<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, ciklopropén, biciklobután és az acetonitril molekulák esetében (15, 16, 22, 29, 39 a táblázatban) kaptunk nagyobb eltéréseket a kísérlettől (-5,3, -4,3, -4,4, -4,7, 4,5 kcal/mol). Az acetonitril molekula esetében még a G3 módszertől is 4,0 kcal/mol eltérést kaptunk. A G3 módszer megfelelő pontossággal reprodukálja a biciklobután és a spiropentán képződési entalpiáját, amíg a RECEP-3 paraméterekkel korrigált HF-SCF/6-311+G(2d,p) módszer erre nem képes. Érdekes, hogy a REBECEP módszer a RECEP-3-hoz képest a spiropentán esetében kis hibát ad. Megfigyelhető a korábbi megállapításokkal összhangban, hogy az NPA töltésekkel jobb eredmények nyerhetők, mint a Mulliken parciális töltésekkel.

Az irodalomban nagyon gyakran kizárólag a kísérleti értéktől való átlagos abszolút eltérést használják a különböző számítási módszerek jóságának a jellemzésére. Statisztikai szempontból egy eloszlás az eloszlás centrumával és a szórással jobban jellemezhető. Ezért ezeket az értékeket is megadjuk. A 65 teszt molekula esetében a REBECEP teljes energia G3 illetve a kísérleti energiától való átlagos eltérése -0,08 és 0,05 kcal/mol közé, az eltérés szórásnégyzete 1,7-2,2 kcal/mol közé esik NPA és Mulliken töltésekkel számítva. Az NPA töltéssel számított adatok szórása a kisebb. Összehasonlításként ugyanarra a 65 molekulára vonatkozó G3 teljes energiák kísérleti értékektől való átlagos eltérése -0,06 kcal/mol, az eltérésének szórása 1,15 kcal/mol.

## 4.6. A módszer teljesítőképessége nagyobb molekulák esetében

A G2/97 termokémiai adatbázisból kiválasztott 65 molekulán nyert kedvező eredmények arra ösztönöztek, hogy az adatbázisunkat viszonylag nagyobb molekulákkal bővítsük ki. Ezt a kibővített adatbázist használtuk fel később, hogy teszteljük a RECEP-3 és REBECEP paramétereinket.<sup>52</sup> Az egyik szempont a molekulák kiválasztásánál az volt, hogy a molekula kísérleti standard képződési entalpiájának mérési hibája 1 kcal/mol-nál kisebb legyen (bár ez nem garancia arra, hogy a képződéshő pontos legyen, mert előfordulhat hogy rosszul határozzák meg a kísérleti hibahatárt). 50 molekulát választottunk ki a G3/99 adatbázis G3-3 rész-adatbázisából, amelyek a 10. táblázatban vannak felsorolva. Az összes molekula zárthéjú és semleges. A gyököket első közelítésben nem parametrizáljuk, mert a gyökök korrelációs energiája különbözik a zárthéjú molekulákétól és különböző paraméter készletet igényelnek.

A G3-3 rész-adatbázisból nem vettük át azokat a molekulákat, amelyek a periódusos rendszer 10-esnél nagyobb rendszámú atomjait tartalmazzák, mert a megfelelően pontos atomi képződési entalpia gyakran hiányzik, a bázis megválasztása is problematikusabb, az MP2 molekula geometria esetenként hibás ( $\text{SF}_6$ ,  $\text{PF}_5$ ,  $\text{SO}_3$ ),<sup>53</sup> valamint a relativisztikus effektus is számottevő.<sup>54</sup> Részletesebben kifejtve:

1. A harmadik periódus atomjainak esetében csak akkor kaphatunk megfelelő eredményt, ha a bázishoz magas exponensű d és f függvényeket adunk. Ezeket „belső polarizációs függvényeknek” nevezik és a HF-SCF energiát is mélyítik, és a belső héj korrelációjának helyes leírásához is szükségesek. Ugyancsak megemlítendő, hogy a Na-Ar sor elemeire a 6-311G(d) bázis esetében problémákat tapasztaltak.<sup>55</sup> A G3 módszer kifejlesztésénél ezért választották ki a 6-31G(d) bázist.<sup>55</sup>
2. Bizonyos atomok esetében (B, Al, Si) a kísérleti atomi standard képződési entalpiák bizonytalansága nagy (1 kcal/mol).<sup>56</sup>
3. A második sor elemeinél nem elhanyagolható a relativisztikus effektus, habár a spin-pálya korrekció a G3 módszerrel megfelelően kezelhető atomi szinten.<sup>55</sup>
4. A  $\text{PF}_5$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{SO}_3$  molekulák esetében a számítással kapott kísérleti képződéshők pontosabbak a kísérleti geometriával, mint az MP2(full)/6-31G(d) egyensúlyi geometriával.<sup>57</sup>

**10. táblázat.** Atom és elektronszám, a G3 teljes energia és a G3 korrelációs energia különböző bázisokkal [Hartree].

A molekula	Darab		E(G3)	Ecorr	
	Atom	Elektr.		6-311+ G(2d,p)	6-31G(d)
1 Metil-allén (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> )	10	30	-155.9081	-0.9629	-1.0098
2 Izoprén (C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> )	13	38	-195.2311	-1.2166	-1.2755
3 Ciklopentán (C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> )	15	40	-196.4769	-1.2611	-1.3140
4 N-pentán (C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> )	17	42	-197.6891	-1.2990	-1.3566
5 Neo-pentán (C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> )	17	42	-197.6963	-1.3062	-1.3632
6 1,3-Ciklohexadién (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> )	14	44	-233.3246	-1.4309	-1.4950
7 1,4-Ciklohexadién (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> )	14	44	-233.3242	-1.4271	-1.4923
8 Ciklohexán (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> )	18	48	-235.7858	-1.5153	-1.5786
9 n-Hexán (C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> )	20	50	-236.9874	-1.5525	-1.6203
10 3-Metil-pentán (C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> )	20	50	-236.9884	-1.5573	-1.6250
11 Toluol (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> )	15	50	-271.4507	-1.6403	-1.7117
12 n-Heptán (C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> )	23	58	-276.2857	-1.8057	-1.8841
13 Ciklooktatetraén (C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> )	16	56	-309.4598	-1.8553	-1.9397
14 n-Oktán (C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> )	26	66	-315.5840	-2.0589	-2.1478
15 Naftalin (C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> )	18	68	-385.7282	-2.2793	-2.3757
16 Azulén (C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> )	18	68	-385.6708	-2.2914	-2.3901
17 Ecetsav-metil-észter (CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub> )	11	40	-268.2831	-1.3658	-1.4499
18 t-Butanol ((CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COH)	15	42	-233.5910	-1.3609	-1.4392
19 Anilin (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> )	14	50	-287.4877	-1.6751	-1.7585
20 Fenol (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH)	13	50	-307.3446	-1.6975	-1.7887
21 Divinil-éter (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O)	11	38	-231.1038	-1.2715	-1.3453
22 Tetrahydrofuran (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O)	20	40	-232.3577	-1.3145	-1.3830
23 Ciklopentanon (C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O)	14	46	-270.4653	-1.5241	-1.6014
24 Benzokinon (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> )	12	56	-381.2975	-1.9604	-2.0698
25 Urea (CH <sub>4</sub> ON <sub>2</sub> )	8	32	-225.1869	-1.1229	-1.2052
26 Pirimidin (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> )	10	42	-264.2111	-1.4496	-1.5206
27 Butaándinitril (N=C-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C=N)	10	42	-264.2017	-1.4513	-1.5222
28 Pirazin (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> )	10	42	-264.2037	-1.4534	-1.5241
29 Acetil-acetilén (CH <sub>3</sub> -C(=O)-C≡CH)	9	36	-229.8838	-1.2310	-1.3001
30 Krotonaldehid (CH <sub>3</sub> -CH=CH-CHO)	11	38	-231.1390	-1.2672	-1.3383
31 Ecetsav-anhidrid (CH <sub>3</sub> -C(=O)-O-C(=O)-CH <sub>3</sub> )	13	54	-381.5785	-1.8852	-2.0016
32 Izobután-nitril ((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-CN)	12	38	-211.3013	-1.2497	-1.3088
33 Metil-etil-kezon (CH <sub>3</sub> -CO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> )	13	40	-232.3764	-1.3100	-1.3809
34 Izobutanal ((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-CHO)	13	40	-232.3663	-1.3123	-1.3833
35 1,4-Dioxán (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> )	14	48	-307.5394	-1.6233	-1.7169
36 Tetrahydropirrol (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> NH)	14	40	-212.5006	-1.2939	-1.3565
37 Nitro-s-bután (CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-NO <sub>2</sub> )	16	56	-362.8203	-1.9421	-2.0547
38 Dietil-éter (CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> )	15	42	-233.5692	-1.3533	-1.4260
39 Acetaldehid-dimetil-acetál (CH <sub>3</sub> -CH(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	16	50	-308.7526	-1.6655	-1.7617
40 t-Butilamin (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-NH <sub>2</sub>	16	42	-213.7294	-1.3396	-1.4088
41 N-metil-pirrol cyc-(CH=CH-N(CH <sub>3</sub> )-CH=CH)-	13	44	-249.3768	-1.4706	-1.5399
42 Tetrahydropirán (C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O)	16	48	-271.6639	-1.5695	-1.6478
43 Dietil-kezon (CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> )	16	48	-271.6753	-1.5635	-1.6443
44 Izopropil-acetát (C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> -C(=O)-O-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	17	56	-346.8901	-1.8740	-1.9790
45 Piperidin cyc-(C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> NH)	17	48	-251.8073	-1.5487	-1.6211
46 t-Butil-metil-éter ((CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-O-CH <sub>3</sub> )	18	50	-272.8712	-1.6146	-1.6974
47 1,3-Difluorbenzol (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F <sub>2</sub> )	12	52	-430.5462	-2.0171	-2.1432

48 1,4-Difluorbenzol (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F <sub>2</sub> )	12	52	-430.5452	-2.0175	-2.1436
49 Fluorbenzol (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F)	12	44	-331.3479	-1.7012	-1.7949
50 Di-izopropil-éter (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-O-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( )	21	52	-312.1751	-1.8651	-1.9583
51 Etán, hexafluor- (C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> )	8	66	-675.0219	-2.4306	-2.6426

Mivel a RECEP és REBECEP módszerek teljesítményét a G3 módszer teljesítményéhez kívánjuk mérni, ezért a továbbiakban az MP2(full)/6-31G(d) geometriákat használjuk, annak ellenére, hogy ez nem a legjobb választás. A kísérleti geometria alkalmazása lenne az egyik alternatíva, viszont ez nem áll rendelkezésre a megfelelő precizitással. A másik alternatíva a B3LYP geometria. A különböző geometria viszont befolyásolja a HF-SCF teljes energiát és a parciális töltések értékét is, ezért a B3LYP geometria alkalmazása további megfontolást igényel, amelyre később kitérünk.

Az atomi korrekciós energia definíciója alapján nem meglepő, hogy a HF/6-31G(d) számításokhoz nagyobb negatív korrekcióknak kell tartozni, mint a HF/6-311+G(2d,p) energiákhoz.

A 11. táblázatban a kísérleti standard képződési entalpiák, a kísérleti hibák, a G3, a B3LYP/6-311G+G(3df,2p) (a továbbiakban B3LYP-nek rövidítjük, mert az ilyen nagy bázissal számított energia különbségek már jó közelítéssel végtelen bázison számított energiakülönbségnek vehetők, és a módszer hibáját tükrözik) és a REBECEP módszer néhány variánsának a G3 módszertől való eltérései vannak feltüntetve. Fontos megjegyezni, hogy a 11. táblázatban látható adatokat a 6. táblázatban található paraméterekkel nyertük, a paramétereket nem optimalizáltuk. Ezáltal képet nyerhetünk a REBECEP módszer extrapolációs képességéről: mennyire képes a módszer jó eredményeket szolgáltatni egy olyan molekula halmazon, amelyek elemeit nem használtuk fel a paraméterek optimalálásához. Másik lényeges elem, hogy a paramétereket kis molekulákon határoztuk meg és nagy molekulákra alkalmazzuk. A REBECEP módszer sebességbeli előnyei elsősorban nagy molekulák esetében érvényesülnek. A 11. táblázat adataiból ugyanakkor az is látható, hogy a kísérleti képződéshőhöz illesztett REBECEP paraméterekből és HF-SCF/6-31G(d) teljes energiából NPA töltéssel kapható az az energia (NPA, Expt), amely a legjobban közelíti a G3 teljes energiát. Ezek az eredmények alátámasztják azt a megállapítást, miszerint a kisebb bázissal a 6-311+G(2d,p) bázishoz hasonló minőségű eredmények nyerhetők (ezt a 12. táblázatban található adatok is alátámasztják). A 6-31G(d) bázis konzisztens viselkedése is kedvező a REBECEP módszer szempontjából.

**11. táblázat.** Kísérleti képződési entalpiák, a G3, a B3LYP módszer hibái, a különböző REBECEP eredmények eltérése a G3 módszerrel kapott eredményektől, és az eltérő geometria használatából adódó energiakülönbségek a G3/99 teszt halmazból kiválasztott 51 molekula esetében [kcal/mol].

Molekula neve	Kísérlet <sup>a</sup>		Hiba <sup>b</sup> (Expt.-Theory)			Eltérés (REBECEP – G3)				Geom. hatása <sup>c</sup>
	$\Delta H_f^0$ (298 K)	Hiba ( $\pm$ )	G3	B3LYP	6-311+G(2d,p)		6-31G(d)		NPA, Mulliken, G3	
					NPA, G3	NPA, Expt.	NPA, G3	NPA, Expt.		
1 Metil-allén (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> )	38.8	0.1	0.2	0.0	-1.2	-1.5	0.5	0.1	1.0	0.1
2 Izoprén (C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> )	18.0	0.3	-0.2	-4.9	0.2	-0.1	2.9	2.7	3.0	0.0
3 Ciklopentán (C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> )	-18.3	0.2	-0.5	-10.0	3.2	3.2	0.1	0.0	1.5	-0.2
4 n-Pentán (C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> )	-35.1	0.2	0.3	-7.1	1.7	1.8	1.2	1.4	2.2	-0.2
5 Neo-pentán (C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> )	-40.2	0.2	0.5	-10.5	6.2	6.3	4.7	4.9	6.0	-0.2
6 1,3-Ciklohexadién (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> )	25.4	0.2	-0.9	-9.3	2.0	1.6	1.7	1.1	2.6	0.4
7 1,4-Ciklohexadién (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> )	25.0	0.1	-1.4	-9.7	-0.3	-0.8	-0.1	-0.7	1.3	0.1
8 Ciklohexán (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> )	-29.5	0.2	-0.2	-13.4	5.3	5.4	1.8	1.7	3.9	-0.2
9 n-Hexán (C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> )	-39.9	0.2	0.6	-9.3	3.6	3.9	2.0	2.2	3.3	-0.3
10 3-Metil-pentán (C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> )	-41.1	0.2	0.2	-11.7	6.4	6.6	4.5	4.7	5.8	-0.2
11 Toluol (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> )	12.0	0.1	-0.9	-7.6			-0.5	-1.3		-0.1
12 n-Heptán (C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> )	-44.9	0.3	0.8	-11.7	4.9	5.2	2.8	3.1	4.5	-0.3
13 Ciklooktatetraén (C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> )	70.7	0.4	-1.4	-11.7	3.4	2.5	4.8	3.8	5.7	0.9
14 n-Oktán (C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> )	-49.9	0.3	0.9	-14.0	6.2	6.6	3.7	3.9	5.7	-0.4
15 Naftalin (C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> )	35.9	0.4	0.5	-11.7			1.7	0.3	2.7	0.0
16 Azulén (C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> )	69.1	0.8	-1.6	-11.7			10.6	9.1	12.1	-0.1
17 Ecetsav-metil-észter (CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub> )	-98.4	0.4	0.7	-2.9	1.2	2.2	-1.3	-0.4	-1.8	0.5
18 t-Butanol ((CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COH)	-74.7	0.2	0.8	-9.0	5.5	5.4	4.3	4.2	5.7	-0.1
19 Anilin (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> )	20.8	0.2	-1.3	-2.7			2.0	0.2		0.0
20 Fenol (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH)	-23.0	0.2	-1.6	-7.1			0.4	-0.5		0.1
21 Divinil-éter (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O)	-3.3	0.2	-0.2	-1.2	0.5	0.8	3.1	3.4	3.1	0.3
22 Tetrahydrofuran (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O)	-44.0	0.2	-0.2	-7.6	1.5	1.9	-2.3	-2.1	-0.2	0.0
23 Ciklopentanon (C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O)	-45.9	0.4	0.7	-8.2	2.3	2.6	-1.4	-1.3	-1.1	0.4
24 Benzokinon (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> )	-29.4	0.8	-1.1	-8.6			-0.4	-0.2	0.8	2.0
25 Urea (CH <sub>4</sub> ON <sub>2</sub> )	-56.3	0.3	-1.3		2.2	0.5	-0.5	-2.3	0.0	0.3
26 Pirimidin (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> )	46.8	0.3	1.7	5.3	-0.3	-1.0	-2.1	-3.0	-5.0	0.3
27 Butándinitril (N≡C-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C≡N)	50.1	0.2	-0.2	-2.1	-2.2	-2.1	-5.8	-6.7	-6.4	4.1

28	Pirazin (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> )	46.9	0.3	-2.7	1.4	-2.3	-3.3	-5.1	-6.2	-5.9	0.5
29	Acetil-acetilén (CH <sub>3</sub> -C(=O)-C≡CH)	15.6	0.2	-2.5	-5.9	0.3	0.3	1.1	1.1	0.9	1.5
30	Krotonaldehid (CH <sub>3</sub> -CH=CH-CHO)	-24.0	0.3	0.8	-1.0	-1.8	-1.5	-0.8	-0.5	-1.8	0.5
31	Ecetsav-anhidrid (CH <sub>3</sub> -C(=O)-O-C(=O)-CH <sub>3</sub> )	-136.8	0.4	2.1	-4.0	4.7	6.2	0.3	1.8	0.1	1.3
32	Izobután-nitril ((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-C≡N)	5.6	0.3	-1.1	-5.4	-0.3	-0.7	-2.0	-2.3	-2.2	2.0
33	Metil-etil-ke-ton (CH <sub>3</sub> -CO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> )	-57.1	0.2	0.3	-4.5	0.4	0.8	-1.2	-0.8	-1.2	0.4
34	Izobutanol ((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-CHO)	-51.6	0.2	-0.6	-6.4	1.5	2.1	0.9	1.5	0.2	0.6
35	1,4-Dioxán (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> )	-75.5	0.2	0.9	-7.8	1.5	2.2	-3.2	-2.8	-0.6	0.1
36	Tetrahidropirrol (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> NH)	-0.8	0.2	-0.7	-5.3	3.2	2.5	0.8	0.1	1.4	-0.1
37	Nitro-s-bután (CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-NO <sub>2</sub> )	-39.1	0.4	1.1	-5.2	6.9	5.9	3.5	2.3	6.2	2.2
38	Dietyl-éter (CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> )	-60.3	0.2	0.8	-4.4	0.9	1.6	-1.0	-0.5	0.8	0.0
39	Dimetyl-acetál (CH <sub>3</sub> -CH(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	-93.1	0.2	1.7	-6.5	5.0	6.1	2.1	3.1	2.5	0.2
40	t-Butilamin ((CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-NH <sub>2</sub> )	-28.9	0.2	-0.1	-6.5	7.3	6.3	6.2	5.3	6.9	-0.1
41	N-metil-pirrol cyc-(CH=CH-N(CH <sub>3</sub> )-CH=CH-)	24.6	0.1	-0.8	-2.8	6.5	6.9	4.3	3.6	4.6	0.0
42	Tetrahidropirán (C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O)	-15.2	0.2	0.3	-10.8	3.9	4.3	-0.7	-0.6	1.5	0.0
43	Dietyl-ke-ton (CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> )	-61.6	0.2	1.1	-6.4	2.0	2.4	-0.6	-0.2	-0.3	0.4
44	Izopropil-acetát (CH <sub>3</sub> -C(=O)-O-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	-115.1	0.2	1.3	-8.3	5.6	6.5	0.9	1.8	1.3	0.7
45	Piperidin cyc-(C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> NH)	-11.3	0.1	-0.9	-9.2	5.3	4.8	1.9	1.1	3.0	-0.2
46	t-Butil-metil-éter ((CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-O-CH <sub>3</sub> )	-67.8	0.3	1.4	-10.2	7.7	8.3	5.8	6.4	6.9	-0.1
47	1,3-Difluorobenzol (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F <sub>2</sub> )	-73.9	0.2	0.4	-4.7			0.4	1.4	-0.4	0.2
48	1,4-Difluorobenzol (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F <sub>2</sub> )	-73.3	0.2	0.4	-4.8			-0.1	0.8	-0.7	0.1
49	Fluorbenzol (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F)	-27.7	0.3	-0.4	-5.1			-1.1	-1.1	-1.5	0.0
50	Diizopropil-éter ((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-O-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	-76.3	0.4	1.6	-11.6	7.7	8.3	4.3	4.8	6.7	-0.1
51	Etán, hexafluor- (C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> )	-321.3	0.8	2.8	-7.4	2.3	2.3	-2.1	0.5	-2.9	-0.1

<sup>a</sup> A kísérleti adatok a G3/99 adatbázisból származnak. <sup>b</sup> A hibákat az irodalomból vettük át. <sup>c</sup> Az E[HF/6-31G(d)//MP2(FU)/6-31G(d)] –

E[HF/6-31G(d)//B3LYP/6-31G(d)] értéke.

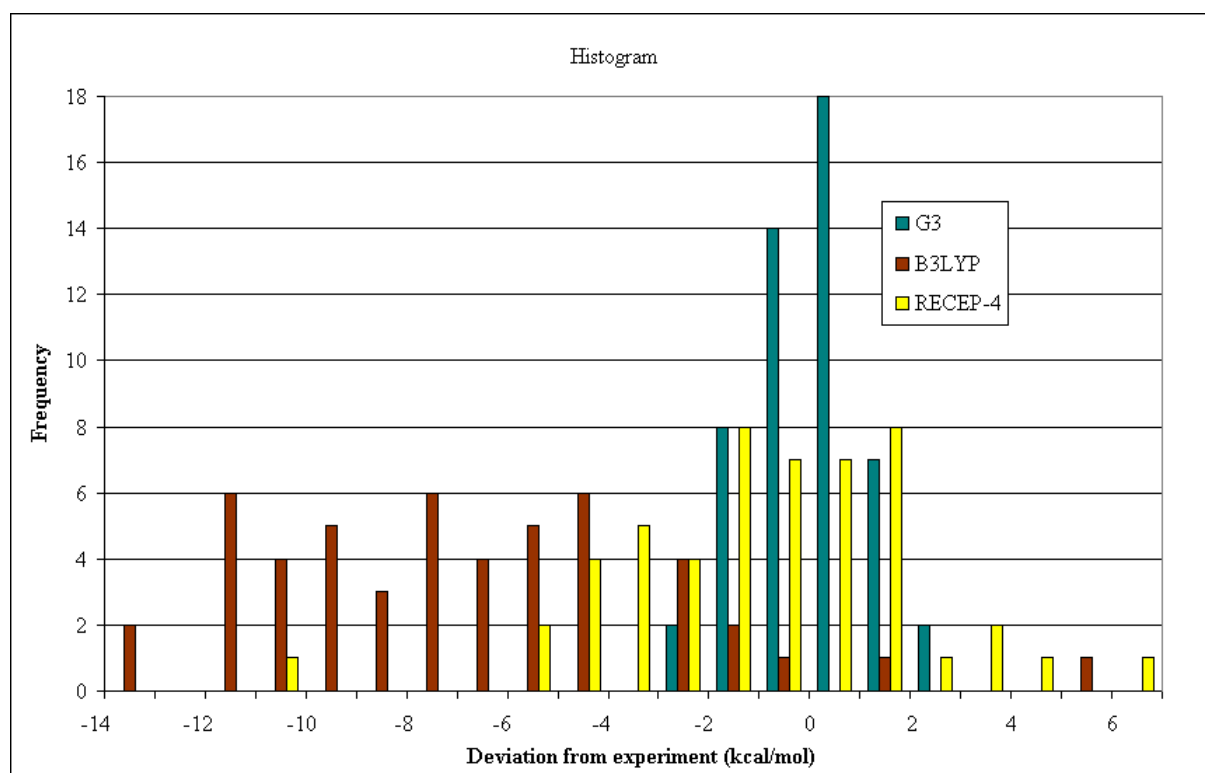


A 11. táblázatból hiányzik néhány eredmény. Ennek az az oka, hogy a G98 program<sup>58</sup> néhány molekula esetében nem volt képes a 6-311+G(2d,p) bázissal NPA töltéseket számítani, a 6-31G(d) esetében ilyen probléma nem lépett fel. Az, hogy váratlanul jó REBECEP eredményeket kaptunk HF-SCF/6-31G(d) teljes energiából NPA töltéssel, reményt nyújt arra, hogy módszert nagy (a 11. táblázatban találhatóknál sokkal nagyobb) molekulák esetében is használni lehet. Ennek egyik akadálya az MP2(FU)/6-31G(d) rendkívül költséges geometria számítás. Ezért kiszámítottuk, mekkora változást okoz a HF/6-31G(d) energiákban az, ha az MP2 módszerrel optimalt geometriák helyett a sokkal 'olcsóbban' meghatározható B3LYP/6-31G(d) geometriákat használjuk. A 11. táblázat utolsó oszlopában látható az eltérő geometriák okozta HF/6-31G(d) energia különbség. Ez a különbség általában elhanyagolható a REBECEP módszer hibája mellett. Néhány esetben, azonban jelentős eltérést tapasztaltunk. Az eltérés oka a kettős és hármas kötésekre adott eltérő geometria. Pl. a CN csoport tartalmú molekulák esetében a nagy eltérés oka a hibás MP2 geometria. A B3LYP/6-31G(d) geometria közelebb esik a pontosabbnak tekintett QCISD/6-31G(d) geometriához, ahogy az az irodalomból ismert.<sup>59</sup> Például CN esetében az MP2/6-31G(d) kötéstávolság 1.135 Å, a B3LYP/6-31G(d) 1.182 Å, a QCISD/6-31G(d) 1.181 Å.<sup>59</sup> A viszonylag jó B3LYP geometriákat a módszer továbbfejlesztésekor fogjuk használni.

A REBECEP teljes energiák öt molekula esetében mutatnak 5 kcal/mol-t meghaladó eltérést a G3 teljes energiától, még a legjobb „NPA, Expt” jelölésű paraméter sorozattal is. A legnagyobb eltérést (-10,7 kcal/mol), az azulénnél tapasztaltuk. Az azulén képződési entalpiájára a G3 és B3LYP módszerek sem adnak pontos eredményt (az eltérés a kísérleti értéktől -11,7 kcal/mol a B3LYP módszer esetében). A töltéseloszlás az azulénben és a naftalinban nagyjából ugyanazt a REBECEP energiakorrekciót adja azonos paraméterek esetében. De a kísérleti adatok alapján kikövetkeztetett korrelációs energia különböző a két molekula esetében (10. táblázat 15. és 16. sora, ahol a naftalin és az azulén  $E_{\text{corr}}$  értékeinek különbsége -9 kcal/mol körüli), ebből következik, hogy az azulén és a naftalin különböző REBECEP paramétereket igényelne. Így azonos REBECEP paraméterek alkalmazásával nem lehet mind a két molekulára jó eredményt kapni.

A G3, B3LYP és a REBECEP módszer különböző változatainak teljesítőképességét a 12. táblázat mutatja. A statisztikai analízis eredménye a következő: a nagy számítási idő igényű G3 módszer közelíti a legjobban a kísérleti entalpiákat, míg a B3LYP módszer a legrosszabbul. A B3LYP eredmények kísérleti értékektől való átlagos eltérése -6.28 kcal/mol. Ugyanez az érték a G3 módszer esetében 0.04 kcal/mol, ami azt mutatja, hogy a G3 módszerrel kapott eredmények hibái egy jól centrált eloszlást képeznek. A G3 módszer

jóságát jelzi a viszonylag kis szórás is (1,15 kcal/mol). A B3LYP módszer szórása 3.96 kcal/mol (12. táblázat). Érdekes, hogy a kis bázissal számított REBECEP HF-SCF/6-31G(d) teljes energiák két paraméter sorozattal is kisebb eltérést adtak a G3 energiáktól, mint a nagy bázissal számított RECEP-3 HF-SCF/6-311+G(2d,p) teljes energiák. A legjobb REBECEP paraméter sorozattal (6-31G(d) bázis, NPA töltés) ugyanez az eltérés  $-0,92$  kcal/mol. A jobb összehasonlítás kedvéért a táblázatban az átlagos abszolút eltérések a referenciától és az átlagos abszolút eltérések az átlagtól is láthatók, bár az előbb említett átlagos eltérés és szórásnégyzet jobban jellemzi a statisztikai eloszlást. A B3LYP módszer hibája szisztematikus, a hiba eredete a kicsi atomizációs energia (a molekulák nem elég stabilak a szabad atomokhoz képest). Az egyes módszerek hibájának eloszlását mutatja a 3. ábra. Az eltérések gyakorisága utal a B3LYP módszer problémájára is, ugyanis a B3LYP eltérések többnyire  $-4$  és  $-11$  kcal/mol közé esnek. A REBECEP (6-31G(d) bázis, NPA töltés jele RECEP-4) hibaeloszlás jobban közelítik az ideális Gauss típusú görbét, bár az ábra alapján jól látható, hogy az eloszlás több centrumú. Ez arra utal, hogy egyes molekulacsaládon belül a RECEP közelítés még jobb eredményt ad.



**3. ábra.** A kísérleti képződéshőtől való eltérések (kísérlet – számított) gyakorisága G3, B3LYP és REBECEP (6-31G(d) bázis, NPA töltés: jele RECEP-4) módszerrel számítva, a kiválasztott 51 molekula esetében.

**12. táblázat.** A G3-3 adatbázis kiválasztott molekuláira kapott eredmények statisztikai analízise.

	Hiba		Eltérés (RECEP – G3)				Hiba (Expt. – RECEP.)			
	(Expt - szám.)		6-311+G(2d,p)		6-31G(d)		6-311+G(2d,p)		6-31G(d)	
	G3	B3LYP	NPA, G3	NPA, Expt.	NPA, G3	Expt., Mulliken, G3	NPA, G3	Expt., NPA, Mulliken, G3	NPA, G3	Expt., NPA, Mulliken, G3
A molekulák száma	51	50	42	42	51	47	42	42	51	47
Szórás	1.15	3.96	2.85	3.02	2.93	3.64	2.67	2.71	3.15	3.79
Átlagos eltérés	0.04	-6.82	2.87	2.94	1.04	1.74	-2.69	-2.75	-1.00	-1.58
Átlagtól való abszolút eltérés	0.93	3.11	2.43	2.54	2.24	2.83	2.25	2.26	2.38	2.95
Kísérlettől való abszolút eltérés	0.94	7.09	3.27	3.45	2.30	3.10	3.09	3.21	2.52	3.26

## 4.7. A kísérleti teljes energiára történt illesztéssel kapott eredmények

A most már 117 molekulára bővült teszt adatbázisunk segítségével lehetőség nyílt arra, hogy az összes molekula adatait felhasználjuk új, teljesen optimált paraméterek meghatározására.<sup>60</sup> Ebben a tesztben egy új töltésszámítási módszert is alkalmaztunk, a stockholder módszert.<sup>61</sup> Ez a módszer az atomokból összeállított promolekula elektronsűrűsége alapján osztja szét a molekula elektronsűrűségét az atomok között. A 13. táblázat mutatja az illesztéssel kapott REBECEP atomi korrekciós paramétereket. A korábbi REBECEP paraméterekkel összehasonlítva látszik, hogy a paraméterek értékei nem változtak nagyot az adatbázis kibővítésével. Az adatbázis bővítés hatása leginkább a hidrogén és nitrogén atom paraméter értékein vehető észre. A paraméterek értékei valamennyi általunk használt parciális töltés típus esetében az elektronszám növelésével csökkennek. Ez nem meglepő, hiszen a korrelációs energia az elektronszám növelésével arányosan egyre negatívabb. Kivételt jelentenek a N atom 6-311+G(2d,p) bázissal kapott paraméterei. Az is látható a 13. táblázatból, hogy a kisebb bázis esetében a korrekciós paraméterek általában negatívabb értékek, mint a nagy bázis esetében, mivel ezek az  $E_{\text{corr}}$  értékek a bázishibát is részben kompenzálják.

**13. táblázat.** 117 molekula képződéshője alapján illesztett atomi korrekciós paraméterek  $E_{\text{corr}}(N1, Z_A)$  Hartree-ben  $E_{\text{corr}}$  (REBECEP) kiszámításához HF-SCF/6-31G(d) vagy 6-311+G(2d,p) energiákból NPA, stockholder és Mulliken töltésekkel [Hartree].

Atomsz.	N1	Bázis: 6-31G(d)			Bázis: 6-311+G(2d,p)		
		Töltés:			Töltés:		
$Z_A$		NPA	stockholder	Mulliken	NPA	stockholder	Mulliken
1	2	-0.0382	-0.0418	-0.0359	-0.0382	-0.0404	-0.0383
6	4	-0.1137	-	-0.1125	-0.1541	-	-0.1590
6	5	-0.1658	-0.1194	-0.1657	-0.1756	-0.1546	-0.1781
6	6	-0.2207	-0.2197	-0.2198	-0.2119	-0.2119	-0.2118
6	7	-0.2613	-0.2847	-0.2610	-0.2372	-0.2297	-0.2416
6	8	-	-	-	-	-	-0.2787
7	6	-0.2698	-0.2694	-0.2734	-0.2718	-0.2919	-0.2949
7	7	-0.2786	-0.2861	-0.2786	-0.2631	-0.2715	-0.2632
7	8	-0.3219	-0.3157	-0.3208	-0.2903	-0.2565	-0.2906
7	9	-0.3725	-	-	-0.2438	-	-
8	8	-0.3373	-0.3373	-0.3337	-0.3128	-0.3130	-0.3161
8	9	-0.3759	-0.3880	-0.3742	-0.3321	-0.3206	-0.3217
9	9	-0.3650	-0.3721	-0.3653	-0.3366	-0.3403	-0.3396
9	10	-0.4231	-0.4247	-0.4228	-0.3623	-0.3374	-0.3548

A 14. táblázatban a kétféle bázis (6-31G(d) 6-311+G(2d,p)) és a kétféle parciális töltés (NPA és stockholder) kombinálásával a 13. táblázatban közölt optimált paraméterek segítségével kapott REBECEP eredmények hibáit találjuk.

**14. táblázat.** A 6-31G(d) és 6-311+G(2d,p) bázissal valamint NPA és stockholder töltésekkel számított REBECEP képződési entalpiák hibája a kísérlethez képest [kcal/mol].

No	Molekula neve	Hiba (Expt-REBECEP)			
		6-31G(d)		6-311+G(2d,p)	
		NPA	Stockh.	NPA	Stockh.
1	Metán (CH <sub>4</sub> )	0.65	1.91	1.88	1.76
2	Ammónia (NH <sub>3</sub> )	0.00	-4.03	0.00	-2.52
3	Víz (H <sub>2</sub> O)	-1.47	-2.75	0.53	-0.56
4	Hidrogénfluorid (HF)	-1.69	-4.01	1.56	-1.21
5	Acetilén (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )	-0.68	2.31	3.19	2.55
6	Etilén (H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub> )	0.44	2.76	4.15	4.10
7	Etán (H <sub>3</sub> C-CH <sub>3</sub> )	1.68	2.63	2.58	2.70
8	Hidrogéncianid (HCN)	1.70	3.60	3.30	2.96
9	Formaldehid (H <sub>2</sub> C=O)	-0.49	1.09	2.73	2.56
10	Metanol (CH <sub>3</sub> -OH)	0.64	1.24	2.93	2.81
11	Hidrazin (H <sub>2</sub> N-NH <sub>2</sub> )	-1.26	-2.24	-0.05	-1.33
12	Hidrogénperoxid (HO-OH)	-1.31	-2.46	-2.05	-3.25
13	Széndioxid (CO <sub>2</sub> )	-1.97	-3.65	1.64	-0.12
14	Szén-tetrafluorid (CF <sub>4</sub> )	3.50	2.88	2.70	0.02
15	Karbonil-difluorid (COF <sub>2</sub> )	-5.44	-6.24	-3.19	-4.86
16	Dinitrogén-monoxid (N <sub>2</sub> O)	-4.13	0.84	-2.20	2.96
17	Nitrogén-trifluorid (NF <sub>3</sub> )	0.41	0.30	1.18	0.43
18	Etén, tetrafluor- (F <sub>2</sub> C=CF <sub>2</sub> )	-2.79	-1.34	-0.07	3.52
19	Acetonitril, trifluor- (CF <sub>3</sub> CN)	0.59	0.12	-0.68	0.10
20	Propin (C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> )	2.28	3.79	4.67	3.85
21	Allén (C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> )	0.97	2.80	4.00	3.92
22	Ciklopropén (C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> )	-3.36	-1.56	-1.39	-1.61
23	Propilén (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )	1.20	2.74	3.99	3.84
24	Ciklopropán (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )	1.52	2.46	0.95	0.58
25	Propán (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )	1.52	2.22	2.09	2.29
26	Transz-1,3-butadién (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> )	-0.25	2.09	4.23	4.01
27	Dimetilacetilén (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> )	4.25	4.46		4.16
28	Metilenciklopropán (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> )	2.88	3.89	3.39	2.82
29	Biciklobután (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> )	-3.66	-2.86	-4.68	-5.12
30	Ciklobutén (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> )	-1.45	-1.14	-0.44	-0.57
31	Ciklobután (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> )	1.57	1.19	0.45	0.60
32	Izobutén (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> )	0.52	0.95	2.57	1.96
33	Transz-bután (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )	1.17	1.68	1.54	1.84
34	Izobután (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )	-0.07	0.04	0.19	0.34
35	Spiropentán (C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> )	1.09	1.65	-1.49	-2.04
36	Benzol (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	3.78	3.61	4.05	3.41
37	Difluormetán (H <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> )	-1.14	-0.35	1.28	0.83
38	Trifluormetán (HCF <sub>3</sub> )	0.15	0.80	0.09	-0.21
39	Metilamin (H <sub>3</sub> C-NH <sub>2</sub> )	-0.13	-0.86	1.71	0.21
40	Acetonitril (CH <sub>3</sub> -CN)	3.90	4.17	3.92	3.10
41	Nitrometán (CH <sub>3</sub> -NO <sub>2</sub> )	0.58	0.66	1.30	0.31
42	Metilnitrit (CH <sub>3</sub> -O-N=O)	2.40	1.89	1.25	0.83
43	Hangyasav (HCOOH)	-0.72	0.60	-0.22	0.29
44	Metilformiát (HCOOCH <sub>3</sub> )	0.04	2.55	0.59	1.73
45	Acetamid (CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub> )	0.34	0.12	-0.17	-0.81
46	Aziridin (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH)	-1.20	-0.28	-0.72	-1.20
47	Cianogén (NCCN)	-2.92	-3.07	-2.76	-1.25

48	Dimetilamin ((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH)	-1.17	0.78	0.74	1.43
49	Transz-etilamin (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> )	1.33	-0.47	2.34	0.49
50	Ketén (CH <sub>2</sub> CO)	-1.78	-1.33	0.72	0.65
51	Oxirán (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O)	0.16	0.89	0.38	0.05
52	Acetaldehyd (CH <sub>3</sub> CHO)	0.75	1.57	2.46	2.22
53	Glioxál (HCOCOH)	1.57	0.50	3.61	2.20
54	Etanol (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH)	1.54	0.58	2.46	2.04
55	Dimetiléter (CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> )	0.85	3.12	3.00	3.88
56	Vinil-fluorid (CH <sub>2</sub> =CHF)	0.27	2.09		
57	Acrilonitril (CH <sub>2</sub> =CHCN)	0.58	1.77	2.18	1.94
58	Aceton (CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> )	1.55	1.65	1.93	1.41
59	Ecetsav (CH <sub>3</sub> COOH)	1.13	1.28	0.07	0.39
60	Acetil-fluorid (CH <sub>3</sub> COF)	-0.31	-0.53	-0.02	-0.64
61	Izopropanol (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH)	0.26	-0.77	0.69	0.22
62	Metil-etil-éter (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>3</sub> )	2.03	2.82	2.99	3.64
63	Trimetilamin ((CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N)	-3.28	1.20	-1.18	1.49
64	Furán (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O)	-2.87	-0.48	-3.13	-1.60
65	Pirrol (C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N)	-2.76	0.09	-2.48	-1.00
66	Piridin (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N)	3.19	3.04	2.38	2.60
67	Metil-allén (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> )	1.26	2.52	3.58	3.56
68	Izoprén (C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> )	-1.27	-0.01	2.47	1.92
69	Ciklopentán (C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> )	0.97	-0.43	-1.08	-0.89
70	n-Pentán (C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> )	0.53	0.88	0.68	1.10
71	Neo pentán (C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> )	-2.73	-3.52	-2.93	-3.63
72	1,3-Ciklohexadién (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> )	0.14	-0.65	0.70	0.29
73	1,4-Ciklohexadién (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> )	1.11	0.21	2.20	1.80
74	Ciklohexán (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> )	-0.05	-1.60	-2.34	-1.92
75	n-Hexán (C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> )	0.29	0.47	0.21	0.74
76	3-Metil-pentán (C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> )	-2.53	-2.67	-2.89	-2.57
77	Toluol (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> )	2.26	1.48	1.88	1.04
78	n-Heptán (C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> )	-0.07	-0.06	-0.39	0.25
79	Ciklooktatetraén (C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> )	-2.24	-2.67	0.28	-0.29
80	n-Oktán (C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> )	-0.53	-0.70	-1.08	-0.34
81	Naftalin (C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> )	2.93	1.38	1.47	0.58
82	Ecetsav-metil-észter (CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub> )	0.58	2.15	-0.18	0.91
83	t-Butanol (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COH	-2.78	-3.48	-2.49	-3.12
84	Anilin (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> )	0.12	-1.44	0.00	-1.67
85	Fenol (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH)	-0.26	-0.61	-0.71	-0.85
86	Divinil-éter (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O)	-3.14	0.34	0.67	2.15
87	Tetrahidrofurán (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O)	2.69	0.52	0.22	0.32
88	Ciklopentanon(C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O)	2.58	1.09	0.04	-0.20
89	Benzokinon (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> )	0.03	-2.02	-0.19	-0.92
90	Urea (CH <sub>4</sub> ON <sub>2</sub> )	1.50	-0.06	0.25	-1.43
91	Pirimidin (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> )	2.16	2.13	1.37	1.64
92	Butándinitril (N≡C-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C≡N)	5.12	3.35	3.78	2.29
93	Pirazin (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> )	0.45	0.19	-1.50	0.12
94	Acetil-acetilén(CH <sub>3</sub> -C(=O)-C≡CH)	-2.34	-2.38	-0.47	-1.92
95	Krotonaldehyd (CH <sub>3</sub> -CH=CH-CHO)	1.90	2.55	4.14	3.68
96	Ecetsav-anhidrid (CH <sub>3</sub> -C(=O)-O-C(=O)-CH <sub>3</sub> )	-0.65	0.52	-3.03	-1.34
97	Izobután-nitril ((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-C≡N)	1.39	0.31	0.93	-0.43
98	Metil-etil-keton (CH <sub>3</sub> -CO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> )	1.57	1.42	1.21	0.93
99	Izobutanal ((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-CHO)	-1.37	-1.02	-0.65	-0.55
100	1,4-Dioxán (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> )	4.04	1.10	1.26	1.00
101	Tetrahidropirrol (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> NH)	-0.06	-1.48	-0.94	-0.75
102	Nitro-s-bután (CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-NO <sub>2</sub> )	0.24	-2.75	-1.94	-3.86
103	Dietil-éter (CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> )	2.15	1.46	1.89	2.32
104	Dimetil-acetál (CH <sub>3</sub> -CH(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	-1.37	1.23	-2.02	0.12
105	t-Butilamin ((CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-NH <sub>2</sub> )	-3.75	-6.41	-3.43	-5.97
106	N-metil-pirrol	-5.12	0.19	-4.47	-0.86

(cyc-CH=CH-N(CH <sub>3</sub> )-CH=CH)-				
107 Tetrahidropirán (C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O)	1.99	-0.41	-1.14	-0.81
108 Dietil-kezon (CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> )	2.04	1.64	0.99	0.97
109 Izopropil-acetát (CH <sub>3</sub> -C(=O)-O-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	-0.26	-0.44	-2.85	-2.06
110 Piperidin (cyc-C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> NH)	-1.13	-2.79	-2.99	-2.80
111 t-Butil-metil-éter ((CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-O-CH <sub>3</sub> )	-4.15	-3.06	-4.11	-3.55
112 1,3-Difluorbenzol (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F <sub>2</sub> )	-0.34	-0.11	-0.51	-0.02
113 1,4-Difluorbenzol (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F <sub>2</sub> )	0.34	0.53	-0.09	0.36
114 Fluorbenzol (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F)	1.78	1.79	1.65	1.52
115 Diizopropil-éter ((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-O-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	-2.01	-2.62	-3.38	-3.06
116 Etán,-hexafluor- (C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> )	1.14	0.53	-1.74	-1.23
117 Azulén (C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> )	-8.14	-10.06	-8.32	-9.72

A Mulliken parciális töltésekkel kapott eredményeket itt nem közöljük, mert az NPA és stockholder töltésekkel kapott eredményekhez képest a hibák nagyobbak. A kísérleti adatok egy része a 11. táblázatban található. A többi adatot a tömörség kedvéért itt nem közöljük. Az irodalomban található G2/97-es adatbázisban található értékeket használtuk minden esetben. A 14. és a 15. táblázat eredményeinek összevetése alapján megállapítható, hogy a 6-31G(d) bázis alkalmazásakor az NPA töltés szolgáltatja a legjobb eredményeket, amíg a 6-311+G(2d,p) bázis esetében a stockholder töltésekkel kaptunk jobb eredményeket. Érdekes továbbá, hogy a korábbi, nem optimalt paramétereket alkalmazó számításainkkal összhangban (12. táblázat) a kísérleti képződési entalpiákkal a legjobb egyezést a  $\Delta H_f^0$ (M, REBECEP, Expt.,6-31G(d), NPA) értékek mutatták.

**15. táblázat.** A különböző REBECEP paraméterekkel kapott képződéshők hibájának statisztikai adatai.

	Hibák (Expt-REBECEP)			
	6-31G(d)		6-311+G(2d,p)	
	NPA	Stockholder	NPA	Stockholder
A molekulák száma	117	117	115	116
Szórás	2.16	2.34	2.35	2.35
Az átlagos hiba	0.03	0.18	0.38	0.30
Az átlagos abszolút hiba	1.65	1.79	1.86	1.80

Bizonyos molekulák esetében nagy eltérés adódott a kísérleti és REBECEP képződéshők között. Az azulén esetében ez az eltérés –8—10 kcal/mol a bázis és parciális töltés kiválasztásától függetlenül. Ugyancsak nagy eltérések adódtak a COF<sub>2</sub>, biciklobután, neopentán, valamint a terc-butil, CN csoportot tartalmazó molekulák esetében. A stockholder töltések kis molekulákra rossz eredményeket adtak, míg az NPA töltésekkel ugyanezek az eredmények megfelelőek. Az ammónia, hidrogén-fluorid esetében a stockholder töltésekkel 4 kcal/mol-nál nagyobb eltéréseket kaptunk a kísérleti értéktől, míg a széndioxid és a hidrogén-cianid esetében az eltérések 3-4 kcal/mol közé esnek. Más a helyzet a nagyobb méretű

molekulák esetében. Nagyobb molekulák esetében a stockholder töltésekkel kapott eltérések a kísérleti értéktől kicsik, viszont ugyanezen molekulák esetében az NPA parciális töltésekkel gyakrabban tapasztalhatók nagyobb eltérések. Az N-metil-pirrol esetében az eltérés a bázis megválasztásától függetlenül  $-5$  kcal/mol. A 6-31G(d) bázis NPA töltésekkel a  $\text{N}_2\text{O}$ , 2-butin és a dioxán molekuláknál figyelhetők meg 4 kcal/mol-nál nagyobb eltérések. Ugyanezeknél a molekuláknál a 6-311+G(2d,p) bázis esetében javulás látható, 3-4 kcal/mol közötti eltérések a ciklopropén,  $\text{CF}_4$ , NCCN, biciklobután, acetonitril, benzol, trimetil-amin és a divinil-éter esetében tapasztalhatók. A 6-311+G(2d,p) bázissal és stockholder töltésekkel kapott eredmények jó egyezést mutatnak a kísérleti értékekkel, bár a telítetlen szénhidrogének esetében 4 kcal/mol-nál nagyobb eltérések adódtak.

Összefoglalva megállapítható, hogy az energia paraméterek újraoptimalása nem hozott drámai javulást az eredményekben. A problematikus molekulák ugyanazok maradtak és a paraméterek értéke is alig változott. Ez alátámasztja azt, hogy a jelenlegi paraméterek jól, 1,7 kcal/mol-os átlagos abszolút hibával alkalmazhatók klasszikus, H, C, N, O, és F atomokból álló molekulák esetében. Ez, a módszer egyszerűsége és gyorsasága mellett, meglehetősen jó eredmény. Jobb mint a népszerű B3LYP módszer pontossága. Itt fontos megjegyezni, hogy a REBECEP módszer ezeket az eredményeket viszonylag kicsi, 6-31G(d) bázissal is képes produkálni, míg a B3LYP módszer ennél sokkal nagyobb bázissal is rosszabb eredményt ad.

#### 4.8. Az implicit zéruspont rezgési energia és a termikus korrekció a REBECEP egyenletekben

A standard képződési entalpia kiszámítása gyorsabbá tehető a következő gondolatmenet segítségével: A 8. egyenletet átrendezve olyan energia kifejezéshez jutunk, amely tartalmazza a molekula zéruspont energiáját és az összes termikus korrekciót.<sup>62</sup> Ezt az energiát a kísérleti képződési entalpiából,  $\Delta H_f^0(\text{M}, \text{Expt.})$ , is kiszámíthatjuk:

$$\begin{aligned}
 E_{\text{TZT}}(\text{M}, \text{Expt.}) = & \\
 E_{\text{T}}(\text{M}, \text{Expt.}) + E_{\text{ZP}}(\text{M}, \text{G3}) + \Delta E_{\text{term}}(\text{M}, \text{G3}) - \sum_{A=1}^M \Delta E_{\text{term}}(\text{A}, \text{Expt.}) = & \\
 \Delta H_f^0(\text{M}, \text{Expt.}) - \sum_{A=1}^M [\Delta H_f^0(\text{A}, \text{Expt.}) - E_{\text{T}}(\text{A}, \text{G3})] & \quad (10)
 \end{aligned}$$

A 10. egyenlet közepén található  $E_{\text{ZP}}(\text{M}, \text{G3})$  és  $\Delta E_{\text{term}}(\text{M}, \text{G3})$  kiszámítása a frekvencia analízis miatt rendkívül időigényes, nagy molekulák esetében akár kivitelezhetetlen is lehet.



Ezzel szemben, ha a második egyenlőségjel után található kísérleti képződési entalpiák ismertek, és az atomok G3 módszerrel számított teljes energiáját kiszámítjuk, ami könnyen és gyorsan megtehető, ill. az első három periódus atomjai esetében rendelkezésünkre áll, akkor az  $E_{\text{TZT}}(\mathbf{M}, \text{Expt.})$  kiszámítása ezen a második módon csupán néhány aritmetikai művelet. De természetesen ez az érték csak akkor lesz használható, ha kísérleti adatok megbízhatóak. Ha ezt az  $E_{\text{TZT}}(\mathbf{M}, \text{Expt.})$  energiát használjuk fel az illesztéses eljárásban (lásd 3. egyenlet), akkor a  $\Delta H_f^0(\mathbf{M}, \text{módszer})$  képződési entalpia számítási idő a korábbihoz képest jelentősen lerövidül, ugyanis nincs szükség többé a hosszadalmas rezgési analízisre:

$$\Delta H_f^0(\mathbf{M}, \text{REEF-HF}) = E_{\text{TZT}}(\mathbf{M}, \text{REEF-HF}) + \sum_{A=1}^M [\Delta H_f^0(\mathbf{A}, \text{Expt.}) - E_{\text{T}}(\mathbf{A}, \text{G3})], \quad (11)$$

ahol  $\Delta H_f^0(\mathbf{M}, \text{REEF-HF})$  a számított  $E_{\text{TZT}}(\mathbf{M}, \text{REEF-HF})$  segítségével nyert standard képződési entalpia. Mivel itt közvetlenül az entalpia becslésére alkalmas képletet kaptunk a módszert angolul *Rapid Estimation of Enthalpies of Formation from Hartree-Fock results*, rövidítve REEF-HF-nek neveztük el.  $E_{\text{TZT}}(\mathbf{M}, \text{REEF-HF})$  értékét a 9. egyenlethez hasonlóan kaphatjuk meg:

$$E_{\text{TZT}}(\mathbf{M}, \text{REEF-HF}) = E_{\text{T}}(\text{HF-SCF/Bázis}) + E_{\text{corr}}(\text{REEF-HF}). \quad (12)$$

A 11. egyenletben szereplő  $E_{\text{corr}}(\text{REEF-HF})$  értékét a 4. és 5. egyenlet szerint tudjuk kiszámítani, úgy, hogy az 5. egyenletben szereplő  $E_{\text{par}}$  értékeket a 10. egyenletből nyert  $E_{\text{TZT}}(\mathbf{M}, \text{Expt.})$  értékekhez történő illesztéssel nyerjük (lásd 3. egyenlet).

Az  $E_{\text{TZT}}(\mathbf{M}, \text{Expt.})$  értéke függ az alkalmazott atomi energiáktól. A jelenlegi megoldásban a nem relativisztikus G3 módszerrel számított atomi energiákat alkalmaztuk. Nem publikáltuk azokat a számításainkat, ahol a G3 atomi energiákat a Schrödinger- egyenlet egzakt megoldásával kapott, az irodalomban található atomi energiákat alkalmaztuk, ezekre csak utalunk, mert ez a változtatás alig befolyásolja a végeredményt. A korábbi megjegyzésünk itt is igaz, a kísérlethez illesztett paramétereink implicit relativisztikus korrekciót is tartalmaznak. Ennek hatását később tárgyaljuk.

Megjegyezzük, hogy lehetséges a közelítésnek egy közbenső foka is, amikor csak a zéruspont energiára illesztjük az atomi paramétereket. Ezt megtehetjük implicit módon, az

$E_T(\mathbf{M}, \text{Expt.}) + E_{ZP}(\mathbf{M}, \mathbf{G3})$  kifejezéshez illetve, vagy akár explicit módon megkeresve azokat a paramétereket, amelyek az  $E_{ZP}(\mathbf{M}, \mathbf{G3})$  értékét közvetlenül becslik. Mindkét megoldással kapcsolatban közöltünk eredményeket. Az előbbi implicit megoldás számítási szempontból nem különösebben előnyös, mert a termikus korrekcióhoz el kell végezni a rezgési analízist, így tényleges számítási megtakarítást nem jelent. A zéruspont energia explicit becslése önmagában is érdekes lehet, ezért erre később külön kitérünk.

#### 4.8.1. A REEF-HF módszerrel kapott eredmények

A 16. táblázatban azok a paraméterek láthatók, amelyeket az implicit zéruspont energiára, REBECZEP és a REEF-HF energiára való illesztés során kaptunk. Az atomi korrekciós paraméterek a parciális töltéseket az 5. egyenlet szerint atomi energiává alakítják, amiből a 4. egyenlet szerinti történő összegzés után a 11. és 10. egyenlet segítségével a kívánt képződési entalpiát kapjuk meg. A táblázatban összesen 12 paraméter sorozat látható kétféle bázissal és három különböző parciális töltés típusal. A táblázatban megfigyelhető, hogy mindkét bázis esetében a paraméter értékek az elektronegativitással csökkennek. Ez a tendencia a stockholder töltéseknél a legerősebb. A paraméter sorozatokra észlelt összefüggések összhangban vannak a korábbi REBECEP paraméternél tapasztaltakkal. A 17. táblázatban közöljük a 16. táblázatban szereplő paraméterek meghatározásához felhasznált energiákat.

A legfontosabb kérdés az, hogy hogyan befolyásolja a zéruspont rezgési energiának és a termikus korrekciónak az atomi paraméterekbe történő implicit beolvasztása az eredmények minőségét? A REEF-HF eredményeink tesztelésére ugyanazt a 117 molekulát választottuk ki a G3/99 adatbázisból, mint a korábban. A számítás hibáit a 18. táblázatban közöljük. A korábbi REBECEP atomi korrekciós paraméterekkel a legnagyobb eltérést a kísérleti képződési entalpiától butándinitrilnél és az azulénnél tapasztaltuk NPA töltésekkel és 6-31G(d) bázissal (az eltérések a 14. táblázatban: +5.1 és -8.1 kcal/mol). Ugyanerre a két molekulára a REEF-HF módszerrel NPA töltésekkel és 6-31G(d) bázissal +6.1 és -8.0 kcal/mol eltérés adódott. Az azonos tendenciák és a kis különbségek azt mutatják, hogy a korábbi REBECEP, és az újabb REBECZEP és REEF-HF parametrizáció hasonló eredményeket ad. Az összehasonlítást a 19. táblázatban szereplő statisztikai adatok összevetése a 15. táblázatban található megfelelő adatokkal könnyíti meg. A ZPE és a termikus korrekciók beolvasztása a parametrizációba az NPA töltések és a 6-31G(d) bázis

esetében kissé rosszabb eredményeket ad, bár a REEF-HF eredmények jobbak a REBECZEP eredményeknél.

**16. táblázat.** Az illesztés során nyert atomi korrekciós paraméterek,  $E_{\text{pat}}(N1, Z_A)$  [Hartree], amelyeket az 5. egyenletben használunk HF-SCF/6-31G(d) vagy 6-311+G(2d,p) energiákkal valamint NPA, Stockholder, és Mulliken töltésekkel kombinálva.

Rendsz. $Z_A$	N1	Bázis: 6-31G(d)						Bázis: 6-311+G(2d,p)					
		REBECZEP <sup>a</sup>			REEF-HF			REBECZEP <sup>a</sup>			REEF-HF		
		NPA	Stockh.	Mulliken	NPA	Stockh.	Mulliken	NPA	Stockh.	Mulliken	NPA	Stockh.	Mulliken
1	2	-0.0085	-0.0204	-0.0119	-0.0116	-0.0228	-0.0152	-0.0151	-0.0188	-0.0157	-0.0181	-0.0187	
6	4	-0.1207	-	-0.1085	-0.1215	-	-0.1125	-0.1595	-	-0.1628	-0.1606	-0.1660	
6	5	-0.1674	-0.1243	-0.1625	-0.1672	-0.1228	-0.1637	-0.1762	-0.1591	-0.1785	-0.1763	-0.1795	
6	6	-0.2149	-0.2133	-0.2134	-0.2150	-0.2136	-0.2137	-0.2060	-0.2055	-0.2062	-0.2061	-0.2062	
6	7	-0.2501	-0.2982	-0.2549	-0.2495	-0.2903	-0.2527	-0.2272	-0.2444	-0.2325	-0.2263	-0.2306	
6	8	-	-	-	-	-	-	-	-	-0.2667	-	-0.2623	
7	6	-0.2672	-0.2771	-0.2642	-0.2697	-0.2761	-0.2689	-0.2672	-0.2996	-0.2855	-0.2703	-0.2911	
7	7	-0.2770	-0.2804	-0.2792	-0.2766	-0.2816	-0.2781	-0.2620	-0.2656	-0.2610	-0.2614	-0.2608	
7	8	-0.3079	-0.3131	-0.3083	-0.3092	-0.3098	-0.3091	-0.2764	-0.2562	-0.2768	-0.2777	-0.2775	
7	9	-0.3842	-	-	-0.3725	-	-	-0.3554	-	-	-0.3034	-	
8	8	-0.3360	-0.3340	-0.3335	-0.3358	-0.3345	-0.3329	-0.3120	-0.3098	-0.3133	-0.3117	-0.3136	
8	9	-0.3643	-0.3770	-0.3643	-0.3649	-0.3768	-0.3644	-0.3210	-0.3103	-0.3114	-0.3214	-0.3109	
9	9	-0.3650	-0.3683	-0.3680	-0.3651	-0.3693	-0.3670	-0.3369	-0.3365	-0.3385	-0.3368	-0.3387	
9	10	-0.4093	-0.4211	-0.4077	-0.4102	-0.4185	-0.4094	-0.3485	-0.3341	-0.3438	-0.3495	-0.3434	

<sup>a</sup> Csak implicit ZPE.

**17. táblázat.** A HF-SCF energiák és a 10. egyenlet szerint számított energiakorrekciók [Hartree] a kiválasztott 117 molekula esetében 6-31G(d) és 6-311+G(2d,p) bázisokkal számítva.

No	Molekula	6-31G(d)			6-311+G(2d,p)		
		E (HF)	Ecorr(ZPE)	Ecorr(REEF)	E (HF)	Ecorr(ZPE)	Ecorr(REEF)
1	Metán (CH <sub>4</sub> )	-40.1949	-0.2621	-0.2652	-40.2101	-0.2470	-0.2500
2	Ammónia (NH <sub>3</sub> )	-56.1836	-0.3247	-0.3274	-56.2148	-0.2935	-0.2963
3	Víz (H <sub>2</sub> O)	-76.0098	-0.3727	-0.3739	-76.0527	-0.3298	-0.3309
4	Hidrogénfluorid (HF)	-100.0023	-0.3984	-0.3984	-100.0526	-0.3481	-0.3481
5	Acetilén (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )	-76.8168	-0.4600	-0.4602	-76.8436	-0.4333	-0.4335
6	Etilén (H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub> )	-78.0311	-0.4760	-0.4792	-78.0583	-0.4486	-0.4520
7	Etán (H <sub>3</sub> C-CH <sub>3</sub> )	-79.2283	-0.4946	-0.5007	-79.2538	-0.4691	-0.4752
8	Hidrogénianid (HCN)	-92.8735	-0.5016	-0.5018	-92.9018	-0.4733	-0.4735
9	Formaldehid (H <sub>2</sub> C=O)	-113.8648	-0.5653	-0.5669	-113.9047	-0.5254	-0.5271
10	Metanol (CH <sub>3</sub> -OH)	-115.0341	-0.5949	-0.5992	-115.0814	-0.5477	-0.5520
11	Hidrazin (H <sub>2</sub> N-NH <sub>2</sub> )	-111.1678	-0.6109	-0.6164	-111.2173	-0.5614	-0.5670
12	Hidrogénperoxid (HO-OH)	-150.7613	-0.7047	-0.7071	-150.8250	-0.6411	-0.6435
13	Széndioxid (CO <sub>2</sub> )	-187.6310	-0.8673	-0.8675	-187.6923	-0.8059	-0.8062
14	Szén-tetrafluorid (CF <sub>4</sub> )	-435.6415	-1.6649	-1.6670	-435.7779	-1.5284	-1.5306
15	Karbonil-difluorid (COF <sub>2</sub> )	-311.6116	-1.2757	-1.2768	-311.7115	-1.1758	-1.1770
16	Dinitrogén-monoxid (N <sub>2</sub> O)	-183.6745	-0.9053	-0.9068	-183.7333	-0.8465	-0.8480
17	Nitrogén-trifluorid (NF <sub>3</sub> )	-352.5318	-1.4009	-1.4032	-352.6473	-1.2855	-1.2877
18	Etén, tetrafluor- (F <sub>2</sub> C=CF <sub>2</sub> )	-473.4123	-1.8891	-1.8904	-473.5679	-1.7333	-1.7347
19	Acetonitril, trifluor- (CF <sub>3</sub> CN)	-428.4764	-1.7926	-1.7941	-428.6057	-1.6630	-1.6647
20	Propin (C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> )	-115.8630	-0.6927	-0.6954	-115.8996	-0.6561	-0.6588
21	Allén (C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> )	-115.8603	-0.6932	-0.6962	-115.8971	-0.6563	-0.6594
22	Ciklopropén (C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> )	-115.8219	-0.6981	-0.7014	-115.8555	-0.6645	-0.6679
23	Propilén (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )	-117.0706	-0.7114	-0.7173	-117.1081	-0.6739	-0.6799
24	Ciklopropán (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )	-117.0581	-0.7106	-0.7171	-117.0912	-0.6775	-0.6840
25	Propán (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )	-118.2630	-0.7304	-0.7389	-118.2990	-0.6944	-0.7029
26	Transz-1,3-butadién (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> )	-154.9182	-0.9285	-0.9342	-154.9667	-0.8800	-0.8857
27	Dimetilacetilén (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> )	-154.9075	-0.9265	-0.9310	-154.9535	-0.8806	-0.8850
28	Metilénciklopropán (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> )	-154.8863	-0.9254	-0.9315	-154.9300	-0.8817	-0.8878
29	Biciklo[1.1.0]bután (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> )	-154.8706	-0.9343	-0.9408	-154.9116	-0.8932	-0.8997
30	Ciklobutén (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> )	-154.8986	-0.9294	-0.9360	-154.9421	-0.8859	-0.8924
31	Ciklobután (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> )	-156.0964	-0.9441	-0.9534	-156.1389	-0.9016	-0.9109

32	Izobutén (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> )	-156.1097	-0.9493	-0.9574	-156.1574	-0.9015	-0.9096
33	Transz-bután (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )	-157.2976	-0.9666	-0.9775	-157.3442	-0.9200	-0.9309
34	Izobután (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )	-157.2982	-0.9693	-0.9803	-157.3447	-0.9227	-0.9338
35	Spiropentán (C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> )	-193.9166	-1.1632	-1.1721	-193.9667	-1.1131	-1.1220
36	Benzol (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	-230.7019	-1.3515	-1.3581	-230.7631	-1.2902	-1.2969
37	Difluormetán (H <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> )	-237.8948	-0.9670	-0.9698	-237.9780	-0.8838	-0.8867
38	Trifluormetán (HCF <sub>3</sub> )	-336.7692	-1.3165	-1.3192	-336.8797	-1.2059	-1.2087
39	Metilamin (H <sub>3</sub> C-NH <sub>2</sub> )	-95.2089	-0.5529	-0.5586	-95.2470	-0.5147	-0.5204
40	Acetonitril (CH <sub>3</sub> -CN)	-131.9255	-0.7339	-0.7366	-131.9639	-0.6954	-0.6981
41	Nitrometán (CH <sub>3</sub> -NO <sub>2</sub> )	-243.6570	-1.2086	-1.2134	-243.7395	-1.1261	-1.1309
42	Metilnitril (CH <sub>3</sub> -O-N=O)	-243.6624	-1.2001	-1.2049	-243.7396	-1.1228	-1.1277
43	Hangyasav (HCOOH)	-188.7597	-0.8968	-0.8996	-188.8278	-0.8287	-0.8315
44	Metil-formiát (HCOOCH <sub>3</sub> )	-227.7867	-1.1240	-1.1291	-227.8599	-1.0508	-1.0559
45	Acetamid (CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub> )	-207.9738	-1.0934	-1.0993	-208.0457	-1.0215	-1.0274
46	Azirdin (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH)	-133.0370	-0.7658	-0.7720	-133.0797	-0.7231	-0.7294
47	Cianogén (NCCN)	-184.5863	-0.9820	-0.9813	-184.6340	-0.9342	-0.9336
48	Dimetilamin ((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH)	-134.2378	-0.7848	-0.7931	-134.2831	-0.7394	-0.7477
49	Transz-etilamin (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> )	-134.2465	-0.7870	-0.7953	-134.2950	-0.7386	-0.7468
50	Ketén (CH <sub>2</sub> CO)	-151.7228	-0.7830	-0.7843	-151.7725	-0.7331	-0.7345
51	Oxirán (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O)	-152.8655	-0.8051	-0.8098	-152.9138	-0.7568	-0.7616
52	Acetaldehid (CH <sub>3</sub> CHO)	-152.9144	-0.8002	-0.8044	-152.9648	-0.7498	-0.7540
53	Glioxál (HCOCOH)	-226.5891	-1.1033	-1.1055	-226.6620	-1.0303	-1.0326
54	Etanol (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH)	-154.0743	-0.8303	-0.8371	-154.1320	-0.7725	-0.7794
55	Dimetil-éter (CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> )	-154.0634	-0.8219	-0.8288	-154.1147	-0.7705	-0.7774
56	Vinil-fluorid (CH <sub>2</sub> =CHF)	-176.8809	-0.8298	-0.8328			
57	Acilonitril (CH <sub>2</sub> =CHCN)	-169.7653	-0.9527	-0.9552	-169.8135	-0.9044	-0.9070
58	Aceton (CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> )	-191.9606	-1.0365	-1.0427	-192.0215	-0.9755	-0.9817
59	Ecetsav (CH <sub>3</sub> COOH)	-227.8079	-1.1322	-1.1373	-227.8868	-1.0532	-1.0584
60	Acetil-fluorid (CH <sub>3</sub> COF)	-251.7959	-1.1546	-1.1583	-251.8779	-1.0726	-1.0763
61	Izopropanol (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH)	-193.1138	-1.0678	-1.0771	-193.1819	-0.9998	-1.0091
62	Metil-etil-éter (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>3</sub> )	-193.1033	-1.0569	-1.0662	-193.1653	-0.9948	-1.0042
63	Trimetilamin ((CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N)	-173.2681	-1.0192	-1.0302	-173.3209	-0.9664	-0.9775
64	Furán (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O)	-228.6230	-1.2378	-1.2429	-228.6893	-1.1714	-1.1766
65	Pirrol (C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N)	-208.8061	-1.2009	-1.2072	-208.8677	-1.1392	-1.1456
66	Piridin (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N)	-246.6940	-1.3991	-1.4056	-246.7599	-1.3331	-1.3397

67	Metil-allén (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> )	-154.8984	-0.9287	-0.9340	-154.9453	-0.8818	-0.8871
68	Izoprén (C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> )	-193.9557	-1.1669	-1.1748	-194.0145	-1.1080	-1.1160
69	Ciklopentán (C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> )	-195.1627	-1.1805	-1.1925	-195.2155	-1.1277	-1.1397
70	n-Pentán (C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> )	-196.3321	-1.2032	-1.2165	-196.3892	-1.1461	-1.1593
71	Neo pentán (C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> )	-196.3328	-1.2103	-1.2238	-196.3897	-1.1534	-1.1670
72	1,3-Ciklohexadién (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> )	-231.8302	-1.3782	-1.3873	-231.8943	-1.3142	-1.3233
73	1,4-Ciklohexadién (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> )	-231.8321	-1.3769	-1.3860	-231.8971	-1.3119	-1.3210
74	Ciklohexán (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> )	-234.2069	-1.4163	-1.4313	-234.2700	-1.3532	-1.3682
75	n-Hexán (C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> )	-235.3666	-1.4393	-1.4547	-235.4342	-1.3716	-1.3871
76	3-Metil-pentán (C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> )	-235.3631	-1.4446	-1.4601	-235.4306	-1.3771	-1.3925
77	Toluol (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> )	-269.7387	-1.5912	-1.5994	-269.8101	-1.5198	-1.5281
78	n-Heptán (C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> )	-274.4011	-1.6755	-1.6932	-274.4793	-1.5973	-1.6150
79	Ciklooktatetraén (C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> )	-307.5215	-1.8125	-1.8208	-307.6058	-1.7282	-1.7365
80	n-Oktán (C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> )	-313.4356	-1.9119	-1.9320	-313.5243	-1.8232	-1.8433
81	Naftalin (C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> )	-383.3526	-2.2336	-2.2425	-383.4489	-2.1372	-2.1462
82	Ecetsav metil-észter (CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub> )	-266.8340	-1.3613	-1.3681	-266.9181	-1.2771	-1.2840
83	t-Butanol (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COH	-232.1517	-1.3080	-1.3197	-232.2299	-1.2298	-1.2414
84	Anilin (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> )	-285.7291	-1.6485	-1.6570	-285.8124	-1.5652	-1.5737
85	Fenol (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH)	-305.5560	-1.6909	-1.6981	-305.6472	-1.5996	-1.6069
86	Divinil-éter (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O)	-229.7589	-1.2594	-1.2657	-229.8327	-1.1856	-1.1919
87	Tetrahydrofuran (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O)	-230.9748	-1.2709	-1.2811	-231.0431	-1.2024	-1.2127
88	Ciklopentanon (C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O)	-268.8645	-1.4831	-1.4930	-268.9417	-1.4058	-1.4157
89	Benzokinin (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> )	-379.2309	-1.9859	-1.9908	-379.3404	-1.8762	-1.8813
90	Urea (NH <sub>2</sub> -C(=O)-NH <sub>2</sub> )	-223.9822	-1.1452	-1.1514	-224.0646	-1.0628	-1.0690
91	Pirimidin (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> )	-262.6910	-1.4430	-1.4493	-262.7621	-1.3719	-1.3782
92	Butándinitril (N≡C-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C≡N)	-262.6861	-1.4448	-1.4490	-262.7580	-1.3729	-1.3770
93	Pirazin (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> )	-262.6805	-1.4535	-1.4597	-262.7513	-1.3826	-1.3889
94	Acetil-acetilén (CH <sub>3</sub> -C(=O)-C≡CH)	-228.5861	-1.2384	-1.2415	-228.6555	-1.1691	-1.1721
95	Krotonaldehid (CH <sub>3</sub> -CH=CH-CHO)	-229.8016	-1.2499	-1.2559	-229.8727	-1.1787	-1.1848
96	Ecetsav-anhidrid (CH <sub>3</sub> -C(=O)-O-C(=O)-CH <sub>3</sub> )	-379.5790	-1.9011	-1.9083	-379.6956	-1.7844	-1.7916
97	Izobután-nitril ((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-C≡N)	-209.9956	-1.2090	-1.2167	-210.0552	-1.1493	-1.1571

98	Metil-etil-ke-ton (CH <sub>3</sub> -CO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> )	-230.9962	-1.2719	-1.2805	-231.0671	-1.2010	-1.2096
99	Izobutanal ((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-CHO)	-230.9839	-1.2753	-1.2840	-231.0550	-1.2040	-1.2130
100	1,4-Dioxán (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> )	-305.8227	-1.5967	-1.6084	-305.9163	-1.5029	-1.5148
101	Tetrahidropirrol (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> NH)	-211.1440	-1.2332	-1.2450	-211.2065	-1.1706	-1.1825
102	Nitro-s-bután (CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-NO <sub>2</sub> )	-360.7691	-1.9189	-1.9309	-360.8821	-1.8059	-1.8179
103	Dietil-éter (CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> )	-232.1432	-1.2936	-1.3051	-232.2158	-1.2209	-1.2325
104	Dimetil-acetál (CH <sub>3</sub> -CH(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	-306.9912	-1.6224	-1.6347	-307.0873	-1.5261	-1.5386
105	t-Butilamin ((CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-NH <sub>2</sub> )	-212.3203	-1.2668	-1.2799	-212.3895	-1.1977	-1.2108
106	N-metil-pirrol (cyc-C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N-CH <sub>3</sub> )	-247.8369	-1.4352	-1.4437	-247.9061	-1.3659	-1.3745
107	Tetrahidropirán (C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O)	-270.0161	-1.5066	-1.5200	-270.0943	-1.4283	-1.4418
108	Dietilketon (CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> )	-270.0316	-1.5066	-1.5174	-270.1124	-1.4257	-1.4366
109	Izopropil-acetát (CH <sub>3</sub> -C(=O)-O-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	-344.9123	-1.8354	-1.8471	-345.0173	-1.7304	-1.7420
110	Piperidin (cyc-C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> NH)	-250.1859	-1.4702	-1.4849	-250.2582	-1.3978	-1.4125
111	t-Butil-metil-éter (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-O-CH <sub>3</sub> )	-271.1737	-1.5380	-1.5519	-271.2563	-1.4553	-1.4693
112	1,3-Difluorbenzol(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F <sub>2</sub> )	-428.4033	-2.0614	-2.0666	-428.5294	-1.9352	-1.9405
113	1,4-Difluorbenzol(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F <sub>2</sub> )	-428.4017	-2.0620	-2.0672	-428.5278	-1.9357	-1.9411
114	Fluorbenzol (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F)	-329.5531	-1.7069	-1.7130	-329.6467	-1.6132	-1.6193
115	Di-izopropil-éter (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-O-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	-310.2167	-1.7714	-1.7875	-310.3098	-1.6782	-1.6944
116	Etán,-hexafluor- (C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> )	-672.3791	-2.6089	-2.6119	-672.5913	-2.3966	-2.3998
117	Azulén (C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> )	-383.2806	-2.2531	-2.2618	-383.3792	-2.1545	-2.1633



A 6-311+G(2d,p) bázis használatakor megfordul a helyzet, a REEF-HF eredmények jobbak, mint a sokkal költségesebb REBECEP eredmények, és megközelítik az 1,5 kcal/mol átlagos abszolút hibát, ami figyelemre méltóan jó eredmény. Ebből arra következtethetünk, hogy az explicit G3 ZPE és termikus korrekció komolyabb hibát visz a rendszerbe, és az implicit parametrizálás (illesztés) ezt a hibát képes kompenzálni a nagyobb bázis esetében.

Megállapítható, hogy a stockholder töltésekkel határozottan javulnak a REBECZEP és REEF-HF módszerrel kapott eredmények (19. táblázat). A REBECEP módszerrel a 6-311+G(2d,p) bázist és NPA parciális töltéseket használva 1,86 kcal/mol illetve 2,35 kcal/mol átlagos abszolút eltérés és szórásnégyzet adódott (15. táblázat), addig a REBECZEP parametrizáció ugyancsak NPA töltéssel ezeket az értékeket 1,48 és 1,96 kcal/mol-ra csökkentti (19. táblázat). Stockholder töltésekkel hasonlóan jó, vagy kissé még jobb eredményeket kapunk. Hasonló tendencia a Mulliken töltések alkalmazásakor is megfigyelhető, bár az itt nem közölt Mulliken töltésekkel kapott eredmények mindig rosszabbak, mint a másik két töltéssel kapott eredményeink.

Mint korábban említettük az adatbázis molekulái közül a legnagyobb eltérést ismét az azulénre (117) kaptuk (-8,0-tól -10,0 kcal/mol módszertől függetlenül). Ugyancsak nagy eltéréseket tapasztaltunk a COF<sub>2</sub>, a biciklobután, valamint a ciklopropén esetében. A ciklopropénre és biciklobutánra kapott nagy eltérések a molekulák feszült térszerkezetével magyarázhatók (a hiba tartomány -3,1 -6,3 kcal/mol). A korábbi REBECEP paraméterekkel és NPA töltésekkel számolva a legnagyobb pozitív eltérés a butándinitril esetében adódott. Stockholder töltéssel a kísérleti értékhez közeli eredmény adódik a butándinitril esetében. Az öt legnagyobb eltérést mutató molekula nélkül 1,22 kcal/mol átlagos eltérést kaptunk NPA töltéssel és 6-311+G(2d,p) bázissal, ami azt mutatja, hogy a különleges szerkezetű molekulák elhagyása után az eredmény ugrásszerűen javul. Ebből arra lehet következtetni, hogy egy vegyület-családon belül a REEF-HF módszer jól alkalmazható. A REBECEP módszernél tapasztaltakhoz hasonlóan a stockholder töltések nem adnak most sem jó eredményt a kisebb méretű, nagy elektronegativitású molekulák esetében a 6-31G(d) bázissal. A kísérleti értékhez képest több mint 4 kcal/mol eltérést kaptunk az ammónia, víz, hidrogén-fluorid, acetonitril és t-butilamin molekulák esetében. Az NPA töltések ugyanezen bázis esetében a dinitrogén-monoxid és a 2-butin molekulákra adnak rossz egyezést a kísérlettel. A bázis növelésétől függetlenül stockholder töltésekkel nagy eltérések adódnak a COF<sub>2</sub>, biciklobután és a t-butilamin molekulák esetében. Az NPA töltések alkalmazásakor a ciklopropén, biciklobután, benzol, butándinitril és N-metil-pirrol molekulák mutatnak nagy eltérést mindkét bázissal.

**18. táblázat.** A REEF-HF módszerrel számított standard képződési entalpiák hibái [kcal/mol].<sup>a</sup>

No	Molekula	Hiba (Expt-REEF-HF)			
		6-31G(d)		6-311+G(2d,p)	
		NPA	Stockh.	NPA	Stockh.
1	Metán (CH <sub>4</sub> )	-1.3	0.4	0.1	0.2
2	Ammónia (NH <sub>3</sub> )	0.0	-4.3	0.0	-2.8
3	Víz (H <sub>2</sub> O)	-2.6	-4.0	-0.3	-1.8
4	Hidrogenfluorid (HF)	-3.4	-5.3	-0.1	-2.5
5	Acetilén (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )	-2.9	1.7	1.1	1.9
6	Etilén (H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub> )	-1.4	1.8	2.5	3.0
7	Etán (H <sub>3</sub> C-CH <sub>3</sub> )	0.5	1.6	1.4	1.6
8	Hidrogencianid (HCN)	0.2	1.9	1.8	1.4
9	Formaldehid (H <sub>2</sub> C=O)	-2.8	-0.9	0.4	0.6
10	Metanol (CH <sub>3</sub> -OH)	-0.1	0.3	2.2	1.8
11	Hidrazin (H <sub>2</sub> N-NH <sub>2</sub> )	-0.7	-0.9	0.9	0.0
12	Hidrogenperoxid (HO-OH)	-0.6	-2.7	-0.9	-3.4
13	Széndioxid (CO <sub>2</sub> )	-2.4	-3.6	1.2	0.0
14	Szén-tetrafluorid (CF <sub>4</sub> )	3.4	3.1	2.6	0.2
15	Karbonil-difluorid (COF <sub>2</sub> )	-5.7	-6.4	-3.5	-4.9
16	Dinitrogén-monoxid (N <sub>2</sub> O)	-4.1	0.2	-2.1	2.3
17	Nitrogén-trifluorid (NF <sub>3</sub> )	-0.5	-0.7	0.3	-0.5
18	Ethén, tetrafluor- (F <sub>2</sub> C=CF <sub>2</sub> )	-2.5	-2.0	0.0	2.9
19	Acetonitril, trifluor- (CF <sub>3</sub> CN)	0.8	-0.4	-0.3	-0.4
20	Propin (C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> )	0.6	3.3	3.1	3.4
21	Allén (C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> )	-1.4	1.3	1.9	2.4
22	Ciklopropén (C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> )	-5.6	-3.1	-3.5	-3.1
23	Propilén (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )	-0.2	1.8	2.7	2.9
24	Ciklopropán (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )	0.8	2.3	0.4	0.4
25	Propán (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )	0.9	1.5	1.5	1.6
26	Transz-1,3-butadién (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> )	-1.8	1.4	2.8	3.3
27	Dimetilacetilén (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> )	3.4	4.3		4.1
28	Metilén-ciklopropán (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> )	1.5	3.1	2.1	2.0
29	Biciklo[1.1.0]bután (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> )	-4.6	-3.4	-5.6	-5.6
30	Ciklobutén (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> )	-2.5	-2.2	-1.4	-1.6
31	Ciklobután (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> )	1.5	0.7	0.4	0.1
32	Izobutén (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> )	-0.5	0.6	1.7	1.5
33	Transz-bután (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )	0.9	1.2	1.3	1.4
34	Izobután (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )	-0.6	-0.5	-0.2	-0.3
35	Spiropentán (C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> )	0.6	1.6	-1.8	-2.1
36	Benzol (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	3.8	3.8	4.1	3.6
37	Difluormetán (H <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> )	-1.5	-0.1	0.7	1.0
38	Trifluormetán (HCF <sub>3</sub> )	0.1	1.3	0.0	0.2
39	Metilamin (H <sub>3</sub> C-NH <sub>2</sub> )	-1.0	-1.0	0.9	0.1
40	Acetonitril (CH <sub>3</sub> -CN)	3.2	2.8	3.3	1.9
41	Nitrometán (CH <sub>3</sub> -NO <sub>2</sub> )	0.6	0.9	1.3	0.6
42	Metilnitrit (CH <sub>3</sub> -O-N=O)	2.0	1.3	0.9	0.2
43	Hangyasav (HCOOH)	-0.8	0.8	-0.2	0.6
44	Metil-formiát (HCOOCH <sub>3</sub> )	-0.2	2.5	0.2	1.7
45	Acetamid (CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub> )	-0.1	0.4	-0.5	-0.4
46	Aziridin (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH)	-1.7	-0.6	-1.3	-1.4
47	Cianogén (NCCN)	-3.0	-4.6	-2.7	-2.7
48	Dimetilamin ((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH)	-1.7	0.3	0.0	0.9
49	Transz-etilamin (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> )	0.9	-0.1	1.9	0.8
50	Ketén (CH <sub>2</sub> CO)	-3.6	-2.0	-0.8	0.0
51	Oxirán (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O)	-0.7	-0.3	-0.7	-1.2
52	Acetaldehid (CH <sub>3</sub> CHO)	-0.6	0.2	1.1	0.9
53	Glioxál (HCOCOH)	0.2	-0.8	2.2	1.0
54	Etanol (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH)	1.3	0.3	2.3	1.7

55	Dimeti-léter (CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> )	0.0	2.0	1.9	2.6
56	Vinil-fluorid (CH <sub>2</sub> =CHF)	-1.0	1.4		
57	Acrilonitril (CH <sub>2</sub> =CHCN)	-0.3	0.1	1.3	0.4
58	Aceton (CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> )	0.9	0.9	1.4	0.7
59	Ecetsav (CH <sub>3</sub> COOH)	1.5	1.6	0.6	0.8
60	Acetil-fluorid (CH <sub>3</sub> COF)	-0.6	-0.9	-0.4	-0.9
61	Izopropanol (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH)	0.3	-0.6	0.8	0.3
62	Metil-etil-éter (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>3</sub> )	1.6	2.3	2.4	3.0
63	Trimetilamin ((CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N)	-3.9	0.1	-2.2	0.3
64	Furán (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O)	-3.0	-0.1	-3.1	-1.2
65	Pirrol (C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N)	-2.8	1.2	-2.4	0.0
66	Piridin (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N)	3.1	2.8	2.2	2.4
67	Metil-allén (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> )	-0.4	1.4	2.1	2.4
68	Izoprén (C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> )	-2.3	-0.2	1.6	1.6
69	Ciklopentán (C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> )	2.0	-0.3	-0.2	-0.7
70	n-Pentán (C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> )	0.7	0.6	0.8	0.9
71	Neo-pentán (C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> )	-3.3	-3.7	-3.3	-4.1
72	1,3-Ciklohexadién (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> )	0.4	-0.6	1.0	0.4
73	1,4-Ciklohexadién (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> )	1.3	0.2	2.4	1.9
74	Ciklohexán (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> )	1.6	-1.2	-1.0	-1.3
75	n-Hexán (C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> )	0.9	0.4	0.8	0.9
76	3-Metil pentán (C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> )	-2.0	-2.6	-2.3	-2.5
77	Toluol (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> )	2.4	1.9	2.1	1.4
78	n-Heptán (C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> )	1.0	0.1	0.6	0.7
79	Ciklooktatetraén (C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> )	-2.1	-2.6	0.4	-0.2
80	n-Oktán (C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> )	0.9	-0.4	0.2	0.3
81	Naftalin (C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> )	3.9	2.2	2.4	1.3
82	Ecetsav-metil-észter (CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub> )	1.0	2.5	0.2	1.3
83	t-Butanol (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COH	-2.7	-3.0	-2.2	-2.8
84	Anilin (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> )	0.4	0.4	0.4	0.1
85	Fenol (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH)	0.4	0.5	0.1	0.3
86	Divinil-éter (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O)	-4.5	0.5	-0.5	2.2
87	Tetrahydrofurán (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O)	3.6	0.9	0.9	0.6
88	Ciklopentanon (C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O)	3.7	1.2	1.1	0.1
89	Benzokinon (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> )	0.8	-2.7	0.4	-1.6
90	Urea (CH <sub>4</sub> ON <sub>2</sub> )	1.6	1.8	0.4	0.5
91	Pirimidin (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> )	2.1	2.8	1.1	2.3
92	Butándinitril (N≡C-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C≡N)	6.1	2.7	4.7	1.8
93	Pirazin (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> )	0.5	-0.6	-1.7	-0.8
94	Acetil-acetilén (CH <sub>3</sub> -C(=O)-C≡CH)	-3.6	-3.0	-1.7	-2.5
95	Krotonaldehid (CH <sub>3</sub> -CH=CH-CHO)	1.1	1.6	3.3	2.8
96	Ecetsav-anhidrid (CH <sub>3</sub> -C(=O)-O-C(=O)-CH <sub>3</sub> )	0.0	1.1	-2.4	-0.6
97	Izobután-nitril ((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-C≡N)	1.5	-0.1	1.1	-0.9
98	Metil-etil-keton (CH <sub>3</sub> -CO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> )	1.5	1.0	1.2	0.6
99	Izobutanal ((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-CHO)	-1.8	-1.7	-1.0	-1.3
100	1,4-Dioxán (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> )	5.3	1.9	2.1	1.6
101	Tetrahidropirrol (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> NH)	1.0	-0.9	-0.1	-0.2
102	Nitro-s-bután (CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-NO <sub>2</sub> )	1.6	-1.2	-0.6	-2.2
103	Dietil-éter (CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> )	2.2	1.6	1.8	2.3
104	Dimetil-acetál (CH <sub>3</sub> -CH(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	-0.8	1.8	-1.6	0.5
105	t-Butilamin ((CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-NH <sub>2</sub> )	-3.9	-5.2	-3.4	-4.9
106	N-metil-pirrol (cyc-C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N-CH <sub>3</sub> )	-5.0	0.9	-4.4	-0.4
107	Tetrahidropirán (C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O)	3.4	0.3	0.0	-0.1
108	Dietil-keton (CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> )	2.6	1.6	1.6	1.1
109	Izopropil-acetát (CH <sub>3</sub> -C(=O)-O-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	0.8	0.8	-1.8	-0.8
110	Piperidin (cyc-C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> NH)	0.6	-1.7	-1.6	-1.7

111	t-Butil-metil-éter ((CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-O-CH <sub>3</sub> )	-4.1	-2.7	-4.1	-3.4
112	1,3-Difluorbenzol (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F <sub>2</sub> )	0.2	0.5	-0.2	0.5
113	1,4-Difluorbenzol (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F <sub>2</sub> )	0.7	0.6	0.1	0.3
114	Fluorbenzol (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F)	2.0	2.0	1.8	1.7
115	Di-izopropil-éter ((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-O-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	-1.5	-1.6	-2.8	-2.1
116	Etán,-hexafluor- (C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> )	1.9	1.4	-1.0	-0.4
117	Azulén (C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> )	-8.0	-9.9	-8.3	-9.5

<sup>a</sup> A 11. egyenlet alapján számítva

Összefoglalva a REEF-HF parametrizáció alkalmazása, különösen a nagyobb bázis alkalmazása esetében, előnyös, hiszen nemcsak a módszer teljesítőképességét javítja, hanem az időigényes frekvencia számítást feleslegessé teszi a ZPE és termikus korrekciók implicit beolvasztása a parametrizációba. Megállapítható, hogy a kisebbik bázis alkalmazása esetében előnyös a stockholder töltések használata.

**19. táblázat.** A REEF-HF módszerrel számított standard képződési entalpiák hibáinak statisztikai adatai [kcal/mol].<sup>a</sup>

	Hiba (Expt-REBECEP)			
	6-31G(d)			
	REBECEP <sup>a</sup>		REEF-HF	
	NPA	Stockh.	NPA	Stockh.
A molekulák száma	117	117	117	117
Szórás	2.58	2.26	2.40	2.23
Az átlagos hiba	-0.30	-0.05	-0.21	0.01
Az átlagos abszolút hiba	2.04	1.68	1.85	1.67
	6-311+G(2d,p)			
	REBECEP <sup>a</sup>		REEF-HF	
	NPA	Stockh.	NPA	Stockh.
	A molekulák száma	116	116	115
Szórás	1.96	2.02	2.03	2.08
Az átlagos hiba	0.08	0.07	0.16	0.13
Az átlagos abszolút hiba	1.48	1.50	1.55	1.54

<sup>a</sup> Csak ZPE korrekció.

A kísérleti képződéshő csekély számítási munkával történő reprodukálására több jelentős kísérlet történt (megemlítendő, hogy a fél-empirikus módszerek is a kísérleti standard képződéshőre empirikusan illesztett atomi paraméterekkel próbálják megbecsülni a képződéshőt, de ez nem tartozik a doktori munkám témájához). Wiberg a nem-relativisztikus HF-SCF/6-31G(d) teljes energiákhoz adott ún. „csoport paraméterekkel” közelítette a kísérleti képződési entalpiát.<sup>63</sup> Ezt a módszert Schleyer finomította tovább, és atomi korrekciókat vezetett be.<sup>64</sup> Dewar „single-atom equivalent correction” módszerének lényege az, hogy az empirikus korrekció csak a molekulában jelenlévő atomok számától és minőségétől függ:<sup>65</sup>

$$\Delta H_f^0(\mathbf{M}, \text{Dewar}) = E_T(\mathbf{M}, \text{HF}/6\text{-}31\text{G}(\text{d})) + \sum_{A=1}^M \Delta H(\mathbf{A}, \text{corr.}), \quad (13)$$

ahol  $\Delta H_f^0(\mathbf{M}, \text{Dewar})$  az  $\mathbf{M}$  molekula Dewar módszerrel számított standard képződési entalpiája,  $E_T(\mathbf{M}, \text{HF/6-31G(d)})$  az  $\mathbf{M}$  molekula HF/6-31G(d) módszerrel számított energiája az egyensúlyi geometriát használva,  $\Delta H(\mathbf{A}, \text{corr.})$  az atomi korrekciós faktor, amelyet a molekula minden atomjára összegezni kell. Ezek a korrekciók implicit tartalmazzák a 6. egyenletben szereplő tagokat a teljes energia kivételével.

A módszer hátránya nemcsak az, hogy nem tesz különbséget a szerkezeti izomerek között, hanem azért, hogy atomi energia paramétereket alkalmaz, nem képes a pozitív kation, semleges molekula és a negatív anion között különbséget tenni. Ugyanezen oknál fogva ezzel a módszerrel a reakcióentalpiák sem számolhatók pontosabban, mint a HF-SCF módszerrel, mivel az atomi korrekciók a reakcióegyenlet két oldalán kiejtik egymást. A REEF-HF korrekciós energia formula előnye ezzel szemben az, hogy az atomi parciális töltéseken keresztül a molekuláris környezet hatása is figyelembe vehető. Így nincs szükség csoportok definiálására. Ez azért előnyös mert általában a kémiai csoportok finomítása nagy számú paraméterhez vezet (mint például molekulamechanikában).

#### **4.8.2. A REEF-HF módszer kiterjesztése a harmadik periódus néhány elemére (Si, S, Cl)**

A továbbiakban az volt a célunk, hogy a 117 molekulát tartalmazó adatbázisunkat kibővítsük olyan atomokat tartalmazó molekulákkal, amelyek harmadik periódusbeli elemeket is tartalmaznak.<sup>66</sup> Az ilyen molekulák a 4.3. alfejezetben leírtak miatt különleges figyelmet és körültekintést igényelnek. A nem-relativisztikus képződési entalpiát itt is a 11. egyenletből nyerjük. Az adatbázis kibővítése a korábbi REBECZTEP atomi korrekciós paraméterek újraoptimalizálását is igényli. Mivel az illesztés a kísérleti entalpiához történik, ezért a REEF-HF paraméterek a relativisztikus effektusokat is tartalmazzák. A relativisztikus effektus az periódusos rendszer második és harmadik periódusának atomjait tartalmazó molekulák esetében néhány kcal/mol is lehet. A G3 módszer továbbfejlesztésekor részletesen tanulmányozták a relativisztikus effektusok hatását a számított képződéshőre.<sup>67</sup> A relativisztikus energia korrekciókat ugyan jelentősnek találták (spin-pálya korrekció, skaláris korrekció), de ezek explicit kiszámítása nem javította a kísérleti képződéshővel való egyezést. Egyszerű empirikus korrekciók segítségével a G3 eredmények szisztematikusan jobbak voltak. Ez a REEF-HF módszer szempontjából kedvező előjel és arra utal, hogy relativisztikus korrekciók implicit parametrizálása hatékony eljárás. A lényeges különbség, hogy a G3 módszernél egy rendkívül költséges eljárás után alkalmazzák az empirikus

illesztést (ami nélkül a G3 eredmények használhatatlanok), az általunk kifejlesztett eljárásban ez egy olyan korábbi fázisban történik, amikor az elvégzett számítási munka még csekély, de a korrekciók már jól működnek.

A 20. táblázatban a kibővített 161 zárthéjú, semleges, és H, C, N, O, F, Si, S, és Cl atomokat magában foglaló molekulát tartalmazó adatbázisra történt illesztéssel kapott atomi paraméterek vannak feltüntetve. A HF-SCF teljes energiát 6-31G(d) és 6-311+G(2d,p) bázissal számoltuk.

**20. táblázat.** Korrekciós paraméterek,  $E_{\text{corr}}(N1, Z_A)$  [Hartree] HF-SCF/6-31G(d) vagy 6-311+G(2d,p) energiák korrekciójára NPA vagy Mulliken töltések segítségével.<sup>a</sup>

$Z_A$	N1	Bázis: 6-31G(d)		Bázis: 6-311+G(2d,p)	
		NPA	Mulliken	NPA	Mulliken
1	2	-0.01363	-0.01799	-0.01830	-0.01879
6	4	-0.12929	-0.12665	-0.16275	-0.16960
6	5	-0.17204	-0.17266	-0.17765	-0.17912
6	6	-0.21503	-0.21406	-0.20604	-0.20613
6	7	-0.24527	-0.24409	-0.22549	-0.22997
6	8	-0.35058	n/a	-0.27903	-0.26292
7	6	-0.27780	-0.27990	-0.27239	-0.28312
7	7	-0.27586	-0.27692	-0.26126	-0.26121
7	8	-0.30705	-0.30514	-0.27739	-0.27694
7	9	-0.37188	n/a	-0.30575	n/a
8	7	n/a	n/a	n/a	-0.39032
8	8	-0.33583	-0.33679	-0.31402	-0.31319
8	9	-0.36115	-0.35520	-0.31932	-0.31237
8	10	-0.35751	n/a	-0.34323	n/a
9	9	-0.36206	-0.36323	-0.33615	-0.34339
9	10	-0.41035	-0.40794	-0.34946	-0.33677
14	11	-0.33671	n/a	-0.36754	-0.40545
14	12	-0.32887	-0.37058	-0.38071	-0.38145
14	13	-0.44558	-0.42449	-0.40720	-0.40145
14	14	-0.45754	-0.45757	-0.42012	-0.42119
16	13	-0.61881	n/a	-0.59482	n/a
16	14	-0.55429	-0.76592	-0.53884	-0.89346
16	15	-0.52742	-0.54667	-0.51098	-0.52745
16	16	-0.54101	-0.54008	-0.51387	-0.51244
16	17	-0.62450	-0.62259	-0.53881	-0.55046
17	15	-0.64367	-0.67072	-0.64630	n/a
17	16	-0.57803	-0.58399	-0.55890	-0.58230
17	17	-0.57711	-0.57622	-0.54856	-0.54225
17	18	-0.61331	-0.59488	-0.55477	-0.58304

<sup>a</sup> Dőlt karakterek jelzik azokat a paramétereket, amelyeket egyetlen molekula határoz meg az adatbázisunkban.

A 20. táblázatból az a következtetés vonható le, hogy a korábbi eredményeinkkel összhangban a kisebb bázis esetében az energiakorrekció abszolút értékben általában nagyobb, vagyis az energia paraméterek negatívabbak, mint a nagy bázis alkalmazásakor. Az elektronszám növelésével a paraméterek értéke csökken, mivel a korrelációs energia az elektronszámmal arányos. Van néhány kiugró érték a 20. táblázatban. Ilyen például az  $E_{\text{corr}}(17, 15)$  ami a  $\text{Cl}^{2+}$  korrekciós paramétere. A túl nagy negatív érték annak tulajdonítható, hogy ilyen elektronszámmal a Cl mindössze egyetlen molekulában fordult elő, és ezért csak egyetlen olyan egyenlet írható fel, ami a paraméter értékét meghatározza. Ez az egyetlen egyenlet egy olyan paraméter értéket szolgáltat, amely az adott molekula esetében pontos egyezést eredményez a kísérlettel, az összes többi paraméter hibáját ez a paraméter kompenzálja. Hasonló következtetés vonható le a  $E_{\text{corr}}(16, 13)$  S, az  $E_{\text{corr}}(14, 11)$  Si és az  $E_{\text{corr}}(8, 10)$  O paraméterek esetében. Ezek a paraméterek ezért nem tekinthetők a többi paraméterhez hasonlóan illesztett paramétereknek, de ez csak az illesztés után derült ki. A teljesség kedvéért ezeket a paramétereket is közöljük. A módszer további fejlesztése során azokat a paramétereket, amelyeket csak egyetlen molekula adatai alapján határoztunk meg törölni fogjuk.

**21. táblázat.** Kísérleti standard képződéshők [kcal/mol] és a REEF-HF módszer hibái HF-SCF/6-31G(d) vagy 6-311+G(2d,p) energiákból számítva NPA vagy Mulliken töltések segítségével.<sup>a</sup>

A molekula neve	Hiba (Expt-Számított)					
	Expt $\Delta H_f^0$		6-31G(d)		6-311+G(2d,p)	
	Érték	Hiba	NPA	Mull	NPA	Mull
1 Metán (CH <sub>4</sub> )	-17.83	0.07	-1.57	-0.79	-0.01	-0.09
2 Ammónia (NH <sub>3</sub> )	-11.00	0.08	0.00	-2.85	0.00	-1.52
3 Víz (H <sub>2</sub> O)	-57.80	0.01	-4.16	-6.87	-1.38	-2.96
4 Hidrogén-fluorid (HF)	-65.10	0.17	-3.93	-4.80	-0.27	-0.51
5 Acetilén (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )	54.35	0.19	-3.17	-1.42	1.00	1.72
6 Etilén (H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub> )	12.52	0.12	-1.47	-0.14	2.42	2.36
7 Etán (H <sub>3</sub> C-CH <sub>3</sub> )	-20.10	0.10	0.17	0.82	1.32	1.43
8 Hidrogén-cianid (HCN)	31.50	0.96	0.26	2.18	1.86	2.77
9 Formaldehid (H <sub>2</sub> C=O)	-26.00	0.12	-1.98	1.02	0.71	2.37
10 Metanol (CH <sub>3</sub> -OH)	-48.00	0.14	-0.63	-1.26	1.69	0.35
11 Hidrazin H <sub>2</sub> N-NH <sub>2</sub> )	22.75	0.12	-1.23	-0.47	0.80	-0.74
12 Hidrogénperoxid (HO-OH)	-32.50	0.05	-2.26	-4.25	-0.47	-2.66
13 Széndioxid (CO <sub>2</sub> )	-94.05	0.03	-1.82	-0.47	1.62	6.05
14 Szén-tetrafluorid (CF <sub>4</sub> )	-223.00	0.30	3.18	1.80	2.64	3.68
15 Karbonil-difluorid (COF <sub>2</sub> )	-149.10	1.40	-5.64	-5.30	-3.27	-2.76
16 Dinitrogén-monoxid (N <sub>2</sub> O)	19.60	0.10	-3.24	-1.31	-1.34	-1.54
17 Nitrogén-trifluorid (NF <sub>3</sub> )	-31.60	0.30	-0.64	2.44	0.23	5.48

18 Etén, tetrafluor- (F <sub>2</sub> C=CF <sub>2</sub> )	-157.40	0.70	-2.62	-3.14	0.08	-0.02
19 Acetonitril, trifluor- (CF <sub>3</sub> CN)	-118.40	0.70	0.81	-1.53	-0.19	1.49
20 Propin (C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> )	44.20	0.20	0.00	0.10	2.91	1.84
21 Allén (C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> )	45.50	0.30	-1.76	-2.33	1.81	1.36
22 Ciklopropén (C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> )	66.20	0.60	-5.69	-5.05	-3.64	-3.87
23 Propilén (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )	4.80	0.20	-0.55	0.31	2.52	2.27
24 Ciklopropán (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )	12.70	0.10	0.34	0.99	0.20	-1.24
25 Propán (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )	-25.00	0.10	0.49	0.95	1.37	1.66
26 Transz-1,3-butadién (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> )	26.30	0.30	-2.00	-0.58	2.64	2.17
27 Dimetilacetilén (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> )	34.80	0.30	2.61	2.35		
28 Metilenciklopropán (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> )	47.90	0.40	0.97	0.52	1.90	1.11
29 Biciklo[1.1.0]bután (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> )	51.90	0.20	-5.09	-4.83	-5.77	-6.86
30 Ciklobutén (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> )	37.40	0.40	-2.77	-2.49	-1.60	-2.13
31 Ciklobután (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> )	6.80	0.10	1.09	1.33	0.17	-0.54
32 Izobutén (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> )	-4.00	0.20	-1.04	-1.34	1.48	0.75
33 Transz-bután (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )	-30.00	0.20	0.46	0.82	1.11	1.70
34 Izobután (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )	-32.10	0.20	-1.10	-0.87	-0.46	-0.46
35 Spiropentán (C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> )	44.30	0.20	-0.02	-0.14	-2.09	-3.98
36 Benzol (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	19.70	0.20	3.32	3.43	3.84	3.14
37 Difluormetán (CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> )	-108.10	0.20	-0.82	0.84	0.86	2.74
38 Trifluormetán (CHF <sub>3</sub> )	-166.60	0.80	0.66	1.59	0.14	1.11
39 Metilamin (H <sub>3</sub> C-NH <sub>2</sub> )	-5.50	0.10	-0.98	-0.32	0.82	-0.18
40 Acetonitril (CH <sub>3</sub> -CN)	18.00	0.10	2.94	3.43	3.36	4.14
41 Nitrometán (CH <sub>3</sub> -NO <sub>2</sub> )	-17.80	0.10	1.78	0.03	2.51	-1.73
42 Metil-nitrit (CH <sub>3</sub> -O-N=O)	-15.90	0.20	3.26	2.45	2.15	-4.36
43 Hangyasav (HCOOH)	-90.50	0.10	-0.91	-0.09	-0.50	0.10
44 Metil-formiát (HCOOCH <sub>3</sub> )	-85.00	0.20	0.65	3.23	0.34	0.87
45 Acetamid (CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub> )	-57.00	0.20	-0.18	-0.54	-0.55	-1.19
46 Aziridin (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH)	30.20	0.20	-1.62	-0.42	-1.30	-2.26
47 Cianogén (NCCN)	73.30	0.20	-2.85	-6.01	-2.51	-2.94
48 Dimetilamin ((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH)	-4.40	0.20	-1.45	0.05	0.04	-0.11
49 Transz-etilamin (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> )	-11.30	0.20	0.72	0.93	1.83	1.00
50 Ketén (CH <sub>2</sub> CO)	-11.40	0.40	-3.49	-2.05	-0.44	1.04
51 Oxirán (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O)	-12.60	0.10	-0.53	-0.04	-0.75	-2.52
52 Acetaldehid (CH <sub>3</sub> CHO)	-39.70	0.10	-0.43	1.53	1.24	2.52
53 Glioxál (HCOCOH)	-50.70	0.20	1.18	4.46	2.88	4.83
54 Etanol (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH)	-56.20	0.10	0.50	-0.83	1.72	0.92
55 Dimetiléter (CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> )	-44.00	0.10	0.49	1.57	1.86	1.14
56 Vinil fluorid (CH <sub>2</sub> =CHF)	-33.2	0.40	-1.06	0.37		
57 Akrilonitril (CH <sub>2</sub> =CHCN)	43.2	0.40	-0.34	0.69	1.35	2.21
58 Aceton (CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> )	-51.9	0.20	0.55	1.45	1.38	1.97
59 Ecetsav (CH <sub>3</sub> COOH)	-103.4	0.40	0.81	0.14	0.18	0.32
60 Acetil-fluorid (CH <sub>3</sub> COF)	-105.7	0.80	-0.58	0.86	-0.18	1.39



61 Izopropanol ((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH)	-65.2	0.10	-0.71	-2.51	0.21	0.10
62 Metil-etil-éter (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>3</sub> )	-51.7	0.20	1.86	2.14	2.24	1.49
63 Trimetilamin ((CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N)	-5.7	0.20	-3.39	-1.21	-2.15	-0.92
64 Furán (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O)	-8.3	0.20	-2.99	-2.81	-2.96	-3.62
65 Pirrol (C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N)	25.9	0.10	-3.18	-3.63	-2.54	-3.53
66 Piridin (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N)	33.6	0.20	3.29	3.87	2.24	2.30
67 Metil-allén (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> )	38.8	0.10	-0.90	-1.44	1.89	1.12
68 Izoprén (C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> )	18	0.30	-2.71	-2.36	1.38	0.30
69 Ciklopentán (C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> )	-18.3	0.20	1.35	0.96	-0.42	-0.65
70 n-Pentán (C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> )	-35.1	0.20	0.16	0.42	0.57	1.33
71 Neo-pentán (C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> )	-40.2	0.20	-3.94	-3.91	-3.59	-4.00
72 1,3-Ciklohexadién (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> )	25.4	0.20	-0.16	-0.51	0.71	0.52
73 1,4-Ciklohexadién (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> )	25	0.10	0.74	-0.02	2.14	1.85
74 Ciklohexán (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> )	-29.5	0.20	0.91	0.05	-1.19	-0.54
75 n-Hexán (C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> )	-39.9	0.20	0.31	0.49	0.50	1.74
76 3-Metil-pentán (C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> )	-41.1	0.20	-2.65	-2.42	-2.60	-2.52
77 Toluol (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> )	12	0.10	1.86	1.40	1.82	0.38
78 n-Heptán (C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> )	-44.9	0.30	0.35	0.44	0.30	1.85
79 Ciklooktatetraén (C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> )	70.7	0.40	-2.51	-3.00	0.11	-0.55
80 n-Oktán (C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> )	-49.9	0.30	0.17	0.18	-0.12	1.75
81 Naftalin (C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> )	35.9	0.40	3.43	2.73	2.10	-0.52
82 Ecetsav-metil-észter (CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub> )	-98.40	0.40	1.31	2.20	0.15	0.03
83 t-Butanol ((CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COH)	-74.70	0.20	-3.85	-5.70	-2.85	-3.34
84 Anilin (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> )	20.80	0.20	0.01	-1.32	0.29	-1.72
85 Fenol (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH)	-23.00	0.20	-0.58	-3.41	-0.35	-1.90
86 Divinil-éter (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O)	-3.30	0.20	-4.30	-4.01	-0.52	-0.93
87 Tetrahydrofuran (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O)	-44.00	0.20	3.53	2.16	0.72	-1.15
88 Ciklopentanon (C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O)	-45.90	0.40	3.19	3.47	1.07	1.41
89 Benzokinon (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> )	-29.40	0.80	0.99	0.12	0.83	0.19
90 Urea (CH <sub>4</sub> ON <sub>2</sub> )	-56.29	0.29	1.77	0.61	0.44	-1.20
91 Pirimidin (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> )	46.80	0.30	3.14	5.23	1.50	2.91
92 Butándinitril (N≡C-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C≡N)	50.10	0.20	5.66	5.97	4.79	8.18
93 Pirazin (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> )	46.90	0.30	0.94	1.48	-1.58	-1.77
94 Acetil-acetilén (CH <sub>3</sub> -C(=O)-C≡CH)	15.60	0.20	-3.71	-3.30	-1.57	0.00
95 Krotonaldehyd (CH <sub>3</sub> -CH=CH-CHO)	-24.00	0.30	1.21	3.16	3.36	3.81
96 Ecetsav-anhidrid (CH <sub>3</sub> -C(=O)-O-C(=O)-CH <sub>3</sub> )	-136.80	0.40	0.36	1.02	-2.11	0.30
97 Isobután-nitril ((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-CN)	5.60	0.30	1.06	1.71	1.03	2.28
98 Metil-etil-kezon (CH <sub>3</sub> -CO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> )	-57.10	0.20	1.04	1.80	1.13	1.75
99 Izobutanal ((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-CHO)	-51.60	0.20	-1.78	0.27	-0.89	1.07
100 1,4-Dioxán (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> )	-75.50	0.20	5.78	4.24	1.97	1.20
101 Tetrahidropirrol (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> NH)	-0.80	0.20	0.98	1.15	-0.21	-0.83
102 Nitro-s-bután (CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-NO <sub>2</sub> )	-39.10	0.40	2.22	0.17	0.40	-0.99

103 Dietil-éter (CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> )	-60.30	0.20	2.22	1.62	1.58	0.94
104 Dimetil-acetál (CH <sub>3</sub> -CH(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	-93.10	0.20	-0.22	0.00	-1.75	0.04
105 t-Butilamin ((CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-NH <sub>2</sub> )	-28.90	0.20	-4.33	-4.53	-3.55	-4.65
106 N-metil-pirrol (cyc-C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N-CH <sub>3</sub> )	24.60	0.10	-5.06	-4.42	-4.53	-1.94
107 Tetrahidropirán (C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O)	-53.40	0.20	3.31	2.12	-0.18	0.10
108 Dietil-keon (CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> )	-61.60	0.20	2.08	2.70	1.48	2.21
109 Izopropil-acetát (CH <sub>3</sub> -C(=O)-O-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	-115.10	0.20	0.56	0.47	-2.00	1.35
110 Piperidin (cyc-C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> NH)	-11.30	0.10	0.41	0.14	-1.71	-1.50
111 t-Butil-metil-éter ((CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-O-CH <sub>3</sub> )	-67.80	0.30	-4.31	-4.51	-4.33	-2.98
112 1,3-Difluorbenzol (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F <sub>2</sub> )	-73.90	0.20	-0.18	0.18	-0.17	0.95
113 1,4-Difluorbenzol (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F <sub>2</sub> )	-73.30	0.20	0.39	0.51	0.07	0.67
114 Fluorbenzol (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F)	-27.70	0.30	1.58	1.83	1.65	1.80
115 (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-O-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-76.30	0.40	-1.85	-3.22	-3.12	0.57
116 Etán,-hexafluor- (C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> )	-321.30	0.80	2.09	1.28	-0.83	-0.26
117 Azulén (C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> )	69.10	0.80	-8.54	-9.76	-8.60	-10.61
123 (SiH <sub>4</sub> )	8.20	0.50	-4.26	-4.28	-0.93	-0.92
125 (H <sub>2</sub> S)	-4.90	0.20	1.09	0.45	0.28	1.12
126 (HCl)	-22.10	0.05	-2.03	-4.91	-0.86	-0.26
127 (SiO)	-24.60	n/a	-0.11	3.34	-0.29	-5.83
128 (CS)	66.90	n/a	1.68	0.39	3.48	3.70
129 (FCl)	-13.20	n/a	2.24	3.07	1.97	0.33
130 (Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	19.10	0.40	0.79	1.22	0.18	0.54
131 (CH <sub>3</sub> Cl)	-19.60	0.50	3.92	3.78	3.10	1.61
132 (H <sub>3</sub> CSH)	-5.50	0.20	-1.45	0.63	1.00	1.94
133 (HOCl)	-17.80	0.50	0.56	-1.18	0.18	-6.72
134 (SO <sub>2</sub> )	-71.00	0.05	-0.17	0.71	-0.46	0.23
135 (CCl <sub>4</sub> )	-22.90	0.50	-4.70	-3.59	-3.45	-4.03
136 (COS)	-33.10	0.30	0.56	-0.16	0.09	3.16
137 (CS <sub>2</sub> )	28.00	0.20	-0.17	-4.23	-1.24	-0.28
138 (SiF <sub>4</sub> )	-386.00	0.20	0.00	0.26	0.00	0.00
139 (SiCl <sub>4</sub> )	-158.40	0.30	0.43	2.68	0.36	6.17
140 (ClNO)	12.40	0.10	-4.92	-9.44	-5.59	0.00
142 (ClF <sub>3</sub> )	-38.00	0.70	0.00	0.00	0.00	-13.53
143 (C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> )	-3.00	0.70	0.59	1.15	-0.09	13.74
144 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	-22.80	0.30	3.33	2.75	2.48	-1.37
145 (CHCl <sub>3</sub> )	-24.70	0.30	-1.24	-0.53	-0.49	-10.50
146 CH <sub>3</sub> SiH <sub>3</sub>	-7.00	1.00	2.97	-2.50	0.64	-0.50
147 (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> S)	19.60	0.30	2.19	2.92	0.75	0.49
148 ((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO)	-36.20	0.20	0.38	-0.16	1.40	-0.22
149 (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SH)	-11.10	0.10	-0.89	0.86	0.72	2.36

150 (CH <sub>3</sub> SCH <sub>3</sub> )	-8.90	0.10	3.58	5.11	2.96	3.78
151 (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl)	-26.80	0.30	4.60	4.02	3.09	1.95
152 (CH <sub>2</sub> =CHCl)	8.90	0.50	4.87	5.01	5.92	3.26
153 (CH <sub>3</sub> COCl)	-58.00	0.20	-0.69	-0.44	-1.28	-1.11
154 (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl)	-31.50	0.30	5.23	4.70	3.30	1.69
155 (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S)	27.50	0.20	-1.29	0.54	-1.29	-5.66
156 (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl)	12.40	0.30	4.45	3.59	3.00	0.46
157 (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> S)	20.80	0.30	4.02	4.73	2.81	3.72
158 (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> S)	-8.20	0.30	3.47	3.97	0.46	1.82
159 (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-Cl	-43.50	0.50	1.78	0.54	-0.52	2.32
160 CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -Cl	-36.96	0.27	4.65	4.05	2.50	0.87
161 (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-SH	-26.20	0.21	-5.10	-3.62	-3.81	-1.59
162 CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -S-S-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	-17.90	0.20	-2.13	-1.95	-1.12	-0.20
163 (Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> )	-55.70	0.80	-0.61	-1.96	-0.13	0.00
164 (C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> S)	20.16	0.22	-1.03	0.41	-1.64	-3.89
165 (C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> S)	-15.18	0.25	3.49	3.63	-0.01	-0.45
166 (SCl <sub>2</sub> )	-4.20	0.80	-5.95	-7.73	-2.01	-9.47
169 (Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S)	-84.80	0.50	0.00	-0.33	0.00	-0.10
173 (CF <sub>3</sub> Cl)	-169.50	0.80	-1.00	-1.55	-1.53	-0.98

<sup>a</sup> A kísérleti adatok a G3/99 adatbázisból származnak.

A REEF-HF módszerrel a 20. táblázatban található paraméterekkel számított standard képződési entalpiák hibáit mutatja a 21. táblázat. Nagyobb eltérések a Cl tartalmú molekuláknál figyelhetők meg HF-SCF/6-311+G(2d,p) módszerrel számolva. Ugyancsak nagyobb eltérések fordulnak elő a Si tartalmú molekuláknál, ebben szerepet játszhat a Si atom képződési entalpiájának nagy kísérleti bizonytalansága.

**22. táblázat.** A REEF-HF módszerrel számított standard képződési entalpiák hibáinak statisztikai adatai a teljes adatbázisra [kcal/mol].<sup>a</sup>

	Hiba (kísérlet – számított)			
	6-31G(d)		6-311+G(2d,p)	
	NPA	Mulliken	NPA	Mulliken
A molekulák száma	161	161	159	159
Szórás	2.58	2.86	2.08	3.20
Átlagos hiba	-0.13	-0.08	0.17	0.03
Átlagos abszolút hiba	1.97	2.14	1.55	2.10

## 4.9. A sűrűségfunkcionál módszerek alkalmazhatósága képződési entalpia számítására

A cserélődési–korrelációs energia számításához használt közelítő funkcionálok minősítésekor nagy hangsúlyt fektetnek arra, hogy a képződési entalpia számítások milyen jó eredményt adnak.<sup>57,69</sup> Ebben az alfejezetben két fő eredményre<sup>70</sup> koncentrálnak: (1) Sikerült egy olyan nem empirikus funkcionált konstruálni, amely pontos képződési entalpiák számítására alkalmazható (TPSS). Ennek a funkcionálnak a csekély és szisztematikus hibája a bázis megfelelő kiválasztásával [6–311G(d,p)] tovább csökkenthető. Így a korábbi sűrűségfunkcionál módszerekhez képest különlegesen nagy pontosság érhető el a G3–3 részadatbázis nagyobb méretű szerves molekuláinak képződési entalpiája kiszámítása esetében is. Ennek az az oka, hogy ez a funkcionál konzisztens eredményeket ad atomokra, kicsi és nagy molekulákra egyaránt. (2) Az általunk tanulmányozott molekulák esetében a korábban kifejlesztett nem empirikus funkcionálok hibája nagyrészt a szabad atomok energiájának hibájából ered.<sup>71</sup> A szabad atomok energiájából származó képződési entalpia hiba a szabad atomokat nem tartalmazó kémiai reakciók esetében kiesik.<sup>72</sup> Így pusztán az atomizációs energiákból számított képződési entalpiák alapján ítélve, félrevezető eredményt kaphatunk azzal kapcsolatban, hogy az adott módszer mennyire alkalmazható reakció entalpiák megbízható kiszámítására. Ez utóbbi feladat lényegesen gyakoribb, mint az atomizációs entalpia kiszámítását igénylő feladatok. Kisebb hibák származnak a bázis tökéletlenségéből és a relativisztikus effektusok elhanyagolásából. A DFT képződési entalpiák esetenként nagymértékben javíthatók egy olyan empirikus paraméter bevezetésével, amely a szabad atom energiáját korrigálja.

A G3–3 adatbázisból kiválasztottuk az 50 legnagyobb hibával számított szénhidrogént és helyettesített szénhidrogént és ezekre végeztünk képződési entalpia számításokat az SVWN5, a PBE GGA, a PKZB meta–GGA és az új TPSS funkcionál használatával. Az összes itt felsorolt számítást az általunk is módosított CADPAC programcsomaggal<sup>73</sup> végeztük. 6–311G(d,p) bázist és önkonzisztens PBE GGA pályákat használtunk. Azért esett erre a bázisra a választás, mert ez a tripla–zéta minőségű bázis képes a TPSS hibájának szisztematikus kompenzálására nemcsak a G3–3, hanem a G2/97 adatbázis molekuláinak esetében is. Az integráláshoz a CADPAC-ba beépített közepes sűrűségű (MEDIUM) rácsot alkalmaztuk. A rácsponatok sűrűsége befolyásolhatja a DFT számítások eredményét, ezért 11 kisebb molekulára és valamennyi atomra elvégeztük a számításokat egy jóval nagyobb sűrűségű (HIGH) ráccsal is. A számított energiák változása két nagyságrenddel kisebb volt a

megkívánt pontosságnál, ezért a sokkal gyorsabb MEDIUM rácsot alkalmaztuk a továbbiakban. A nagyobb molekulákon végzett számítások előtt a G2/97 adatbázis 21 kisebb molekuláján végzett TPSS/6–311G(d,p) számítással kapott képződési entalpiákat hasonlítottuk a bázislimithez közelebb eső 6–311+G(3df,2p) bázissal kapott eredményekhez. Ez alapján megállapítottuk, hogy a 6–311G(d,p) bázis a TPSS módszer tendenciájában túl erősen kötő (az atomokra való bontás energiája kissé, átlagosan 4 kcal/mol–al nagyobb a kelleténél) tulajdonságát képes ellensúlyozni. Az atomok esetében a 6–311G(d,p) bázissal számított energia megegyezik a 6–311+G(3df,3pd) bázissal számított energiával. Ez azért van így, mert a nem gömbszimmetrikus d és f pályák hozzáadása a bázishoz egyáltalán nem befolyásolja az atom energiáját, és az eredeti definíció szerint a 6–311G bázishoz ilyen d és f pályákat szoktak hozzáadni. Ha gömbszimmetrikus függvényt is adunk a bázishoz (ez történik 6 d pálya, ahol az  $x^2 + y^2 + z^2$  pálya gömbszimmetrikus, vagy diffúz pálya hozzáadása esetén), az atom energiája mélyül. Megjegyezzük, hogy a CADPAC mindig 6 d pályát használ, ami kissé mélyíti az nehezebb atomok energiáját, viszont a hidrogén atom esetében jól látható, hogy a p pályák hozzáadása az atomi bázishoz nincs hatással az atom energiájára (lásd 23. táblázat).

Viszont ezek a pályák a molekula energiáját jelentősen befolyásolják. Ennek következtében a 3df helyett csak d használata a molekula energiáját megemeli, miközben az atomok energiáját változatlanul hagyja (ha 5 d és 7 f pályát használunk), így a molekula atomizációs energiája csökken. Ez a hatás szisztematikus és alkalmas arra, hogy egy szisztematikusan túl erősen kötő (angolul overbinding) funkcionál hibáját kiegyenlítse, és nagyon jó eredményeket kapjunk. A CADPAC program használata esetén a 6 d pálya alkalmazása miatt ez az effektus kisebb, de érvényesül. Gaussian programmal számítva a hatás erősebb.

A G3–3 részadatbázisból kiválasztott 50 nagyobb molekulára a 6–311+G(3df,2p) bázissal kapott eredmények alapján a TPSS túlkötő hatása átlagosan 5 kcal/mol, ezt sikeresen kompenzálja az alkalmazott kisebb, 6–311G(d,p) bázis. Mivel a B3LYP és PKZB funkcionálok túl alacsony atomizációs energiát adnak, ezeket a funkcionálok kisebb bázissal kombinálva a képződési entalpia eredmények határozottan romlanak. Ezen funkcionálok esetében feltétlenül a lehető legnagyobb bázist kell alkalmazni, ahhoz, hogy a kísérlettel a lehető legjobb egyezést kapjuk, ami gyakorlati szempontból hátrányos, mert jelentősen megnöveli a számítási időt.

A REEF–HF számítások tesztelésére kialakított G3–3 részadatbázisban található B3LYP/6–31G(d) egyensúlyi geometriát használtuk számításainkhoz.<sup>74</sup> Ezek a geometriák korábban beváltak, és érdemes inkább ezeket használni, mert az MP2 geometriák a molekulák bizonyos méretén felül nem határozhatók meg kellő sebességgel (az MP2 geometria optimalizálás gépidő és lemezterület igénye miatt). Egy képződéshő meghatározására ajánlott módszernek akkor van értelme, ha gyorsan kiszámítható geometriákkal is jól működik.

A képződéshő számítás az alábbi egyenlet szerint történik:

$$\Delta H_f^0(\mathbf{M}, \text{DFT}) = E_T(\mathbf{M}, \text{DFT}) + E_{ZP}(\mathbf{M}, \text{G3X}) + \Delta E_{\text{term}}(\mathbf{M}, \text{G3X}) + \sum_{A=1}^M [\Delta H_f^0(\mathbf{A}, \text{Expt.}) - E_T(\mathbf{A}, \text{corr}) - \Delta E_{\text{term}}(\mathbf{A}, \text{Expt.})], \quad (14)$$

Ez az egyenlet hasonló tagokból áll, mint a RECEP módszer esetében használt 6. egyenlet. A legfontosabb eltérések: a teljes energia kiszámítása DFT módszerrel történik, a képződéshő számításhoz szükséges zéruspontrezgési energiához és a termikus korrekcióhoz a G3 korrekciónál pontosabbnak tartott G3X, azaz a 0.9854 skálafaktorral skálázott B3LYP/6–31G(2df,p) módszerrel számított rezgési frekvenciákat használtuk fel. Nagyon lényeges változás, hogy az atomok DFT módszerrel számított teljes energiáját,  $E_T(\mathbf{A}, \text{corr})$ , korrigáljuk úgy, hogy a kísérlettel a lehető legjobb egyezést kapjuk. Ezáltal kikerüljük az inkonzisztens atomi és molekula energiákból adódó hibákat és jobb képet kapunk arról, hogy az adott módszer az adott molekula halmaz esetében milyen hibával fogja kiszámítani a reakcióentalpiákat. Mint említettük, a reakcióentalpiák kiszámítása a gyakoribb feladat, nagyobb molekulákat a legritkébb esetekben bontanak atomjaira.

**23. táblázat.** Az SVWN5, a PBE, a PKZB és a TPSS funkcióvalokkal valamint 6–311G(d,p) és 6–311+G(3df,2p) bázisokkal számított atomi energiák és azok a 14. egyenletben alkalmazott korrigált értékei [Hartree]

A	SVWN5		PBE		PKZB		TPSS	
	–	korrigált	–	Korrigált	–	korrigált	–	korrigált
6–311G(d,p)								
H	–0.47790	–0.48493	–0.49962	–0.49533	–0.49593	–0.49579	–0.49974	–0.50028
C	–37.46306	–37.51002	–37.79287	–37.80737	–37.78627	–37.78178	–37.86115	–37.86020
N	–54.12659	–54.16772	–54.52706	–54.54207	–54.50246	–54.50107	–54.60761	–54.60809
O	–74.51388	–74.55905	–74.99902	–75.01102	–74.95013	–74.94790	–75.09370	–75.09236
F	–99.09057	–99.12723	–99.65300	–99.66067	–99.57678	–99.57309	–99.75670	–99.75725
6–311+G(3df,2p)								
H	–0.47790	–0.48480	–0.49962	–0.49517	–0.49593	–0.49559	–0.49974	–0.49995
C	–37.46509	–37.51341	–37.79533	–37.81068	–37.78877	–37.78451	–37.86269	–37.86355
N	–54.12987	–54.17466	–54.53075	–54.54902	–54.50605	–54.50821	–54.61034	–54.61436
O	–74.52124	–74.57043	–75.00708	–75.02149	–74.95856	–74.95786	–75.10071	–75.10164
F	–99.10092	–99.13979	–99.66435	–99.67274	–99.58840	–99.58499	–99.76675	–99.76843

Az adott DFT módszer szokásos értelemben vett hibáját is meghatároztuk, ekkor az  $E_T(\mathbf{A}, \text{corr})$  energia helyett az  $E_T(\mathbf{A}, \text{DFT})$  atomi energiát használtuk, ami megfelel a korábban alkalmazott eljárásoknak, így az eredményeink közvetlenül összehasonlíthatók az irodalomban leírt eredményekkel. Az eredetileg számított és a korrigált atomi energiák értékét a 23. táblázatban mutatjuk be négy DFT funkcionál és két bázis esetében.

Az eredmények kiértékelésének egyszerűsítése érdekében a 14. egyenletet átrendeztük és kifejeztük belőle az atomizációs energiát  $[\sum_{A=1}^M E_T(\mathbf{A}) - E_T(\mathbf{M})]$  úgy, hogy a  $\Delta H_f^0(\mathbf{M}, \text{DFT})$

entalpia helyére a kísérleti standard képződési entalpiát írtuk. Az így nyert 'kísérleti' atomizációs energiától való eltérés pontosan egyenlő lesz a kísérleti standard képződési entalpiától való negatív eltéréssel. Az általunk kiválasztott 50 nagyobb molekulára valamint a G2/97 adatbázis 21 kisebb molekulájára vonatkozó standard képződési entalpia hibákat a 24. táblázatban közöljük. A hibák feltüntetésekor mindig kísérleti adatból vonjuk ki a számított adatot. A korábbi tapasztalatokkal összhangban az SVWN5/6–311G(d,p) módszer átlagos abszolút hibája kb. háromszor akkora a G3–3 részadatbázis molekuláira, mint a 21 kisebb molekulára. A PBE és PKZB módszerek átlagos hibája 10,9–ről 32,2 illetve 5,5–ről 17,1 kcal/mol-ra nőnek. Ez alapján és a korábbi irodalmi eredmények alapján megállapítható, hogy ha a G2/97 adatbázisról áttérünk a G3-3 adatbázisra, a vizsgált funkcionálokra a hibák megháromszorozódása a jellemző. A 24. táblázatban szereplő átlagos hibák alapján megállapítható, hogy az SWVN5 és a PBE funkcionál szisztematikusan túlbecsüli, a PKZB funkcionál szisztematikusan alábecsüli az atomizációs energiát. Ugyanezzel a bázissal a TPSS funkcionál átlagos hibája 3.2–ről 2.4 kcal/mol-ra csökken ha a G2/97 adatbázisról áttérünk a G3-3 adatbázisra. A TPSS/6-311G(d,p) módszer átlagos hibája zérushoz közeli kis érték (24. táblázat), és a hibák szórása is kicsi, 3 kcal/mol körüli érték. Érdekes módon a kisebb molekulák esetében a TPSS/6-311G(d,p) módszer nagyobb szórást ad, mint a nagyobb molekulák esetében (lásd 24. táblázat).

A 25. táblázatban szereplő hibastatisztika alapján megállapítható, hogy a 24. táblázatban található nagyon jó TPSS/6-311G(d,p) eredményeket a bázis hiba és a funkcionál hiba kölcsönös kiejtése miatt kaptuk. A nagyobb 6–311G+(3df,2p) bázissal végzett számítások 5,2 kcal/mol átlagos eltérést mutatnak a kiválasztott 50 nagyobb molekula esetében szemben a 24. táblázatban található -0,6 kcal/mol értékkel, ami egyértelműen mutatja, hogy a bázis méretének csökkentése szisztematikusan eltolja az eloszlás középpontját a jó irányba. Erre

csak olyan funkcionálok esetében van lehetőség, amelyek kis mértékű pozitív eltérést adnak a molekula atomizációs energiára. Például a népszerű B3LYP funkcionál esetében, amely a 75 G3-3 molekula esetében átlagosan 8,2 kcal/mol negatív eltérést mutat a 6-311G++(3df,3pd) bázissal, a bázis méretének csökkentése ezt az átlagos eltérést csak fokozná, és becslésünk alapján 14 kcal/mol-ra növekedne abszolút értékben az átlagos hiba. Visszatérve a jó TPSS/6-311G(d,p) eredményekre felmerül az a kérdés, hogy a bázis méretének csökkentése nem okoz-e nagyobb szórást. A 24. és a 25. táblázat szórás adatainak összehasonlítása alapján a válasz egyértelműen nem (minkét szórás 2,7 kcal/mol a vizsgált 50 molekula esetében). Ez azt jelzi, hogy a bázis ilyen csökkentésével az eloszlás szisztematikusan tolódik el a nulla felé, anélkül, hogy az eloszlás széthúzódna. Vagyis a TPSS módszer szempontjából a szisztematikus hibától eltekintve mindkét bázis ugyanúgy viselkedik pl. közel azonos reakcióhőket kapunk. Rendelkezésünkre áll a 75 molekulából álló G3-3 részadatbázis valamennyi molekulájára végzett TPSS/6-311G++(3df,3pd) számítások eredménye is, az átlagos eltérés 5,19 kcal/mol, ami jó egyezést mutat a 25. táblázatban az általunk kiválasztott 50 molekulára érvényes 5,17 kcal/mol-lal. Ebből arra is következtethetünk, hogy (1) az általunk kiválasztott 50 molekula jól reprezentálja a G3-3 részadatbázist, (2) valamint a bázis növelése nem okozza az eloszlás centrumának további eltolódását, az eredményünk konvergens.

A 24. és 25. táblázatban közölt statisztikai adatok alapján megállapítható, hogy a kísérleti képződéshőre a legkisebb négyzetes eltérés minimalizálásával végzett atomi energia optimalás rendkívüli mértékben javította az egyes módszerek teljesítményét. Különösen nagy javulás következik be az SVWN5 funkcionál esetében az általunk vizsgált 50 nagyobb molekula esetében: az átlagos hiba 217 kcal/mol-ról 4,4 kcal/mol-ra csökken (24. táblázat), ami durván fele a korrigálatlan B3LYP módszer átlagos hibájának ugyanerre az 50 molekulára. Igaz a képződéshők hibáinak szórása viszonylag nagy marad. Nagyon jelentős javulás következik be a PBE és a PKZB módszerek esetében, ami arra utal, hogy ezek a módszerek nem konzisztens módon hibáznak az atomok és az általunk kiválasztott 71 molekula esetében. Eredményeink alapján megállapítható, hogy az atomi és molekula energiák közötti inkonzisztencia könnyen kiküszöbölhető az általunk javasolt illesztési eljárás segítségével. A 24. táblázat alapján megállapítható, hogy a PBE funkcionál a korrekciók után különösen jól használható kisebb molekulák standard képződési entalpiáinak becslésére. Megállapítható, hogy a PKZB egy empirikusan illesztett paramétert tartalmazó meta-GGA az atomi korrekciók bevezetése után nem jelent különösebb előrelépést a PBE funkcionálhoz képest, különösen, ha más hibáit is figyelembe vesszük.



**24. táblázat.** Az SWWN5, a PBE, a PKZB és a TPSS funkcionálokkal és 6–311G(d,p) bázissal számított standard képződési entalpiák hibája és a 14. egyetlenben alkalmazott korrigált értékek hibái (kísérlet-számított) [kcal/mol].

Sorsz.	A molekulák neve	SVWN5		PBE		PKZB		TPSS	
		korrigált	korrigált	korrigált	korrigált	korrigált	korrigált	korrigált	korrigált
1	Metán (CH <sub>4</sub> )	41.84	-5.26	-0.63	1.03	1.13	4.30	3.73	2.83
2	Ammónia (NH <sub>3</sub> )	33.73	-5.30	-1.22	-2.57	-3.36	-2.23	-2.98	-3.56
3	Víz (H <sub>2</sub> O)	27.25	-9.91	-4.68	-6.84	-8.03	-6.45	-9.38	-8.69
4	Hidrogén-fluorid (HF)	15.82	-11.60	-4.20	-6.32	-7.27	-4.87	-6.34	-6.79
5	Acetilén (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )	52.35	-15.41	7.28	-5.53	-6.24	-0.43	-2.95	-2.67
6	Etilén (H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub> )	67.29	-9.29	6.39	-1.05	-3.21	2.76	2.07	1.66
7	Etán (H <sub>3</sub> C-CH <sub>3</sub> )	81.32	-4.07	4.08	2.02	-1.79	4.36	4.77	3.67
8	Hidrogén-cianid (HCN)	45.68	-14.01	11.62	-4.20	-2.39	1.38	-1.52	-0.92
9	Formaldehid (H <sub>2</sub> C=O)	57.95	-8.68	10.48	-0.77	-1.29	3.10	0.05	1.23
10	Metanol (CH <sub>3</sub> -OH)	69.35	-6.10	3.50	-2.37	-6.36	-1.79	-2.25	-1.76
11	Hidrazin (H <sub>2</sub> N-NH <sub>2</sub> )	69.42	0.17	7.72	-0.37	-5.04	-2.95	-1.68	-2.16
12	Hidrogénperoxid (HO-OH)	60.01	-5.50	8.22	-1.47	-4.48	-1.49	-4.58	-2.49
13	Széndioxid (CO <sub>2</sub> )	82.42	-3.74	26.57	2.41	0.27	5.89	-1.13	2.13
14	Szén-tetrafluorid (CF <sub>4</sub> )	121.23	-0.27	28.29	-0.04	-12.18	-0.10	0.09	0.16
15	Karbonil-difluorid (COF <sub>2</sub> )	99.05	-4.78	24.94	-1.31	-9.18	-0.33	-3.19	-1.52
24	Ciklopropán (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )	113.23	-1.63	13.41	2.25	-3.59	5.38	4.42	3.80
25	Propán (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )	120.69	-2.98	7.84	2.06	-5.30	3.84	4.48	3.17
27	Dimetilacetilén (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> )	135.32	-9.01	19.29	-0.96	-10.38	1.40	0.83	0.71
33	Transz-bután (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )	160.16	-1.80	11.65	2.15	-8.81	3.33	4.22	2.70
34	Izobután (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )	160.05	-1.92	10.58	1.07	-9.54	2.60	2.80	1.28
56	Vinil fluorid (CH <sub>2</sub> =CHF)	88.98	-6.19	15.81	0.87	-4.91	3.29	3.41	3.24
	Átlagos hiba	81.10	-6.06	9.85	-0.95	-5.33	1.00	-0.24	-0.19
	Átlagos abszolút hiba	81.10	6.08	10.88	2.27	5.46	2.97	3.18	2.72
	Szórás	41.53	4.31	9.32	2.84	3.56	3.39	3.91	3.41

## G3-3 molekulák

67	Metil allén (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> )	138.67	-5.66	22.51	2.25	-6.86	4.93	4.00	3.88
68	Izoprén (C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> )	175.30	-7.32	22.54	-1.43	-13.73	1.05	0.46	0.13
69	Ciklopentán (C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> )	193.06	1.63	19.14	0.54	-14.42	0.53	0.78	-0.25
70	n-Pentán (C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> )	199.17	-1.08	15.05	1.83	-12.61	2.52	3.62	1.89
71	Neo pentán (C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> )	198.86	-1.39	11.85	-1.38	-14.25	0.87	-0.34	-2.06
72	1,3-Ciklohexadién (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> )	209.96	-2.13	31.40	-1.67	-19.39	-1.80	-2.33	-2.17
73	1,4-Ciklohexadién (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> )	209.07	-3.01	30.51	-2.56	-20.70	-3.11	-3.27	-3.12
74	Ciklohexán (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> )	233.64	3.92	21.95	-0.37	-19.85	-1.91	-1.26	-2.50
75	n-Hexán (C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> )	238.72	0.18	18.94	2.00	-16.03	2.08	3.44	1.51
76	3-Metil pentán (C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> )	239.24	0.70	16.84	-0.10	-18.47	-0.35	1.03	-0.90
77	Toluol (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> )	241.15	-0.41	42.11	-0.05	-19.96	0.45	-0.65	-0.01
78	n-Heptán (C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> )	277.85	1.03	22.46	1.80	-19.70	1.40	2.96	0.83
79	Ciklooktatetraén (C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> )	265.08	-5.95	47.02	-4.24	-28.56	-5.33	-5.60	-4.47
80	n-Oktán (C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> )	317.26	2.16	26.21	1.83	-23.26	0.83	2.64	0.29
81	Naftalin (C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> )	334.71	4.74	69.14	-0.31	-30.43	-1.58	-3.71	-1.60
82	Ecetsav metil-észter (CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub> )	172.66	1.11	27.31	1.09	-10.87	0.90	-0.39	1.77
83	t-Butanol ((CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COH)	190.26	-0.04	14.77	-2.27	-16.03	-2.50	-4.22	-4.35
84	Anilin (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> )	239.31	5.82	46.42	1.24	-19.93	-1.55	-2.05	-1.09
85	Fenol (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH)	233.74	2.12	44.82	-1.16	-21.74	-2.92	-5.48	-3.25
86	Divinil-éter (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O)	162.88	-9.79	21.25	-6.54	-18.95	-5.76	0.49	1.74
87	Tetrahidrofurán (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O)	183.61	2.12	21.46	-0.94	-15.27	-1.91	-0.82	-0.26
88	Ciklopentanon (C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O)	214.03	3.07	33.17	1.67	-14.72	1.46	-1.52	-0.47
89	Benzokinon (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> )	247.40	-3.75	57.26	-1.62	-21.04	-0.99	-7.01	-2.70
91	Pirimidin (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> )	193.70	6.56	48.71	4.24	-9.51	3.84	4.11	5.59
92	Butándinitril (NC-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CN)	170.19	-16.94	38.41	-6.06	-14.58	-1.23	-4.21	-2.73
93	Pirazin (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> )	189.78	2.65	45.02	0.56	-13.15	0.20	0.41	1.89

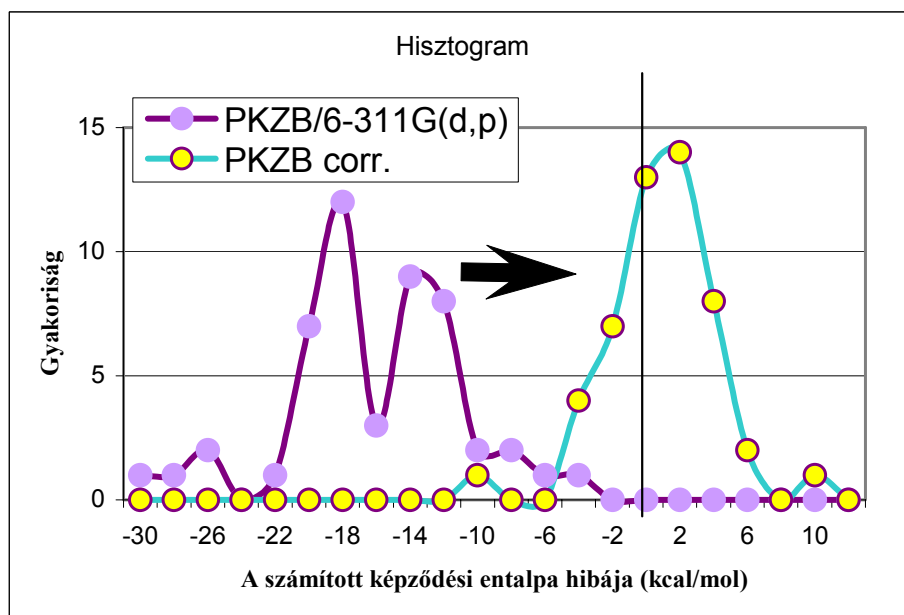
94	Acetil-acetilén (CH <sub>3</sub> -C(=O)-CCH)	150.38	-13.48	28.50	-4.67	-14.21	-1.20	-5.57	-3.61
95	Krotonaldehid (CH <sub>3</sub> -CH=CH-CHO)	168.39	-4.28	29.92	2.13	-8.96	4.23	1.71	2.97
96	Ecetsav-anhidrid (CH <sub>3</sub> -CO-O-CO-CH <sub>3</sub> )	234.59	5.22	46.52	3.67	-13.13	2.86	-2.03	2.01
97	Izobután-nitril ((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-CN)	163.43	-11.12	22.74	-4.24	-13.85	-1.11	-2.32	-2.33
98	Metil-etil-keton (CH <sub>3</sub> -CO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> )	179.91	-1.58	24.08	1.67	-10.51	2.86	0.55	1.11
99	Izobutanal ((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-CHO)	176.71	-4.78	21.56	-0.85	-12.55	0.82	-1.60	-1.04
100	1,4-Dioxán (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> )	216.27	6.43	28.12	-1.83	-19.88	-5.12	-3.08	-1.13
101	Tetrahidropirrol (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> NH)	188.61	5.25	22.08	0.47	-14.61	-1.70	0.13	-0.58
102	Nitro-s-bután (CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-NO <sub>2</sub> )	256.36	16.30	48.12	11.45	-5.27	10.45	5.20	7.27
103	Dietil-éter (CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> )	190.66	0.35	17.97	0.94	-13.02	0.51	2.43	2.30
104	Dimetil-acetál (CH <sub>3</sub> -CH(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	222.30	3.65	23.56	-1.01	-17.50	-2.56	-0.36	0.90
105	t-Butilamin ((CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-NH <sub>2</sub> )	194.48	2.30	15.08	-1.15	-15.06	-1.97	-2.16	-3.57
106	N-metil-pirrol (cyc-C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N-CH <sub>3</sub> )	212.11	8.09	38.54	2.46	-14.53	1.02	1.93	2.41
107	Tetrahidropirán (C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O)	224.95	5.17	24.98	-1.15	-19.91	-3.56	-2.19	-1.83
108	Dietil-keton (CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> )	220.37	0.59	28.66	2.53	-13.20	3.15	1.21	1.57
109	Izopropil-acetát (CH <sub>3</sub> -C(=O)-O-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	252.51	4.39	34.65	0.99	-18.02	-0.26	-1.61	0.14
110	Piperidin (cyc-C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> NH)	229.44	7.79	25.13	-0.20	-19.93	-4.02	-1.90	-2.81
111	t-Butil-metil-éter ((CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-O-CH <sub>3</sub> )	221.64	-6.95	9.92	-10.83	-27.11	-10.59	-1.02	-1.36
112	1,3-Difluorbenzol (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F <sub>2</sub> )	243.61	3.14	55.73	2.29	-20.56	1.32	0.97	2.30
113	1,4-Difluorbenzol (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F <sub>2</sub> )	243.43	2.96	55.72	2.27	-20.50	1.38	1.04	2.38
114	Fluorbenzol (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F)	222.03	0.16	46.69	0.75	-18.71	0.94	0.19	1.28
115	Di-izopropil-éter ((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-O-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	270.41	3.53	24.17	-0.31	-20.89	-1.37	-0.04	-0.58
116	Etán,-hexafluor- (C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> )	199.66	2.68	46.77	-0.28	-20.13	-0.61	-1.13	-0.78
117	Azulén (C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> )	336.28	6.31	72.15	2.69	-27.43	1.42	-0.86	1.25
Átlagos hiba		217.76	0.45	32.15	-0.08	-17.07	-0.26	-0.59	-0.08
Átlagos abszolút hiba		217.76	4.44	32.15	2.21	17.07	2.34	2.16	1.98
Szórás		42.80	5.90	14.78	3.24	5.26	3.21	2.71	2.47

Ezzel szemben a TPSS funkcionál kedvező tulajdonságai jól láthatók a 24. táblázatban. A TPSS eleve konzisztens atomi és molekula energiákat ad. Az atomi energiák korrekciója ennél a módszernél kicsi, ami arra utal, hogy ez a módszer jól használható atomoktól nagy molekulákig. Megjegyezzük, hogy ez a nem empirikus funkcionál jól működik szilárd testek és felületek számításakor is, ami a B3LYP funkcionálra nem igaz.

**25. táblázat.** Az SVWN5, a PBE, a PKZB és a TPSS funkcionálokkal és 6–311+G(3df,2p) bázissal számított standard képződési entalpiák hibája és a 14. egyenletben alkalmazott korrigált értékek hibái [kcal/mol].

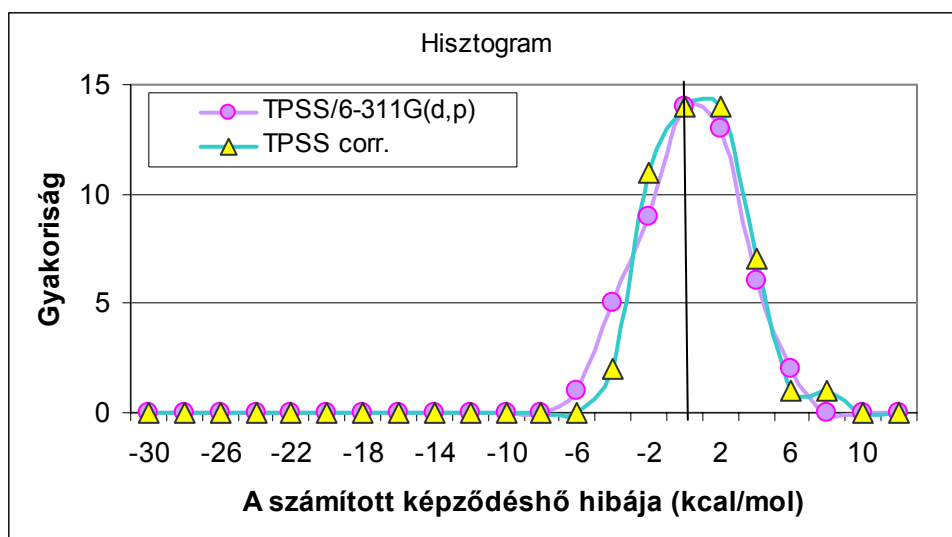
	SVWN5		PBE		PKZB		TPSS	
	korrigált	korrigált	korrigált	korrigált	korrigált	korrigált	korrigált	korrigált
G2/97 molekulák								
Átlagos hiba	59.05	-7.08	6.35	-0.67	-2.01	1.93	2.09	0.28
Átlagos abszolút hiba	59.05	7.08	6.40	1.82	2.49	2.28	3.24	2.54
Szórás	27.81	4.40	4.60	2.37	2.32	2.16	3.23	2.92
G3–3 molekulák								
Átlagos hiba	223.46	0.08	35.61	-0.04	-16.03	-0.09	5.17	-0.02
Átlagos abszolút hiba	223.46	4.05	35.61	1.88	16.03	2.02	5.18	1.99
Szórás	43.19	5.68	15.46	2.59	5.44	2.57	2.68	2.45

A 4. ábrán bemutatjuk a PKZB funkcionál hibájának eloszlását (kísérlet – számított). Az ábrán jól látható, hogy a hibaeloszlás nagyot javul az atomi korrekciók bevezetése után.



4. ábra. A PKZB/6-311G(d,) módszer hiba gyakorisága atomi energia korrekcióval és korrekció nélkül

Az 5. ábrán a TPSS funkcionál hibaeloszlását mutatjuk be.



5. ábra. A TPSS/6-311G(d,) módszer hiba gyakorisága atomi energia korrekcióval és korrekció nélkül.

A legújabb vizsgálatok szerint a TPSS funkcionál nagyon jó egyensúlyi geometriát és harmonikus rezgési frekvenciákat ad. Így egyesít 3 fontos tulajdonságot, jó energiát ad jó egyensúly geometria mellett és ugyanakkor az energia hiperfelület második deriváltja is jó.<sup>2</sup>

## 5. Az eredmények összefoglalása

1. Sikeresen meghatároztunk egy olyan új paraméter sort, amely alkalmas a H, C, N, O, F, Si, S, és Cl atomokat tartalmazó molekulák 6-31G(d) és 6-311+G(2d,p) bázissal számolt HF-SCF teljes energia korrekciójára a zéruspont energia és a termikus korrekciók implicit kezelésével kapott REEF-HF (Rapid Estimation of Enthalpies of Formation from Hartree-Fock results) módszer keretén belül.
2. A 161 molekulára elvégzett REEF-HF számítás sorozat megmutatta, hogy módszerünkkel a standard képződési entalpia 1,5 kcal/mol átlagos abszolút hibával közelíthető még nagy molekulák esetében is, míg a sok ezerszer költségesebb G3 módszer esetében ez a hiba 1 kcal/mol körüli érték. Nagy molekulák esetében eredményeinket összehasonlítottuk az általánosan elterjedt B3LYP módszerrel kapott eredményekkel, ez utóbbi, a miénknél lényegesen költségesebb módszer 7 kcal/mol átlagos abszolút hibával reprodukálta a standard képződési entalpiákat.
3. A HF/6-31G(d) teljes energia korrekciójához használt NPA töltések segítségével jobb eredményt kaptunk, mint a Mulliken töltések használata mellett. Az átlagos abszolút hiba az NPA töltések használatakor 1,97, a Mulliken töltések használatakor 2,14 kcal/mol.
4. Megállapítottuk, hogy a 6-311+G(2d,p) bázissal és NPA töltésekkel számított eredmények határozottan jobbak, mint a 6-31G(d) bázissal számítottak (pl. az átlagos abszolút hiba 1,97-ről 1,55 kcal/mol-ra csökken). Megfigyeltük, hogy a Cl atomot tartalmazó molekulák esetében jelentős a bázis méretének növelése miatt bekövetkező javulás. Mulliken töltések használatakor ilyen javulás nem következik be. Ez alapján nem javasoljuk a Mulliken töltések és a 6-311+G(2d,p) bázis együttes használatát REEF-HF számítások céljából.
5. A töltésszámítási módszertől függetlenül a legnagyobb negatív hibát (a kísérleti képződéshőből kivonva a számított értéket) az azulénre kaptuk (-9 kcal/mol körüli érték). A másik véglet a butándinitril, amelyre a legnagyobb pozitív hibát kaptuk (+6 kcal/mol). Jelentős hibát tapasztaltunk a karbonil-difluorid, ciklopropén, és biciklobután molekulák esetében. Az elemzésünk alapján a REEF-HF módszer szisztematikusan téved a feszült gyűrűket és a t-butil csoportot tartalmazó molekulák esetében.

6. A 6-311+G(2d,p) bázissal és NPA töltésekkel számított REEF-HF módszer eredményei 159 molekula esetében állnak rendelkezésünkre. Ha az 5 legnagyobb hibát mutató molekulát, amelyeket az előző pontban felsoroltunk, kihagyjuk, a megmaradó 154 molekula esetében az átlagos abszolút eltérés 1,38 kcal/mol-ra csökken. Megfigyelhető, hogy egyes vegyületcsaládokon belül a REEF-HF módszer nagyon jól használható.
7. Ha az adatbázisunkban szereplő szénhidrogén molekulák közül kiválasztunk 27-et, akkor a HF/6-31G(d) teljes energia korrekciójához használt NPA vagy Mulliken töltések segítségével csupán 0,77 ill. 0,64 kcal/mol átlagos abszolút hibát tapasztalunk. Ez nagyon jó eredmény a kísérletre optimált atomi korrekciókkal javított B3LYP/6-311G(d,p) eredményekhez képest,<sup>75</sup> ahol 23 egyszerű szénhidrogén molekula esetében az átlagos hiba 0,81 kcal/mol volt. Az általunk kiválasztott 27 molekula között volt néhány problematikusabb is, mint naftalin és spiropentán, ilyen jellegű molekulák nem szerepeltek a Mole és szerzőtársai<sup>75</sup> által kiválasztott 23 molekula között.
8. Hatvankilenc kísérleti, HF/6-31G(d) (0,8929-cel skálázva), B3LYP/6-31G(2df,p) (0.9854-gyel skálázva), valamint az összegképlet,<sup>76</sup> ill. atomi parciális töltés alapján<sup>77, 78</sup> becsült zéruspont energiák összehasonlítása alapján megállapítottuk, hogy a legjobb eredményt (~0.4 kcal/mol átlagos abszolút hibát) a HF és a B3LYP módszerrel kaptuk. Az összegképleten és a parciális töltésen alapuló becslések átlagos hibája 1 kcal/mol volt.
9. A parciális töltéseken alapuló explicit zéruspont energiabecslést használva a REBECEP módszerben átlagosan 0,2 kcal/mol eredményromlást kapunk. Ez azt jelzi, hogy ha standard képződési entalpiát kívánunk számítani, a zéruspont energiát célszerűbb implicit számítani, ahogy az a REEF-HF módszerben történik, mert ilyenkor a számítás pontossága nem romlik.
10. Teszteltünk egy új, még nem publikált Tao, Perdew Staroverov és Scuseria által konstruált nem empirikus funkcionált (TPSS). Ennek a funkcionálnak a csekély és szisztematikus hibája a bázis megfelelő kiválasztásával [6-311G(d,p)] tovább csökkenthető, így a korábbi sűrűségfunkcionál módszerekhez képest különlegesen nagy pontossággal számítható ki a G3-3 részadatbázis H, C, N, O és F atomot tartalmazó 50 szerves molekulájának standard képződési entalpiája. A 6-311G(d,p) bázis a TPSS módszer tendenciájában túl erősen kötő (a számított atomizációs energia átlagosan 4 kcal/mol-lal nagyobb a kísérletből származtatott értéknél) tulajdonságát képes ellensúlyozni. A TPSS/6-311G(d,p) modell átlagos hibája zérushoz közeli kis érték, és a

hibák szórása is kicsi, 2,7 kcal/mol körüli érték. Ha a G2/97 adatbázisról áttérünk a G3-3 adatbázisra TPSS/6–311G(d,p) modell átlagos hibája 3,2-ről 2,2 kcal/mol-ra csökken.

11. Megállapítható, hogy az SWVN5 és a PBE funkcionál szisztematikusan túlbecsüli, a PKZB funkcionál szisztematikusan alábecsli az atomizációs energiát. Megállapítottuk, hogy az általunk tanulmányozott molekulák esetében a korábban kifejlesztett nem empirikus funkcionálok hibája nagyrészt a szabad atomok energiájának hibájából ered.
12. Megállapítható, hogy a kísérleti képződéshőre a legkisebb négyzetes eltérés minimalizálásával végzett atomi energia optimalás rendkívüli mértékben javította az egyes módszerek teljesítményét. Különösen nagy javulás következik be az SVWN5 funkcionál esetében az általunk vizsgált 50 nagyobb molekula esetében: az átlagos abszolút hiba 217,7-ről 4,4 kcal/mol-ra csökken, ami durván fele a korrigálatlan B3LYP módszer átlagos hibájának ugyanerre az 50 molekulára. A PBE funkcionál esetében az átlagos abszolút hiba 32,2-ről 2,2 kcal/mol-ra csökken. A TPSS/6-311G(d,p) modell átlagos abszolút hibája alig változik, 2,2-ről 2,0 kcal/mol-ra csökken, jelezve, hogy a TPSS korrekció nélkül is konzisztens atomi és molekula energiákat ad.



## Hivatkozások

- <sup>1</sup> P. O. Löwdin, *Adv. Chem. Phys.*, 2, 207 (1959).
- <sup>2</sup> V. Staroverov, G. Scuseria, J. Tao, J. P. Perdew, közkésre béküldve
- <sup>3</sup> Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase Release 8 May 2003  
<http://srdata.nist.gov/cccbdb/>
- <sup>4</sup> EMSL Gaussian Basis Set Order Form, <http://www.emsl.pnl.gov/forms/basisform.html> (2003).
- <sup>5</sup> L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 106, 1063 (1997).
- <sup>6</sup> J. W. Ochterski, G. A. Petersson, and J. A. Montgomery, *J. Chem. Phys.* 104, 2598 (1996).
- <sup>7</sup> L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, V. Rassolov, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 109, 7764 (1998).
- <sup>8</sup> L. A. Curtiss, P. C. Redfern, K. Raghavachari, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 114, 108 (2001).
- <sup>9</sup> W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965).
- <sup>10</sup> R. G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, New York, 1989).
- <sup>11</sup> R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, *Density Functional Theory* (Springer-Verlag, Berlin, 1990).
- <sup>12</sup> A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 38, 3098 (1988).
- <sup>13</sup> C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B* 37, 785 (1988); B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, and H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* 157, 200 (1989).
- <sup>14</sup> P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, and M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* 98, 11623 (1994).
- <sup>15</sup> A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 107, 8554 (1997).
- <sup>16</sup> H. L. Schmider and A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 108, 9624 (1998).
- <sup>17</sup> F. A. Hamprecht, A. J. Cohen, D. J. Tozer, and N. C. Handy, *J. Chem. Phys.* 109, 6264 (1998).
- <sup>18</sup> A. D. Boese and N. C. Handy, *J. Chem. Phys.* 114, 5497 (2001).
- <sup>19</sup> T. Van Voorhis and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* 109, 400 (1998).
- <sup>20</sup> H. L. Schmider and A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 109, 8188 (1998).
- <sup>21</sup> A. D. Boese and N. C. Handy, *J. Chem. Phys.* 116, 9559 (2002).
- <sup>22</sup> G. K.-L. Chan and N. C. Handy, *J. Chem. Phys.* 112, 5639 (2000).
- <sup>23</sup> L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 112, 7374 (2000).
- <sup>24</sup> J. P. Perdew and K. Schmidt, in *Density Functional Theory and Its Application to Materials*, edited by V. Van Doren, C. Van Alsenoy, and P. Geerlings (AIP, Melville, New York, 2001).
- <sup>25</sup> A. E. Mattsson, *Science* 298, 759 (2002).
- <sup>26</sup> S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58, 1200 (1980).
- <sup>27</sup> J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992).
- <sup>28</sup> J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996); 78, 1396 (1997) (E).
- <sup>29</sup> J. P. Perdew, K. Burke, and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 54, 16533 (1996).
- <sup>30</sup> A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98, 5648 (1993).
- <sup>31</sup> J. P. Perdew, in *Electronic Structure of Solids*, edited by P. Ziesche and H. Eschrig (Akademie Verlag, Berlin, 1991).
- <sup>32</sup> J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46, 6671 (1992).
- <sup>33</sup> J. P. Perdew, *Phys. Rev. Lett.* 55, 1665 (1985).
- <sup>34</sup> S. K. Ghosh and R. G. Parr, *Phys. Rev. A* 34, 785 (1986).
- <sup>35</sup> A. D. Becke and M. R. Roussel, *Phys. Rev. A* 39, 3761 (1989).
- <sup>36</sup> M. Filatov and W. Thiel, *Phys. Rev. A* 57, 189 (1998).
- <sup>37</sup> J. P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 82, 2544 (1999).
- <sup>38</sup> J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, and G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.*, submitted. <http://arXiv.org, cond-mat/0306203>.
- <sup>39</sup> S. Kurth, J. P. Perdew, and P. Blaha, *Int. J. Quantum Chem.* 75, 889 (1999).
- <sup>40</sup> C. Adamo, M. Ernzerhof, and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* 112, 2643 (2000).
- <sup>41</sup> Rabuck, A. D.; Scuseria, G. E. *Theor. Chem. Acc.* 2000, 104, 439-444.
- <sup>42</sup> S. Kristyan, *Chem. Phys.*, 224, 33 (1997).
- <sup>43</sup> S.J. Chakravorty and E.R. Davidson, *J. Phys. Chem.* 100, 6167-6172 (1996).
- <sup>44</sup> S. Kristyan and G. I. Csonka, *Chem. Phys. Lett.* 307, 469 (1999).
- <sup>45</sup> R.F.W. Bader, *Adv. Quant. Chem.*, 14 (1981) 63
- <sup>46</sup> M. Breneman and K. B. Wiberg, *J. Comp. Chem.* 11, 361 (1990).
- <sup>47</sup> A. E. Reed, R. B. Weinstock and F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* 83, 735.

- 
- <sup>48</sup> S. Kristyán, G. I. Csonka *J. Comput. Chem.*, **22**, 241 (2001).
- <sup>49</sup> **S. Kristyán, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka *J. Phys. Chem. A* **105**, 1926 (2001).**
- <sup>50</sup> B.H. Besler, K. M. Merz, Jr. and P. A. Kollman, *J. Comput. Chem.* 1990, *11*, 431.
- <sup>51</sup> **S. Kristyán, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka *Theoret. Chem. Acc.* **106**, 319 (2001).**
- <sup>52</sup> **S. Kristyán, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka *Theoret. Chem. Acc.* **106**, 404 (2001).**
- <sup>53</sup> L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **112**, 7374 (2000).
- <sup>54</sup> C. W. Bauschlicher Jr. and A. Ricca, *J. Phys. Chem. A* **102**, 8044 (1998).
- <sup>55</sup> L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, V. Rassolov, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **109**, 7764 (1998).
- <sup>56</sup> L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **106**, 1063 (1997).
- <sup>57</sup> L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **112**, 7374 (2000).
- <sup>58</sup> Gaussian 98, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1998.
- <sup>59</sup> A. G. Baboul, L. A. Curtiss, P. C. Redfern, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* **110**, 7650 (1999).
- <sup>60</sup> **A. Ruzsinszky, C. Van Alsenoy, G. I. Csonka *J. Phys. Chem. A* **106**, 12139 (2002).**
- <sup>61</sup> F.L.Hirshfeld, *Theor. Chim. Acta Berl.* **44**, 129 (1977).
- <sup>62</sup> **A. Ruzsinszky, C. Van Alsenoy, G. I. Csonka *J. Phys. Chem. A* **107**, 736 (2003).**
- <sup>63</sup> K. B. Wiberg, *J. Comput. Chem.* **5**, 197 (1984).
- <sup>64</sup> M.R. Ibrahim, P.v.R. Schleyer, *J. Comput. Chem.*, **6**, 157 (1985).
- <sup>65</sup> M. J. S. Dewar, D. M. Storch, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3898 (1985), M. J. S. Dewar, *J. Phys. Chem.*, **89**, 2145 (1985).
- <sup>66</sup> **A. Ruzsinszky, G. I. Csonka *J. Phys. Chem. A* in press (2003).**
- <sup>67</sup> G. S. Kedziora, J. A. Pople, M. Ratner, P. C. Redfern, and L. A. Curtiss, *J. Chem. Phys.*, **115**, 718 (2001).
- <sup>68</sup> L. Curtiss, A. <http://chemistry.anl.gov/compmat/g3-99.htm>.
- <sup>69</sup> Ernzerhof, M.; Scuseria, G. E. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 5029-5036.
- <sup>70</sup> **G. I. Csonka, A. Ruzsinszky, J. Tao, J. P. Perdew *J. Am. Chem. Soc.* **in press** (2003).**
- <sup>71</sup> Baerends, E.J.; Branchadell, V.; Sodupe, M. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *265*, 481-489.
- <sup>72</sup> Scheiner, A.C.; Baker, J.; Andzelm, J.W. *J. Comp. Chem.* **1997**, *18*, 775-795.
- <sup>73</sup> Handy, N. C.; Amos, R. D.; Alberts, I. L.; Andrews, J. S. *et al.* *cadpac6*, cambridge 1995.
- <sup>74</sup> **G. I. Csonka, A. Ruzsinszky, J. Oláh, C. Van Alsenoy, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **589-590**, 1 (2002).**
- <sup>75</sup> S. J. Mole, X. Zhou, R. Liu, *J. Phys. Chem.*, **100**, 14665 (1996).
- <sup>76</sup> Grice M. E.; Politzer P. *Chem. Phys. Lett.* 1995, *244*, 295
- <sup>77</sup> **A. Ruzsinszky, S. Kristyán, J. Margitfalvi, G. I. Csonka, *J. Phys. Chem. A* **107**, 1833 (2003)**
- <sup>78</sup> **A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, J. Margitfalvi, S. Kristyán, *J. Phys. Chem. A*, **in press** (2003).**