

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

Bevezetés, az elvégzett munka ismertetése

A korrelációs energia számítása a modern elméleti kémia központi kérdése. Az elektron korreláció, mint kifejezés a Hartree-Fock módszer hibáját jelöli, és pontosan egyenlő a nem relativisztikus komplett CI energia és a Hartree-Fock numerikusan számított vagy végtelen nagy bázisra extrapolált energia különbségével. Ez a hiba csupán egy százaléka a Hartree-Fock módszerrel kapott energiának, de kémiai szempontból kritikus. E miatt a hiba miatt, ami átlagosan 220 kcal/mol körüli érték, a 222 darab G3/99 teszt molekula számított standard képződési entalpiája esetében, a nem korrigált Hartree-Fock módszer többnyire alkalmatlan termokémiai alkalmazásokra.

Az egzakt korrelációs energia analízise alapján a szabad atomok esetében megállapítható, hogy a korrelációs energia függ az atommag rendszámától, az atomban lévő elektronok számától és ezek spinjétől. Az atomokon szerzett ismeretek átvitele a molekuláris környezetbe nem egyszerű, mert az atomok spin rendszere a molekulákban megváltozik.

Célunk az eddigi megoldásoktól eltérő és azoknál sokkal gyorsabb módszert kifejlesztése, amely kémiai pontosságon (1-2 kcal/mol) belüli standard képződési entalpiákat szolgáltat klasszikus molekulák esetében.

A „Rapid Estimation of the Basis set Error and Correlation Energy from Partial charges” (REBECEP) eljárás a következőképpen foglalható össze:

1. A molekula korrelációs energiáját atomokra partícionáljuk.
2. Az egyes atomok korrelációs energiáját a parciális töltésük alapján lineárisan interpoláljuk.
3. Az atomi összegekből kapott korrelációs energiát egy adott bázison végrehajtott Hartree-Fock számítás energiájához hozzáadjuk.
4. Az így kapott energiát az ismert eljárás szerint (a zéruspont-energiával, termikus korrekcióval és az atomi energiákkal) korrigáljuk és megkapjuk a molekula kísérletileg is ellenőrizhető nem-relativisztikus képződési entalpiáját.

A módszer kifejlesztése és tesztelése céljából kialakítunk egy 161 molekulából álló termokémiai adatbázist, amely tartalmazza a molekulák geometriáját, a molekulákban az atomok parciális töltéseit, a Hartree-Fock energiákat, a zéruspont korrekciókat és a kísérleti adatokat. Ezen molekulák felhasználásával egy multilineáris illesztési módszer segítségével megkeressük azokat az atomi korrekciós faktorokat, amelyek a lehető legjobban reprodukálják a kísérleti képződéshő adatokat. Ennek a módszernek a legnagyobb hátránya az, hogy igényli a költséges frekvencia analízist. Ezért kifejlesztettünk egy olyan paraméter

rendszer, amely képes a zéruspont energia és a termikus korrekciók implicit kezelésére: Rapid Estimation of the Enthalpies of Formation from Hartree-Fock results (REEF-HF).

A cserélődési–korrelációs energia számításához használt közelítő funkcionálok minősítésekor nagy hangsúlyt fektetnek arra, hogy az atomizációs energiából számított képződési entalpiák milyen pontosak. Az általunk tanulmányozott molekulák esetében a korábban kifejlesztett nem empirikus funkcionálok hibája nagyrészt a szabad atomok és a molekulák energiájának inkonzisztenciájából ered. Ez a hiba a szabad atomokat nem tartalmazó kémiai reakciók esetében kiesik. Így pusztán az atomizációs energiákból számított standard képződési entalpiák alapján ítélve, félrevezető eredményt kaphatunk azzal kapcsolatban, hogy az adott módszer mennyire alkalmazható reakcióentalpiák megbízható kiszámítására. Kiseb hibák származnak a bázis tökéletlenségéből és a relativisztikus effektusok elhanyagolásából. A számított DFT képződési entalpiák esetenként nagymértékben javíthatók egy olyan empirikus paraméter bevezetésével, amely a szabad atom energiáját korrigálja. Teszteltünk egy újonnan kifejlesztett nem empirikus funkcionált és meghatároztuk milyen pontosság várható az adott funkcionáltól a standard képződési entalpiákra nézve.

Tézisek

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 mienknél 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, 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.
8. Hatvankilenc kísérleti, HF/6-31G(d) (0,8929-cel skálázva), B3LYP/6-31G(2df,p) (0,9854-gyel skálázva), valamint az összegképlet, ill. atomi parciális töltés alapján 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–al 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 szisztematikusán túlbecsüli, a PKZB funkcionál szisztematikusán 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 optimalálás 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.

A dolgozat alapját képező közlemények jegyzéke

1. Csonka, G. I.; **Ruzsinszky, A.**; Tao, J; Perdew J.P.
Energies of Organic Molecules and Atoms in Density Functional Theory
ACS, submitted
2. **Ruzsinszky, A.**; Csonka, G. I.
Rapid Estimation of Enthalpies of Formation from Hartree-Fock Total Energy and Partial Charges for Compounds Containing Si, S, and Cl Atoms
J. Phys. Chem. A **2003**, accepted
3. **Ruzsinszky, A.**; Csonka, G. I.; Margitfalvi, J. L.; Kristyán, S.
Performance of Rapid Estimation of Zero Point Energies, Part 2
J. Phys. Chem. A **submitted**.
4. **Ruzsinszky, A.**; Kristyán, S.; Margitfalvi, J. L.; Csonka, G. I.
Rapid Estimation of Zero Point Energies of Molecules using Hartree-Fock Atomic Partial Charges
J. Phys. Chem. A **2003**, 107, 1833-1839.
5. **Ruzsinszky, A.**; Van Alsenoy, C.; Csonka, G. I.
Implicit Zero-Point Vibration Energy and Thermal Corrections in Rapid Estimation of Enthalpies of Formation from Hartree-Fock Total Energy and Partial Charges
J. Phys. Chem. A **2003**, 107, 736-744.
6. **Ruzsinszky, A.**, Van Alsenoy, C., Csonka, G. I., Optimal Selection of Partial Charge Calculation Method for Rapid Estimation of Enthalpies of Formation from Hartree-Fock Total Energy
J. Phys. Chem. A **2002**, 106, 12139-12150
7. Csonka, G. I., **Ruzsinszky, A.**, Oláh, J., Van Alsenoy, C., Organizing Atomic Partial Charges into a Database
J. Mol. Struct. (THEOCHEM), **2002**, 589-591, 1-5.
8. Kristyán, S., **Ruzsinszky, A.**, Csonka, G. I. Reproducing Gaussian-3 Total Energy Using Fitted Atomic Correlation Parameters for RECEP (Rapid Estimation of Correlation Energy from Partial Charges) Method and Hartree Fock Results,
J. Phys. Chem. A **2001**, 105, 1926.
9. Kristyán, S., **Ruzsinszky, A.**, Csonka, G. I., Accurate Thermochemistry from Corrected Hartree Fock Results: Rapid Estimation of Nearly Experimental Quality Total Energy Using the Small 6-31G(d) Basis Set,
Theor. Chem. Acc. **2001** 106, 319-328.
10. Kristyán, S., **Ruzsinszky, A.**, Csonka, G. I., The Performance of Rapid Estimation of Basis Set Error and Correlation Energy from Partial Charges (REBECEP) Method on New Molecules of G3/99 Test Set,
Theor. Chem. Acc. **2001** 106, 404-411.