

# **Referenciaértékek származtatása a kísérleti és a számításhos kémiában**

**Ph.D. értekezés**

**Barna Dóra**

**Témavezető:**

**Dr. Tasi Gyula**

**Kémia Doktori Iskola**

**Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék**

**Szegedi Tudományegyetem**

**Természettudományi és Informatikai Kar**

**Szeged**

**2012**

## Tartalomjegyzék

<b>I.</b>	<b>Bevezetés .....</b>	<b>- 4 -</b>
<b>II.</b>	<b>Célkitűzések .....</b>	<b>- 8 -</b>
<b>III.</b>	<b>Elméleti háttér .....</b>	<b>- 10 -</b>
1.	Paraméterbecslés a legkisebb négyzetek módszerével.....	- 10 -
1.1.	A módszer matematikai alapjai.....	- 11 -
1.2.	A linearizálás és annak veszélyei.....	- 13 -
2.	Kvantumkémiai módszerek.....	- 15 -
2.1.	A Hartree-Fock-módszer.....	- 15 -
2.2.	Az elektronkorreláció.....	- 18 -
2.3.	A diagonális Born-Oppenheimer-korrekció.....	- 23 -
2.4.	A relativisztikus korrekció.....	- 24 -
2.5.	<i>Ab initio</i> termokémiai modellek.....	- 25 -
<b>IV.</b>	<b>Eredmények és értékelésük .....</b>	<b>- 32 -</b>
1.	A szimplex módszer hibaanalízissel bővítve .....	- 32 -
1.1.	Pearson-York adatsor.....	- 34 -
1.2.	Michaelis-Menten enzimkinetika.....	- 35 -
1.3.	Az abszolút zérus hőmérséklet meghatározása.....	- 41 -
2.	A bután konformációs entalpiakülönbsége .....	- 43 -
2.1.	A <i>transz-gauche</i> entalpiakülönbség meghatározása kísérleti adatok alapján ...	- 44 -
2.2.	A <i>transz-gauche</i> entalpiakülönbség meghatározása kvantumkémiai számítások segítségével.....	- 53 -
2.3.	A hőmérséklet hatása az entalpiák különbségére.....	- 60 -
3.	Konformációs entalpiakülönbségek a pentán esetében.....	- 63 -
4.	<i>Ab initio</i> termokémiai modellek összehasonlítása a bután konformációs entalpiakülönbsége alapján.....	- 67 -
4.1.	A bután konformációs entalpiakülönbsége <i>ab initio</i> termokémiai modellek felhasználásával .....	- 67 -

4.2. A megváltoztatott geometria hatása a termokémiai modellek eredményére ....	- 70 -
5. Kvantumkémiai bázisok jellemzése a kiterjesztett viriáltétel alapján.....	- 75 -
<b>Köszönetnyilvánítás .....</b>	<b>- 80 -</b>
<b>Irodalomjegyzék .....</b>	<b>- 81 -</b>
<b>Összefoglalás .....</b>	<b>- 91 -</b>
<b>Summary .....</b>	<b>- 96 -</b>
<b>Függelék .....</b>	<b>- 101 -</b>

## I. Bevezetés

A különböző vegyületek termokémiai, spektroszkópiai vagy épp reakciókinetikai jellemzőinek minél pontosabb megismerése komoly hatással van mind a kémia, mind pedig a vegyipar fejlődésére. Annak érdekében, hogy újabb és újabb reakciómechanizmusokat állíthassunk fel, egyre jobb predikcióra képes modelleket alkothassunk, hogy minél pontosabban és így gazdaságosabban tervezhessük meg a különféle vegyipar folyamatokat, eszközöket, mindezekhez elengedhetetlenül szükséges, hogy a rendelkezésünkre álljanak a lehető legpontosabb kísérleti adatok. E terület számára az is nagy hajtóerőt jelent, hogy a számításhoz kémia fejlődése hosszú idő óta összekapcsolódik a nagy pontosságú kísérleti adatokkal, részben azért, mivel az ilyen értékek referenciaként szolgálnak az egyre jobb teljesítményt nyújtó elméleti kémiai módszerek számára, részben pedig azért, mert a kísérleti adatok empirikus korrekció révén is hozzájárulhatnak egy-egy számításhoz módszer pontosításához.

Az ilyen jellegű adatok – tekintettel a vegyületek hatalmas számára – elsősorban adatbázisokba rendezve állnak a rendelkezésünkre, lehetővé téve ezzel a könnyebb átláthatóságot. A kémiai adatbázisok kapcsán röviden áttekinthetjük mindazokat a tényezőket, amelyekkel számolnunk kell a referenciaadatok megalkotása során. Olyan problémakörök tartoznak ide, mint a megfelelő paraméterbecslési módszer kiválasztása, a hibaanalízis helyes végrehajtása, vagy éppen a lehető legpontosabb számításhoz kémiai eredmények előállításának. A következőkben ezek a szempontok mind említésre kerülnek a kémiai adatbázisok kapcsán. A későbbi fejezetekben pedig arra törekszem, hogy minél részletesebb képet fessek arról, hogy milyen úton juthatunk el egy olyan referenciaadathoz, amelyet minden szempontból a lehető legpontosabbnak tekinthetünk.

A kémiai adatbázisok a legtöbb esetben nem közvetlenül mért értékeket, hanem valamilyen más, a mérési eredményből származtatott mennyiségeket tartalmaznak. A termokémia területén például elsősorban a különböző anyagok képződési entalpiájára/szabadentalpiájára vagyunk kíváncsiak, viszont kísérleti úton elsőként disszociációs energiákat, reakcióentalpiákat, elektródpotenciálokat és egyéb mérhető mennyiségeket tudunk meghatározni, amelyeket ezek után transzformálni kell. A spektroszkópiai adatbázisok összeállítása is hasonló elvek alapján működik. Ebben az esetben a mérhető mennyiség a különböző megengedett átmenetek energiája/frekvenciája/hullámszáma, amelyeket át kell konvertálni a nagyobb érdeklődésre számot tartó energiaszintekké. A felsorolt két esetben ez a transzformálás viszonylag egyszerűen megoldható, köszönhetően annak, hogy a mért és a ténylegesen keresett mennyiség között a kapcsolat lineáris. Ennél összetettebb a helyzet a reakciókinetika területén, ahol a méré-

si eredményeket feltételezett reakciómechanizmusok eredményével vetik össze. Az egyezés jósága ebben az esetben sokkal több tényező függvénye, hiszen a kísérlet helytelen kivitelezése vagy értelmezése mellett a nem megfelelően felállított reakciómechanizmus is rossz végeredményre vezet. Továbbá ebben az esetben a modell paraméterei és a végeredmény között csak a legkritikább esetben találunk lineáris kapcsolatot, ami megnehezíti az adatok transzformálását és a hibaterjedés számítását.

A kísérletekből származó elsődleges mennyiségeket két csoportba sorolhatjuk aszerint, hogy az értékük hányféle anyagtól függ. Beszélhetünk egyrészt úgynevezett anyagspecifikus információról, amelynek értékét csak egyetlen kémiai speciesz tulajdonságai határozzák meg. Egyes jellemzők, mint például a hőkapacitás vagy az entrópia meghatározásához elegendő anyagspecifikus mérést végezni, azonban a tulajdonságok jelentős részének meghatározásához olyan mérés szükséges, ahol egynél több anyag határozza meg a kísérlet kimenetelét. Ez a helyzet például a képződési entalpia/szabadentalpia esetében, hiszen ezek kiszámításához szükség van a megfelelő reakcióentalpiára vagy más hasonló adatra, aminek értéke már több speciesztől függ. Az ilyenfajta összefüggések a különböző anyagok tulajdonságai között már előrevetítik azt, hogy milyen bonyolult, összetett feladatot jelent egy-egy adatbázis kezelése.

Az adatbázisok egy jelentős részének szerkesztésénél a hagyományos szekvenciális megközelítést alkalmazzák, amelynek legfőbb ismérve, hogy az adatbázis frissítésekor egy-egy lépésben mindig csak egy kémiai specieszt vesznek figyelembe. Elsőként alapos vizsgálatnak vetik alá a vizsgált anyaggal kapcsolatban rendelkezésre álló valamennyi információt, és ennek végén kiválasztják a legjobbnak ítélt mérési eredményt, amiből kiindulva meghatározzák az adott speciesz keresett tulajdonságát. Ennek a megközelítésnek azonban több gyenge pontja is van. Egyrészt csak azon mérések eredményei használhatók így fel, amelyekben – eltekintve az éppen vizsgált anyagtól – kizárólag az adatbázis számára már ismert komponensek játszottak szerepet. A másik nehézséget az jelenti, hogy egy, az adatbázisba bekerült adat gyakorlatilag nem módosítható újabb, pontosabb mérési eredmények bevonásával. Ennek az oka, hogy az egyes anyagok és tulajdonságaik között a kapcsolat sokszor nem közvetlen, esetenként szinte teljesen rejtve marad, ami azt eredményezi, hogy hiába bővítjük az adatbázist további komponensekkel, az újabb mérési eredmény legfeljebb az új vegyülettel közvetlen kapcsolatban lévő specieszekre lehet hatással. Egy-egy ilyen frissítés ugyan lokálisan javítja az adatok pontosságát, de az adatbázis egészét nézve mégsem ajánlatos, mivel inkonzisztenssé teszi a rendszert. További probléma származhat abból, ha az adatbázis egyes részein a mérési hiba felhalmozódik, hiszen az előbbieken alapján nincs mód arra, hogy ezt a kumulatív

hibát kiszűrjük és korrigáljuk. Végül pedig arról sem szabad megfeledkezni, hogy a szekvenciális megközelítés csak a rendelkezésre álló információ nagyon kis szeletét használja fel, ami egyrészt komoly pazarlásnak számít, tekintettel a nagypontosságú kísérletek idő- és költségigényére, másrészt pedig a végeredmény pontosságát is negatívan befolyásolja. Szekvenciális adatbázis például a CODATA[1] vagy a NIST-JANAF táblázatok[2, 3], de ezeken kívül is számos példát találhatunk a kémiai szakirodalomban[4-10].

A szekvenciális adatbázisok esetében tehát csak arra van lehetőség, hogy egyszerre egy specieszt vizsgáljunk, egyetlen, általában *ad hoc* kiválasztott mérési eredmény alapján, holott a valóságban az egyes anyagok tulajdonságai a különböző reakciókon vagy spektroszkópiai átmeneteken keresztül kölcsönösen kapcsolatban állnak egymással, bonyolult hálózatot alkotnak. Ezen termokémia vagy épp spektroszkópiai hálózatokat (TN: „thermochemical network”[11], illetve SN: „spectroscopic network”[12]) felhasználva lehetőség nyílik arra, hogy új mérési adat esetén az egész adatbázist egyszerre frissítsük. Ezt a fajta megközelítést nevezzük aktív adatbázis-kezelésnek, amit a mai napig elsősorban a termokémiában, valamint a spektroszkópiában hasznosítottak. Az előbbi csoportba tartozik a Ruscic és munkatársai által fejlesztett „Active Thermochemical Tables”[11, 13] (ATcT) adatbázis, illetve a Császár Attila és munkatársai nevéhez köthető „Network of Computed Reaction Enthalpies to Atom-Based Thermochemistry” (NEAT) adatbázis[14]. A kettő közti különbség abban áll, hogy még az ATcT által felhasznált reakcióentalpiákat és egyéb adatokat kísérleti úton határozták meg, addig a NEAT alapját képező 0 K-re vonatkoztatott reakcióentalpiákat kvantumkémiai számítások adják. Fontos kihangsúlyozni, hogy a kétféle megközelítés egyre inkább hasonló súllyal esik latba, amikor nagypontosságú kémiai adatok megteremtéséről van szó: a kvantumkémia számításokkal egyes esetekben már elérhetjük, esetlegesen meg is haladhatjuk a kísérleti módszerek nyújtotta pontosságot. A spektroszkópiai területéről a „Measured Active Rotational-Vibrational Energy Levels”[15] (MARVEL) elnevezésű aktív adatbázist érdemes megemlíteni, amely az egyes rezgési-forgási energiaszintek között teremt kapcsolatot a kísérleti úton azonosított megengedett átmeneteken keresztül. A reakciókinetika terén is találunk példát aktív adatbázis-kezelésre[16, 17]. Ennek keretében a szerzők a teljes rendelkezésre álló adathalmaz elemzésével igazolták, hogy ez a fajta komplex megközelítés lényegesen több információt szolgáltat annál, mint ami az egyedi mérési eredmények elemzésével kinyerhető.

Az aktív adatbázis-szerkesztés tehát azt jelenti, hogy egyidejűleg felhasználnak valamennyi rendelkezésre álló elsődleges adatot, legyen szó alternatív útvonalakról a hálózaton belül, vagy pedig ugyanazon útvonalra végzett, egymással versengő mérésekről. Ez matematikailag egy túlhatározott súlyozott egyenletrendszer megoldását jelenti, ami a termokémiai és

spektroszkópiai hálózat esetén lineáris, reakciókinetikai hálózat esetében viszont szinte mindig nemlineáris. A túlhatározottság abból adódik, hogy a hálózat felépítésekor jóval több paramétert veszünk figyelembe, mint ahány ismeretlenre kíváncsiak vagyunk. Továbbá egy-egy mérés esetén többféle párhuzamos meghatározás eredménye is rendelkezésünkre áll.

A súlyozott egyenletrendszerben a súlyfaktorokat leggyakrabban az elsődleges mérések hibáinak reciprokaként határozzák meg. Tehát ahhoz, hogy konzisztens adatbázist kapjunk, mindenképp szükség van a mérési adatok megbízható, következetes módon megállapított hibáira. Ezen a területen viszont gyakran ütközhetünk akadályokba, köszönhetően annak, hogy a mérési hibák meghatározására nem létezik egységes, objektív módszer, a lehetséges hibák összegzése nagyrészt a mérést végző személy tapasztalatától függ. Az sem egyedi eset, hogy a kísérleti, vagy éppen számítási eredményeket a becsült hibák explicit megadása nélkül közlik, illetve számos példát találhatunk olyan esetre is, amikor a közölt eredmény bizonytalanságának megadásakor alulbecsülték a mérési hibát. Hangsúlyozni kell, hogy az aktív adatbázisok kezelésénél egy-egy alulbecsült hibával megadott adat nagyobb kárt okoz, mint egy egyértelműen rossz mérési eredmény, mivel ha ez utóbbihoz kellően nagy mérési hibát rendelünk, akkor a neki megfelelő súlyfaktor elég kicsi lesz ahhoz, hogy ne gyakoroljon hatást a végeredményre. További probléma származhat abból is, hogy a mérési hibák megadása messze nem egységes, a szakirodalomban ugyanúgy találkozhatunk a 95%-os konfidencia intervallummal (ami általában a standard deviáció kétszeresével egyezik meg, de bizonyos esetekben – a mérési pontok számától függően – attól nagyobb is lehet), mint például a standard deviációval. Mindezek miatt a mérési eredmények felhasználása előtt feltétlenül ellenőrizni kell az adatok és becsült hibáik konzisztenciáját. Erre kínál lehetőséget az úgynevezett „worst offender” módszer[11]. Ez az iteratív eljárás lehetővé teszi az adatbázisban található, adott pillanatban legrosszabb kísérleti hiba lépésről lépésre történő javítását mindaddig, amíg az megfelelően illeszkedik az adatbázisba.

## II. Célkitűzések

Napjainkra a kémia két ága, az experimentális, illetve a számításhoz kémia egyaránt eljutott arra a szintre, hogy segítségével képesek legyünk nagy pontosságú referenciaértékek előállítására. Ez az elvi lehetőség azonban önmagában még nem elég, a rendkívüli precizításra képes mérési és számítási technikák mellett a nyers eredmények feldolgozását, kiértékelését is hasonlóan magas szinten kell végrehajtani. Ez a szempont azonban általában kevesebb figyelmet kap az új tudományos eredmények megalkotása során. A pontos kiértékelés elsődleges feltétele a helyes paraméterbecslési módszer kiválasztása, ami képes megfelelően kezelni a mérési/számítási pontatlanságokat is.

Az elmúlt hét évtized során a kémiai szakirodalomban számtalan közlemény jelent meg a butánmolekula konformereivel kapcsolatban. Ez nem is meglepő, hiszen ez a legkisebb olyan rendszer, ahol stabil konformációs izomerek megjelenésére számíthatunk. Tekintve, hogy szinte minden nagyobb szerves molekula főláncát a nyílt láncú alkánokra vezethetjük vissza, érthető, hogy miért övezi ilyen kitüntetett figyelem ezeket a molekulákat mind a mai napig. Az alkánok konformációs viszonyainak feltérképezése közelebb visz minket például a fehérjék, lipidek és számos más biomolekula konformációs viselkedésének megértéséhez is. A bután részletes vizsgálata során az elsődleges cél a két stabil konformer közötti entalpiakülönbség meghatározása volt. Tekintettel arra, hogy – még a kvantumkémia szintjén is – csak egy közepes méretű molekuláról van szó, ezért jó esély kínálkozik arra, hogy erre a rendszerre vonatkozóan minden szempontból elfogadható eredmények születhessenek.

Mindezek alapján a céлом az, hogy a bután konformációs entalpiakülönbségének meghatározásán keresztül mutassam be azokat a tényezőket, amelyek szerepet játszanak a referenciaként felhasználható eredmények előállításában. Ezek közé tartozik a megfelelő paraméterbecslési módszer kiválasztása, a pontos hibaelemzés és annak fontossága, valamint a minél pontosabb kvantumkémiai számítási eredmények előállítása. Ennek keretében megvizsgálom a bután konformerekre eddig közölt kísérleti és számításhoz eredményeket, és arra töreksem, hogy az eddigi hiányosságokat figyelembe véve egy, a korábbiaknál pontosabb konformációs entalpiakülönbséget állapítsak meg. Ezek után a bután esetéhez hasonló eljárást követve vizsgálom a pentán konformereit és a köztük lévő entalpiakülönbséget.

A referenciaszintű eredmények azért is fontosak, mert segítségével a kevésbé pontos, viszont sok esetben gyorsabb és olcsóbb módszerek is értékelhetők. Ennek tükrében a már rendelkezésre álló nagy pontosságú entalpiakülönbség segítségével elemzem a már hosszabb-rövidebb ideje ismert *ab initio* termokémiai modelleket. A modellekkel kapott eredményeket



összehasonlítom nagypontosságú kvantumkémiai számítások eredményével, annak megállapítására, hogy a vizsgált modellek valamelyike képes-e megfelelő alternatívát nyújtani a nagy-pontosságú, viszont időigényes *ab initio* kémiai modellek kiváltására.

Az elméleti úton kapott eredményeket alapvetően befolyásolja a számítás során alkalmazott kvantumkémiai bázis minősége. Mivel a gyakorlatban csak véges bázisok használhatók a számítások végrehajtására, ezért nagyon fontos szempont, hogy a kiválasztott bázisfüggvények a lehető legjobb minőségűek legyenek. Dolgozatomban bemutatok egy olyan, a kiterjesztett viriáltételen alapuló módszert, amely felhasználható az egyes atomi bázisfüggvények jellemzésére. A módszer adott esetben arra is alkalmas lehet, hogy a segítségével az eddigieknél jobb minőségű kvantumkémiai bázisokat tervezzünk.

### III. Elméleti háttér

#### 1. Paraméterbecslés a legkisebb négyzetek módszerével

Ahogy az első fejezetből kiderült, az adatbázisok kezelésének leghatékonyabb módja egy súlyozott egyenletrendszer megoldását követeli meg. Ez az egyenletrendszer az adatokat összekapcsoló modelltől függően lehet lineáris vagy nemlineáris, de mindkét esetben lényegében ugyanolyan eljárást igényel: azoknak a paramétereknek (képződési entalpiáknak vagy energiaszinteknek) a meghatározását, amelyek segítségével minimálisra csökkenthető a mért és a számított értékek közti különbség, vagyis egy tipikus paraméterbecslési problémáról van szó. Ehhez hasonló lineáris és nemlineáris regressziós analízisre a kémia szinte minden területén szükség van, hiszen a kísérleti eredmények megfelelő kiértékelés nélkül általában nem sokat érnek. A legtöbb kísérlet idő- és költségigényes volta miatt azonban körültekintően kell eljárunk a mérési adatok feldolgozásakor, így a paraméterbecslésnél is. A drága és körülményes adatgyűjtéssel szerzett eredmények ugyanis sokat veszíthetnek értékükből, ha nem a lehető legprecízebb módszerrel történik a kiértékelés. Érdeemes tehát megkeresni az adott problémához leginkább megfelelő regressziós eljárást, hiszen azok lényegesen olcsóbbak és gyorsabbak a kísérleti technikákhoz képest, a végeredmény pontosságára viszont jelentős hatást gyakorolnak. A paraméterbecslési problémák kezelésére az egyik leggyakrabban alkalmazott eljárás a legkisebb négyzetek módszere.

Bár a regressziós problémák kezelésében valóban a legnépszerűbbnek számít, a legkisebb négyzetek módszerének eredete már korántsem ennyire egyértelmű, sőt, kijelenthetjük, hogy a statisztika történetének leghíresebb prioritási vitája éppen ezen eljárás kapcsán robbant ki. A vita két főszereplője a német származású Carl Friedrich Gauss (1777-1855) és a francia Adrien-Marie Legendre (1752-1833) volt. Gauss és Legendre mellett egy amerikai matematikus, Robert Adrain (1775-1843) is közölt egy írást a legkisebb négyzetek módszeréről 1808-ban.

Vitán felül áll, hogy elsőként Legendre publikálta a kérdéses módszert 1805-ben megjelent *Nouvelles méthodes pour la détermination des orbites des comètes* című munkájában, sőt, magát a legkisebb négyzetek módszere elnevezést is Legendre használta először. Gauss viszont csak az 1809-ben megjelent *Theoria motus corporum coelestium in sectionibus conicis solem ambientium* című könyvében fejtette ki a legkisebb négyzetek módszerét. Ebben a könyvben Gauss megemlíttette Legendre munkáját is, de hozzátette, hogy ő maga már 1795-től kezdődően használta ezt a módszert, mindössze nem publikálta azt, mivel meg volt győződve arról, hogy a legkisebb négyzetek módszere egy olyannyira kézenfekvő eljárás,

amit bizonyára már őelőtte is többen alkalmaztak. Legendre természetesen sértve érezte magát az állítás miatt, és válaszlevelében – amellet, hogy gratulált Gaussnak a könyve megjelenéséhez – megírta, hogy ilyesfajta prioritással kapcsolatos igény nem jelenthető be anélkül, hogy korábbi publikációk ne igazolnák az igény jogosságát. Gaussnak viszont nem állt rendelkezésére ilyen bizonyíték, így az elkövetkező években minden lehetséges úton igyekezett alátámasztani a kijelentését [18, 19]. Ez a törekvése azonban nem hozott egyértelmű eredményt. Az általa közölt bizonyítékok egyike alapján sem jelenthető ki teljes bizonyossággal, hogy az említett esetekben Gauss valóban a legkisebb négyzetek módszerét használta volna.

### 1.1. A módszer matematikai alapjai

A történeti áttekintés után következzen a legkisebb négyzetek módszerének matematikai háttere. Tegyük fel, hogy rendelkezésünkre állnak kísérleti adatpárok  $\{(X_i, Y_i), i = 1, 2, \dots, m\}$ , beleértve azok korrelálatlan, véletlenszerű hibáit is mind az  $X_i$ , mind pedig az  $Y_i$  értékekre vonatkozóan. Emellett adott egy  $f(x; \mathbf{p})$  matematikai modell, amelynek  $\{p_i, i = 1, 2, \dots, n\}$  paramétereit a  $\mathbf{p}$  paraméter vektor tartalmazza. Ez a matematikai modell teremti meg a kapcsolatot a változók között:

$$\begin{aligned} X_i &= x_i + \varepsilon_{xi} \\ Y_i &= y_i + \varepsilon_{yi} \\ y_i &= f(x_i; \mathbf{p}) \end{aligned} \tag{1}$$

ahol  $x_i$  és  $y_i$  a pontos, hibamentes értékek. Jelen példában a matematikai modellünk, az egyszerűség kedvéért, csak egy független és egy függő változót tartalmaz, azonban a modell könnyen általánosítható tetszőleges számú változóra.

Ha a választott modellfüggvény valamennyi paraméterében lineáris, akkor lineáris legkisebb négyzetek módszeréről (LLS: „linear least squares”) és lineáris regresszióról beszélünk. Ha a kérdéses függvény egy vagy több paraméterében nemlineáris, akkor nemlineáris legkisebb négyzetek módszeréről (NLS: „nonlinear least squares”) és nemlineáris regresszióról van szó.

Tegyük fel, hogy a véletlenszerű hibák normális eloszlásúak, zérus várható értékkel, nullától különböző varianciával (szórásnégyzettel). Feltételezzük továbbá azt is, hogy a hibák függetlenek egymástól, vagyis a kovarianciájuk nulla:

$$\begin{aligned} E(\varepsilon_{yi}) &= 0 \\ D^2(\varepsilon_{yi}) &= \sigma_{yi}^2 \neq 0 \end{aligned} \tag{2}$$

$$\text{Cov}(\varepsilon_{y_i}, \varepsilon_{y_j}) = 0 \quad (i \neq j)$$

$$E(\varepsilon_{x_i}) = 0$$

$$D^2(\varepsilon_{x_i}) = \sigma_{x_i}^2 \neq 0 \quad (3)$$

$$\text{Cov}(\varepsilon_{x_i}, \varepsilon_{x_j}) = 0 \quad (i \neq j)$$

Ezen a ponton azt is feltételezzük, hogy a független és a függő változóhoz tartozó hibák között sem áll fenn semmiféle korreláció.

A legkisebb négyzetek módszerének alkalmazásakor a célunk az, hogy meghatározzuk azt az optimális  $\hat{\mathbf{p}}$  vektort, amely minimalizálja a **4. egyenlet**  $S(\mathbf{p})$  célfüggvényét, vagyis az  $R_{x_i} = X_i - \hat{x}_i$  és az  $R_{y_i} = Y_i - \hat{y}_i$  maradékok súlyozott négyzetösszegét, ahol általános esetben a súlyfaktorok:  $w_{y_i} = \sigma_{y_i}^{-2}$  és  $w_{x_i} = \sigma_{x_i}^{-2}$ . [20-22]

$$S(\mathbf{p}) = \sum_{i=1}^m w_{y_i} R_{y_i}^2 + \sum_{i=1}^m w_{x_i} R_{x_i}^2 \quad (4)$$

A célfüggvény minimalizálásával tehát minimálisra csökkentjük a számított és a mért pontok közötti súlyozott merőleges távolságok összegét. Ha a **4. egyenlet** jobb oldalán lévő tagok közül csak az elsőt vesszük figyelembe, vagyis  $\forall \sigma_{x_i} = 0$  és  $\forall \sigma_{y_i} = \sigma$ , abban az esetben a klasszikus lineáris vagy nemlineáris legkisebb négyzetek módszeréről beszélünk (OLLS/ONLS: „ordinary linear/nonlinear least squares”). Ilyen esetben tehát azt feltételezzük, hogy a független változó hiba nélkül áll rendelkezésünkre, vagy a hiba elég kicsi ahhoz, hogy elhanyagolható legyen. A függő változó hibáját ebben az esetben minden mérési pontban azonosnak vesszük. A súlyozott legkisebb négyzetek módszere esetében (WLLS/WNLS: „weighted linear/nonlinear least squares”) az  $y$  értékek hibája már nem feltétlenül egységes a teljes mérési tartományban. Az általános esetben mind az  $y$ , mind az  $x$  változó hibája nullától különböző. Ez utóbbit nevezzük általános legkisebb négyzetek módszerének (GLLS/GNLS: „general linear/nonlinear least squares”). A független, illetve függő változó hibájának jelölése az  $SE(x)$ , illetve  $SE(y)$ , egyes esetekben pedig a  $\delta x$ , illetve  $\delta y$  rövidítésekkel történik.

Bizonyítható, [21] hogy adott feltételek mellett, megfelelő súlyfaktorok használatával a **4. egyenlet** az alábbi egyszerűbb alakra redukálható:

$$S(\mathbf{p}) = \sum_{i=1}^m w_i R_{y_i}^2 \quad (5)$$

Például, ha az  $x$  értékeiben tapasztalható zaj nem túl nagy, akkor a **6. egyenlettel** adhatóak meg az **5. összefüggés** alkalmazásához szükséges súlyfaktorok.[21]

$$w_i = \frac{1}{\sigma_{y_i}^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial x} \sigma_{x_i}\right)^2} \quad (6)$$

Ha modellfüggvénynek az egyszerű kétparaméteres egyenest választjuk (a paraméterek  $a$  és  $b$ ),

$$y_i = f(x; a, b) = ax_i + b \quad (7)$$

akkor az **5. és 6. egyenlet** egzakt módon alkalmazható, és a **6. egyenletet** a következő alakban kapjuk meg:

$$w_i = \frac{1}{\sigma_{y_i}^2 + a^2 \sigma_{x_i}^2} \quad (8)$$

Érdemes megemlíteni, hogy Irvin és Quickenden bemutattak egy közelítő, iteratív eljárást a GLLS probléma megoldására,[23] amely az **5. és 8. egyenleteken** alapszik. Az általuk leírt algoritmus az OLLS és a WLLS esetekben is alkalmazható.

## 1.2. A linearizálás és annak veszélyei

A kémiában használatos összefüggések között nagy számban találunk lineáris egyenleteket, amelyek paramétereit egyszerű egy- vagy kétparaméteres egyenes illesztésével, vagyis lineáris regresszióval meghatározhatjuk. A lineáris regresszió nagy népszerűségnek örvend, többek között a kémikusok körében is, hiszen a változók közötti lineáris kapcsolat könnyebben meghatározható, mint egy összetettebb, például exponenciális összefüggés. Az egyenesillesztés további nagy hasznának tekinthető az a tény is, hogy az egyenes könnyen extrapolálható, ami a bonyolult sokparaméteres görbéről általában nem mondható el.

Mindezek alapján az sem meglepő, hogy a lineáris regresszió nemcsak olyan esetekben vált használatossá, amikor a kiindulási egyenlet ezt lehetővé tette, hanem olyankor is, amikor lehetőség van arra, hogy az eredeti nemlineáris összefüggést megfelelő transzformációk segítségével, például logaritmizálással vagy reciprokképzéssel, lineárisá alakítsuk. A modellfüggvény linearizálása a fentiek alapján nagyon logikus lépésnek tűnhet. Számos alkalmazása ismert a kémiai jellegű kísérleti adatok kiértékelésében is. Például a reakciókinetikai adatsorok logaritmizált összefüggéseinél, a ligandumkötődés analízisének használt Scatchard-féle görbénél,[24] vagy az enzimkinetikai kísérletek során alkalmazott Lineweaver-Burk módszernél.[25]

Azonban nem szabad figyelmen kívül hagyni az adatsorok transzformálásával járó kockázatokat sem.[26] Az alapvető problémát ezekben az esetekben az jelenti, hogy a transzformáció torzítja a kísérleti adatokhoz rendelt hibákat. A klasszikus legkisebb négyzetek módszerével végzett lineáris regresszió egyik alapfeltevése éppen az, hogy a véletlenszerű mérési hiba a normális eloszlást követi, várható értéke minden pontban zérus, szórása pedig ugyanazt a konstans értéket veszi fel a független változó valamennyi lehetséges értékénél. További feltétel, hogy a mérési hibák függetlenek legyenek egymástól. A linearizálást követően azonban ezek a feltételek csak ritkán teljesülnek. További gondot jelenthet az is, ha az egyes transzformációk megváltoztatják a függő és a független változó közötti kapcsolatot. Olyan esetekben például, amikor a független változóként használt mennyiséget felhasználjuk a függő változónak választott mennyiség meghatározásához, a klasszikus LLS nem lehet jó választás, mivel a független változó mérési hibája megjelenik a függő változóban is.

Mivel a fentihez hasonló helyzetekben nem teljesülnek azok a feltételek, amelyeket a lineáris legkisebb négyzetek módszere megkövetel, így az illesztett egyenes meredekségéből, illetve tengelymetszetéből származtatott mennyiségek nem a lehető legpontosabb paramétereket fogják szolgáltatni. Éppen ezért a linearizálást felhasználó paraméterbecslés ma már egyértelműen elavultnak számít, különösen, mivel a nemlineáris regressziós módszerek már egyszerűen és gyorsan végrehajthatók. Mindezek ellenére mind a mai napig könnyen találhatunk olyan közleményeket a kémiai szakirodalomban,[27, 28] amelyben arról számolnak be, hogy nagy pontosságú kísérleti adatsorok kiértékelését linearizált összefüggések segítségével, bármiféle korrekció nélkül végezték el, kockára téve ezzel a végeredményként kapott paraméterek pontosságát. Tekintettel arra, hogy mekkora idő- és energia-befektetést igényel az elsődleges, kísérleti vagy számításos úton nyert, minél pontosabb adatok összegyűjtése, érdemes a kapott adatsorok elemzését a lehető legprecízebb módszerrel elvégezni, hiszen azok lényegesen egyszerűbbek és gyorsabbak a legtöbb kísérleti vagy számításos kémiai technikához képest, viszont – hasonlóan azokhoz – jelentősen befolyásolják a végeredmény pontosságát.

## 2. Kvantumkémiai módszerek

A következőkben rövid áttekintést adok a kvantumkémiai leggyakrabban alkalmazott módszerekről. Ennek keretében a Hartree-Fock-módszer mellett szó lesz a különböző elektronkorrelációs módszerekről, valamint egyéb korrekciós tényezőkről (diagonális Born-Oppenheimer-korrekció, illetve relativisztikus effektusok). A fejezet további részében bemutatásra kerülnek a különböző *ab initio* termokémiai modellsaládok. Közülük többet is részletesen elemzek a dolgozat későbbi részében.

### 2.1. A Hartree-Fock-módszer

A hagyományos kvantumkémiai számítások alapvető célja az időtől független, nemrelativisztikus Schrödinger-egyenlet megoldása.[29] A Schrödinger-egyenlet időtől független, nemrelativisztikus alakja valójában egy közönséges sajátérték egyenlet:

$$\mathbf{H}\Psi = E\Psi \quad (9)$$

ahol  $\mathbf{H}$  az atommagokból és elektronokból álló rendszer Hamilton-operátora,  $\Psi$  a teljes rendszert leíró hullámfüggvény,  $E$  pedig a teljes energia. A Hamilton-operátort más néven teljes energia operátornak is nevezhetjük, és ennek megfelelően a következő tagokra bontható fel: az elektronok, illetve az atommagok kinetikus energia operátorai, az egyes mag-elektron párok között fellépő Coulomb-féle vonzó kölcsönhatást leíró operátor, továbbá az elektron-elektron, illetve mag-mag párok közötti Coulomb-féle taszítást reprezentáló operátorok.

Néhány kivételtől eltekintve a gyakorlatban nincs lehetőségünk arra, hogy a Schrödinger-egyenletet egzakt módon oldjuk meg, ezért különböző szintű közelítéseket kell alkalmaznunk. Ezek közül az egyik a központi szerepet betöltő Born-Oppenheimer (BO) közelítés.[30] Ennek lényege, hogy az atommagok és az elektronok között fennálló több nagyságrendnyi tömegkülönbségből eredően a magok sebessége is nagyságrendekkel marad el az elektronoké mögött. Éppen ezért nem jelent komoly elhanyagolást az a közelítés, miszerint az elektronok a molekulán belül a rögzített pozícióban lévő atommagok erőterében mozognak. Ennek megfelelően a magok kinetikus energiája nullának tekinthető, a mag-mag taszítás pedig konstans lesz, mivel a magok egymáshoz viszonyított távolsága nem változik. A megmaradó három tag alkotja az elektron Hamilton-operátort, amelynek sajátérték-egyenletéből az elektronenergia, valamint az elektron-hullámfüggvény határozható meg. Ez utóbbi explicit módon már csak az elektronok koordinátáitól függ, az atommag-koordináták pedig paraméterei az elektron-hullámfüggvénynek.

Az egyedi elektronok leírásához használt hullámfüggvények, az úgynevezett spinpályák ( $\chi(\mathbf{x})$ ) négy koordináta, három térbeli és egy spin koordináta, függvényei. A spinpálya a térbeli eloszlást leíró molekulapálya és a spint leíró spinfüggvény szorzataként állítható elő. Az  $N$  elektrontól álló rendszer hullámfüggvényével szemben támasztott további követelmény – amellyel, hogy megoldása legyen a Schrödinger-egyenletnek – az is, hogy antiszimmetrikus legyen bármely két elektron  $\mathbf{x}$  koordinátáinak felcserélésével szemben, vagyis:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N) = -\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_N) \quad (10)$$

Ezt az összefüggést nevezzük antiszimmetria-elvnek, ami a Pauli-féle kizárási elv általánosításának tekinthető. A Pauli-elv a legegyszerűbben az úgynevezett Slater-determináns segítségével teljesíthető, ami a spinpályákból képzett antiszimmetrikus szorzatot jelenti.

A Schrödinger-egyenlet megoldása ezek után nem jelent mást, mint az egyedi spinpályák meghatározását. Ehhez a variációs elv nyújt segítséget, amely szerint annál jobb minőségű egy hullámfüggvény, minél kisebb a hozzá tartozó energia-sajátérték:

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \mathbf{H} | \Psi_0 \rangle \quad (11)$$

Ezek szerint a lehető legjobb hullámfüggvény előállításához a teljes energia értékét kell minimalizálni az egyelektronos spinpályák variálásán keresztül. Ennek a szélsőérték-problémának a megoldásával juthatunk el a Hartree-Fock-egyenletekhez (HF):

$$f(i)\chi(\mathbf{x}_i) = \varepsilon_i\chi(\mathbf{x}_i) \quad (12)$$

Ezek a sajátérték-egyenletek határozzák meg az optimális spinpályákat. Az  $\varepsilon_i$  sajátérték megfelel a  $\chi(\mathbf{x}_i)$  spinpálya pályae energiájának, az  $f(i)$ -vel jelölt Fock-operátor pedig egy effektív egyelektron operátor, amely a következő tagokból áll:

$$f(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + v^{\text{HF}}(i) \quad (13)$$

ahol a  $v^{\text{HF}}(i)$  operátor azt az átlagos taszítási potenciált fejezi ki, amelyet az  $i$ -edik elektron érzékel az összes többi elektron jelenléte miatt. A HF-módszer lényege ugyanis éppen abban rejlik, hogy miként lehet helyettesíteni a Hamilton-operátor elektron-elektron taszítási energia tagját, vagyis miként lehet a bonyolult, sokelektronos problémát egyelektronosra redukálni, és az elektronok kölcsönös taszítását valamilyen átlagos módon figyelembe venni. A  $v^{\text{HF}}(i)$  HF-potenciál, azaz az  $i$ -edik elektron által érzékelt tér függ a többi elektron spinpályájától, vagyis a Fock-operátor függ önmaga sajátfüggvényeitől, ezért a HF-egyenletek olyan nemlineáris egyenletek, amelyeket egy lépésben nem, csak iteratív módon lehet megoldani. A HF-egyenletek megoldására irányuló eljárást nevezzük „self-consistent field” (SCF) módszernek.



### 2.1.1. Megkötéses és megkötés nélküli Hartree-Fock-módszer

Az egyelektronos spinpályák kétfélek lehetnek: megkötéses („restricted”) spinpályák, vagy pedig megkötés nélküli („unrestricted”) spinpályák. Az előbbiekre jellemző, hogy a két különböző ( $\alpha$  vagy  $\beta$ ) spinfüggvényhez azonos térbeli pálya tartozik, az utóbbiaknál viszont eltérő spinfüggvény esetén a spinpálya térbeli része is különbözik.

A megkötéses Hartree-Fock-módszer (RHF)[29] a zárt héjú rendszerek kezelésére alkalmas. Egy  $N$  elektronos zárt héjú rendszerben valamennyi elektron párosított, és összesen  $n = N/2$  darab kétszeresen betöltött térbeli pálya alkotja a molekulát. Az RHF spinpályák az alábbiak szerint adhatók meg:

$$\chi_j(\mathbf{x}) = \begin{cases} \psi_j(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \psi_j(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{cases} \quad (14)$$

A spinpályákra vonatkozó **12. HF-egyenletet** alakítsuk át a térbeli pályákra vonatkozó sajátérték-egyenletté, feltételezve, hogy valamennyi molekulapálya kétszeresen betöltött. Ennek eredményeként a következő összefüggéshez jutunk:

$$f(1)\psi_j(1) = \varepsilon_j\psi_j(1) \quad (15)$$

A megkötés nélküli (UHF)[29] esetben alkalmazott spinpályák:

$$\chi_j(\mathbf{x}) = \begin{cases} \psi_j^\alpha(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \psi_j^\beta(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{cases} \quad (16)$$

Az UHF spinpályákból kiindulva és a térbeli pályákra levezetve a HF-egyenleteket, kétszer annyi egyenlethez jutunk, mint RHF esetben:

$$\begin{aligned} f^\alpha(1)\psi_j^\alpha(1) &= \varepsilon_j^\alpha\psi_j^\alpha(1) \\ f^\beta(1)\psi_j^\beta(1) &= \varepsilon_j^\beta\psi_j^\beta(1) \end{aligned} \quad (17)$$

Az UHF módszert a nyílt héjú rendszerekre alkalmazzuk, azonban fontos szem előtt tartani, hogy az UHF hullámfüggvény a legtöbb esetben nem sajátfüggvénye a spinoperátornak. A másik lehetőséget a nyílt héjú rendszerek kezelésére a ROHF módszer („restricted open-shell HF”) szolgáltatja. Ez a módszer elkülöníti egymástól a vizsgált rendszer zárt héjú részét a nem párosított elektronoktól; kétszeresen betöltött pályákat használ a párosított elektronokra és egyszeresen betöltöttet a párosítatlan elektronokra. A módszer előnye, hogy az így kapott hullámfüggvény sajátfüggvénye a spinoperátornak, azonban hátrányt jelent, hogy a betöltött pályákra alkalmazott megkötés miatt a variációs elv alapján számolt energia növekszik.

### 2.1.2. A Hartree-Fock-Roothaan-Hall-módszer

A **15. egyenlet** egy integro-differenciál-egyenlet, amelyet csak atomok esetében lehet numerikusan megoldani. A gyakorlatban a molekulákra már nem lehet ezen az úton a megoldást megadni. A Hartree-Fock-Roothaan-Hall (HFRH) módszer[29] jelentősége abban áll, hogy segítségével ez az integro-differenciál-egyenletrendszer átalakítható algebrai egyenletrendszeré. Ennek elérésére ismert bázisfüggvényeket használva sorbafejtjük a molekulapályákat. Az így kapott egyenletrendszer standard mátrixalgebrai módszerekkel megoldható. A módszer lényege a következő: Tekintsünk egy  $K$  darab ismert bázisfüggvényből álló halmazt,  $\{\phi_\mu(\mathbf{r}) \mid \mu = 1, 2, \dots, K\}$ , és adjuk meg a keresett molekulapályákat ezen bázisfüggvények lineáris kombinációjaként:

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^K c_{\mu i} \phi_\mu \quad i = 1, 2, \dots, K \quad (18)$$

Ennek eredményeként már nem az energiát minimalizáló függvényeket kell meghatározni, hanem mindössze az optimális expanziós koefficiensek ( $c_{\mu i}$ ) értéke a kérdés. A **18. egyenletben** leírt lineáris expanziót behelyettesítve a **15. egyenletbe** végül a Roothaan-egyenletekhez jutunk, amelyek egyetlen mátrixegyenletben összefoglalhatók:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\boldsymbol{\varepsilon} \quad (19)$$

Ebben az egyenletben  $\mathbf{F}$  a bázisfüggvények és az egyes Fock-operátorok segítségével számított Fock-mátrix,  $\mathbf{S}$  a bázisfüggvényekből képzett átfedési integrál mátrix,  $\mathbf{C}$  a  $K$  darab lineáris expanziós koefficiensből felépített négyzetes mátrix,  $\boldsymbol{\varepsilon}$  pedig a pályae energiákat tartalmazó diagonális mátrix.

## 2.2. Az elektronkorreláció

A Hartree-Fock-módszernek – alapvető jelentősége mellett – megvannak a maga korlátai. Ilyen például a  $\text{N}_2$  molekula ionizáció potenciálja, ahol a kapott eredmény még kvalitatív értelemben sem tekinthető helyesnek. További gondot jelent, hogy az RHF módszer nem képes leírni a molekulák nyílt héjú fragmentumokká történő disszociációját, például a  $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}$  reakciót. A HF-módszer pontosítására dolgozták ki a különböző elektronkorrelációs módszereket. A pontosítás azt jelenti, hogy figyelembe veszik az elektronok mozgásának korreláltságát, vagyis azt, hogy a köztük lévő taszítás miatt az egyes elektronok által érzékelt tér pillanatról pillanatra változik, és a pontos eredmény eléréséhez nem elegendő a HF-módszerben használt átlagos taszítás. Az ezen módszerek segítségével kiszámítható korreláci-

ós energia definíció szerint az egzakt nemrelativisztikus energia és a Hartree-Fock-limit energia (a végtelen bázissal kapható HF-energia) különbségét jelenti.

$$\Delta E_{korr} = E_{egzakt} - E_{HF}^{\infty} \quad (20)$$

Mivel a HF-limit energia az egzakt energiát felülről közelíti, ezért a korrelációs energia előjele mindig negatív.

A korrelációs energia meghatározására a következő módszerek használatosak: konfigurációs kölcsönhatás módszere („configurational interaction”, CI módszer),[29] multikonfigurációs SCF módszer („multi-configuration SCF”, MCSCF módszer),[29, 31]  $n$ -ed rendű Møller-Plesset perturbáció (MP $n$  módszer),[29, 32] és a csatolt-klaszter módszer („coupled-cluster”, CC módszer).[31, 33]

### 2.2.1. A konfigurációs kölcsönhatás módszere

A CI-módszer lényege,[29] hogy az egzakt hullámfüggvényt  $N$ -elektronos próbafüggvények (Slater-determinánsok) lineáris kombinációjaként vesszük fel, a Slater-determinánsok koefficienseit pedig a variációs elv segítségével határozzuk meg. Ha az alkalmazott bázis teljes lenne, akkor ezzel a megoldással nemcsak a rendszer alapállapotának, hanem tetszőleges gerjesztett állapotának is meghatározható lenne az egzakt energiája. Az  $N$ -elektronos rendszerben képezhető determinánsok száma viszont már kis molekulák és közepes méretű egyelektronos bázis esetén is olyan nagy, hogy a probléma nem oldható meg másként, csak a Slater-determinánsok jelentős részének elhagyásával. Az egzakt hullámfüggvényt tehát csak a lehetséges  $N$ -elektronos függvények töredékét felhasználva közelítjük, így a CI-módszer is csak egy felső becslést adhat a rendszer egzakt energiájára vonatkozólag.

A felhasználandó Slater-determinánsok előállításához tekintsünk egy olyan rendszert, amelyre rendelkezésünkre áll az egyelektronos véges bázison megoldott Roothaan-egyenletekből származó  $2K$  darab spinpálya,  $\{\chi_i\}$ . A növekvő pályenergia szerint sorbarendezett spinpályák közül az első  $N$  alkotja a HF-hullámfüggvényt,  $|\Psi_0\rangle$ -t. Ezen túlmenően azonban további  $N$ -elektronos determinánsok is előállíthatók a kapott spinpályákból. Ezeket mindig a HF-hullámfüggvényhez viszonyítva adjuk meg, vagyis az egzakt hullámfüggvény kifejtésében szerepel  $|\Psi_0\rangle$ , továbbá az úgynevezett egyszeresen gerjesztett  $|\Psi_a^r\rangle$  determinánsok (amelyek abban különböznek a HF-determinánstól, hogy a  $\chi_a$  spinpálya helyett a nagyobb energiájú  $\chi_r$  pálya van betöltve), a kétszeresen gerjesztést tartalmazó  $|\Psi_{ab}^{rs}\rangle$

determinánsok és így tovább egészen az  $N$ -szeresen gerjesztett determinánsokig. Az egzakt nemrelativisztikus hullámfüggvény ekkor a következő alakban írható fel:

$$\begin{aligned}
 |\Phi_0\rangle = & c_0 |\Psi_0\rangle + \sum_{ar} c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \\
 & + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} c_{abc}^{rst} |\Psi_{abc}^{rst}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c<d \\ r<s<t<u}} c_{abcd}^{rstu} |\Psi_{abcd}^{rstu}\rangle + \dots
 \end{aligned} \tag{21}$$

Ebből a sorfejtésből kiindulva a korrelációs energia a lineáris variációs elv felhasználásával vezethető le hasonlóan a HF-módszernél leírtakhoz. Azt a mátrixot, amit úgy kapunk, hogy a **21. egyenletben** az összes lehetséges  $N$ -elektronos Slater-determinánst szerepeltetjük, full CI-mátrixnak, a módszert pedig full CI-módszernek nevezzük. A legkisebb sajátérték továbbra is csak egy felső becslést ad a rendszer alapállapotú energiájára, ez a becslés azonban már jobb minőségű, mint a HF-energia. Hasonlóan, a nagyobb sajátértékek a rendszer gerjesztett állapotainak energiájára adnak felső közelítést. Ezek a felülről közelítő energiák egyre pontosabbá válnak, ha az egyelektronos bázis méretét növeljük, és így egyre közelebb kerülünk az egzakt korrelációs energiához. Adott egyelektronos bázist tekintve a kapott full CI-eredmények egzaktoknak tekinthetők azon az altéren belül, amelyet az egyelektronos bázisfüggvények kifejtenek, így ezek az eredmények referenciaként szolgálnak bármely más, az adott egyelektronos bázissal végrehajtott számítás során.

Annak érdekében, hogy a CI-módszer ne csak a legkisebb rendszerek esetében legyen alkalmazható, meg kell határozni a gerjesztéseknek azt a legmagasabb fokát, amelyet még szerepeltetni kívánunk a CI-sorfejtésben. Így juthatunk el például a CISD-módszerhez, amely csak az egyszeresen és kétszeresen gerjesztett állapotokat veszi figyelembe.

Fontos kérdés, ami általánosan felmerül a különböző elméleti kémiai módszerek esetén, a méretkonzisztencia kérdése. A méretkonzisztencia azt jelenti, hogy egy sokrészecskés rendszer energiája arányosan változik-e a részecskeszámmal. A HF-módszernél például teljesül a méretkonzisztencia, ugyanígy a full CI-módszer esetében is. Azonban, ha nem a full CI-módszert alkalmazzuk, hanem a sorfejtésben csak bizonyos számú gerjesztést veszünk figyelembe, akkor a módszerünk már nem lesz méretkonzisztens.

### 2.2.2. A multikonfigurációs SCF módszer

A Hartree-Fock-módszer és az arra épülő korrelációs módszerek csak akkor adják a rendszer helyes leírását, ha az alapállapotú konfiguráció súlya jelentősen nagyobb (legalább 90%) az összes többi konfigurációhoz képest. Amennyiben nem ez a helyzet, a multikonfigurációs SCF módszert[29, 31] lehet segítségül hívni. Az MCSCF módszer lényege, hogy egyidejűleg optimalizáljuk az egyelektronos molekulapályákat és az  $N$ -elektronos Slater-determinánsokhoz rendelhető expanziós koefficienseket. Tehát a módszer gyakorlatilag a CI- és a HF-módszerek kombinációjának tekinthető. Az MCSCF számítás során a két lépés, vagyis az egyelektronos pályák variálása és a CI-koefficiensek optimalizálása felváltva, egymást követő lépésekben zajlik.

Az egyik leglényegesebb kérdés az MCSCF módszernél a fontos konfigurációk kiválasztása. Az egyik lehetőséget a CASSCF („complete active space SCF”)[31] módszer jelenti. Ennek lényege, hogy a vizsgált molekulán belül kiválasztunk néhány betöltött és virtuális molekulapályát, olyanokat, amelyek szerepet játszanak a fontos konfigurációkban, és az általuk meghatározott aktív téren megszerkesztjük az összes lehetséges determinánst, vagyis elvégzünk egy full CI-számítást, párhuzamosan optimalva az MO- és CI-koefficienseket.

### 2.2.3. Az $n$ -ed rendű Møller-Plesset perturbáció

A perturbációs módszerek[29] a vizsgált rendszer Hamilton-operátorát ( $\mathbf{H}$ ) két tagra bontják, egy olyan rendszer Hamilton-operátorára ( $\mathbf{H}_0$ ), amely a lehető legkevésbé különbözik a vizsgált rendszertől, és ismertek a sajátértékei, sajátfüggvényei, illetve egy perturbációs operátorra ( $\mathbf{V}$ ). Az egzakt energiát egyre magasabb rendű energiatagok összegeként írhatjuk le, csakúgy, mint az egzakt hullámfüggvényt. Ezen tagokban a perturbálatlan probléma sajátértékei és a perturbációs operátornak az ismert sajátfüggvények bázisán meghatározott mátrix-elemei szerepelnek. Attól függően, hogy az egzakt energia sorbafejtésékor melyik volt a legmagasabb rendű tag, beszélünk másodrendű, harmadrendű, negyedrendű, stb. perturbációról.

A Møller-Plesset perturbáció[32] esetében az ismert, perturbálatlan operátor a HF-módszernél alkalmazott egyrészes Fock-operátorok összege, az ismert sajátértéket a betöltött pályák pályae energiáinak összege adja, a sajátfüggvény pedig a betöltött pályákból képezhető Slater-determináns:

$$\begin{aligned}\mathbf{H}_0 &= \sum_i^n f_i \\ \mathbf{H}_0 \Psi_0 &= \sum_i^{occ} \varepsilon_i \Psi_0\end{aligned}\tag{22}$$

A perturbáló operátor ezek alapján az egzakt Coulomb-kölcsönhatás és a HF-közelítésben használt átlagos elektron-elektron taszítás különbségeként adható meg. Az elsőrendű MP-korrekción (MP1) felhasználásával éppen a HF-energiához jutunk, a korrelációs energiára elsőként az MP2-módszerrel adhatunk becslést, amelynek értéke:

$$E_{MP2} = \sum_i^{occ} \sum_{j>i}^{occ} \sum_a^{vir} \sum_{b>a}^{vir} \frac{[(ij|ab) - (ia|jb)]^2}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b} \quad (23)$$

Az MP $n$ -módszerek, szemben a CISD, CID stb. módszerekkel, méretkonzisztensek, azonban nem variációs módszerek, ami azt jelenti, hogy a kapott energia akár kisebb is lehet, mint a rendszer egzakt energiája.

#### 2.2.4. A csatolt-klaszter módszerek

A CC-módszerek[31, 33] hátterét az adja, hogy a full CI-hullámfüggvényt megadhatjuk az alábbi formában:

$$\Psi = e^{\mathbf{T}} \Psi_{HF} \quad (24)$$

Az egyenletben szereplő  $\mathbf{T}$  klaszter operátor  $N$  tagra bontható, ahol  $N$  az elektronok száma, az egyes  $\mathbf{T}_i$  operátorok pedig előállítják az összes olyan determinánst, amely  $i$ -szeres gerjesztést tartalmaz. A  $\mathbf{T}_2$  operátor hatása például a következő:

$$\mathbf{T}_2 \Psi_{HF} = \sum_i^{occ} \sum_{j>i}^{occ} \sum_a^{vir} \sum_{b>a}^{vir} t_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab} \quad (25)$$

A **24. egyenletben** található exponenciális függvényt Taylor-sorba fejthetjük:

$$\begin{aligned} \Psi &= \left( 1 + \mathbf{T} + \frac{1}{2} \mathbf{T}^2 + \frac{1}{3!} \mathbf{T}^3 + \dots \right) \Psi_{HF} = \\ &= \left( 1 + \mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2 + \frac{1}{2} \mathbf{T}_1^2 + \mathbf{T}_3 + \mathbf{T}_1 \mathbf{T}_2 + \frac{1}{3!} \mathbf{T}_1^3 + \mathbf{T}_4 + \frac{1}{2} \mathbf{T}_2^2 + \frac{1}{2} \mathbf{T}_2 \mathbf{T}_1^2 + \mathbf{T}_1 \mathbf{T}_3 + \frac{1}{4!} \mathbf{T}_1^4 + \dots \right) \Psi_{HF} \end{aligned} \quad (26)$$

Ebben a formájában a CC-módszer egyenértékű a full CI-módszerrel. Az azzal szembeni előnye akkor nyilvánul meg, ha nem a teljes  $\mathbf{T}$  operátort, hanem annak csak az első néhány tagját vesszük figyelembe. A CCD-módszerben például csak a kétszeres gerjesztéseket előállító  $\mathbf{T}_2$  operátor szerepel, a CCSD-ben a  $\mathbf{T}_1$  és  $\mathbf{T}_2$  operátorok, a CCSDT-ben pedig a  $\mathbf{T}_1$ ,  $\mathbf{T}_2$  és  $\mathbf{T}_3$  operátorok kapnak szerepet. A CCD-hullámfüggvény Taylor-sora:

$$\Psi^{CCD} = e^{\mathbf{T}_2} \Psi_{HF} = \left( 1 + \mathbf{T}_2 + \frac{\mathbf{T}_2^2}{2} + \frac{\mathbf{T}_2^3}{3!} + \dots \right) \Psi_{HF} \quad (27)$$

A zárójelben lévő tagok közül csak az első kettő kerül alkalmazásra a CID-módszerben, a harmadik tag azonban már négyszeres, a negyedik pedig hatszoros gerjesztést jelent. Ezzel

tehát korrigálható a különböző, nem teljes CI-módszerek méret-inkonzisztenciája. Viszont, hasonlóan az MP $n$ -módszerekhez a CC-módszerek sem variációsak, vagyis a kapott energia akár kisebb is lehet, mint az egzakt érték.

A CC-számítás során a  $t$  amplitúdókat kell meghatározni, amelyek csatolt nemlineáris egyenletekből adódnak, vagyis a módszer iteratív megoldást kíván. Ez viszont azzal jár, hogy a  $\mathbf{T}_3$  operátortól kezdve a számítások már nagyon hosszadalmasak, ezért többféle eljárást is kidolgoztak a CCSDT-szint közelítésére. Ilyen például a CCSD(T)-módszer[34, 35], ami a  $t_{ijk}^{abc}$  amplitúdók perturbációs módszerrel történő becslését jelenti. A CCSD(T)-módszer általában túlbecsüli a háromszoros korrekciót, nagyjából akkora mértékben, amekkorát a figyelmen kívül hagyott négyszeres korrekció jelentene, vagyis a CCSD(T)-eredményekben ezek a hibák nagyrészt kioltják egymást.

A CC-módszerekhez szorosan kapcsolódó kvadratikus CI-módszereket (QCI)[36] eredetileg a CI méret-inkonzisztenciájának korrigálására dolgozták ki. Ezt azzal igyekeztek elérni, hogy a CI-egyenletekbe beemeltek néhány nemlineáris tagot is. Ezzel gyakorlatilag egy köztes módszert kaptak, a kapott eredmények pontossága a CI- és CC-eredmények közé esik.

### 2.3. A diagonális Born-Oppenheimer-korrekció

A Born-Oppenheimer-közelítés elhanyagolja a Hamilton-operátorban az atommagok kinetikus energiáját, az elektronenergiát az így leegyszerűsített  $\mathbf{H}$  operátornak az elektron-hullámfüggvényen vett várható értékeként adja meg. A BO-közelítés elsődleges korrekciója, a diagonális Born-Oppenheimer korrekció (DBOC)[37, 38] úgy igyekszik tompítani az elhanyagolás okozta pontatlanságot, hogy figyelembe veszi az atommagok tömegét, vagyis a végső energiát tömegfüggővé teszi, ezért a korrekció értéke az egyes izotópok esetében már különbözni fog. A DBOC tulajdonképpen az alábbi várható értéket jelenti:

$$\Delta E_{DBOC} = \langle \Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \hat{\mathbf{T}}_n | \Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \quad (28)$$

Az egyenletben  $\Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})$  az elektron-hullámfüggvény, amelynek a  $\mathbf{r}$  elektronkoordináták a változói, a  $\mathbf{R}$  magkoordináták pedig a paraméterei,  $\hat{\mathbf{T}}_n$  a magok kinetikus energia operátora. A DBOC-vel kapott eredmény még mindig adiabatikusnak tekinthető, ugyanis a korrekció csak egyetlen elektron-hullámfüggvényt tartalmaz, tehát az egyes elektronállapotok nem csatolódnak.

Látszólagos egyszerűsége ellenére a diagonális Born-Oppenheimer korrekció valójában nagyon bonyolult számításokat jelent. Manapság a gyakorlatban a DBOC meghatározása a HF- és MP $n$ -számítások mellett elsősorban CCSD-szintű számításokkal történik.[37-41]

## 2.4. A relativisztikus korrekció

A kvantummechanika egyik axiómája szerint egy mikrorendszer állapotának időfüggését az időtől függő Schrödinger-egyenlet adja meg, amelynek segítségével, ha ismerjük a rendszerünk állapotát valamely időpontban, akkor a rendszer állapota bármely későbbi időpontban teljesen meghatározott:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \mathbf{H} \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (29)$$

A fenti egyenlet hibája, hogy nincs összhangban a relativitáselmélettel, mivel az egyenlet bal oldalán az idő szerinti első, míg a jobb oldalán – a Hamilton-operátor kinetikus energia részében – a hely szerinti második deriválás szerepel, ez pedig oda vezet, hogy az egyenlet nem invariáns a Lorentz-transzformációval szemben.[42] A probléma megoldását a relativisztikus kvantummechanika állapotegyenletének is nevezett Dirac-egyenlet[43] szolgáltatja, amely pontosan tükrözi ezt az invarianciát. A Dirac-egyenlet érvényességét igazolja az a tény is, hogy megjósolja a spin létezését, szemben a nemrelativisztikus Schrödinger-egyenlettel.

A Dirac-egyenlet megoldása azonban még több nehézségbe ütközik, mint a Schrödinger-egyenleté, ezért ennek alkalmazásakor is legfeljebb közelítő megoldások jöhetnek szóba.[43] A megfelelő közelítő módszer kiválasztásakor azt kell mérlegelni, hogy az adott rendszer esetén az egyes relativisztikus effektusok mekkora hatással vannak a teljes energiára és az egyéb tulajdonságokra.

A relativisztikus effektusok jelentősége együtt növekszik a vizsgált molekulát felépítő atomok tömegével. A nehéz atomoknál ezen effektusok elhanyagolása már akkora hibát okoz, mintha az elektronkorreláció számítását teljesen elhagynánk. Az egyik ilyen effektus a spin-pálya csatolás, amely az elektron spinmomentuma és a pályamenti mozgásából eredő mágneses momentuma közötti kölcsönhatás mértéke. A relativisztikus effektusok hatására más tulajdonságok, például a molekula geometriája is változáson mehet keresztül.

A relativisztikus effektusok közelítésére használt legegyszerűbb megoldás az úgynevezett relativisztikus pszeudopotenciálok vagy effektív törzspotenciálok (ECP, „effective core potentials”) alkalmazása. A név abból a feltételezésből ered, hogy a nehéz atomok belső héjaiban lévő elektronok a molekula képződésekor is változatlanok maradnak, és szinte az atommagokkal együtt kezelhetők. Ez az ún. *frozen core* („befagyasztott mag”) közelítés. Az így kapott befagyasztott atomtörzsek hatását az egyes atomokhoz illesztett empirikus effektív atomi potenciálokkal helyettesítjük, amelyek magukba foglalják a vegyértékelektronok és az atomtörzs kölcsönhatását (relativisztikus, Coulomb- és kicserélődési kölcsönhatást egyaránt).



Az ECP módszer alkalmazásakor külön kell választani az atomtörzset és a vegyértékhéjakat, és míg az előbbieket az empirikus potenciálok írják le, addig az utóbbiakhoz továbbra is hozzárendeljük a megfelelő számú bázisfüggvényt. Ha a jóval kevesebb vegyértékelektron hatását is figyelembe kívánjuk venni, akkor az alábbi effektusokkal kell számolnunk:

- (i) Az elektron relativisztikus tömegnövekedéséből származó tömeg-sebesség korrekció.
- (ii) A Darwin-korrekció, ami az elektron átlagos pozíciója körüli nagyfrekvenciájú oszcilláció ( az ún. *zitterbewegung*) következménye. A relativisztikus tömegnövekedés és a Darwin-korrekció együttesét skaláris relativisztikus korrekciónak nevezzük.
- (iii) A spin-pálya csatolás.
- (iv) Az elektronpotenciál megváltozása a belső és vegyértékhéjak elektronjai között, amit a relativitás vált ki.

Ezeket a hatásokat például perturbációs módszerekkel szokás közelíteni.

## 2.5. *Ab initio* termokémiai modellek

A legutóbbi néhány évtized során egyre nagyobb teret nyertek a különböző elméleti kémiai modellek, amelyeket mindenekelőtt a molekulák termokémiai jellemzőinek minél pontosabb számítására dolgoztak/dolgoznak ki. Ehhez a rohamos fejlődéshez egyaránt hozzájárult a rendelkezésre álló kvantumkémiai szoftverek fejlesztése, valamint a számítógépes hardver kapacitásbővülése is. A legfontosabb termokémiai modellek az alábbi családok valamelyikébe sorolhatók.

### 2.5.1. Gaussian-*n* modellek

A Gaussian-*n*, rövidítve *G<sub>n</sub>* modellek[44-47] elsősorban Pople, Curtiss és Raghavachari nevéhez köthetők. A modelles család első tagja a G1 módszer volt, a jelenlegi legújabb tag pedig a G4 modell. A modell kidolgozóinak eredeti célja az volt, hogy az eredmények pontossága elérje a  $\pm 2$  kcal mol<sup>-1</sup>-t. A *G<sub>n</sub>* módszerek összetett módszerek, vagyis a modellek pontosan megszabott számítási lépésekből állnak, ahol az egyes lépéseket előre megadott elméleti szint – kvantumkémiai bázis kombinációval kell végrehajtani. Ezek a módszerek főleg MP*n*-számításokra épülnek, az optimális geometriát MP2-szinten, a zéruspont rezgési energiát pedig HF-szinten határozták meg. A modellek korrekciós számításokat alkalmaztak a diffúz függvények és a magasabb rendű polarizációs függvények hatásának figyelembevételére. A legmagasabb szintű számítás QCISD(T) szinten történt. Mindezek mellett először egy, majd több empirikus paraméter is helyet kapott a modellekben, amelyet a legpontosabb kísérleti adatokhoz történő illesztéssel határoztak meg. A jelenlegi legfrissebb

G4 módszer már B3LYP[48-50] módszerrel meghatározott geometriát és harmonikus rezgési frekvenciákat használ, a QCISD(T)-számítást felváltotta a CCSD(T), a HF-limit energiát extrapolációval határozzák meg, és megnövelték az alkalmazott legnagyobb bázist is. Mivel a későbbiekben a  $G_n$  módszereket részletesen is vizsgálom, ezért az alábbiakban bemutatom mind a négy módszer esetében a konkrét számítási lépéseket, illetve a végső energia számításához használt formulát.

- **G1 modell:**[44]

1. A geometria optimalizálása RHF/6-31G\* szinten.
2. Frekvenciaanalízis RHF/6-31G\* szinten.
3. A végső geometria meghatározása MP2(Full)/6-31G\* szinten.
4. QCISD(T)/6-311G\*\* energiaszámítás.
5. MP4/6-311+G\*\* energiaszámítás.
6. MP4/6-311G(2df,p) energiaszámítás.

A G1 energia az így kapott részeredményekből állítható elő az alábbiak szerint:

$$E_0 = E_e + A * E(\text{ZPVE}) \quad (30)$$

$$E_e = E(\text{MP4/6-311G**}) + \Delta E(+ ) + \Delta E(2df) + \Delta E(\text{QCI}) + \Delta E(\text{HLC})$$

A fenti egyenletben  $E_0$  jelenti a molekula 0 K-re vonatkozó energiáját,  $E_e$  pedig az elektronenergiát. A kettő közti különbséget a skálázott zéruspont rezgési energia (ZPVE) jelenti, amelyet a 2. lépés rezgési frekvenciájából származtatunk. Az  $A$  skálafaktor értéke 0,8929. Az elektronenergia az MP4/6-311G\*\* energiára épül és négy korrekciós tagot tartalmaz: a diffúz függvények, illetve a magasabb rendű polarizációs függvények hozzáadásából eredő korrekciót, a fennmaradó korrelációs energia figyelembevételére alkalmazott  $\Delta E(\text{QCI})$ -korrekciót, illetve egy ún. magasabb rendű korrekciót,  $\Delta E(\text{HLC})$  („higher level correction”). Ezek számítása a következő módon történik:

$$\begin{aligned} \Delta E(+ ) &= E(\text{MP4/6-311+G**}) - E(\text{MP4/6-311G**}) \\ \Delta E(2df) &= E(\text{MP4/6-311G}(2df, p)) - E(\text{MP4/6-311G**}) \\ \Delta E(\text{QCI}) &= E(\text{QCISD(T)/6-311G**}) - E(\text{MP4/6-311G**}) \\ \Delta E(\text{HLC}) &= -0,19 * n_\alpha - 5,95 * n_\beta \end{aligned} \quad (31)$$

Az utolsó sorban található  $n_\alpha$ , illetve  $n_\beta$  az  $\alpha$  és  $\beta$  vegyértékelektronok számát jelenti, a két együtthatót pedig kísérleti adatokhoz történő illesztéssel határozták meg.

- **G2 modell:**[45]

A G1-hez képest csupán egyetlen új számítás elvégzését igényli, ami egy MP2/6-311+G(3df,2p) energiaszámítást jelent. A G2 energia is sokban hasonlít a G1 energiára, minősége két további tag hozzáadására van szükség:

$$E_0(G2) = E_0(G1) + \Delta + 1,14 * n_{\text{elektronpár}}$$

$$\Delta = E(\text{MP2/6-311+G}(3df, 2p)) - E(\text{MP2/6-311G}(2df, p)) - E(\text{MP2/6-311+G}^{**}) + E(\text{MP2/6-311G}^{**}) \quad (32)$$

Az első korrekciós tag részben a diffúz függvények és a nagyobb polarizációs függvények együttes figyelembevételét hivatott pontosabbá tenni, másrészt pedig további polarizációs függvények hozzáadásával javítja a végeredmény pontosságát. A második korrekció a G1-nél alkalmazott magasabb rendű korrekciót csökkenti elektronpáronként 1,14 mhartree-val. Ez utóbbi érték meghatározásában 55 olyan molekula játszott szerepet, amelyek jól megalapozott kísérleti atomizációs energiával rendelkeznek. A paraméter pontos értékét úgy választották meg, hogy az 55 molekulára számított atomizációs energiák átlagos eltérése nulla legyen a kísérleti értékekhez képest.

- **G3 modell:**[46]

1. A geometria optimalizálása RHF/6-31G\* szinten.
2. Frekvenciaanalízis RHF/6-31G\* szinten, majd a frekvenciák skálázása (skálafaktor 0,8929) a zéruspont rezgési energia meghatározásához.
3. A végső egyensúlyi geometria meghatározása MP2(full)/6-31G\* szinten.
4. QCISD(T)/6-31G\* energiaszámítás.
5. MP4/6-31+G\* energiaszámítás.
6. MP4/6-31G(2df,p) energiaszámítás.
7. MP2(full)/G3Large energiaszámítás.

Az egyes molekulák G3 elektronenergiáját az alábbiak szerint számíthatjuk ki:

$$E_e = E(\text{MP4/6-31G}^*) + \Delta E(+ ) + \Delta E(2df, p) + \Delta E(\text{QCI}) + \Delta E(\text{G3Large}) + \Delta E(\text{HLC});$$

$$\Delta E(+ ) = E(\text{MP4/6-31+G}^*) - E(\text{MP4/6-31G}^*);$$

$$\Delta E(2df, p) = E(\text{MP4/6-31G}(2df, p)) - E(\text{MP4/6-31G}^*);$$

$$\Delta E(\text{QCI}) = E(\text{QCISD(T)/6-31G}^*) - E(\text{MP4/6-31G}^*);$$

$$\Delta E(\text{G3Large}) = E(\text{MP2(full)/G3Large}) - E(\text{MP2/6-31+G}^*) - E(\text{MP2/6-31G}(2df, p)) + E(\text{MP2/6-31G}^*);$$

$$\Delta E(\text{HLC}) = -A * n_{\beta} - B * (n_{\alpha} - n_{\beta}) \quad (33)$$

A G3 energia tehát az MP4/6-31G\* energiára épül és öt korrekciós tagot tartalmaz, amelyek rendre a következők: diffúz függvény korrekció, magasabb rendű polarizációs függvény korrekció, a QCI-korrekció az elektronkorreláció negyedrendű perturbációs szinten felüli részének figyelembevételére, a nagyobb bázisfüggvények bevonásából, valamint a diffúz és polarizációs hatások pontosabb meghatározásából eredő korrekció, végül pedig a magasabb rendű korrekció, ahol az  $A$  és  $B$  paraméter értékét kísérleti adatokhoz történő illesztéssel határozták meg.

A G3 módszer egy módosított változata a G3B3 módszer,[51] amely abban különbözik elődjétől, hogy az egyensúlyi geometria meghatározása a B3LYP sűrűségfunkcionál módszerrel történik, csakúgy, mint az azt követő frekvenciaanalízis. A későbbiekben számított energiakorrekciók meghatározása mind ezen az egyensúlyi geometrián történik.

- **G4 modell:**[47]

1. Geometriai optimalizálás B3LYP/6-31G(2df,p) szinten.
2. Frekvenciaanalízis B3LYP/6-31G(2df,p) szinten, a frekvenciák skálázáshoz használt szorzófaktor értéke 0,9854.
3. CCSD(T)/6-31G\* energiaszámítás.
4. MP4/6-31+G\* energiaszámítás.
5. MP4/6-31G(2df,p) energiaszámítás.
6. RHF/HFQZ energiaszámítás.
7. RHF/HF5Z energiaszámítás.

Az egyes molekulák G4 elektronenergiáját az alábbiak szerint számíthatjuk ki:

$$\begin{aligned}
 E_e &= E(\text{MP4/6-31G}^*) + \Delta E(+) + \Delta E(2df, p) + \\
 &\quad + \Delta E(\text{CC}) + \Delta E(\text{G3LargeXP}) + \Delta E(\text{HF}) + \Delta E(\text{HLC}); \\
 \Delta E(+) &= E(\text{MP4/6-31+G}^*) - E(\text{MP4/6-31G}^*); \\
 \Delta E(2df, p) &= E(\text{MP4/6-31G}(2df, p)) - E(\text{MP4/6-31G}^*); \\
 \Delta E(\text{CC}) &= E(\text{CCSD(T)/6-31G}^*) - E(\text{MP4/6-31G}^*); \\
 \Delta E(\text{G3LargeXP}) &= E(\text{MP2(full)/G3LargeXP}) - E(\text{MP2/6-31+G}^*) - \\
 &\quad - E(\text{MP2/6-31G}(2df, p)) + E(\text{MP2/6-31G}^*); \\
 \Delta E(\text{HF}) &= E(\text{HF/limit}) - E(\text{HF/G3LargeXP})
 \end{aligned} \tag{34}$$

A HLC tag számítása a G3 módszerhez hasonlóan történik. Az utolsó előtti,  $\Delta E(\text{HF})$ -korrekcióhoz szükség van a HF limit energiára, amit kétpontos extrapolációval határoznak meg az RHF/HFQZ és RHF/HF5Z energiák felhasználásával:

$$E_{\text{HF/limit}}(n, n+1) = (E_{\text{HF}/n+1} - E_{\text{HF}/n} \cdot \exp(-\alpha)) / (1 - \exp(-\alpha)) \tag{35}$$

Jelen esetben az  $n = 4$  és  $n + 1 = 5$ , az  $\alpha$  paraméter értéke pedig 1,63. A HFQZ és HF5Z bázisok az aug-cc-pVQZ és aug-cc-pV5Z Dunning-bázisok[52] egyszerűsített változatának felelnek meg.

### 2.5.2. CBS- $n$ modellek

A Petersson és munkatársai által kidolgozott CBS- $n$  modell család („Complete Basis Set”)[53, 54] ugyancsak az összetett módszerek közé sorolható. Az előre definiált lépések megállapítása azt az elvet követte, hogy elsőként meghatározták azt a minimális bázisméretet, amit a magasabb rendű számítási lépéseknél alkalmazni kell ahhoz, hogy a kívánt pontosság elérhető legyen. A közepes és alacsony szintű számításoknál használt bázist ezek után úgy választották meg, hogy az eredmények pontossága összhangban legyen a magas szintű lépéseknél elért pontossággal. Ennek eredményeként az SCF számításoknál nagyméretű bázissal dolgoztak, az MP2-módszerhez közepes, az MP4, illetve QCISD(T) lépésekben pedig kis bázist használtak. Az abból eredő hibát, hogy a bázis nem teljes, az MP2-eredmények extrapolációjával korrigálták. A CBS módszerek többféle empirikus paramétert is felhasználnak. A CBS-4, CBS-Q és CBS-APNO módszerekkel, illetve ezek módosított változataival szisztematikusan egyre pontosabb eredmény érhető el, azonban ezzel együtt fokozatosan csökken azon molekulák mérete, amelyeken még elvégezhetők a számítások. A munkám során három CBS módszerrel végeztem számításokat, ezek főbb jellemzői a következők:

- **A CBS-4M:**[53, 55]

A három módszer közül a legegyszerűbb és a leggyorsabb. Jellemzője, hogy az egyensúlyi geometria és a zéruspont rezgési energia meghatározása alacsony, HF/3-21G\* szinten történik. Az SCF energia meghatározása viszonylag nagy bázissal történik (6-311+G(2d,f)). Az elektronkorreláció figyelembevételére MP2- és MP4SDQ-számítások szolgálnak, az MP2-eredmény CBS extrapolációjával pedig az alkalmazott bázis hiányosságait igyekeztek korrigálni. A pontosság növelése érdekében empirikus korrekciókat is felhasznált a modell.

- **A CBS-QB3:**[55, 56]

Ebben az esetben az egyensúlyi geometria meghatározása B3LYP módszerrel történik, csakúgy, mint a zéruspont rezgési energiához szükséges harmonikus frekvenciák kiszámítása. A korrelációs energia közelítésére CCSD(T)-, MP4- és MP2-szinten meghatározott korrekciós tagokat használunk. Ez a modell is alkalmazza a CBS extrapolációt az MP2-számítás során, illetve itt is szerepet kap az empirikus korrekció.

- **A CBS-APNO:[53]**

Ez a modell a legpontosabb, ugyanakkor a leginkább időigényes módszer a három közül. Jellemző rá, hogy a HF-szinten végrehajtott frekvenciaanalízist követően az egyensúlyi geometria meghatározása magas szinten, QCISD/6-311G\*\* módszerrel történik. A korrelációs energia becslésére MP2- és QCISD(T)-számításokat alkalmazunk. Az SCF és MP2-szintű CBS limitet egyaránt extrapolációval határozzuk meg. A modell külön kezeli a törzselektronok korrelációját, amelyre MP2-szintű becslést ad. Csakúgy, mint a korábbi CBS modelleknél az APNO modellben is található empirikus korrekció.

### 2.5.3. Weizmann-*n* modellek

A Weizmann-módszerek csoportja ( $W_n$ )[54, 57-60] a  $W_1$ - $W_4$  modelleket, valamint ezek módosításait foglalja magába. A modellek kidolgozóinak célja az volt, hogy az átlagos pontosság elérje az  $1 \text{ kJ mol}^{-1}$ -t, illetve törekedtek arra, hogy a hiba a legrosszabb esetben se haladja meg az  $1 \text{ kcal mol}^{-1}$ -t. További fontos jellemző az empirikus paraméterek teljes elhagyása. A  $W_n$  modellek alapját, az SCF számítás mellett, a CC-módszerek adják, a számítások a Dunning-féle korreláció konzisztens bázisokkal[61, 62] történnek. Az alkalmazott bázis okozta hibák javítására extrapolációs formulákat alkalmaztak. A további korrekciók között helyet kaptak a skaláris relativisztikus effektusok és a spin-pálya csatolás hatását figyelembe vevő számítások. A legpontosabbnak számító  $W_4$  módszeren belül CCSD(T)-szinten optimalizált geometrián történik a különböző energia-hozzájárulások számítása. A korrelációs energia meghatározásához alkalmazott legmagasabb szintet a CCSDTQP jelenti, emellett bekerült a számítási lépések közé a diagonális Born-Oppenheimer-korrekció, a relativisztikus effektusok becslésére pedig a Douglas-Kroll-Hess módszert[63, 64] használták.

A jelen munka során a WIRO[59, 65] módszert alkalmaztam. Ennek a protokollnak a főbb jellegzetességei a következők: Az egyensúlyi geometria és a zéruspont rezgési energia meghatározása B3LYP-szinten történik. A teljes energia SCF komponenséhez hárompontos extrapolációval jutunk el, és hasonlóképpen extrapolációval határozzuk meg a CCSD- és CCSD(T)-szintű korrekciókat is, amelyek a vegyértékelektronok korrelációs járulékára adnak közelítést. Ezeken túlmenően a modell becslést ad a törzselektronok korrelációs hatására is, ugyancsak CCSD(T)-szinten, továbbá figyelembe veszi a skaláris relativisztikus és a spin-pálya effektusokat is.

#### 2.5.4. HEAT-modellek

A HEAT modell („High accuracy extrapolated *ab initio* thermochemistry”)[66-68] legfőbb jellegzetességeiről a neve is árulkodik, azaz a módszer nem használ empirikus paramétereket, ezzel szemben extrapolációs sémákat alkalmaz, és a fő célja a termokémiai mennyiségek pontos meghatározása. A teljes HEAT-energia a következő mennyiségekből áll össze: HF-limit energia, CCSD(T)-limit korrelációs energia, extrapolált CCSDT-korrelációs energia,[69-71] valamint CCSDT(Q)[72, 73], illetve CCSDTQ[74-76] vagy pedig CCSDTQP[77] energijárulék a teljes korrelációs hozzájárulás becslésére, skaláris relativisztikus hozzájárulás,[78, 79] a spin-pálya csatolás figyelembevétele, diagonális Born-Oppenheimer-korrektúra[41] és a zéruspont rezgési energia, amelynél anharmonikus korrekciót[80, 81] is alkalmaznak. A számítási lépésekben a Dunning-féle korreláció konzisztens báziscsalád különböző tagjait[52, 61, 62, 82, 83] alkalmazzák. Fontos különbség más modellekhez képest, hogy a HEAT-modellek nem kezelik elválasztva a vegyérték- és a törzselektronokat.

#### 2.5.5. A „focal point” megközelítés

Szemben az eddigiekkel a „focal point” közelítés[84] (FPA) nem írja elő az egymás után végrehajtandó számítási lépéseket. Sokkal inkább egy általános séma követéséről van szó, amelynek konkrét elemei az elvégzendő feladattól függően változhatnak. A cél, hogy szisztematikus módon javítsuk a számítási eredmények pontosságát. Ennek érdekében lépésről lépésre növelni kell az egyelektronos közelítés teljesítőképességét, ami tulajdonképpen az alkalmazott bázis növelését jelenti, és ezzel egyidejűleg egyre jobb  $N$ -elektronos közelítést kell alkalmazni, vagyis a teljes korrelációs hozzájárulás egyre nagyobb részét kell meghatározni. Mindehhez olyan bázisokra van szükség, amelyek szisztematikus felépítésűek és jól extrapolálhatók (pl. a Dunning-bázisok). Közülük az igen nagyméretű bázisokra van szükség a HF- és MP2-lépéseknél, a magasabb szintű számításokhoz pedig a lehető legnagyobb bázist kell választani. A végeredmény pontosságának növelése érdekében szükség van a törzselektronok korrelációs hatásának közelítésére, a BO-közelítés korrigálására és a legfontosabb relativisztikus effektusok figyelembevételére, illetve felmerülhet empirikus paraméterek felhasználása is.

## IV. Eredmények és értékelésük

### 1. A szimplex módszer hibaanalízissel bővítve

A szimplex módszer kifejlesztése 1965-re tehető, és Nelder, valamint Mead nevéhez köthető.[85] Az eljárás alapvetően többváltozós függvények minimalizálását teszi lehetővé, azonban kisebb módosításokkal függvények maximumainak, vagy akár nyeregpontjainak meghatározására is alkalmassá tehető. A szimplex módszer robusztus, direkt-kereső eljárás: alkalmazásához csak a szimplex pontjaiban számított függvényértékekre van szükség. A függvénnyel szemben támasztott egyetlen követelmény az, hogy folytonos legyen.

A paraméterek optimális értékére általában könnyű jó minőségű közelítést adni, amiből azután a kezdeti szimplex előállítható. Ha biztosak akarunk lenni abban, hogy az eljárás eredményeként valóban a függvény egyik minimumába jutott a szimplex, akkor érdemes a kapott pontból újból elindítani a keresést. Előfordulhat ugyanis, hogy az eljárás csak elakadt egy nem megfelelő pontban, és az újabb keresésnek köszönhetően jobb minőségű pontba jutunk. Ha a megismételt keresés is ugyanazt az eredményt hozza, akkor nagy valószínűséggel sikerült azonosítani a függvény egyik lokális minimumát.

A szimplex módszerhez eredetileg nem tartozott a hibaterjedés számításához szükséges algoritmus. Ennek a hiányosságnak az orvoslására többen javasoltak lehetséges megoldásokat[85, 86]. Fontos kihangsúlyozni, hogy ezek a lehetséges megoldások, hasonlóan az itt bemutatotthoz nemcsak a szimplex módszer mellett alkalmazhatók, hanem bármilyen más optimalizálási módszerhez csatlakoztathatók. A mi választásunk azért esett a szimplex módszerre, mert egy egyszerűen alkalmazható, robusztus módszerről van szó. Azonban, ha a paraméterek száma meghaladja a húszat, akkor a szimplex módszert érdemes más optimalizáló eljárással helyettesíteni. Ilyenkor választhatunk például a Newton- vagy kvázi-Newton-módszerek közül. A hibaanalízis végrehajtásához végeredményben a  $\mathbf{V}$  variancia-kovariancia mátrixot kell előállítani a függvény minimumában:

$$\mathbf{V} = 2s_{r^2}\mathbf{H}^{-1} \quad (36)$$

$$s_{r^2} = \frac{S(\hat{\mathbf{p}})}{m-n} \quad (37)$$

$$H_{ij} = \left. \frac{\partial^2 S}{\partial p_i \partial p_j} \right|_{\mathbf{p}=\hat{\mathbf{p}}} \quad (38)$$

ahol  $s_{r^2}$  a reziduális variancia (maradék szórásnégyzet),  $\mathbf{H}^{-1}$  pedig a Hesse-mátrix inverze, amelyet a célfüggvény paraméterek szerinti második deriváltjai építenek fel. A célfüggvény



Hesse-mátrixa analitikusan és numerikusan is meghatározható. Az utóbbihoz, vagyis az első és második deriváltak numerikus meghatározásához különböző véges differencia formulák nyújtanak segítséget[87], illetve analitikus gradiens vektorokból is van lehetőség jó minőségű Hesse-mátrix előállítására.

Az optimális paraméterek becsült standard hibáit a varianca-kovariancia mátrix diagonális elemei szolgáltatják, a paraméterek páronkénti korreláltságának mértékét kifejező korrelációs koefficiensek pedig az off-diagonális kovarianciákból és a diagonális varianciákból származtathatók:

$$SE(\hat{p}_i) = \sqrt{\text{Var}(\hat{p}_i)} = \sqrt{V_{ii}} \quad (39)$$

$$r_{\hat{p}_i\hat{p}_j} = \frac{\text{Cov}(\hat{p}_i, \hat{p}_j)}{SE(\hat{p}_i)SE(\hat{p}_j)} = \frac{V_{ij}}{\sqrt{V_{ii}}\sqrt{V_{jj}}} \quad (40)$$

A legkisebb négyzetek módszere egy nagy múltra visszatekintő, kiterjedt alkalmazási körrel rendelkező regressziós módszer. A szakirodalomban közölt cikkek jelentős részében azonban a becsült paraméterek hibaterjedésének számítása bonyolult matematikai összefüggések révén történik. Ez egyrészt nagyban megnöveli a számítások elvégzéséhez szükséges időt, és ami talán még fontosabb, megsokszorozza a lehetséges hibaforrások számát. A paraméterbecslés és a hozzá szorosan kötődő hibaanalízis megvalósítása történhet numerikus úton is, ami lényegesen meggyorsíthatja és leegyszerűsítheti az eljárást. Az általunk kidolgozott numerikus megoldás[26] alapját a fentebb vázolt szimplex módszer képezi, ezt egészítettük ki úgy, hogy lehetővé váljon a paraméterek hibaterjedésének számítása is. Az ehhez használt eljárásban a paraméterek becsült hibáinak meghatározása a numerikus úton számított variancia-kovariancia mátrix segítségével történt. Az ennek megfelelően elkészített FORTRAN program tetszés szerint alkalmazható gyakorlatilag bármilyen regressziós probléma kezelésére, legyen szó akár kémiai, fizikai vagy éppen biológiai feladatról. Az alábbiakban három különböző példa hivatott alátámasztani ezt a sokoldalúságot, illusztrálva egyúttal azt is, hogy a kérdéses eljárás egyszerűbb és sokszor pontosabb megoldást szolgáltat, mint számos más, rutinszerűen alkalmazott módszer.

## 1.1. Pearson-York adatsor

Az első példában az irodalomban jól ismert Pearson-féle adatsornak[88] a York által javasolt súlyfaktorokkal[89] kibővített változatán alkalmazzuk a bemutatott paraméterbecslő módszert. Az 1. táblázatban látható adatsorról elmondható, hogy a független és a függő változók értékei hasonlóak bármely mérésből származó kísérleti adatokhoz, viszont a súlyfaktorok – amelyek rendre megegyeznek az adott ponthoz tartozó szórásnégyzet reciprokával – három nagyságrendet is lefednek, miközben a legnagyobb  $x$ , illetve  $y$  érték is csak nagyjából ötszöröse a legkisebb mért értéknek. Az adatsor nagy előnye, hogy a függvényillesztéssel kapható egzakt eredmények pontosan ismertek, éppen ezért gyakran alkalmazzák új paraméterbecslő eljárások tesztelésére, illetve a már meglévő módszerek összehasonlítására.[90]

1. táblázat: A Pearson-adatsor kiegészítve a York által javasolt súlyfaktorokkal.[88-90] A súlyfaktorok megfelelnek az  $x$  és  $y$  értékekhez tartozó szórásnégyzetek reciprokának.

$x$	$w_x$	$y$	$w_y$
0,0	1000,0	5,9	1,0
0,9	1000,0	5,4	1,8
1,8	500,0	4,4	4,0
2,6	800,0	4,6	8,0
3,3	200,0	3,5	20,0
4,4	80,0	3,7	20,0
5,2	60,0	2,8	70,0
6,1	20,0	2,8	70,0
6,5	1,8	2,4	100,0
7,4	1,0	1,5	500,0

Ezen a helyen kell megemlíteni, hogy helyesen megválasztott modell esetén – vagyis, ha a módszer helyesen kezeli a változóknál meglévő bizonytalanságot – nem játszik szerepet az, hogy melyik változót választjuk függetlennek és melyiket függőnek, az inverz függvényillesztéseknek azonos végeredményre kell vezetniük mind a becsült paraméter, mind pedig a hozzá tartozó hiba tekintetében. A 2. táblázat adatai alapján megállapítható, hogy a szimplex módszerrel végzett GLLS regresszió[26] eleget tesz ennek a követelménynek. Összehasonlítás céljából ugyanebben a táblázatban megtalálhatók más módszerrel kapott paraméterek és a hozzájuk rendelhető hibaterjedés is. Ezek közül a Williamson-York[91-93], valamint a Neri és munkatársai[94] által közölt eredmények tekinthetők egzaktaknak. Ezek az értékek gyakorlatilag megegyeznek a szimplex módszerrel végzett GLLS analízis eredményével. Több esetben azonban - ilyen például a szintén kipróbált OLLS, WLLS vagy az iteratív GLLS módszer – nem teljesül a változók felcserélésével szembeni invariancia: mind a para-

méterek, mind a nekik megfelelő becült hiba értéke megváltozik, ha felcserélődik a független és a függő változó szerepe.

2. táblázat: A Pearson-adatsorra különböző illesztési és súlyozási technikákkal kapott paraméterek és standard hibáik. Az irodalmi adatok a 90. hivatkozásból származnak.

		meredekség	tengelymetszet
GLLS (szimplex)	y-x	<b>-0,48053 ± 0,07011</b>	<b>5,4799 ± 0,03561</b>
	x-y	<b>-0,48053 ± 0,07011</b>	<b>5,4799 ± 0,03561</b>
OLLS	y-x	-0,53958 ± 0,04213	5,7612 ± 0,1895
	x-y	-0,56589 ± 0,04418	5,8617 ± 0,1974
WLLS	y-x	-0,61081 ± 0,06234	6,1001 ± 0,4241
	x-y	-0,63043 ± 0,06877	5,9450 ± 0,1321
Williamson-York[91-93]	y-x	-0,48053 ± 0,07060	5,4799 ± 0,3590
	x-y	-0,48053 ± 0,07060	5,4799 ± 0,3590
Neri és munkatársai[94]	y-x	-0,48053	5,4799
	x-y	-0,48053	5,4799
Krane és Schecter[95] (iteratív GLLS)	y-x	-0,46345 ± 0,07066	5,3961 ± 0,3615
	x-y	-0,55049 ± 0,08444	5,8163 ± 0,4217

## 1.2 Michaelis-Menten enzimkinetika

A lineáris, illetve nemlineáris regressziós problémák megoldására szánt numerikus módszer tesztelésére egy olyan enzimkinetikai problémát is választottunk, amely a jól ismert Michaelis-Menten megközelítést alkalmazza. A felhasznált adatsor a 96. irodalmi hivatkozásban található, ahol a szerző maga is részletes és kritikus összehasonlítást végzett a különböző modellfüggvényekkel és regressziós módszerekkel kapcsolatban.

Az enzimkatalizált folyamat az alábbi, általánosított reakcióegyenlettel írható le:



Ebben a reakcióban  $E$  az enzimet,  $S$  a szubsztrátot,  $ES$  az enzim-szubsztrát komplexet,  $P$  pedig a terméket jelöli. A Michaelis-Menten egyenlet (**42. egyenlet**) egy nemlineáris összefüggés a reakció kezdeti sebessége és a szubsztrát koncentrációja között, amelyet gyakran használnak első közelítésként enzimkatalizált reakciók kísérleti adatainak kiértékelésére.

$$r = \frac{V_{\max} [S]}{K_M + [S]} \quad (42)$$

Ebben az összefüggésben  $r$  jelöli a reakció kezdeti sebességét,  $[S]$  pedig a szubsztrát koncentrációját. Az egyenlet két paramétert tartalmaz,  $V_{\max}$  a reakció maximális sebessége,  $K_M$  pedig a Michaelis-állandó. A **42. egyenlet** inverz formája:

$$[S] = \frac{K_M r}{V_{\max} - r} \quad (43)$$

A **42.** és **43. egyenletnek** többféle linearizált formája is ismert és használatos az enzimkinetika területén. Ezek a következők:

A Woolf[97] – Lineweaver-Burk[25] egyenlet:

$$\frac{1}{r} = \frac{K_M}{V_{\max} [S]} + \frac{1}{V_{\max}} \quad (44)$$

Woolf[97] – Eadie[98] egyenlet:

$$r = V_{\max} - \frac{K_M r}{[S]} \quad (45)$$

Hanes[99] – Hofstee[100] egyenlet:

$$\frac{[S]}{r} = \frac{[S]}{V_{\max}} + \frac{K_M}{V_{\max}} \quad (46)$$

Ezek inverzei rendre a következők:

$$\frac{1}{[S]} = \frac{V_{\max}}{K_M r} - \frac{1}{K_M} \quad (47)$$

$$\frac{r}{[S]} = \frac{V_{\max}}{K_M} - \frac{r}{K_M} \quad (48)$$

$$[S] = \frac{V_{\max} [S]}{r} - K_M \quad (49)$$

A 3. táblázatban közölt kísérleti adatsorban[96]  $[S]$  a nikotinamid-mononukleotid szubsztrát koncentrációja  $\text{mmol dm}^{-3}$ -ben megadva,  $SE([S])$  pedig a hozzá rendelhető standard hiba,  $r$  a nikotinamid-dinukleotid képződési sebessége  $\mu\text{mol min}^{-1} \text{mg}^{-1}$  enzim egységben kifejezve,  $SE(r)$  pedig az ehhez tartozó hiba.

3. táblázat: A kísérleti enzimkinetikai adatok a 96. hivatkozás alapján.

$[S]$ ( $\text{mmol dm}^{-3}$ )	$SE([S])$ ( $\text{mmol dm}^{-3}$ )	$r$ ( $\mu\text{mol min}^{-1} \text{mg}^{-1}$ )	$SE(r)$ ( $\mu\text{mol min}^{-1} \text{mg}^{-1}$ )
0,138	0,011	0,148	0,015
0,220	0,015	0,171	0,015
0,291	0,017	0,234	0,019
0,560	0,028	0,324	0,023
0,766	0,031	0,390	0,023
1,460	0,044	0,493	0,025

Annak érdekében, hogy a fenti, linearizált összefüggések bármelyikét is alkalmazhassuk, a 3. táblázat kísérleti adatait előzőleg transzformálni kell. A szakirodalomban közölt formuláknak[101] megfelelően az  $[S]$  szubsztrátkoncentráció, illetve az  $r$  képződési sebesség reciprokához rendelhető hiba az **50.**, illetve az **51. egyenlet** segítségével határozható meg:

$$SE(1/[S]) = SE([S]) / S^2 \quad (50)$$

$$SE(1/r) = SE(r) / r^2 \quad (51)$$

Az így kapott reciprok mennyiségek és a hozzájuk tartozó standard hiba megtalálható a 4. táblázatban.

4. táblázat: A transzformált kísérleti enzimkinetikai adatok.

$1/[S]$ ( $\text{dm}^3/\text{mmol}$ )	$SE(1/[S])$ ( $\text{dm}^3/\text{mmol}$ )	$1/r$ ( $(\text{min mg})/\mu\text{mol}$ )	$SE(1/r)$ ( $(\text{min mg})/\mu\text{mol}$ )
7,2464	0,5776	6,7568	0,6848
4,5455	0,3099	5,8480	0,5130
3,4364	0,2008	4,2735	0,3470
1,7857	0,0893	3,0864	0,2191
1,3055	0,0528	2,5641	0,1512
0,6849	0,0206	2,0284	0,1029

A továbbiakban a három linearizált megoldás közül csak a Woolf-Lineweaver-Burk módszert, illetve annak inverzét mutatom be részletesen, ezek eredménye megtalálható lesz az 5. táblázatban is. Ez a táblázat tartalmazza továbbá a **42.** és **43. egyenletek** alapján végrehajtott nem-lineáris regresszió eredményét is. A Woolf-Eadie és a Hanes-Hofstee egyenlet, valamint inverzeik esetén a megoldása menete az előzőekhez hasonlóan alakul. Azonban ezekben az esetekben nincs lehetőség a pontos kiértékelésre, mivel nem állnak rendelkezésre párhuzamos mérési eredmények. Ezek viszont feltétlenül szükségesek ahhoz, hogy a transzformált változók pontos hibaterjedése meghatározható legyen. Amint a következőkben látni fogjuk, a hibatranszformálás megköveteli azt, hogy minden egyes mérési pontban ismerjük az eredeti változók kovarianciáját, ami viszont nem lehetséges csak egyetlen mérés alapján.

Ha például a lineáris regressziót a **45. számú Woolf-Eadie egyenlet** alapján kívánjuk végrehajtani, akkor azt látjuk, hogy míg a függő változó esetében nincs szükség transzformációra, addig a független változónál ( $r/[S]$ ) nagyon is van. A transzformált hibák számítása a következő módon történik:

$$\begin{aligned}
SE(r/[S]) &= \left[ (\mathbf{grad}F)^T \mathbf{V}(\mathbf{grad}F) \right]^{1/2} = \\
&= \left[ (\mathbf{grad}(r/[S]))^T \mathbf{V}(\mathbf{grad}(r/[S])) \right]^{1/2} = \\
&= \left[ \begin{pmatrix} -r/[S]^2 & r/[S] \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \text{Var}([S]) & \text{Cov}([S], r) \\ \text{Cov}([S], r) & \text{Var}(r) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -r/[S]^2 \\ 1/[S] \end{pmatrix} \right]^{1/2} = \quad (52) \\
&= \left[ \frac{r^2 \text{Var}([S])}{[S]^4} + \frac{\text{Var}(r)}{[S]^2} - \frac{2 r \text{Cov}([S], r)}{[S]^3} \right]^{1/2}
\end{aligned}$$

A hibaterjedés pontos meghatározása tehát ebben az esetben nem lehetséges a változók kovarianciája nélkül. Hasonló helyzettel szembesülünk minden olyan esetben, amikor a változók transzformálása során felhasználjuk mindkét eredeti változót. A Woolf-Lineweaver-Burk egyenletek esetében mindössze a változók reciprokára van szükség, ezért itt nem okoz gondot a párhuzamos mérések hiánya.

A 3. és 4. táblázatban felsorolt kísérleti adatokra a legkisebb négyzetek módszerével végrehajtott illesztések eredményeit a következő oldalon található 5. táblázat tartalmazza:  $K_M$  a Michaelis-állandó mmol dm<sup>-3</sup>-ben megadva,  $V_{max}$  pedig a maximális kezdeti sebesség μmol min<sup>-1</sup> mg<sup>-1</sup> enzim egységben. Az egyenlet sorszáma azt mutatja, hogy melyik lineáris vagy nemlineáris összefüggés képezte a paraméterbecslés alapját. A zárójelekben pedig az adott paraméter érték utolsó számjegyeiben meglévő standard hiba olvasható. Az összehasonlítás céljából szerepeltetett irodalmi adatok a 96. hivatkozásból származnak.

5. táblázat: A 3. és 4. táblázat adatain a legkisebb négyzetek módszerével végzett illesztések eredményeként kapott paraméterek és azok standard hibája. A zárójelben található hibák egysége a becsült paraméter utolsó tizedesjegye. Az irodalmi adatok a 96. hivatkozásból származnak.

modell-függvény	módszer	Jelen munka[26]		Irodalmi adat	
		$K_M$ (mmol dm <sup>-3</sup> )	$V_{max}$ ( $\mu\text{mol min}^{-1}$ mg <sup>-1</sup> )	$K_M$ (mmol dm <sup>-3</sup> )	$V_{max}$ ( $\mu\text{mol min}^{-1}$ mg <sup>-1</sup> )
44.	OLLS	0,4406(1185)	0,5853(1039)	0,4406(906)	0,5853(1039)
	WLLS	0,5552(739)	0,6715(455)	0,5552(556)	0,6715(455)
	GLLS	0,5721(742)	0,6797(436)	0,5721(562)	0,6797(439)
47.	OLLS	0,4891(1404)	0,6228(1219)	0,4891(1404)	0,6228(1219)
	WLLS	0,6190(557)	0,7016(246)	0,6190(558)	0,7016(247)
	GLLS	0,5721(742)	0,6797(436)	0,5721(750)	0,6797(439)
42.	ONLS	0,5965(692)	0,6904(373)	0,5965(692)	0,6904(373)
	WNLS	0,5869(821)	0,6849(495)	0,5869(821)	0,6849(495)
	GNLS	0,5860(771)	0,6854(452)	0,5860(708)	0,6854(429)
43.	ONLS	0,6224(394)	0,7039(149)	-	-
	WNLS	0,5906(526)	0,6912(232)	-	-
	GNLS	0,5860(779)	0,6854(458)	-	-

Látható, hogy a paraméterekre kapott értékek megegyeznek az irodalomban közöltekkel. A becsült hibák viszont még az azonos regressziós módszer ellenére is sok esetben eltérnek egymástól. Annak érdekében, hogy fény derüljön az eltérés okára, analitikusan is kiszámítottam a becsült hibákat a Salter munkájában[101] közölt hibaterjedési formulának megfelelően. Kiindulva a **44. egyenletből**, és behelyettesítve a **7. egyenletben** szereplő  $a$  és  $b$  paraméterek helyére a megfelelő kifejezéseket a következő összefüggéshez jutunk:

$$a = \frac{K_M}{V_{max}} \quad (53)$$

$$b = \frac{1}{V_{max}} \quad (54)$$

$$c = f(a, b) = \frac{a}{b} = K_M \quad (55)$$

A standard OLLS illesztés az alábbi eredményre vezet:

$$\hat{a} = 0,75280 \pm 0,07815$$

$$\hat{b} = 1,70845 \pm 0,30326$$

$$\text{Cov}(\hat{a}, \hat{b}) = -0,01935$$

A  $c$  paraméter szórásnégyzetének meghatározására a 101. hivatkozásban közölt hibatérjedési formulát alkalmazva:

$$\begin{aligned} \text{Var}(\hat{c}) &= [\mathbf{grad} f]^T \mathbf{V} \mathbf{grad} f \\ &= \begin{pmatrix} 1/\hat{b} & -\hat{a}/\hat{b}^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \text{Var}(\hat{a}) & \text{Cov}(\hat{a}, \hat{b}) \\ \text{Cov}(\hat{a}, \hat{b}) & \text{Var}(\hat{b}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/\hat{b} \\ -\hat{a}/\hat{b}^2 \end{pmatrix} \\ &= \frac{\text{Var}(\hat{a})}{\hat{b}^2} + \frac{\hat{a}^2 \text{Var}(\hat{b})}{\hat{b}^4} - 2 \frac{\hat{a} \text{Cov}(\hat{a}, \hat{b})}{\hat{b}^3} = \\ &= 0,00209 + 0,00612 + 0,00584 \end{aligned} \quad (56)$$

Ha a  $c$  paraméter szórásának meghatározásához csak az **56. összefüggés** első két tagját vesszük figyelembe, vagyis elhanyagoljuk az  $a$  és  $b$  paraméterek kovarianciáját, akkor az alábbi eredményt kapjuk:

$$\text{SE}(\hat{c}) = \sqrt{\text{Var}(\hat{c})} = \sqrt{0,00209 + 0,00612} = 0,0906$$

Amennyiben viszont nem feledkezünk meg a paraméterek korreláltságáról sem, és az **56. összefüggés** mindhárom tagját figyelembe vesszük, akkor az eredmény a következőképpen módosul:

$$\text{SE}(\hat{c}) = \sqrt{\text{Var}(\hat{c})} = \sqrt{0,00209 + 0,00612 + 0,00584} = 0,1185$$

Az 5. táblázatból kiderül, hogy a szimplex módszeren alapuló paraméterbecslés és az erre épülő numerikus hibaterjedés-számítás pontosan ugyanerre az eredményre vezetett. Hasonlóan végrehajtott számításokkal igazolható, hogy valamennyi általunk numerikusan végzett hibabecslés a helyes eredményt szolgáltatja.

Az 5. táblázat adatai azt a tényt is illusztrálják, hogy a becsült paraméterek és bizonytalanságok értékét két tényező is befolyásolja: a mérési hibák helyes kezelése a paraméterbecslés során, továbbá az alkalmazott modellfüggvény esetleges transzformációja. Ha összevetjük valamelyik OLLS eredményt a neki megfelelő GLLS értékkel, akkor azt látjuk, hogy a változás jelentős, szinte minden esetben eléri az OLLS paraméter becsült hibájának 50%-át, kiugró esetekben pedig a hiba értékét is meghaladja. A WLLS és GLLS értékek között, bár kisebb mértékben, de szintén tapasztalható változás, ami azt jelzi, hogy a független változóban észlelhető zaj nem hanyagolható el.

A linearizáció okozta torzulás vizsgálatához az összetartozó OLLS és ONLS adatokat érdemes összehasonlítani. Megfigyelhető, hogy ezen értékpárok között nagyobb az eltérés,



mint az előző, OLLS-GLLS párok között, tehát a függvénytranszformáció komoly befolyással bír a paraméterbecslés során. A súlyozott és általános legkisebb négyzetek módszerénél ezek a különbségek lecsökkennek, mivel a mérési hibák megfelelő kezelése részben kompenzálja a linearizálás okozta torzulást is.

Figyelembe véve, hogy helyes matematikai modell esetén nincs jelentősége annak, hogy mit választunk független, illetve függő változónak – a változók felcserélésével ugyanazt az eredményt kell kapnunk –, értékelhetjük a különböző paraméterbecslő eljárásokat. A bemutatott, szimplex módszeren alapuló számításokat áttekintve megállapítható, hogy mind a GLLS, mind pedig a GNLS ugyanarra az eredményre vezet, ha az inverz összefüggésekről van szó (**44.-47.**, illetve **42.-43. egyenletpárok**). Ugyanez azonban nem mondható el az irodalmi adatokról, ahol az inverz összefüggéseken alapuló illesztések eredménye számos esetben eltér egymástól, vagyis nem teljesül a változók felcserélésével szembeni invariancia.

### 1.3 Az abszolút zérus hőmérséklet meghatározása

A harmadik példa témája az abszolút zérus hőmérséklet meghatározása lineáris modellfüggvény alapján. A kísérlet során gázminták nyomását mérték a hőmérséklet változtatása mellett.[102] A mért nyomást a hőmérséklet függvényében ábrázolva egyenest kapunk, amelynek az x-tengellyel való metszete megadja az abszolút 0 hőmérsékletet:

$$\begin{aligned} y &= m(x - x_{\text{int}}) \\ p &= m(T - T_{\text{abs.zero}}) \end{aligned} \tag{57}$$

A probléma érdekessége abból adódik, hogy ebben az esetben egy globális LLS illesztésről van szó. Ugyanis a nyomás-hőmérséklet adatpárok mérését több, különböző mennyiségű vagy anyagi minőségű gázmintával megismételve a kapott egyenesek meredeksége eltérő, az x-tengelymetszet viszont minden esetben azonos lesz.

A paraméterbecslés három nyomás-hőmérséklet adatsor felhasználásával történik, ezek mindegyike négy-négy mérési pontot tartalmaz. Az abszolút zérus hőmérséklet meghatározása megvalósítható az egyedi adatsorokra történő egyenesillesztéssel vagy pedig egyetlen globális illesztéssel is. Utóbbi esetben a különböző adatsorok információtartalma összeadódik, és így vélhetőleg jobb eredményt kapunk, mint ha az illesztéseket külön-külön végeznénk el. A kérdéses egyenes illesztése kétféleképpen is elvégezhető, egyrészt az **57. egyenlet** alapján, másrészt pedig a szokásos  $y = mx + b$  összefüggéssel. Az utóbbi esetben viszont az illesztés után egy bonyolult összefüggés segítségével kell kiszámítani az x-tengelymetszethez tartozó hibát, amiért is érdemes az első módszert választani, hiszen az közvetlenül szolgáltatja a kere-

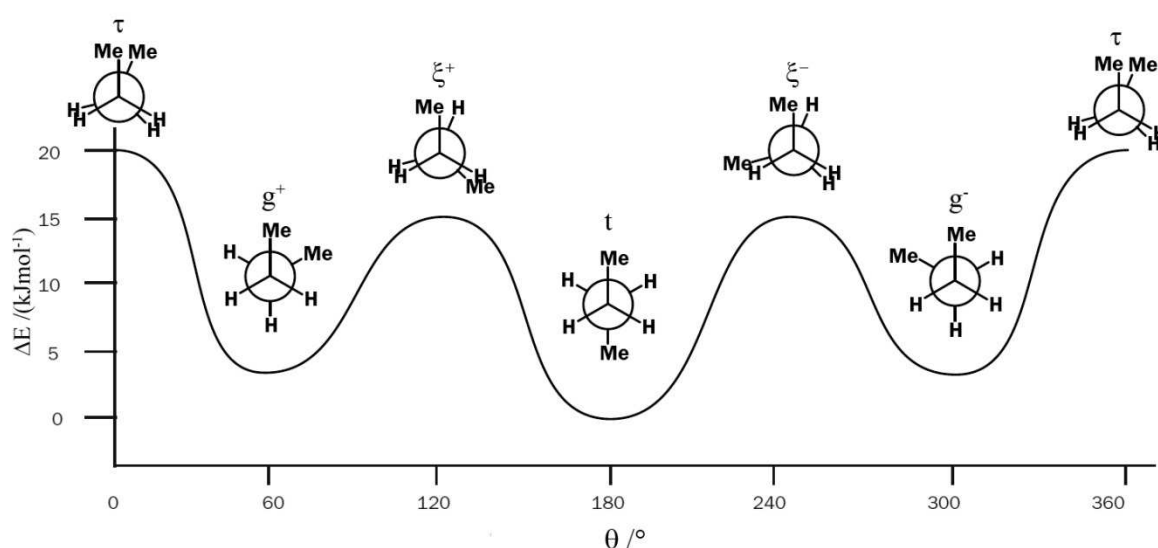
sett értékeket. A mérési adatok az egyedi és a globális lineáris regresszióból kapott paraméterekkel és becsült hibáikkal együtt megtalálhatók a 6. táblázatban. Összevetve a kapott eredményeket a 102. hivatkozásban közöltekkel kiderül, hogy a kétféle módszerrel kapott paraméterek és becsült hibáik gyakorlatilag megegyeznek.

6. táblázat: Az abszolút zérus hőmérséklet meghatározásához felhasznált mérési adatok (a 102. hivatkozás alapján) és az egyedi, illetve a globális legkisebb négyzetek módszerével becsült paraméterek. A globális illesztésből származó abszolút zérus hőmérséklet félkövéren szedve látható.

Adatsor	Hőmérséklet (°C)	Nyomás (torr)	Abszolút zérus hőmérséklet (°C)	Meredekség
1	50	599	$-277,4 \pm 7,2$	$1,8471 \pm 0,0549$
	0	512		
	-70,5	394		
	-195,8	145		
2	50	399	$-274,5 \pm 4,8$	$1,2393 \pm 0,0247$
	0	341		
	-69,5	259		
	-195,8	95		
3	50	203	$-271,1 \pm 2,9$	$0,6347 \pm 0,0079$
	0	172		
	-69	130		
	-195,8	47		
Globális	-	-	<b><math>-276,1 \pm 3,2</math></b>	$1,8562 \pm 0,0259$
	-	-		$1,2317 \pm 0,0194$
	-	-		$0,6225 \pm 0,0142$

## 2. A bután konformációs entalpiakülönbsége

A bután a legegyszerűbb azon molekulák között, amelyeknél számolni kell konformációs izomerek megjelenésével. Éppen ezért, a bután konformereinek tanulmányozása alapvető fontosságú, ha meg akarjuk érteni a bonyolultabb molekulák, akár a fehérjék, stabil konformációinak kialakulását. A bután esetében két konformer tart egyensúlyt egymással: a *transz* konformer, amely az alapállapotú potenciális energiafelület globális minimumának felel meg, és amelyben a négy szénatom által meghatározott torziós szög  $180^\circ$ , valamint a kevésbé stabil *gauche* konformer, amelyben a szénatomok torziós szöge  $\pm 60^\circ$ . A bután konformációs energiadiagramja az **1. ábrán** látható.



1. ábra: A bután konformációs energiadiagramja

Tekintettel a bután kiemelt szerepére a konformációs izoméria területén, számos cikkben foglalkoztak már a két konformer entalpiakülönbségének ( $\Delta H_{tg}$ ) meghatározásával;  $\Delta H_{tg} = H_g - H_t$ , ahol  $H_t$  és  $H_g$  a *transz*, illetve a *gauche* forma entalpiája. Ezek egy részében kísérleti úton igyekeztek meghatározni a konformerek stabilitásában meglévő különbséget [27, 103-128], de, különösen az utóbbi időben, szép számmal találhatunk olyan munkákat is, amelyekben a számítási kémia, főleg a kvantumkémia segítségével határozták meg az entalpiakülönbséget. A kvantumkémiai módszerek különösen sikeresen alkalmazhatók ebben az esetben, hiszen ugyanazon molekula konformációs izomereiről lévén szó, a molekula potenciális energiafelületének stacionárius pontjai nagyfokú hasonlóságot mutatnak mind a geometriát, mind pedig az elektronszerkezetet tekintve. Ennek köszönhetően bízhatunk abban, hogy megfelelő pontosságú kvantumkémiai módszert választva minimálisra csökkenthető a végeredményben

megmaradó bizonytalanság, hiszen az entalpiadifferencia kiszámításakor a számítási hibák nagy része kiesik.

Annak ellenére, hogy a bután konformációs entalpiakülönbsége nagyon régóta foglalkoztatja a kémikusokat, mégis azt kell mondani, hogy az eddig meghatározott értékek egyike sem nevezhető igazán pontosnak, legyen szó akár kísérleti, akár számításos eredményről.

Az alábbiakban elsőként áttekintem a szakirodalomban megtalálható kísérleti gázfázisú entalpiakülönbségeket, majd röviden szó lesz azokról a torzító hatásokról, amelyek hatással lehetnek a végeredmény minőségére. A rendelkezésre álló kísérleti adatsorok közül a két legpontosabb esetén újból elvégeztük a kiértékelést, amihez többféle matematikai modellt is felhasználunk. Ezt követően bemutatom az utóbbi időben közölt, kvantumkémiai úton kapott eredményeket, majd ismertetek egy olyan *ab initio* modell kémiát, amely hatékony megoldást nyújt a butánmolekula  $\Delta H_{\text{tg}}$  értékének számítására.

## **2.1. A *transz-gauche* entalpiakülönbség meghatározása kísérleti adatok alapján**

### **2.1.1. Korábbi eredmények áttekintése**

Az experimentális úton meghatározott entalpiakülönbségek között találunk gázfázisú[27, 103-105, 111-118, 121-128] és folyadékfázisú[106-110] eredményeket, valamint olyanokat is, amelyeknél a mérés oldatfázisban történt[113, 119, 120]. A gázfázisú  $\Delta H_{\text{tg}}$  értékek a következő oldalon, a 7. táblázatban találhatóak.

7. táblázat: A bután konformereinek különböző hőmérsékleteken meghatározott kísérleti gáz-fázisú entalpiakülönbsége.

$\Delta H_{\text{tg}}$ (cal mol <sup>-1</sup> )	$T$ (K)	Paraméterbecslési módszer	Hivatkozás sorszáma
800 <sup>a</sup>			[103]
760 <sup>a</sup>	298		[104]
700 <sup>a</sup>	0		[105]
966 ± 54 <sup>b</sup>	285-455	OLLS	[111]
703 ± 50 <sup>c</sup>		OLLS	[112]
669 ± 96 <sup>d</sup>	223-297	OLLS	[113]
660 ± 22 <sup>b</sup>	133-196	OLLS	[27]
886 <sup>e</sup>		ONLS	[114]
889 ± 29 <sup>f</sup>		ONLS	[115]
1095 ± 49 <sup>e</sup>		ONLS	[116]
690 ± 100 <sup>g</sup>	298	ONLS	[117]
681 ± 35 <sup>h</sup>	182-336	ONLS	[121]
730 <sup>i</sup>	298		[122]
630 <sup>j</sup>	287	ONLS	[123, 124]
650 <sup>j</sup>	298	ONLS	[125]
497 ± 220 <sup>j</sup>	300	ONLS	[126]
750 ± 150 <sup>j</sup>	298	ONLS	[127, 128]

<sup>a</sup> termodinamikai adatok vizsgálata; <sup>b</sup> Raman spektrumok hőmérsékletfüggése; <sup>c</sup> lézer abszorpciós spektrum hőmérsékletfüggése; <sup>d</sup> infravörös spektrum hőmérsékletfüggése; <sup>e</sup> Raman/infravörös spektroszkópia, torziós analízis; <sup>f</sup> Raman-spektroszkópia, torziós analízis; <sup>g</sup> Raman/infravörös spektroszkópia, intenzitás analízis; <sup>h</sup> NMR spektrum hőmérsékletfüggése; <sup>i</sup> izomerizáció infravörös besugárzás hatására; <sup>j</sup> elektrondiffrakció. A kísérleti technikák részletes leírása alább olvasható.

Az entalpiakülönbség meghatározására irányuló kezdeti törekvéseknél a már meglévő termodinamikai adatokat használták fel. Pitzer[103] – akinek a munkássága meghatározónak bizonyult a konformációs izoméria területén – majd később Chen[104] és munkatársai is hasonló utat követtek: úgy választották meg  $\Delta H_{\text{tg}}$ -t, hogy a konformerelegyre kísérleti úton meghatározott termodinamikai függvényekkel a lehető legjobb legyen az egyezés. A *gauche* forma relatív entalpiájának meghatározása során Ito abból a feltevésből indult ki, hogy az intramolekuláris potenciális energia kifejezhető az atomok közötti kötő és nemkötő energiák összegeként.[105] A termodinamikai mennyiségek elemzésével kapott entalpiakülönbségek, bár meglepően jó közelítést szolgáltatnak, mégis csak becslésértékű eredményként foghatók fel, különösen a végleges relatív entalpiák és a hozzájuk társuló hiba ismeretében.

Azon kísérleti technikák közül, amelyeket felhasználtak az entalpiakülönbség meghatározására, kiemelkednek a rezgési spektroszkópiai módszerek (infravörös és Raman-

spektroszkópia)[28, 106-113]. Számos esetben alkalmazták azt a módszert,[129] amelynek során különböző hőmérsékleteken rögzítették a butánt tartalmazó minta rezgési spektrumát, majd a lehető legtöbb sávot hozzárendelték a megfelelő, *transz* vagy *gauche*, konformerhez. Ezután olyan sávokat választottak ki, amelyek nem voltak átfedésben más spektrumvonalakkal, és meghatározták az intenzitásukat. A *transz*, illetve *gauche* butánhoz rendelhető sávok intenzitásarányának logaritmusát kiszámítva a kapott értékeket a hőmérséklet reciprokának függvényében ábrázolták, és a kapott pontokra egyenest illesztettek. Az illesztett egyenes meredekségéből pedig meghatározható volt az entalpiakülönbség:

$$\ln \frac{I_g}{I_t} = -\frac{\Delta H_{tg}}{RT} + \frac{\Delta S_{tg}}{R} \quad (58)$$

A fenti egyenletben  $\Delta S_{tg}$  a konformerek entrópiakülönbsége,  $\Delta S_{tg} = S_g - S_t$ ,  $I_g$  és  $I_t$  pedig a két konformerhez rendelhető megfelelő sávok intenzitása a rezgési spektrumban.  $R$ , illetve  $T$  rendre az egyetemes gázállandót, illetve az abszolút hőmérsékletet jelöli. Látható tehát, hogy a  $\Delta H_{tg}$  meghatározása ezekben az esetekben a linearizált legkisebb négyzetek módszerére épült. Az ezzel a módszerrel meghatározott entalpiakülönbség tehát egészen biztosan magában hordozza a linearizáló függvénytranszformáció torzító hatásait, azonban nem ez az egyetlen hibaforrás, ami a végeredmények pontosságát befolyásolta, a kísérleti hibák és a mérési pontatlanság hatása több helyen is azonosítható.

Egy másik megközelítés, amely szintén felhasználja a rezgési spektroszkópia eredményeit, a konformációs analízis, vagyis a belső forgást jellemző potenciális energiafüggvény meghatározása. Ezekben az esetekben[114, 115] a két konformer entalpiakülönbségét variációs paraméterként használták, és értékét addig módosították, amíg sikerült elérni a lehető legjobb egyezést a kísérleti adatokkal. Mindehhez a nemlineáris legkisebb négyzetek módszere szolgáltatta a matematikai háttérrel. Durig és munkatársai a két előző módszer kombinációját választották,[116] amikor a spektrumok hőmérsékletfüggéséből nyert  $\Delta H_{tg}$ -t használták fel kezdő értéként a konformációs analízisben, a végső eredményt pedig a torziós potenciálisfüggvény paramétereinek variálásával állították elő.

Murphy és társai[117, 118] a Raman-spektrumban található sávok intenzitását vizsgálták, és szintén nemlineáris LS regressziót használva illesztették az intenzitás paramétereiket a mért értékekhez. Az entalpiák különbsége ebben az esetben is egyike volt a variációs paramétereknek.

Az infravörös és a Raman-spektroszkópia mellett találhatunk példát az NMR spektrumok hőmérsékletfüggésének alkalmazására,[121] valamint a bután konformereinek infravörös besugárzás hatására bekövetkező átalakulásának nyomonkövetésére is.[122] Mégis azt kell

mondanunk, hogy a rezgési spektroszkópia mellett egyértelműen az elektrondiffrakciót alkalmazták legtöbbször a konformációs izomerek vizsgálata során.[123-128] Elektrondiffrakciós méréssel a *transz/gauche* arány meghatározására nyílik lehetőség azáltal, hogy összevetik a kísérleti úton kapott hőmérsékletfüggő radiális eloszlásgörbéket azokkal, amelyeket különböző *transz*-bután móltörtekből kiindulva számítanak ki. A számításos úton kapott eloszlásgörbéket a legkisebb négyzetek módszerét használva illesztik a kísérleti adatokhoz, így minden *transz* móltört esetében meghatározhatók az optimális szerkezeti paraméterek. Az optimális számított, illetve az experimentális radiális eloszlásgörbék közötti átlagos négyzetes eltérést a móltört függvényében ábrázolva, és az adatokra parabolát illesztve, a parabola minimumának helye megadja a *transz/gauche* konformer arányt az adott hőmérsékleten.

A legpontosabbnak tekinthető gázfázisú entalpiakülönbséget a 133-196 K tartományban határozták meg, értéke  $\Delta H_{tg} = 660 \pm 22 \text{ cal mol}^{-1}$ . [27] A 7. táblázat összefoglalásaként pedig az alábbiak mondhatók el:

- A közölt  $\Delta H_{tg}$  értékek jelentős része nem rendelkezik becsült hibával;
- Számos esetben hiányzik a pontos hőmérséklet-tartomány megadása;
- A szobahőmérsékletre vonatkozó  $\Delta H_{tg}$ -k az 500-760  $\text{cal mol}^{-1}$  tartományba esnek.
- A mérési adatok kiértékelése az esetek többségében az ONLS módszerrel történt.
- Sok esetben alkalmazták az OLLS módszert is, viszont az így kapott eredményeknél számítani kell a végeredmény – esetenként jelentős – torzulására, amit az adatsor linearizálása okoz.[26]

Mindezek alapján kijelenthető, hogy a legtöbb hőmérsékleten még hiányzik az igazán pontos, minden szempontból következetes entalpiakülönbség.

### 2.1.2. A mérési pontatlanság leggyakoribb okai

Az előzőekben részletesen szó volt arról, hogy a helytelenül kivitelezett paraméterbecslés hatása a végeredmény, jelen esetben a relatív entalpia növekvő pontatlanságában érzeti hatását. Természetesen nem ez az egyetlen tényező, ami befolyásolja a mérés végkimenetelet, hiszen, legyen szó akár a ma használatos nagy pontosságú kísérleti módszerekről, a mérési hibákat teljesen kiküszöbölni nem lehet.

Azokban az esetekben, ahol az entalpiakülönbség meghatározásának alapját a rezgési spektroszkópia képezte, minden esetben szükség volt arra, legalább néhány sáv pár esetében, hogy a sávok pontosan hozzárendelhetők legyenek a két konformer valamelyikéhez. Az esetleges téves hozzárendelés már önmagában is lehet a hiba forrása. A mérést nehezíti az is,

ahogy arra többen is kitértek, hogy a konformerek hőmérsékletfüggő intenzitásának mérésére épülő módszer megköveteli legalább egy, de lehetőleg több olyan sávpár meglétét, amelyek nincs átfedésben más sávokkal, és így az intenzitása pontosan mérhető. Viszont, ahogy ezt már többen kifejtették,[117, 118] a bután és a hozzá hasonló méretű molekulák rezgési spektruma már túl bonyolult ahhoz, hogy ilyesfajta egyértelmű és pontos intenzitás-meghatározás lehetséges legyen. A molekula összetettsége mellett azt is el kell mondani, hogy a bután spektrumának kiértékelése több nehézséggel jár, mint például a nagyobb méretű és több konformerrel rendelkező pentáné, mert, ahogy azt mások, például Balabin is megemlíti,[27] a bután spektrumában a *transz* konformer valamennyi Raman-aktív sávja átfedésben van a *gauche* sávok valamelyikével. Ezért a megfelelő hozzárendeléshez és a sávok dekonvolúciójához érdemes *ab initio* számításokat alkalmazni. Az átfedő sávok felbontása után már jóval több esély mutatkozik a pontos integrált intenzitások meghatározására. Balabin szerint a bután esetében ezzel a módszerrel nagyjából 1%-os pontosság érhető el,[27] emiatt a végeredmény is kevésbé lesz megbízható, mint például a pentán esetén. Az intenzitás meghatározásából eredő pontatlanság többé-kevésbé minden ilyen mérési eredményen érezteti hatását, a legszembetűnőbb eltérés azonban a Durig és munkatársai[116] által közölt  $1095 \pm 49$  cal mol<sup>-1</sup>-nál, illetve a Verma és társai[111] méréséből származó  $966 \pm 54$  cal mol<sup>-1</sup>-nál figyelhető meg. Az utóbbi esetben az is felmerült, hogy a kiugróan nagy entalpiadifferencia az abszorpciós sávok hibás azonosítására vezethető vissza, ugyanis tény, hogy a szerzők a *transz* konformer egyik kombinációs sávját tévesen a *gauche* izomerhez rendelték hozzá.[130]

A hőmérséklet – relatív intenzitás mérésére épülő kísérletekben természetesen a hőmérsékletmérés pontossága is befolyásolja a végső becsült hibát, azonban ez a hatás lényegesen kisebb az intenzitás meghatározásának pontatlanságához képest. A Raman-spektroszkópiát alkalmazó méréseknél lehetőség nyílik az egzakt belső, molekuláris hőmérséklet mérésére azáltal, ha a gázhalmazállapotú mintához például N<sub>2</sub> gázt kevernek, és a nitrogéngáz (vagy adott esetben a jelenlévő oldószer) Raman-spektrumában megméri a Stokes- és anti-Stokes vonalak egymáshoz viszonyított intenzitását. Ebből az arányból a hőmérséklet egy egyszerű összefüggés segítségével kiszámítható. Ezzel a fajta megoldással jelenleg 0,1 – 0,2 °C-os pontosság érhető el.[27]

Szemben a hőmérsékletfüggésen alapuló eredményekkel, ahol az OLLS módszer használata is hozzájárul a pontatlansághoz, az ONLS módszert alkalmazó torziós, illetve intenzitás analízisből származó, valamint elektrondiffrakciós kísérleti eredményeknél a paraméterbecslő módszer torzító hatásával nem kell számolni. Ezekben az esetekben azonban jóval jelentősebb a mérési hiba, ami végül oda vezet, hogy a végső pontosság alulmúlja a hőmér-



sékletfüggésből meghatározott adatokét, és ebben az esetben nincs lehetőség utólagos korrigálásra sem. Ezekben az esetekben az ONLS illesztés elsődleges eredménye a *transz/gauche* százalékos megoszlási arány, amit paraméterként használnak például a torziós potenciális energia függvényének vagy a radiális eloszlásfüggvény illesztése során. Ezt az arányt minden esetben százalékra pontosan adják meg, a becsült hiba általában 4-6% [117, 128] körüli érték. Ebből a százalékos megoszlásból elsőként a konformerek szabadentalpia-különbsége számítható ki, amiből az entrópiakülönbség becslése (esetenként teljes elhanyagolása) után kifejezhető a konformációs entalpiadifferencia. A *transz/gauche* százalékos arányhoz rendelt 4%-os hiba azonban már önmagában 100 cal mol<sup>-1</sup>-os bizonytalanságot eredményez a konformációs szabadentalpia-különbségben, amihez társul még az entrópia pontatlan becsléséből, elhanyagolásából eredő hiba. Mindebből tehát arra kell következtetnünk, hogy hiába az ONLS illesztésnek köszönhető pontosabb paraméterbecslés, a mérési hiba már önmagában lehetetlenné teszi, hogy ezek a kísérletek pontos közelítést adjanak  $\Delta H_{tg}$  értékére.

### 2.1.3. A folyadékfázisú kísérletek eredménye

A nagyszámú gázfázisú kísérleti eredmény mellett számos példát találunk kondenzált fázisú entalpiakülönbségre is. Ezek egy része tiszta, folyékony butánra vonatkozik, [106-110] míg a többinél valamilyen oldószerben történt a meghatározás. [113, 119, 120] Ahogy a 8. táblázatból is kiderül, valamennyi esetben a rezgési abszorpciós sávok hőmérsékletfüggése jelentette a mérés alapját, és így OLLS módszerrel történtek a nyers adatok kiértékelése. A táblázat adatai alapján kijelenthető, hogy a konformációs entalpiakülönbség jelentős fázisérzékenységet mutat, hiszen a tiszta folyékony butánban mért  $\Delta H_{tg}$ -k többsége jelentősen kisebb, mint a gázfázisban meghatározott értékek. Ezalól kivételt jelent a 8. táblázat első két adata, viszont később kiderült, [109] hogy ezen értékek meghatározása során pontatlan volt az abszorpciós sávok hozzárendelése az egyes konformerekhez, tehát minden valószínűség szerint a végeredmény sem fogadható el.

8. táblázat: A bután konformereinek különböző hőmérsékleteken meghatározott kísérleti folyadék- és oldatfázisú entalpiakülönbsége.

$\Delta H_{tg}$ (cal mol <sup>-1</sup> )	T (K)	A mérés közege	Hivatkozás sorszáma
770 ± 90 <sup>a</sup>	147 – 305	folyékony bután	[106]
760 ± 100 <sup>a</sup>	155 – 310	folyékony bután	[107]
540 ± 100 <sup>a</sup>		folyékony bután	[108]
557 ± 13 <sup>a</sup>	146 – 273	folyékony bután	[109]
571 ± 109 <sup>b</sup>	163 – 263	folyékony bután	[110]
438 ± 80 <sup>a</sup>	205 – 295	CCl <sub>4</sub> -ben	[119]
537 ± 70 <sup>a</sup>	181 – 288	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> -ben	
397 ± 32 <sup>a</sup>	160 – 300	CS <sub>2</sub> -ben	[120]
435 ± 75 <sup>a</sup>	270 – 300	benzolban	
467 ± 41 <sup>a</sup>	180 – 300	metanolban	
523 ± 23 <sup>a</sup>	140 – 300	ciklopenténben	[113]
695 ± 71 <sup>b</sup>	88 – 128	folyékony argonban	
632 ± 60 <sup>b</sup>	120 – 165	folyékony kriptonban	
669 ± 25 <sup>b</sup>		folyékony xenonban	
609 ± 23 <sup>b</sup>	168 – 223		
646 ± 26 <sup>b</sup>			

<sup>a</sup> Raman-spektrumok hőmérsékletfüggése; <sup>b</sup> infravörös spektrumok hőmérsékletfüggése.

A tiszta butánban tehát folyadék halmazállapotban lecsökken a konformerek entalpiakülönbsége, vagyis a *gauche* bután a kondenzált fázisban jobban stabilizálódik, mint a *transz* konformer. Erre a stabilizálódásra az olyan egyszerűbb szolvatációs modellekkel, mint például az Onsager-féle reakcióter elmélet,[131] nem adható magyarázat. A reakcióter elmélet ugyanis a szolvatáció okozta stabilizálódást az oldott molekula dipólusmomentumával és a közeg dielektromos állandójával magyarázza. A két konformer eltérő mértékű stabilizálódásának magyarázata ezek alapján a dipólusmomentumukban meglévő különbség kellene, hogy legyen. Azonban a *transz*-bután nem rendelkezik permanens elektromos dipólusmomentummal, és a *gauche*-bután dipólusmomentuma is annyira kis érték,[132] hogy ez a fajta indoklás itt nem jöhet szóba, különösen mivel a folyékony bután dielektromos állandója is nagyon csekély érték (23 °C-on  $\epsilon_r=1,7697\epsilon_0$ ).

Egy másfajta, sokkal inkább kvalitatív magyarázat szerint, a *gauche* izomer nagyobb mértékű stabilizálódása arra vezethető vissza, hogy a gömbszerű molekula alaknak köszönhetően a *gauche* molekulák jobban illeszkednek egymáshoz folyadék halmazállapotban, mint az inkább nyújtott szerkezettel rendelkező *transz*-bután molekulák.

Ezt az indoklást alkalmazva értelmezhető az is, hogy különböző oldószerekben történő szolvatáció miatt okoz eltérő mértékű stabilizációt a két konformer esetében. Rosenthal és

munkatársai[119]  $\text{CCl}_4$ -ben, illetve  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -ben végzett mérései szerint, amíg a diklórmetánban  $\Delta H_{\text{tg}}$  nagyjából megegyezik a tiszta folyékony butánban mértekkel, addig széntetrakloridban tovább csökken a konformerek entalpiakülönbsége, a globuláris *gauche* izomer még stabilabbá válik. A két oldószer közül a  $\text{CCl}_4$  inkább gömbszerű szimmetriával rendelkezik, ezért lehetséges az, hogy a szintén globuláris *gauche*-bután molekulák jobban képesek illeszkedni az oldószer részecskéihez.

Egy másik, szintén az oldószerhatást tanulmányozó kísérletsorozatban[120] széndiszulfidot, metanolt, benzolt, illetve ciklopentént használtak a bután oldására. Ezen vegyületek kiválasztásakor törekedtek arra, hogy minél változatosabbak legyenek a fellépő solvatációs kölcsönhatások. Az entalpiadifferenciák mindegyikénél meg is figyelhető a kisebb-nagyobb mértékű extra stabilizálódás a *gauche* konformer részéről. A különbségek azonban itt sem olyan mértékűek, hogy nagyarányú oldószerhatásra kellene következtetnünk.

Érdekes eredményre jutunk, ha az eddig tárgyalt eseteket (egykomponensű gáz-, illetve folyadékfázisú mérések, valamint oldatfázisú kísérletek) összehasonlítjuk azokkal a mérési eredményekkel, amelyek meghatározása során a butánt valamilyen folyékony nemesgázban oldották fel (argonban, kriptonban, illetve xenonban).[113] Mivel a folyékony nemesgázok tekinthetők a leginkább inert oldószereknek, ezért nem számíthatunk jelentős solvatációs effektusokra. Valóban, ha végignézzük a 8. táblázat utolsó öt során, akkor azt találjuk, hogy a folyékony nemesgázban való oldás nagyobb entalpiakülönbséghez vezetett ahhoz képest, amit folyékony butánban mértek, sőt  $\Delta H_{\text{tg}}$  értéke a 7. táblázat gázfázisú adataihoz képest is csak alig-alig csökkent. A *gauche* konformer tehát nem stabilizálódik lényegesen, ha folyékony nemesgázban oldják fel, ez a közeg mintegy átmenetet képez csak a gáz- és a folyadék halmazállapot között.

#### 2.1.4. Korábbi mérési adatok újbóli kiértékelése

Az előző fejezet is alátámasztja azt, hogy az elmúlt évtizedekben sokan, sokféleképpen igyekeztek meghatározni a bután konformerek entalpiakülönbségét. Azonban azt is láthattuk, hogy erre a kérdésre mostanáig nem sikerült megadni a minden szempontból elfogadható választ. Ennek egyik oka az, hogy az elsődleges mérési adatokban meglévő hibát nem megfelelően kezelték a kiértékelés során. Az adatsorok linearizálása eltorzította a mérési hibákat, és ezt a torzulást a közönséges lineáris legkisebb négyetek módszere nem képes korrigálni. Annak érdekében, hogy felderíthessük az így okozott hibát, a két legpontosabb eredményhez vezető adatsoron újból elvégeztük a kiértékelést az OLS, ONLS és a WLLS módszerrel

egyaránt.[133] Valamennyi regresszió során a 26. hivatkozásban bemutatott programot használtuk.

A két adatsor, ami ezidáig a legpontosabb mérési eredményhez vezetett Herrebout és munkatársai[113], illetve Balabin[27] nevéhez fűződik. Nagyon fontos már itt elmondani, hogy a két spektroszkópai méréssorozat hőmérséklet-tartománya között nincs átfedés. A nyers kísérleti adatok feldolgozásában azonban teljesen azonos utat követtek a szerzők: mindkét esetben az OLLS módszert választották, a modellfüggvényt a **58. egyenlet** szolgáltatta, ami megfelel a **59. összefüggés** linearizált változatának.

$$\frac{I_g}{I_t} = \exp\left(\frac{\Delta S_{tg}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_{tg}}{RT}\right) \quad (59)$$

Ahogy arról már szó esett, a linearizálás okozta torzulásnak a paraméterek értékére és becsült hibájára gyakorolt hatása korrigálható, amennyiben megfelelő súlyfaktorokat választva a WLLS módszer alapján hajtjuk végre a lineáris regressziót. A legpontosabb eredmény elérése érdekében azonban célszerű a paraméterek meghatározását a minden tekintetben korrekt nemlineáris összefüggés alapján végrehajtani,[26] vagyis ONLS illesztést végezni az **59. egyenlet** szerint. A 9. táblázat tartalmazza a két adatsor esetén a három különböző módszerrel számított (a mérési tartományon belül a hőmérséklettől függetlennek tekintett, vagyis átlagos)  $\Delta H_{tg}$  értékeket és a hozzájuk tartozó becsült hibákat. A megadott hibák minden esetben a standard deviáció kétszeresét jelentik, ezek az értékek alig térnek el a 95%-os konfidencia sávtól.

9. táblázat: A legkisebb négyzetek módszerének változataival a gázfázisú bután konformerei kapott, hőmérséklettől függetlennek tekintett kísérleti entalpiakülönbségek két különálló hőmérséklet-tartományban.

Hivatkozás sorszáma	Paraméterbecslési módszer	$\Delta H_{tg}$ (cal mol <sup>-1</sup> )
[113]	OLLS	663 ± 131
	WLLS	650 ± 128
	ONLS	653 ± 125
[27]	OLLS	660 ± 21
	WLLS	668 ± 20
	ONLS	668 ± 20

Összevetve a 27. hivatkozás adatsorára újonnan kapott OLLS eredményt (660 ± 21 cal mol<sup>-1</sup>) a Balabin által eredetileg közölttel (660 ± 22 cal mol<sup>-1</sup>[27]), elmondható, hogy a két érték szinte tökéletesen megegyezik. Ezzel szemben a WLLS, illetve az ONLS regresszió eredményeként az entalpiakülönbség becsült értéke módosul. Köszönhetően annak, hogy az elsődle-

ges kísérleti adatokban a zaj nem jelentős, a két utóbbi módszerrel meghatározott paraméter, a becsült hibákkal együtt tökéletes egyezést mutat. Mindezek alapján kijelenthető, hogy a 133-196 K hőmérséklet intervallumban a referenciaként elfogadható átlagos entalpiakülönbség  $668 \pm 20 \text{ cal mol}^{-1}$ , szemben a Balabin által megadott  $660 \pm 22 \text{ cal mol}^{-1}$ -al.

Ugyanakkor a Herrebout és munkatársai által mért intenzitásokból kiindulva és az OLLS illesztést újból elvégezve az derül ki, hogy a  $\Delta H_{\text{tg}}$ -ra kapott  $663 \pm 131 \text{ cal mol}^{-1}$ -os érték jelentősen eltér a 113. hivatkozásban ugyanezen a módon számolt  $669 \pm 96 \text{ cal mol}^{-1}$ -től. További eltérés az előző esethez képest, hogy ebben a kísérleti adatsorban sokkal nagyobb a zaj, ami abban nyilvánul meg, hogy a WLLS és az ONLS módszerrel kapott  $\Delta H_{\text{tg}}$ -k is eltérnek egymástól. Mindezzel együtt a 223-297 K hőmérséklet-tartományban referenciaértékű átlagos kísérleti entalpiakülönbségnek az ONLS módszerrel nyert  $653 \pm 125 \text{ cal mol}^{-1}$  érték tekinthető.

## 2.2. A *transz-gauche* entalpiakülönbség meghatározása kvantumkémiai számítások segítségével

Napjainkra a kvantumkémia megkerülhetetlenül fontos eszközzé vált, ha a kis molekulák termodinamikai függvényeinek meghatározásáról van szó. Petersson és társai[134], valamint Pople és munkatársainak[44] úttörő eredményei óta számos olyan összetett módszer született, amelyek segítségével nagy pontosságú termokémiai adatokhoz juthatunk[45-47, 53, 57-60, 66-68, 135-153]. A kémiai pontosságot elérő, esetenként meg is haladó modellek arra a megfigyelésre épülnek, hogy a különböző energia-hozzájárulások esetén az elmélet más-más szintjén érjük el a konvergenciát. Az általánosan alkalmazott feltételezés szerint ezek a hozzájárulások additívak. Egyes módszereknél olyan empirikus korrekciók is alkalmazásra kerülnek, amelyek meghatározása pontos kísérleti adatokon végzett kalibrációval történt. Fontos kiemelni azt, hogy az empirikus korrekciók döntő többsége megegyezik, ha egyazon molekula különböző konformációiról van szó. Éppen ezért – dacára a közelmúltban megjelent ellentétes véleményeknek[154] – ezek a módszerek *ab initio* eredményeket szolgáltatnak, amennyiben konformációs izomerek termodinamikai tulajdonságai különbségéről van szó. Mindezzel együtt a legpontosabb modellekben ezek az empirikus paraméterek nem jelennek meg. Ezek a módszerek a „coupled-cluster”[33] egyszeres, kétszeres, illetve perturbatív háromszoros [CCSD(T)] változatára[34, 35] épülnek, kiegészülve relativisztikus, poszt-Born-Oppenheimer, valamint magasabb rendű korrelációs tagokkal,[57-59, 66-68, 135, 141, 145] megfelelően ezzel a „focal point” analízis elveinek.[84, 135] Mostanra az is bizonyítást nyert, hogy ezekkel az élvonalbeli modellekkel akár egyes kísérleti módszerekét is meghaladó pon-

tosság érhető el.[57, 60, 66-68, 155-166] A fentiek alapján tehát logikus az a feltételezés, hogy kimagasló pontosságú termokémiai értékekhez juthatunk, ha ugyanazon molekula konformereinek entalpiakülönbségét ezen módszerek valamelyikével határozzuk meg.

### 2.2.1. A számítási eredmények áttekintése

Tekintve, hogy a számítógépes kémia milyen fontos szerepet tölt be kis molekulák termodinamikai tulajdonságainak meghatározásában, nem meglepő, hogy a konformációs analízisben alapvető fontosságú butánra is számtalan ilyen eredmény született. Közülük a leginkább pontosnak tekinthetők a 10. táblázatban olvashatók.

10. táblázat: Korábbi elméleti gázfázisú energia- és entalpiakülönbségek a bután konformerei között  $T$  hőmérsékleten

$\Delta E_{\text{tg}}$ (cal mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{\text{tg}}$ (cal mol <sup>-1</sup> )	$T$ (K)	Módszer	Hivatkozás sorszáma
-	640	0	G2	[167]
-	950	0	CBS-Q	
590	-	0	CCSD(T)/cc-pVTZ	[168]
-	700	0		
-	660	220		
-	640	298		
620	-	0	„Focal point”	[169]
-	645	0	G2	[170]
-	621	298		
628	-	0	MP2:CC/cc-pVQZ	[171]
621	-	0	MP2:CC/cc-pV5Z	
596	-	0	W2	[172]

Murcko és munkatársai[167] a bután, a but-1-én és a buta-1,3-dién példáján keresztül vizsgálták a szén-szén kötéshez tartozó rotációs gátat, amihez a G2[45], valamint a CBS-Q[53] módszert használták. A vizsgálat a bután esetében kiterjedt arra is, hogy a molekula egyensúlyi geometriája mekkora hatással van a végeredményre. Ehhez MP2 módszerrel optimalizálták a geometriát, miközben a bázist változtatták, a 6-31G\*-tól kezdve egészen a 6-311++G(2df,2pd)-ig. Az eredmény szerint a QCISD(T)/6-311++G\*\*[36] szinten számított relatív energiák már gyakorlatilag függetlenek voltak a geometria meghatározásánál használt bázis méretétől, ezért az MP2/6-31G\* szerkezetet választották a magasabb szintű energiaszámítások alapjának. A G2 módszer eredményeként kapott, 0 K-re vonatkozó  $\Delta H_{\text{tg}}$  értéke 640 cal mol<sup>-1</sup>, a CBS-Q módszer pedig 950 cal mol<sup>-1</sup>-hoz vezetett.

Smith és Jaffe[168] CCSD(T)/cc-pVTZ//MP2/6-31(2df,p) szinten határozták meg a 0 K-re vonatkozó *gauche-transz* energiakülönbséget ( $\Delta E_{tg}$ ), ami  $590 \pm 100$  cal mol<sup>-1</sup>-nak adódott. Hasonlóan az entalpiakülönbséghez  $\Delta E_{tg} = E_g - E_t$ , ahol  $E_g$ , illetve  $E_t$  a *gauche*, illetve a *transz* konformer teljes energiája. A  $\Delta H_{tg}$  kiszámításához ezek után meghatározták a zérusponti energiát, valamint a termikus korrekciót súlyozott MP2/6-311G\*\* frekvenciákból kiindulva. A végeredmény szerint az entalpiakülönbség 0 K-en  $700 \pm 100$  cal mol<sup>-1</sup>, 220 K-en  $660 \pm 100$  cal mol<sup>-1</sup>, 298 K-en pedig  $640 \pm 100$  cal mol<sup>-1</sup>.

Az első igazán teljesnek mondható kvantumkémiai számítás ezen a téren 1997-ben jelent meg. Allinger és munkatársai[169] FPA megközelítéssel[135] követték a bután konformációs energiájának és rotációs energiagátjainak konvergenciáját. A vizsgálat magába foglalt HF, MP2, MP3 CCSD és CCSD(T) számításokat, az alkalmazott legnagyobb bázis 840 bázisfüggvényből állt. A különböző konformációk geometriáját CISD/DZP szinten állították elő. A FPA közelítés szerint a  $\Delta E_{tg}$  értéke 620 cal mol<sup>-1</sup>.

Tasi és Mizukami[170] 1998-ban mutatott be egy úgynevezett „all-electron tight-binding” módszert, amelyet alifás alkánokra paramétereztek. A paraméterezéshez a következő adatokat használták fel: referencia geometriaként MP2/6-311G\*\* egyensúlyi szerkezeteket, HF/6-311++G\*\* permanens elektromos dipólusmomentum vektorokat, amelyeket a referencia geometrián számítottak ki, továbbá 0 K-re vonatkozó G2 teljes molekuláris energiákat, beleértve ebbe a zérusponti rezgési energiakorrekciókat. A kapott módszert felhasználva a *gauche*-bután relatív entalpiája 0 K-en 645 cal mol<sup>-1</sup>-nak, 298 K-en pedig 621 cal mol<sup>-1</sup>-nak bizonyult.

Klauda és munkatársai[171] a CCSD(T)/cc-pVQZ energiákra adtak közelítést az alábbi módon:

$$E[\text{MP2:CC}] = E[\text{CCSD(T)/cc-pVQZ}] \cong E[\text{CCSD(T)/cc-pVDZ}] + (E[\text{MP2/cc-pVQZ}] - E[\text{MP2/cc-pVDZ}]) \quad (60)$$

A molekulageometriák meghatározása MP2/cc-pVDZ szinten történt, és az MP2:CC módszerrel kapott energiakülönbség  $\Delta E_{tg} = 628$  cal mol<sup>-1</sup> volt. Ha a cc-pVQZ bázis helyett a nagyobb cc-pV5Z bázist használták, akkor  $\Delta E_{tg}$  mindössze 7 cal mol<sup>-1</sup>-al csökkent. Ez alapján a szerzők feltételezték, hogy a közelítő CCSD(T)/cc-pVQZ energiakülönbség 1-2% százalékos pontosságú a CCSD(T) CBS limithez viszonyítva.

Martin és munkatársai[172] egy nagyon alapos, referenciaértékű vizsgálat sorozat keretein belül tanulmányozták a különböző *ab initio* és sűrűségfüggvény módszer alkalmazhatóságát az alkán izomerek konformációs egyensúlyi viszonyainak feltérképezésére. Az általuk

megadott legpontosabb érték a két bután konformer közti energiakülönbségre  $596 \text{ cal mol}^{-1}$ , amit a W2 módszerrel határoztak meg, MP2/cc-pVTZ szinten optimalizált referencia struktúra felhasználásával. Azt is vizsgálták, hogy mekkora szerep jut a különböző poszt-CCSD(T) hozzájárulásoknak a *transz-gauche* energiaviszonyokban. Ennek megállapítására CCSDT(Q) számítást végeztek „double-zeta” minőségű bázissal, és azt találták, hogy a magasabb szintű gerjesztések hatására a *gauche* izomer  $4 \text{ cal mol}^{-1}$ -al stabilizálódott.

Végignézve a 10. táblázat adatain, kijelenthetjük, hogy csakúgy, mint a kísérleti úton meghatározott entalpiakülönbségek esetén, a kvantumkémiai módszerekkel számított entalpia- és energiakülönbségek között sem sikerült mindezidáig egy valóban pontos és következetesen megválasztott értéket találni. A következő fejezetben egy újfajta *ab initio* kémiai modell kerül bemutatásra, amelytől azt vártuk, hogy a sokat vitatott entalpiakülönbséget minden ediginél pontosabban lesz képes meghatározni.

### 2.2.2. Továbbfejlesztett *ab initio* kémiai modell

Az itt bemutatott és alkalmazott modell[133] főleg a Weizmann-*n* (*Wn*),[57-60] illetve a HEAT[66-68] módszerek alapelveit követi. Annak a problémának a megkerülésére, ami abból származik, hogy az alkalmazott kvantumkémiai bázisok nem teljesek, általában azt az utat követik, hogy az egyes energia-hozzájárulásokat extrapolálják az úgynevezett CBS limitig. A szakirodalomban számos példát találhatunk különböző extrapolációs formulákra,[53, 134, 136-138, 146, 173-183] amelyek a korrelációs energia konvergenciáját hivatottak meggyorsítani, emellett a különböző elméleti kémiai modellek más és más formulára építenek.[60, 68, 146-148, 178, 184, 185] Munkánk során a Helgaker és munkatársai által közreadott két pontos extrapolációs formulát[175] alkalmaztuk a korrelációs energia meghatározására, mivel ez a módszer viszonylag alapos elméleti háttérrel rendelkezik.[186] Az alábbi extrapolációs formula két paramétert tartalmaz (*a* és *b*), az *X* változó pedig a cc-pVXZ-vel jelölt Dunning-bázisok ún. „kardinális” száma.

$$E_{corr} = a + bX^{-3} \quad (61)$$

A molekulák egyensúlyi geometriáját CCSD(T) szintű geometriai optimalizálással határoztuk meg, amihez különféle korrelációs bázisokat[61, 187] használtunk, beleértve a cc-pVDZ, cc-pVTZ és a cc-pVQZ bázisokat.

Adott *T* hőmérsékleten és 1 bar nyomáson a  $\Delta H_{tg}(T)$  entalpiakülönbsége a következőképpen értelmezhető:

$$\Delta H_{tg}(T) = H_g(T) - H_t(T) \quad (62)$$



ahol  $H_g(T)$  és  $H_t(T)$  a *gauche*, illetve a *transz* konformer entalpiája. Az egyes entalpiák kiszámítása az alábbi összefüggés alapján történt:

$$H(T) = E_{\text{HF}} + \Delta E_{\text{MP2}} + \Delta E_{\text{CCSD}} + \Delta E_{(T)} + \Delta E_{(HO)} + \Delta E_{\text{DBOC}} + \Delta E_{\text{SR}} + \Delta E_{\text{ZPVE}} + \frac{RT^2}{\Omega} \frac{\partial \Omega}{\partial T} + RT \quad (63)$$

### A 63. egyenletben

- (i)  $E_{\text{HF}}$  a Hartree-Fock SCF energia cc-pV6Z[82] bázissal számolva;
- (ii)  $\Delta E_{\text{MP2}}$  a másodrendű Møller-Plesset[32] módszerrel, cc-pV5Z és cc-pV6Z bázissal számított, majd a CBS limitre extrapolált korrelációs energia;
- (iii) a  $\Delta E_{\text{CCSD}}$  és  $\Delta E_{(T)}$  korrelációs hozzájárulások a következő módon definiálhatók:  $\Delta E_{\text{CCSD}} = E_{\text{CCSD}} - E_{\text{MP2}}$ , illetve  $\Delta E_{(T)} = E_{\text{CCSD}(T)} - E_{\text{CCSD}}$ , ahol  $E_{\text{MP2}}$ ,  $E_{\text{CCSD}}$  és  $E_{\text{CCSD}(T)}$  azokat a teljes energiákat jelölik, amelyeket rendre az MP2, a CCSD[188], illetve a CCSD(T) módszerrel határoztunk meg úgy, hogy a cc-pVTZ, valamint a cc-pVQZ bázissal kapott eredmények alapján a CBS limitre extrapoláltuk az energia értékét;
- (iv)  $\Delta E_{(HO)}$  tagra CCSD(T) szinten túli magasabb rendű korrelációs hozzájárulás miatt van szükség:  $\Delta E_{(HO)} = E_{\text{CCSDT}(Q)} - E_{\text{CCSD}(T)}$ , ahol a  $E_{\text{CCSDT}(Q)}$  és  $E_{\text{CCSD}(T)}$  teljes energiákat rendre a CC módszer egyszeres, kétszeres, háromszoros, valamint perturbatív négyszeres gerjesztéseket figyelembe vevő változatával [CCSDT(Q)], [72, 189] illetve a CCSD(T) módszerrel határoztunk meg, cc-pVDZ bázis alkalmazása mellett;
- (v)  $\Delta E_{\text{DBOC}}$  a diagonális Born-Oppenheimer korrekció[41] (DBOC) HF/aug-cc-pCVTZ[62] szinten számítva;
- (vi)  $\Delta E_{\text{SR}}$  a skaláris relativisztikus hozzájárulás, aminek meghatározása a negyedrendű Douglas-Kroll-Hess (DKH) Hamilton-operátorral[63, 64, 190, 191] történt CCSD(T)/aug-cc-pCVQZ-DK szinten;
- (vii) a zéruspont rezgési energia,  $\Delta E_{\text{ZPVE}}$ , CCSD(T) számításból származik, a harmonikus frekvenciákhoz cc-pVTZ bázist és analitikus második deriváltakat használtunk,[192, 193] a  $G_0$  tag, és az anharmonicitási állandó pedig MP2/6-31G\* negyedrendű erőteréből adódott, aminek meghatározásához az analitikus második deriváltak numerikus differenciálása vezetett;[67, 81]
- (viii)  $\Omega$ ,  $R$  és  $T$  a molekuláris állapotösszeget, az egyetemes gázállandót, illetve a termodinamikai hőmérsékletet jelölik; az  $\Omega$  meghatározása a standard statisztikus termodinamikai formulák alapján történt a tökéletes gáz közelítésen belül;[194] a forgási és rezgési szabadsági fokokra alkalmaztuk a merev rotátor – harmonikus oszcillátor közelítést. Bár a

butánban három rotor található, mégis elfogadható az a feltételezés, hogy ezeket harmonikus oszcillátorként kezelve nem gyakorolunk jelentős hatást  $\Delta H_{\text{tg}}$  értékére.[195]

A CCSDT(Q) számításokat az MRCC[196] kvantumkémiai programmal végeztük, hozzákapcsolva azt a CFOUR[197] programhoz. Az MP2 és a DKH számítások végrehajtása a MOLPRO[198] programcsomaggal történt, minden más esetben a CFOUR programot használtuk. Valamennyi esetben „resrtricted” HF-pályákat használtunk.

### 2.2.3. A számítási eredmények és értékelésük

A 11. táblázat részletezi, hogy a továbbfejlesztett *ab initio* modellt alkalmazva miként alakul az energiához hozzájáruló egyes tagok konvergenciája. Megfigyelhető, hogy valamennyi tag 1 cal mol<sup>-1</sup>-on belül konvergált, a két utolsó, legmagasabb elméleti szintű lépés között a különbség rendre 0,2; -0,4; 0,2; -0,8; 0,4; 0,0, illetve 0,5 cal mol<sup>-1</sup> a  $\Delta E_{\text{HF}}$ , a  $\delta E_{\text{MP2}}$ , a  $\delta E_{\text{CCSD}}$ , a  $\delta E_{\text{(T)}}$ , a  $\delta E_{\text{DBOC}}$ , a  $\delta E_{\text{SR}}$ , valamint a  $\delta E_{\text{ZPVE}}$  tagokra vonatkozóan. Feltételezésünk szerint a  $\delta E_{\text{(HO)}}$  különbség a kétszeres  $\zeta$ -bázis használatával konvergált. Ha megengedjük, hogy az ellentétes előjelű hibák kioltásák egymást, akkor azt mondhatjuk, hogy a 0 K-re vonatkozó  $\Delta H_{\text{tg}}$  vagyis a 11. táblázatban található hozzájárulások összege (680,9 cal mol<sup>-1</sup>)  $\pm$  0,1 cal mol<sup>-1</sup>-on belül pontosnak tekinthető. Ha nem engedjük meg a hibák egymás általi kioltását, akkor a felsorolt hibák abszolút értékét összegezve a kapott konzervatív hibahatár  $\pm$  2,5 cal mol<sup>-1</sup>-nak felel meg. Érdeemes megemlíteni azt is, hogy a  $\delta E_{\text{MP2}}$ ,  $\delta E_{\text{CCSD}}$  és  $\delta E_{\text{(T)}}$  tagok esetében a CBS határértékre történő extrapolálás csak csekély befolyással volt a  $\Delta H_{\text{tg}}(0)$  értékére, extrapoláció nélkül ugyanis  $\Delta H_{\text{tg}}(0) = 681,9$  cal mol<sup>-1</sup> eredményhez jutunk.

11. táblázat: A  $\Delta H_{\text{tg}}(0)$ -hez hozzájáruló tagok konvergenciája cal/mol-ban megadva.

$X^a$	$\Delta E_{\text{HF}}$	$\delta E_{\text{MP2}}$	$\delta E_{\text{CCSD}}$	$\delta E_{(T)}$	$\delta E_{(\text{HO})}$	$\delta E_{\text{DBOC}}^b$	$\delta E_{\text{SR}}^c$	$\delta E_{\text{ZPVE}}$
2	1155,7	-438,9	90,1	-39,4	-5,0	-0,7	1,0	89,4 <sup>d</sup>
3	1102,6	-520,9	94,7	-57,6		-0,3	1,4	85,4 <sup>e</sup>
4	1108,9	-534,1	94,9	-58,6			1,4	
5	1108,7	-544,6						
6	1108,9	-544,8						
legjobb eredmény <sup>f</sup>	1108,9	-545,2	95,1	-59,4	-5,0	-0,3	1,4	85,4

Az egyensúlyi geometriák meghatározása CCSD(T)/cc-pVQZ szinten történt. <sup>a</sup> A cc-pVXZ bázis kardinális száma; <sup>b</sup> A számítás cc-pCVXZ bázissal történt; <sup>c</sup> A számítás aug-cc-pCVXZ-DK bázissal történt; <sup>d</sup> Az egyensúlyi geometriák meghatározása CCSD(T)/cc-pVDZ szinten történt; <sup>e</sup> Az egyensúlyi geometriák meghatározása CCSD(T)/cc-pVTZ szinten történt; <sup>f</sup> Az egyes hozzájárulásokra adott legjobb közelítés. A  $\delta E_{\text{MP2}}$  érték cc-pV(5,6)Z extrapolációból, a  $\delta E_{\text{CCSD}}$  és  $\delta E_{(T)}$  értékek pedig cc-pV(T,Q)Z extrapolációból származnak.

Ahhoz, hogy az entalpiakülönbséget 0 K-től különböző hőmérsékleteken is meghatározhassuk, szükséges a konformerek  $\Omega$  molekuláris állapotösszegének számítása, amit azután behelyettesítünk a **63. egyenletben** szereplő utolsó előtti tagba. Ennek megfelelően az  $\Omega$  segítségével meghatároztuk a  $\Delta H_{\text{tg}}(T) - \Delta H_{\text{tg}}(0)$  termikus korrekciót különböző hőmérsékletekre. Példaként álljon itt a 298,15 K-re vonatkozó eredmény, ahol is a termikus korrekció -38,0, illetve -33,5 cal mol<sup>-1</sup>-nak adódott a cc-pVDZ, illetve a cc-pVTZ bázist használva. A háromszoros  $\zeta$ -bázissal kapott értéket felhasználva a  $\Delta H_{\text{tg}}(298)$  végső értékét 647,4 cal mol<sup>-1</sup>-ban állapíthatjuk meg. Mivel a háromszoros  $\zeta$ -bázissal kapott érték 4,5 cal mol<sup>-1</sup> eltérést mutat a kétszeres  $\zeta$ -bázis által szolgáltatott eredményhez képest, ezért a  $\Delta H_{\text{tg}}(298)$  érték bizonytalanságát is  $\pm 4,5$  cal mol<sup>-1</sup>-al kell megnövelni a  $\Delta H_{\text{tg}}(0)$ -hoz képest. Végső soron tehát a  $\Delta H_{\text{tg}}(298)$  mennyiséghez rendelhető konzervatív hibahatár  $\pm 7,0$  cal mol<sup>-1</sup>-nak felel meg.

Ahogy az előzőekben kifejtettük, a korábbi számításos eredmények alapján nincs lehetőség egy jól meghatározott, kellően pontos  $\Delta H_{\text{tg}}$  megállapítására. Hasonló a helyzet akkor is, ha a konformerek  $\Delta E_{\text{tg}}$  energiakülönbségét vizsgáljuk. A 10. táblázat szerint a Smith és Jaffe[168] által meghatározott  $\Delta E_{\text{tg}} = 590$  cal mol<sup>-1</sup> jó egyezést mutat a Martin és munkatársai[172] által közölt 596 cal mol<sup>-1</sup>-al, viszont jelentősen eltér az Allinger és társai[169] által megállapított 620 cal mol<sup>-1</sup>-től, valamint a Klauda és társai[171] nevéhez köthető 621 cal mol<sup>-1</sup>-től egyaránt. Ez a 25-30 cal mol<sup>-1</sup> értékű különbség nagy valószínűséggel az egyes számítások során alkalmazott eltérő referencia geometriákra vezethető vissza: ugyanis amíg a 169. és 171. hivatkozásokban csak kétszeres  $\zeta$ -bázist használtak a geometria optimalizálása során, addig a 168. és 172. hivatkozásokban már háromszoros  $\zeta$ -bázissal történt az optimális molekulaszervezet meghatározása.

Mind a 172. referencia, mind az általunk használt módszer egyértelműen magasabb szintű elméletet alkalmaz a korábban végzett számításokhoz képest. Azonban fontos megjegyezni azt is, hogy a magasabb rendű CCSDT és CCSDT(Q) elektronkorrelációs hozzájárulások miatt a 172. hivatkozásban közölt  $596 \text{ cal mol}^{-1}$ -t  $4 \text{ cal mol}^{-1}$ -al csökkenteni kellene, ami  $592 \text{ cal mol}^{-1}$ -t eredményezne. Ez utóbbi érték már nagyon közel esik ahhoz az  $594,4 \text{ cal mol}^{-1}$ -os energiakülönbséghez, amelyet a saját számításainkból levezethetünk a  $\Delta E_{\text{HF}}$ ,  $\delta E_{\text{MP2}}$ ,  $\delta E_{\text{CCSD}}$ ,  $\delta E_{\text{(T)}}$  és a  $\delta E_{\text{HO}}$  összegzésével. Azonban az általunk végzett számítások még további pontosításokat is tartalmaznak, meghaladva a Born-Oppenheimer-, illetve a nemrelativisztikus közelítést. A diagonális BO-korrekción mértéke,  $\delta E_{\text{DBOC}} = -0,3 \text{ cal mol}^{-1}$ , a skaláris relativisztikus korrekcióé pedig  $\delta E_{\text{SR}} = 1,4 \text{ cal mol}^{-1}$ . Természetesen ezek a hozzájárulások csak nagyon kis részét teszik ki a teljes energiakülönbségnek, és csak abban az esetben van szükség rájuk, amennyiben különlegesen pontos eredmények elérése a cél, hiszen e két tag mindösszesen  $1,1 \text{ cal mol}^{-1}$ -al növeli  $\Delta E_{\text{ig}}$  értékét. Mindazonáltal ez utóbbi két tagot is figyelembe véve azt mondhatjuk, hogy a  $\Delta E_{\text{ig}}$ -re adható legpontosabb becslés  $595,5 \text{ cal mol}^{-1}$ -nak felel meg. Ehhez az értékhez  $\pm 2,0 \text{ cal mol}^{-1}$ -os hibahatár rendelhető a 11. táblázatban a  $\Delta E_{\text{HF}}$ ,  $\delta E_{\text{MP2}}$ ,  $\delta E_{\text{CCSD}}$ ,  $\delta E_{\text{(T)}}$  és a  $\delta E_{\text{HO}}$ ,  $\delta E_{\text{DBOC}}$  és  $\delta E_{\text{SR}}$  tagokra megállapított konvergencia alapján.

A korábban közölt kísérleti munkák mind jelentős mértékű bizonytalanságot rendeltek a megállapított  $\Delta H_{\text{ig}}(298)$  entalpiakülönbségekhez, ahogy ez a 7. táblázatban is nyomon követhető. A 298 K-re eddig megadott kísérleti entalpiakülönbségek közül a legpontosabbnak a 117. hivatkozásban megadott  $690 \text{ cal mol}^{-1}$  tekinthető, de a hibahatár ebben az esetben is eléri a  $\pm 100,0 \text{ cal mol}^{-1}$ -t. Az azonos hőmérsékletre általunk meghatározott elméleti eredmény,  $\Delta H_{\text{ig}}(298) = 647,4 \pm 7,0 \text{ cal mol}^{-1}$  nagyságrendi előrelépést jelent a 117. cikkben megadott értékhez, és természetesen ezzel együtt valamennyi korábban ismertett entalpiakülönbséghez képest egyaránt.

### 2.3. A hőmérséklet hatása az entalpiák különbségére

Annak érdekében, hogy az itt bemutatott, továbbfejlesztett *ab initio* modellkémiát különböző hőmérséklet-tartományokon is tesztelhessük, meghatároztuk a két bután konformer rezgési sávjaiból számítható intenzitásarányokat az 59. egyenlet alapján, elméleti entalpia- és entrópiakülönbségeket felhasználva.[133] A 12. és 13. táblázat az így kapott eredményeket mutatja be ugyanarra a két hőmérséklet-tartományra, amely tartományokban meghatározták[27, 113] az előző, 2.1. fejezetben újból kiértékelt kísérleti entalpiakülönbségeket.

12. táblázat: Az elméleti úton kapott entalpia- és entrópiakülönbségek alapján számított intenzitásarányok a 113. hivatkozásban szereplő hőmérséklet-tartományban.

$1/T$ (K <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{tg}$ (cal mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_{tg}$ (cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\ln(I_g/I_l)$
0,00337	647,71	0,00	-1,0984
0,00366	650,10	0,01	-1,1923
0,00380	651,29	0,01	-1,2404
0,00395	652,25	0,02	-1,2864
0,00412	653,68	0,02	-1,3452
0,00429	655,11	0,03	-1,3992
0,00448	656,79	0,04	-1,4606

13. táblázat: Az elméleti úton kapott entalpia- és entrópiakülönbségek alapján számított intenzitásarányok a 27. hivatkozásban szereplő hőmérséklet-tartományban.

$1/T$ (K <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{tg}$ (cal mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_{tg}$ (cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\ln(I_g/I_l)$
0,00750	675,43	0,15	-2,4737
0,00735	674,71	0,14	-2,4251
0,00720	674,00	0,14	-2,3716
0,00705	673,28	0,13	-2,3232
0,00690	672,56	0,13	-2,2699
0,00675	671,85	0,12	-2,2217
0,00660	670,89	0,12	-2,1678
0,00645	670,41	0,11	-2,1206
0,00630	669,46	0,11	-2,0670
0,00615	668,26	0,10	-2,0178
0,00600	667,54	0,09	-1,9702
0,00585	666,59	0,09	-1,9170
0,00570	665,63	0,08	-1,8690
0,00555	664,68	0,08	-1,8161
0,00540	663,48	0,07	-1,7677
0,00525	662,52	0,07	-1,7151
0,00510	661,57	0,06	-1,6677

Alkalmazzuk ugyanazt a módszert, amellyel korábban újra kiértékeljük a nyers kísérleti adatokat, és határozzuk meg a hőmérséklet-független (átlagos) elméleti  $\Delta H_{tg}$ -t az elméleti úton kapott intenzitásarányokból kiindulva. A különböző LS illesztésekkel kapott végeredmények a 14. táblázatban olvashatók.

14. táblázat: Hőmérséklet-független (átlagos) elméleti konformációs entalpiakülönbség a gázfázisú bután esetében két eltérő hőmérséklet-tartományban, a legkisebb négyzetek módszerének különböző változataival meghatározva.

Hivatkozás sorszáma	Paraméterbecslési módszer	$\Delta H_{tg}$ (cal mol <sup>-1</sup> )
[113]	OLLS	650 ± 6
	WLLS	650 ± 6
	ONLS	650 ± 6
[27]	OLLS	669 ± 3
	WLLS	668 ± 3
	ONLS	668 ± 3

Összehasonlítva az ebben a táblázatban felsorolt entalpiakülönbségeket a 9. táblázat adataival, az állapítható meg, hogy az elméleti entalpiakülönbségek kiváló egyezést mutatnak a 9. táblázat legjobb kísérleti értékeivel. Mindkét hőmérséklet-tartományra igaz, hogy valamenyny, az elméleti intenzitásokon végrehajtott LS regresszió ugyanarra a végeredményre vezet, méghozzá nagyon kicsi hibahatáron belül. Ez pedig annak köszönhető, hogy az elméleti intenzitások adatsoraiban csak elenyésző mértékű a zaj. Mindezek alapján azt is érdemes megemlíteni, hogy a Herrebout és munkatársai, illetve a Balabin által közölt referenciaértékű kísérleti entalpiakülönbségektől nem is várható el, hogy megegyezzenek. Vagyis az átlagos kísérleti entalpiakülönbség,  $\Delta H_{tg}$  értékére hatással van a mérés hőmérséklete.

Bár az előbbi megállapítás az elmélet szintjén nagyon is nyilvánvaló, mégis fontos kihangsúlyozni ezt a tényt, ugyanis egyes szerzők a munkájuk során túlságosan is szabadon kezelték az entalpiakülönbség hőmérséklettől való függetlenségét. A félreértés arra az általános egyszerűsítésre vezethető vissza, mely szerint feltételezik, hogy a mérés során alkalmazott, nem túl széles hőmérséklet-tartományon belül  $\Delta H_{tg}$  független a hőmérséklettől. Ez a szükséges elhanyagolás azonban még nem teszi lehetővé azt, hogy az egymással nem egyező, sőt, még csak nem is átfedő hőmérséklet-tartományokban végzett mérések eredményeit közvetlenül, kvantitatív módon össze lehessen hasonlítani, ahogy ez a bután izomerek esetében is előfordult.[27] Ugyancsak problémát okoz, ha a kísérleti entalpia-meghatározás végeredményét anélkül közlik, hogy megadnák a mérés során alkalmazott hőmérsékletet/hőmérséklet-tartományt. Ez utóbbira nagyon könnyű példát találni, elég csak áttekinteni a 7. táblázatban felsorolt entalpiadifferenciákat. A számos rossz példa ellenére sem szabad azonban megfeledkezni arról, hogy a  $\Delta H_{tg}$  hőmérséklettől való függetlensége csupán egy eszköz arra, hogy a mérési adatok kiértékelése egyszerűbbé váljon, és a kapott eredmény – ha úgy tetszik – egy elsőrendű közelítésnek felel meg az adott hőmérsékletek között.

### 3. Konformációs entalpiakülönbségek a pentán esetében

A bután esetéhez hasonlóan az alkán homológ sor következő tagjával, a pentánnal kapcsolatban is számos kísérleti munka látott napvilágot, amelyek célja a pentán konformerei közötti entalpiakülönbség meghatározása volt. A pentán szénláncában már két szabad torziós szög található, és ennek megfelelően növekszik a konformerek száma is: a pentán konformációs potenciális energiafelületén már négy stabil konformációs izomer különböztethető meg. A négy izomer jelölése, a stabilitás szerinti csökkenő sorrendben, a következőképpen történik: a globális minimum  $tt$  konformer, továbbá a  $tg$ ,  $g^+g^+$ , valamint a  $g^+x^-$  konformerek; ahol a  $t$  rövidítés megfelel a *transz* torziós szögnek, azaz  $180^\circ$ -nak,  $g^\pm$  a  $\pm 60^\circ$ -os *gauche* torziós szöget jelenti,  $x^\pm$  pedig a merőleges torziós szögre utal, amelynek értéke közelítőleg  $\pm 95^\circ$ . A lehetséges konformerek a Tasi és munkatársai által bevezetett konformációs szabályok segítségével határozhatók meg.[199-201] A négy konformációs szabály szerint a következő megkötések érvényesek az alkánok konformereire:

1. A kéttagú szekvenciák közül nem fordulhatnak elő a  $g^+g^-$  és  $g^-g^+$ , továbbá az  $x^+x^-$  és  $x^-x^+$  variációk.
2. A kéttagú szekvenciákat tekintve a  $g^-$  torziós szög mellett  $x^+$  fordulhat elő, illetve  $g^+$  torzió mellett  $x^-$  torzió lehetséges:  $\dots x^+g^- \dots, \dots g^-x^+ \dots, \dots x^-g^+ \dots, \dots g^+x^- \dots$
3. A háromtagú szekvenciák esetében nem megengedettek a  $g^+x^-g^+$  és a  $g^-x^+g^-$ , valamint az  $x^+g^+x^-$ , az  $x^-g^+x^+$ , az  $x^+g^-x^-$  és az  $x^-g^-x^+$  szekvenciák.
4. A négytagú szekvenciák közül az  $x^+g^-g^-x^+$  és az  $x^-g^+g^+x^-$  nem valósulhat meg.

Az első és második szabály értelmében tehát tovább egyszerűsíthető a négyféle pentán konformer jelölése:  $tt$ ,  $tg$ ,  $gg$  és  $gx$  konformerekre.

A 15. táblázat tartalmazza a pentánra végzett kísérletek eredményeként kapott relatív entalpiákat, amelyeket minden esetben a globális minimumhoz, vagyis a  $tt$  konformerhez viszonyítva állapítottak meg. Ennek alapján elviekben három entalpiakülönbséget várhatunk:  $\Delta H_{tg}$ ,  $\Delta H_{gg}$  és  $\Delta H_{gx}$ , amelyek definíciója:

$$\begin{aligned}\Delta H_{tg}(T) &= H_{tg}(T) - H_{tt}(T) \\ \Delta H_{gg}(T) &= H_{gg}(T) - H_{tt}(T) \\ \Delta H_{gx}(T) &= H_{gx}(T) - H_{tt}(T)\end{aligned}\tag{64}$$

A 15. táblázat azonban csak a  $tg$  és a  $gg$  izomerek abszolút minimumhoz viszonyított entalpiadifferenciáját tartalmazza, a legkevésbé stabil  $gx$ -ét nem. Ennek az az oka, hogy a  $gx$  konformer relatív entalpiáját kísérleti úton mindeközéig nem sikerült megmérni, tekintettel arra, hogy az egyensúlyi elegyen már rendkívül kicsi a koncentrációja, és a jelenleg haszná-

latos kísérleti technikák legfeljebb az izomer jelenlétének kimutatását teszik lehetővé, az entalpiakülönbség pontos meghatározását azonban már nem. A *gx* izomert mostanáig csak két experimentális munkában említették meg, egyrészt a Balabin által közölt legújabb és legpontosabb kísérleti eredmények között,[27] másrészt pedig a Harada és munkatársai által készített cikkben.[130] Érdemes azonban megjegyezni, hogy a szerzők egyik esetben sem alkalmazták a helyes nevezéktant a konformerek megkülönböztetésére: Balabin cikkében a  $g^+g^-$  jelölés tartozik a negyedik konformerhez, ami arra utal, hogy a szénláncban mindkét torziós szög  $60^\circ$ -os, noha a szerző maga is megjegyzi, hogy a torziós szögek egyike közelebb van a  $90^\circ$ -hoz, mint a  $60^\circ$ -hoz. A cikkből kiderül, hogy az egyes rezgési sávoknak a megfelelő konformerhez való hozzárendelését *ab initio* számítások segítségével oldották meg, és a számított frekvenciák között találtak egy kis intenzitású sávot, amely minden valószínűség szerint a *gx* izomer jelenlétének köszönhető. Azonban a szerző azon a véleményen volt, hogy a kapott jel túlságosan gyenge ahhoz, hogy bármely konformerhez hozzárendelhető legyen. Harada és társai a cikkükben *gg'* konformert említenek, és azt is leírják, hogy a kedvezőtlen szterikus hatások miatt várhatóan ez az izomer lesz a leginkább instabil. Bár a 15. táblázat adatainak több mint fele folyadékfázisra vonatkozik, az összehasonlíthatóság érdekében a gázfázisú értékekkel közös táblázatban sorolom fel őket.

15. táblázat: A pentán konformerek különböző hőmérsékleteken gáz-, illetve folyadékfázisban meghatározott kísérleti relatív entalpiája a legstabilabb konformerhez viszonyítva.

$\Delta H$ (cal mol <sup>-1</sup> )		Paraméterbecslés	T (K)	Hivatkozás
<i>tg</i> konformer	<i>gg</i> konformer			
450 ± 60 <sup>a, e</sup>	-	OLLS	154 - 310	[107]
530 <sup>a, e</sup>	-	OLLS	-	[202]
600 ± 100 <sup>b, e</sup>	1270 ± 100 <sup>b, e</sup>	OLLS	153 -	[203]
581 ± 28 <sup>a, e</sup>	-	OLLS	162 - 296	[130]
497 ± 74 <sup>b, e</sup>	-	OLLS	163 - 293	[110]
560 ± 100 <sup>c, f</sup>	-	OLLS	-	[204]
465 ± 30 <sup>a, f</sup>	-	OLLS	328 - 463	[205]
618 ± 6 <sup>a, f</sup>	940 ± 20 <sup>a, f</sup>	OLLS	142,85 – 250,05	[27]
625 <sup>d, f</sup>	-	ONLS	287	[124]

<sup>a</sup> Raman spektrumok hőmérsékletfüggése; <sup>b</sup> Infravörös spektrumok hőmérsékletfüggése; <sup>c</sup> Raman spektrumok hőmérséklet- és nyomásfüggése; <sup>d</sup> Elektrondiffrakció; <sup>e</sup> Folyadékfázisban; <sup>f</sup> Gázfázisban.

Ha összevetjük egymással a pentán *tt* és *tg* konformerei, valamint a *transz*- és *gauche*-bután közötti entalpiakülönbséget, – az utóbbi értékre a legpontosabb kísérleti adat  $668 \pm 20$



cal mol<sup>-1</sup>[133] – akkor azt állapíthatjuk meg, hogy az első *gauche* torziós szög megjelenése a normál alkánok szénláncában nagyobb stabilitáscsökkenéssel jár a butánál, mint a pentánál (mintegy 50 cal mol<sup>-1</sup>-al). Korábban is felvetődött már az a kérdés, hogy vajon ez a különbség összefüggésben van-e a szénlánc növekedésével, vagy pusztán kísérleti hibának tudható be.[27] Ahogy ugyanis már korábban szó volt róla, a bután Raman-spektrumában nem lehet olyan sávpárt találni, ahol a két konformerhez tartozó elnyelések ne fednének át. Ez a probléma csak jóval kisebb mértékben jelentkezik a pentán spektrumában, vagyis a mérés pontatlansága eltérő mértékű hibát okoz a végeredményben a két alkán molekula esetében.

Mivel a mérési adatok kiértékelése a pentán esetében is legtöbbször a közönséges legkisebb négyzetek módszerével történt, ezért érdemes ebben az esetben is megvizsgálni, hogy mekkora változást jelent egy, a problémához jobban illeszkedő paraméterbecslő eljárás alkalmazása. Ennek érdekében a 27. hivatkozásban található, pentánra vonatkozó kísérleti eredményeket felhasználva az OLLS, WLLS és ONLS módszerekkel is meghatároztuk a konformációs entalpiakülönbséget. A választás azért esett erre az adatsorra, mert a mérési eredmények ebben az esetben tekinthetők a leginkább pontosnak. Ezt támasztja alá az is, hogy a 15. táblázat értékei közül ezekhez az entalpiakülönbségekhez tartozik a legkisebb becsült hiba. A 16. táblázatban található a *tg* és a *gg* konformerek újbóli kiértékeléssel kapott relatív entalpiája a legstabilabb *tt* konformerhez viszonyítva.

*16. táblázat: A gázfázisú pentán konformerek hőmérséklet-független relatív entalpiája a legstabilabb konformerhez viszonyítva, a 27. hivatkozásban megadott hőmérséklet-tartományban, az LS módszerkülönböző változataival meghatározva.*

Paraméterbecslési módszer	$\Delta H$ (cal mol <sup>-1</sup> )	
	<i>tg</i> konformer	<i>gg</i> konformer
OLLS	618 ± 6	943 ± 23
WLLS	618 ± 5	953 ± 16
ONLS	618 ± 5	954 ± 15

Az újonnan elvégzett paraméterbecslés is alátámasztja a *tg* konformerre korábban közölt relatív entalpiát, ami a 15. táblázatban is megtalálható (618 ± 6 cal mol<sup>-1</sup>). Ez az érték pontosan megegyezik az itt végrehajtott OLLS illesztés eredményével. A becsült hiba rendkívül kis értéke jelzi azt, hogy nagyon pontosan kivitelezett mérésről van szó. Ennek köszönhető az is, hogy sem a WLLS, sem az ONLS illesztés nem változtat számottevően sem a relatív entalpia becsült értékén, sem a hozzá tartozó hibán. Összességében elmondható, hogy a pentán két legstabilabb konformere esetében a Raman-spektroszkópián alapuló mérés képes biztosítani azt a pontosságot, amely egy referenciaérték előállításánál elvárható.

Nem ennyire egyértelmű a helyzet a *gg* konformer esetében. Az eredetileg megadott  $940 \pm 20$  és az újbóli OLLS illesztéssel kapott  $943 \pm 23$  cal mol<sup>-1</sup> gyakorlatilag megegyezik, viszont mind a WLLS, mind pedig az ONLS módszer hatására változik a becsült entalpiakülönbség. Mindez annak a jele, hogy ezen konformer esetében a mérés már koránt sem volt olyan pontos, mint a stabilabb, és így nagyobb arányban jelenlévő *tg* és *tt* izomereknél. A végleges becsült hiba háromszor nagyobb értéke is erre utal.

Ahhoz, hogy a pentánra itt bemutatott experimentális konformációs entalpiakülönbségeket minden kétséget kizáróan elfogadhassuk, ugyanolyan magas szintű kvantumkémiai számításokra van szükség, amilyeneket a butánmolekulára is végrehajtottunk. Amennyiben a kétféle megközelítés eredménye összhangban van egymással, akkor elmondható, hogy valóban a jelenleg elérhető legpontosabb konformációs entalpiakülönbségeket sikerült meghatározni.

Sajnálatos módon a pentán nagyobb mérete és a szimmetria hiánya megsokszorozza azt az időt, amelyet az olyan magas szintű számítások elvégzése igényel, amelyek a bután esetében jóval gyorsabban kivitelezhetők voltak. Ezekről a számításokról, bár jelenleg is folyamatban vannak, a közeljövőben nem várhatunk eredményt. Ezért egy egyszerűsített, ennek következtében gyorsabb kvantumkémiai modellre lenne szükség, amely a nagyobb rendszerek esetében is alkalmazható, és a pontosság tekintetében sem jelent túl nagy áldozatot.

## 4. *Ab initio* termokémiai modellek összehasonlítása a bután konformációs entalpiakülönbsége alapján

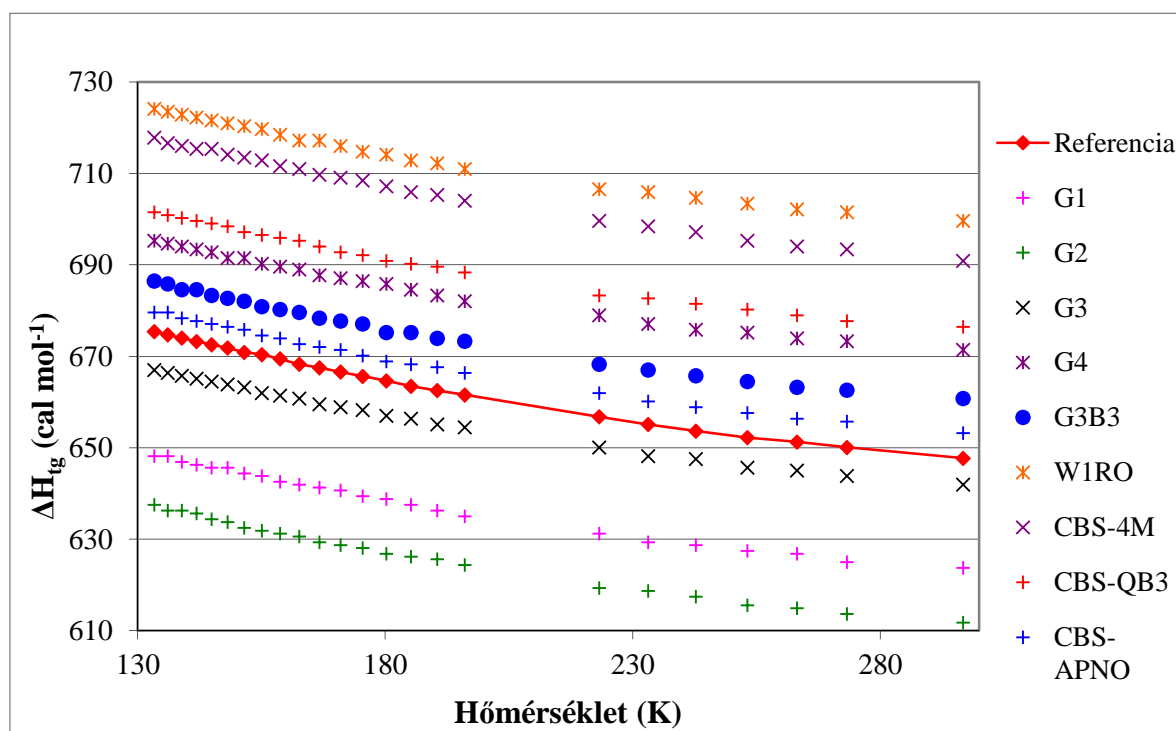
A **2.2. fejezetben** alkalmazott elméleti kémiai modell segítségével referenciaértékű adatot sikerült előállítani a butánmolekula esetében. Optimális esetben ez a modell problémamentesen átvihető lenne első lépésben a pentánra, majd azt követően valamennyi szénhidrogénre. Azonban a végrehajtandó lépések olyan nagy számítási igényt támasztanak, ami már a pentán esetében is nehezen kivitelezhető a rendszer nagysága és a szimmetria hiánya miatt. Éppen ezért olyan módszerre lenne szükség, amely elfogadható kompromisszumot képes teremteni a végeredmény pontossága és a számítási idő között.

A már jói deje ismert és alkalmazott termokémiai modellek között – melyek a **III. fejezetben** röviden már bemutatásra kerültek – több olyan is található, amely elvben alkalmas lehet erre a feladatra. Ide sorolhatjuk a Gaussian-*n* modelleket, az egyszerűbb Weizmann-*n*, illetve a pontosabb Complete Basis Set modelleket. A butánra kapott referencia entalpiakülönbség azért is nagy jelentőségű, mert segítségével ezek a módszerek összehasonlíthatók és értékelhetők. Amennyiben pedig sikerül olyan modellt találni, amely a butánra rövidebb idő alatt is kellően pontos eredményt szolgáltat, akkor ez a modell átvihető az alkán homológ sor további tagjaira is, amelyekre várhatóan szintén pontos értékeket eredményez. Az alábbiakban részletezett számításokhoz a Gaussian09[206] programcsomagot alkalmaztam.

### 4.1. A bután konformációs entalpiakülönbsége *ab initio* termokémiai modellek felhasználásával

A következőkben a fenti *ab initio* modellek teszteléseként – hasonlóan a **2.3. fejezetben** leírtakhoz – számításos úton meghatároztam a rezgési sávok intenzitásarányát azokon a hőmérsékleteken, amelyeket a korábban részletesen vizsgált kísérleti munkákban[27, 113] is alkalmaztak. Az ehhez szükséges entalpia- és entrópiakülönbségeket a  $G_n$ , ( $n = 1, \dots, 4$ ), a G3B3, a W1RO, valamint a CBS-4M, CBS-QB3 és CBS-APNO módszerek felhasználásával határoztam meg, amelyeket azután az **59. egyenlet** alapján alakítottam át intenzitásarányokká. Ezt követően OLLS, WLLS, illetve ONLS illesztéseket végrehajtva adódtak a  $\Delta H_{\text{tg}}$  értékek.

Az alábbi grafikonon megfigyelhető, hogy az egyes modellek segítségével, a vizsgált hőmérsékleteken megállapított entalpiakülönbségek mennyire térnek el a referenciaként használt új modell eredményétől. Ezek az entalpiakülönbségek táblázatos formában is megtalálhatók a **Függelékben** a számított entrópiakülönbségekkel és a mindezekből származtatott intenzitásarányok logaritmusával együtt, amelyek a későbbiekben a regresszió alapját képezték.



2. ábra: A bután konformációs entalpiakülönbségének hőmérsékletfüggése különböző elméleti kémiai modellek alapján.

Megvizsgálva az egyes modellek hozta eredményt, az mondható el, hogy a G3, illetve a CBS-APNO közelíti meg leginkább a referenciaszintet, előbbi mintegy 6 - 8 cal mol<sup>-1</sup>-al alulbecsli a differenciát, utóbbi pedig nagyjából ugyanilyen mértékben (4 - 6 cal mol<sup>-1</sup>-al) túlbecsüli azt. A legrosszabb eredményre a W1RO modell vezetett, mintegy 50 cal mol<sup>-1</sup>-al túlbecsülve  $\Delta H_{tg}$ -t. További érv a W1RO ellen, hogy a számítási idő ennél a módszernél volt a legnagyobb, a jócskán megnövekedett gépidőszükséglet azonban, ahogy láthatjuk, nem járt együtt a pontosság növekedésével.

A G3 módszeren kívül a másik két egyszerűbb  $G_n$  modell is alulbecsli  $\Delta H_{tg}$ -t, érdekes módon az elvben pontosabb G2 szolgáltatja a rosszabb eredményt: az eltérés kb. 35 cal mol<sup>-1</sup>, míg a G1 esetében csak 25 cal mol<sup>-1</sup>. Mindezekkel ellentétben, a modelles család elvben legpontosabb tagja, a G4 módszer jócskán (mintegy 20-25 cal mol<sup>-1</sup>-al) túlbecsüli az entalpiakülönbséget. Ez az eredmény rosszabb a módosított G3 módszernél, a G3B3-nál is, amely szintén túl nagyra mutatja a differenciát, vagyis a sűrűségfüggvény alkalmazása a geometria optimalizálása és a frekvenciaanalízis során túlkompensálta a G3 módszerben addig meglévő, viszonylag csekély hibát. Érdekes megemlíteni, hogy, amint az a **III. fejezetből** is kiderül, a Gaussian- $n$  modellek főleg perturbációs számításokból állnak, Pople-féle bázisokat alkalmaznak, és empirikus korrekcióval igyekeznek növelni az eredmények pontosságát. Tekintve azonban, hogy esetünkben egyazon molekula két konformerét vizsgáljuk, az empirikus korrekció, ami csak a párosított és párosítatlan vegyértékelektronok számától függ, nem játszik

szerepet, vagyis a HLC korrekciós tagok kiejtik egymást az entalpiakülönbség meghatározásakor. Vagyis valamennyi  $G_n$  entalpiakülönbség *ab initio* eredménynek számít.

A CBS modellcsalád messze legpontosabb tagja, ahogy ez elvárható, a CBS-APNO módszer, amelyet előbb a CBS-QB3 (+ 25-30 cal mol<sup>-1</sup>-os eltérés), majd a CBS-4M (+ 40-45 cal mol<sup>-1</sup>-os eltérés) követ, szintén a várakozásoknak megfelelően. Erre a modellcsaládra is jellemző az empirikus korrekciók alkalmazása, azonban, eltérően a  $G_n$ -esettől, itt nem csak a vegyértékelektronok számától függ a korrekció, hanem az átfedési integráltól is, ami azt jelenti, hogy a két konformernél ez a tag nem fog megegyezni, és így a végső entalpiakülönbség értékében is szerepet fog játszani. Vagyis a CBS-modelleket szigorú értelemben véve nem kezelhetjük *ab initio* módszerekként.

A 17. és 18. táblázatokban a különböző modellek alapján számított intenzitásarányokon végrehajtott regressziók eredménye látható összehasonlítva a 14. táblázatban már bemutatott referenciaértékekkel.

17. táblázat: Különböző modellkémiák alapján meghatározott hőmérséklet-független (átlagos) elméleti konformációs entalpiakülönbség a gázfázisú bután esetében az LS módszer három változatával meghatározva a 113. hivatkozásban szereplő hőmérséklet-tartományban.

Modell	Paraméterbecslés		
	$\Delta H_{\text{tg}}$ (cal mol <sup>-1</sup> )		
	OLLS	WLLS	ONLS
Referencia	650 ± 6	650 ± 6	650 ± 6
G1	626 ± 2	626 ± 2	626 ± 2
G2	616 ± 2	616 ± 2	616 ± 2
G3	647 ± 2	647 ± 2	647 ± 2
G3B3	665 ± 2	665 ± 2	665 ± 2
G4	675 ± 3	675 ± 2	675 ± 2
WIRO	705 ± 2	705 ± 2	705 ± 2
CBS-4M	698 ± 2	697 ± 2	697 ± 2
CBS-QB3	678 ± 2	677 ± 2	677 ± 2
CBS-APNO	657 ± 2	658 ± 2	658 ± 2

18. táblázat: Különböző modellkémiák alapján meghatározott hőmérséklet-független (átlagos) elméleti konformációs entalpiakülönbség a gázfázisú bután esetében az LS módszer három változatával meghatározva a 27. hivatkozásban szereplő hőmérséklet-tartományban.

Modell	Paraméterbecslés		
	$\Delta H_{\text{tg}}$ (cal mol <sup>-1</sup> )		
	OLLS	WLLS	ONLS
Referencia	669 ± 3	668 ± 3	668 ± 3
G1	643 ± 1	642 ± 2	642 ± 2
G2	630 ± 2	629 ± 2	629 ± 2
G3	661 ± 2	660 ± 2	660 ± 2
G3B3	681 ± 2	680 ± 1	680 ± 1
G4	690 ± 2	689 ± 2	689 ± 2
WIRO	718 ± 1	718 ± 1	718 ± 1
CBS-4M	712 ± 1	711 ± 1	711 ± 1
CBS-QB3	696 ± 2	695 ± 2	695 ± 2
CBS-APNO	674 ± 1	673 ± 1	673 ± 1

A fenti táblázatok alapján gyakorlatilag ugyanazok a következtetések vonhatók le a két adatsorra. A modellekről összességében elmondható, hogy a G1, G2 és G3 módszerekkel kapott érték elmarad a viszonyítási szinttől, a másik hat módszer viszont mindkét esetben túlbecsüli azt. A referenciát mindkét hőmérséklet-tartományban a G3 és a CBS-APNO modell tudta legjobban megközelíteni, az eltérésük 3 – 8 cal mol<sup>-1</sup> közé esik. Nem sokkal maradt el ezek mögött a G3B3 módszer sem, a differencia ebben az esetben nem haladta meg a 15 cal mol<sup>-1</sup>-t. Legrosszabbnak a WIRO és a CBS-4M módszerek bizonyultak, ezeknél az eltérés megközelítette, sőt, egy esetben meg is haladta az 50 cal mol<sup>-1</sup>-t. Nem vezetett jó eredményre a G2 módszer sem, ahol az eltérés 35 – 40 cal mol<sup>-1</sup> közötti érték volt. A G1, G4 és CBS-QB3 módszerek ebből a szempontból közepesen teljesítettek: a differencia mindhárom esetben 25 cal mol<sup>-1</sup> körül alakult.

#### 4.2. A megváltoztatott geometria hatása a termokémiai modellek eredményére

A fentiekben alkalmazott termokémiai modellek közös jellemzője, hogy egy többé vagy kevésbé pontosan meghatározott egyensúlyi geometriából kiindulva többféle, additívnak tekintett korrekciós tag összegeként állítják elő a végeredményt. Annak érdekében, hogy egy ilyen modell elfogadható legyen, fontos, hogy az egyes korrekciós tagokra nézve a modell kiegyensúlyozott legyen, a járulékok egymáshoz viszonyított pontatlanságában ne legyen nagy az eltérés. Az additivitás feltételezése általában megállja a helyét, azonban itt is körültekintően kell eljárni az esetleges átfedések miatt.

Ugyancsak ésszerű kritérium az is, hogy az egyensúlyi geometria javulásával a modell által szolgáltatott eredmény javulására számítunk. Ennek tükrében a következő lépésben azt vizsgáltam, hogy jobb minőségű, a kísérletihez közelebb eső geometria esetén miként változik az egyes termokémiai modellekkel kapható entalpiakülönbség. Ezekben a számításokban azt a CCSD(T)/cc-pVQZ szintű referencia geometriát alkalmaztam, amelyet a **2.2. fejezetben** leírt új *ab initio* modell is felhasznál. Azt a feltételezésünket, hogy az így számított egyensúlyi geometria valóban jobban megközelíti a kísérleti molekulageometriát, azokra a kimerítő vizsgálatokra alapozzuk, amelyekből kiderül, hogy a CCSD(T)/cc-pVQZ módszerrel számított kötéshosszak eltérése 0,003 Å-on belül van a kísérleti értékekhez képest, a kötésszögeknél pedig ugyanez az eltérés 0,5°-on belül van.[66] Az ilyen szintű egyezés már nagyon közel esik ahhoz határhoz, amennyire a számított egyensúlyi geometriai paraméterek egyáltalán megközelíthetik a megfelelő kísérleti értékeket, tekintettel arra, hogy a mérésekből származó paraméterek sosem a tényleges egyensúlyi kötéshosszaknak és kötésszögeknek felelnek meg, hanem valamilyen rezgési átlagnak.

Ezen az egyensúlyi geometrián hajtottam végre mindazokat az energiaszámítási lépéseket, amelyeket az egyes modellek megkövetelnek, majd a protokollnak megfelelően kiszámítottam a korrekciós tagokat, és segítségével meghatároztam az elektronenergiákat a bután mindkét konformere esetében. A négyféle Gaussian-*n* modell esetében az elektronenergia és az azt felépítő korrekciók az alábbiak szerint alakulnak (Tekintettel arra, hogy a G3B3 modell csak az egyensúlyi geometria meghatározásában és a frekvenciaanalízisben tér el a G3-tól, ezért ebben az esetben a két módszer között semmilyen különbséget sem tapasztalhatunk):

19. táblázat: A *Gn* modellek energia-hozzájárulásai és a belőlük számított relatív elektronenergia CCSD(T)/cc-pVQZ referencia geometrián meghatározva a két bután konformer esetén. Az egyes korrekciók és elektron energiák hartree-ban megadott értékeket jelölnék, a relatív energiák cal mol<sup>-1</sup>-ban megadott különbséget jelentenek.

Modell	Energiatag	<i>Transz</i>	<i>Gauche</i>	$\Delta E(\text{elektron})$ (cal mol <sup>-1</sup> )
G1	<i>E</i> (MP4/6-311G**)	-158,0394209	-158,0389777	
	$\Delta E(+)$	-0,0016983	-0,0016875	
	$\Delta E(2df)$	-0,0772941	-0,0771055	<b>403,4</b>
	$\Delta E(\text{QCI})$	-0,0017154	-0,0017152	
	<i>E</i> (elektron)	-158,1201287	-158,1194859	
G2	<i>E</i> (MP4/6-311G**)	-158,0394209	-158,0389777	
	$\Delta E(+)$	-0,0016983	-0,0016875	
	$\Delta E(2df)$	-0,0772941	-0,0771055	
	$\Delta E(\text{QCI})$	-0,0017154	-0,0017152	<b>426,5</b>
	$\Delta E(\text{G2 korrekció})$	-0,0218872	-0,0218503	
	<i>E</i> (elektron)	-158,1420159	-158,1413362	
G3	<i>E</i> (MP4/6-31G*)	-157,8948990	-157,8941641	
	$\Delta E(+)$	-0,0067244	-0,0067468	
	$\Delta E(2df,p)$	-0,1745591	-0,1746473	
	$\Delta E(\text{QCI})$	-0,0027367	-0,0027565	<b>559,6</b>
	$\Delta E(\text{G3large})$	-0,2289531	-0,2286659	
	<i>E</i> (elektron)	-158,3078723	-158,3069806	
G4	<i>E</i> (MP4/6-31G*)	-157,8948990	-157,8941641	
	$\Delta E(+)$	-0,0067244	-0,0067468	
	$\Delta E(2df,p)$	-0,1745591	-0,1746473	
	$\Delta E(\text{CC})$	-0,0024058	-0,0024198	<b>529,0</b>
	$\Delta E(\text{G3largeXP})$	-0,2474047	-0,2473046	
	$\Delta E(\text{HF-limit})$	-0,0160340	-0,0159015	
	<i>E</i> (elektron)	-158,3420270	-158,3411841	

Ha az így kapott négyféle elektronenergia-különbséget összehasonlítjuk a referencia modell 595,5 cal mol<sup>-1</sup>-os értékével, akkor azt mondhatjuk, hogy valamennyi *Gn* módszer jelentősen alul becsli az energiakülönbséget. Az egyszerűbb G1 és G2 modelleknél az eltérés több mint 150 cal mol<sup>-1</sup>, de a G3 és G4 eredmények sem tekinthetők igazán megfelelőnek. További problémát jelent ezekre a modellekre nézve, hogy – ahogy az a 20. táblázatból is kiderül – az egyensúlyi geometria javulásával a konformációs energiakülönbség egyre jobban eltér a referenciaértéktől.



20. táblázat: A  $G_n$  modellek alkalmazásával kapott konformációs energiakülönbségek, zéruspont rezgési energiakülönbségek és termikus korrekciós különbségek összehasonlítása a standard modell, illetve a CCSD(T)/cc-pVQZ referencia geometria és a CCSD(T)/cc-pVTZ referencia frekvenciák alkalmazása esetén.

		Referencia	G1	G2	G3	G3B3	G4
$\Delta E(\text{elektron})$ (cal mol <sup>-1</sup> )	Standard geometria	-	565,4	553,5	583,6	608,7	628,1
	Referencia geometria	<b>595,5</b>	403,4	426,5	559,6	559,6	529,0
$\delta E(\text{ZPVE})$ (cal mol <sup>-1</sup> )	Standard frekvencia	-	92,2	92,2	92,2	89,7	75,3
	Referencia frekvencia	<b>85,4</b>	85,4	85,4	85,4	85,4	85,4
$\Delta E(0)$ (cal mol <sup>-1</sup> )	Standard	-	657,6	645,7	675,8	698,4	703,4
	Referencia	<b>680,9</b>	488,8	511,9	645,0	645,0	614,4
$\delta E(\text{term.})$ (cal mol <sup>-1</sup> )	Standard frekvencia	-	-33,9	-33,9	-33,9	-38,3	-31,4
	Referencia frekvencia	<b>-33,5</b>	-33,5	-33,5	-33,5	-33,5	-33,5
$\Delta E(298,15)$ (cal mol <sup>-1</sup> )	Standard	-	623,7	611,8	641,9	660,1	672,0
	Referencia	<b>647,4</b>	455,3	478,4	611,5	611,5	580,9

A  $G_n$  módszerek változtatás nélküli alkalmazásával a G4 kivételével valamennyi modell a referenciától kisebb energiakülönbségre vezetett. Azonban a standard geometriát a jobb minőségű CCSD(T)/cc-pVQZ geometriára cserélve ezek az energiakülönbségek nem növekedtek, hanem ellenkezőleg, tovább csökkentek. A G4 módszer eredetileg mintegy 30 cal mol<sup>-1</sup>-al túlbecsülte a relatív energiát, viszont a geometria módosításával ez a trend is megfordult, és az eredetileg pontosabbnak várt energiakülönbség lecsökkent 529,0 cal mol<sup>-1</sup>-ra, ami mintegy 65 cal mol<sup>-1</sup>-os negatív eltérést jelent a referenciához képest.

Tekintettel arra, hogy a referencia zéruspont rezgési energiák különbsége, amelynek a meghatározása CCSD(T)/cc-pVTZ szinten történt, szintén kisebb, mint a G1, G2 és G3 módszerek hagyományosan számítható ZPVE-differencia, ezért a 0 K-re vonatkozó energiakülönbségek esetén a jobb geometria és frekvenciák felhasználásával meghatározott, és ezért elvben pontosabb érték még rosszabb közelítést jelent, mint amire a hagyományos  $G_n$  protokollok képesek.

A 20. táblázatban már a G3B3 eredményeket is feltüntettem, hiszen – bár ugyanazon az egyensúlyi geometrián végezve a számítások, a teljes elektronenergiák különbsége meg-

egyezik a G3 értékkel – a standard geometriák és frekvenciák különböznek a G3 és a G3B3 módszerek esetében. Ennek következtében a zéruspont rezgési energiák és a termikus korrekciók különbsége is más lesz, ami végső soron azt eredményezi, hogy a 0 K-re, illetve 298,15 K-re vonatkozó teljes energiák különbsége sem fog megegyezni a két módszer esetében. A tendencia a G3B3-nál is hasonló: a hagyományos protokoll alapján számított 0 K-es energia közelebb kerül a referenciaszinthez az elektronenergiához képest, a módosított protokollal számolt értékek eltérése pedig nem változik, tehát újból elmondható, hogy a jobb minőségű geometriával és ZPVE-vel is rosszabbul teljesít a módszer az eredeti változathoz képest.

Összességében a G4 módszernél is hasonló következtetésre juthatunk, a különbség csupán annyi, hogy ebben az esetben a hagyományos módon számolt teljes elektronenergiák különbsége meghaladta a referencia szintet (+ 32,6 cal mol<sup>-1</sup>), viszont a jobb geometriát alkalmazva az eltérés előjele megváltozott, az új relatív energia már kisebb volt a legpontosabb 595,5 cal mol<sup>-1</sup>-os értéknél, (- 66,5 cal mol<sup>-1</sup>). Azonban, mivel a G4 módszerrel megállapított ZPVE-különbség (75,3 cal mol<sup>-1</sup>) kisebb, mint a referencia érték (85,4 cal mol<sup>-1</sup>), ezért a 0 K-re érvényes energiakülönbségek esetében újból a standard modell által szolgáltatott  $\Delta E_{\text{tg}} = 703,4$  cal mol<sup>-1</sup> eltérése csökken a 680,9 cal mol<sup>-1</sup>-os viszonyítási szinthez képest (+ 22,5 cal mol<sup>-1</sup>), és így még pontosabb közelítést eredményez, mint a referencia geometriát és frekvenciákat felhasználó módosított G4 modell, ahol az eltérés továbbra is - 66,5 cal mol<sup>-1</sup>.

Végül megvizsgáltam azt is, hogy a 298,15 K-re vonatkozó energiakülönbségek hogyan alakulnak a standard és a módosított módszerek esetében. Az általános tendencia itt sem változik, a módszerek megváltoztatásával sokkal távolabb kerülnek az energiakülönbségek a viszonyítási szintként megadott 647,4 cal mol<sup>-1</sup>-től.

Mindent egybevetve a standard G3 módszerrel kapott  $\Delta E(298,15)$  eltérése a legkisebb (-5,5 cal mol<sup>-1</sup>). Ugyanennek a módosított változatával számolva viszont már - 35,9 cal mol<sup>-1</sup>-ig növekszik az eltérés. A fentiek összegzéseként azt kell mondanunk, hogy jobb geometriát és a frekvenciákat alkalmazva az *ab initio* modellek által szolgáltatott eredmények a várakozásokkal ellentétben nem javulnak, hanem épp ellenkezőleg, jelentősen romlanak. Ez pedig arra utal, hogy maguk a módszerek is alapos felülvizsgálatra szorulnak.

Tekintettel arra, hogy a 17., 18. táblázatok szerint is a CBS-APNO modell egyike a legpontosabb eredményt szolgáltató kvantumkémiai modelleknek, szándékunkban állt elvégezni a fenti számításokat a módszer standard és módosított változatán is. Azonban a CBS-APNO esetében nem állnak rendelkezésre a teljes energiát megadó összefüggések, és sajnálatos módon az eredeti szerzők megkeresésével sem sikerült ezekre fényt deríteni. Ebből adódóan a *G<sub>n</sub>* módszerekre épülő számítások megfelelőit nem tudtuk lefolytatni a CBS-APNO-val.

## 5. Kvantumkémiai bázisok jellemzése a kiterjesztett viriáltétel alapján

Legyen szó bármilyen *ab initio* számításról, az adott számítási szint pontosságát a választott módszer és a hozzá használt kvantumkémiai bázis együttesen határozza meg. Természetesen minél nagyobb bázist választunk a számításunkhoz, annál pontosabb eredményt várhatunk el, legalábbis a rendszer teljes energiáját illetően. A bázis növelésének azonban gátat szab a számítási idő hatványozott növekedése, ami végső soron oda vezet, hogy csak korlátozott számú bázisfüggvényt használhatunk. Ezzel együtt viszont előtérbe kerül az egyes bázisok minősége, hiszen a véges számú bázisfüggvény közé értelemszerűen a lehető legjobb minőségűeket igyekszünk beválogatni.

A kvantumkémiai bázisok körében sokáig nagy népszerűségnek örvendtek a Pople-féle bázisok (6-31G, 6-31G\*\*, 6-311++G\*\* stb.).[207] Azonban idő közben kiderült, hogy a Pople-bázisokkal különböző aromás rendszerekre végzett elektronkorrelációs (MP2, MP3, CISD, CCSD) számítások meglepő eredményekre vezetnek. Azt tapasztalták ugyanis, hogy ezekben az esetekben az egyensúlyi geometriaként joggal elvárható planáris szerkezet egy vagy akár több jelentős imaginárius frekvenciával is rendelkezett.[208] Mindezek okán kétség merült fel az addig jól bevált kvantumkémiai bázisokkal szemben, ezzel együtt pedig fontossá válik, hogy rendelkezésre álljon egy olyan módszer, amely alkalmas a bázisok minőségének kvantitatív jellemzésére.

Erre a célra jól alkalmazható az a módszer[209], amelynek alapját a kiterjesztett viriáltétel[210] képezi. Ez a tétel a kvantummechanika alapvető összefüggésének számító viriáltételt, amely csak a potenciális energiafelület stacionárius pontjaiban teljesül, úgy terjeszti ki, hogy az már teljesen tetszőleges, általános hullámfüggvényre is alkalmazható lesz a Born-Oppenheimer-közelítésen belül. A tétel kiterjesztett formában az alábbiak szerint írható fel:

$$2T + V + \sum_{\alpha} \bar{R}_{\alpha} \frac{\partial E}{\partial \bar{R}_{\alpha}} + \sum_q \bar{P}_q \frac{\partial E}{\partial \bar{P}_q} - \sum_j \zeta_j \frac{\partial E}{\partial \zeta_j} = 2T + V + \Delta R + \Delta P + \Delta Z = 0 \quad (65)$$

Az első tagban a kinetikus energia ( $T$ ), a másodikban a potenciális energia ( $V$ ) szerepel, az utolsó három tag pedig rendre a magkoordinátáknak ( $R_{\alpha}$ ), a bázisfüggvények centrumának ( $P_q$ ), illetve a bázisfüggvények exponensének ( $\zeta_j$ : a  $j$  bázisfüggvény exponensének skálafaktora) rögzítéséből adódó viriált fejezi ki.  $E$  a rendszer teljes energiáját jelöli.

Amennyiben kikötjük, hogy a bázisfüggvények centrumát kivétel nélkül rögzítjük az atommagokon (atompályákat alkalmazunk), akkor az első és második viriál egy tagban foglалható össze. A **66. egyenletben**  $\Delta R'$  jelöli a magkoordináták rögzítéséből és a báziscentru-

mok atommagokon történő rögzítéséből származó viriálok együttesét. Hasonló eredményre jutunk akkor is, ha az egyes bázisfüggvények centrumát függetlenül optimalizáljuk, ebben az esetben ugyanis a  $\Delta P$  viriál nullává válik.

$$2T + V + \Delta R' + \Delta Z = 0 \quad (66)$$

A potenciális energiafelület stacionárius pontjaiban az energia magkoordináták szerinti gradiense is nullává válik, vagyis a magkoordináták rögzítéséből eredő viriál sem fog szerepet játszani. A **66. egyenlet** így tehát tovább egyszerűsödik:

$$2T + V - \sum_j Z_j \frac{\partial E}{\partial Z_j} = 2T + V + \Delta Z = 0 \quad (67)$$

A bázisfüggvények exponenséhez rendelhető viriál felbontható atomi járulékok összegére, mivel a bázisfüggvények mind hozzárendelhetők egy-egy atomhoz.

$$\Delta Z = \sum_A \Delta Z(A) \quad (68)$$

Az  $A$  atomhoz rendelhető  $\Delta Z(A)$  járulék az adott atomhoz tartozó bázisfüggvények hatásának összegeként értelmezhető.  $\Delta Z(A)$  értékét az határozza meg, hogy az  $A$  atomon lévő bázisfüggvények exponensei mennyire térnek el az optimális értéktől. Ha az eltérés nagy, akkor az energiának az adott exponens szerinti gradiense is jelentős érték lesz, ami a **69. egyenlet** szerint megnöveli az atomi  $\Delta Z(A)$  viriál értékét.

$$\Delta Z(A) = - \sum_{j \in A} \zeta_j \frac{\partial E}{\partial \zeta_j} \quad (69)$$

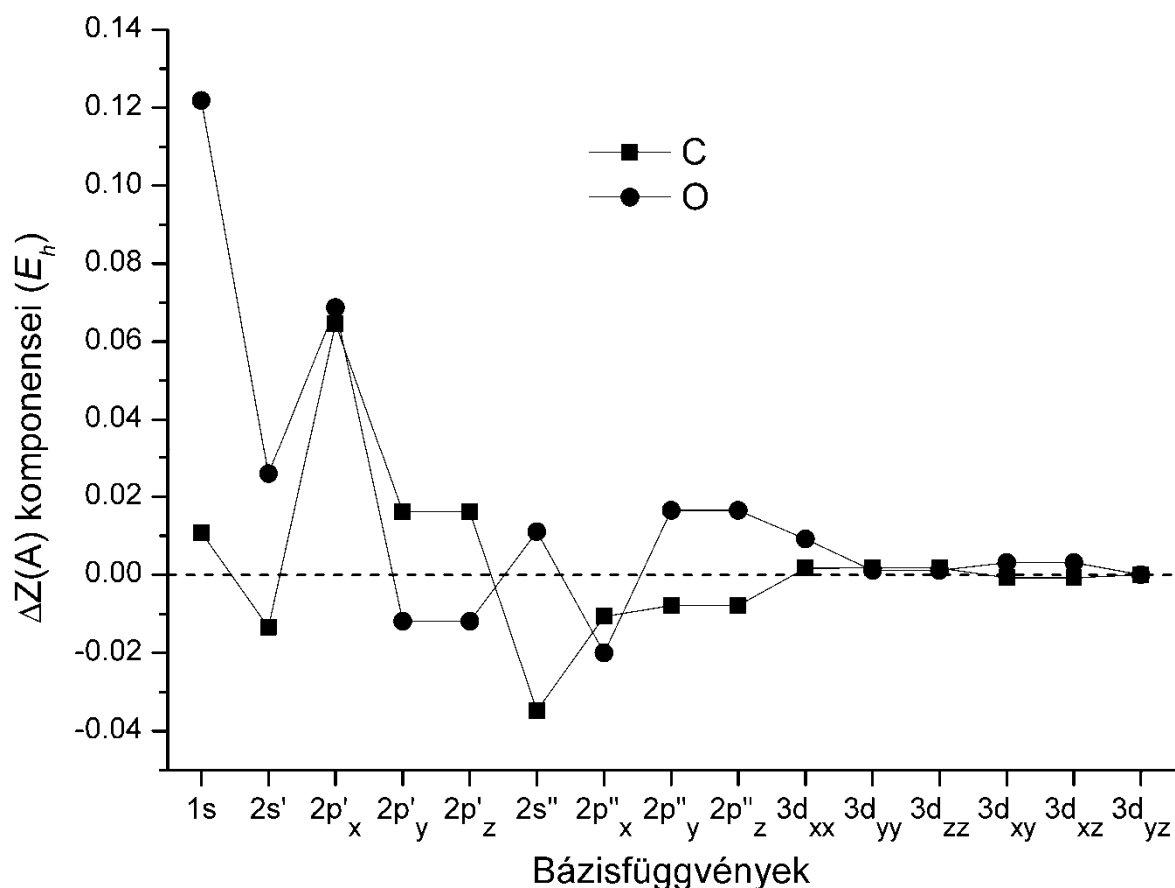
Ha minden egyes bázisfüggvény exponensét a neki megfelelő optimális értéknek választjuk, akkor az energiának ezen exponensek szerinti deriváltja rendre nullával lesz egyenlő, ami pedig azt jelenti, hogy a **67. egyenletben** még megmaradt harmadik viriál is eltűnik az összefüggésből. Ebben az esetben visszkapjuk a viriáltétel klasszikus alakját:

$$2T + V = 0 \quad (70)$$

A viriáltétel hagyományos formájától való eltérés tehát ebben az esetben azt fejezi ki, hogy a hullámfüggvény felépítésében részt vevő bázisfüggvények paraméterei mekkora hibával rendelkeznek, mennyire térnek el az optimális értéküktől.

A fentiekben leírtak illusztrációjaként a szén-monoxid molekula példáján mutatom be a 6-31G\*\* kvantumkémiai bázis elemzését a kiterjesztett viriáltétel alapján. A számításokhoz egy olyan FORTRAN nyelven írt programot használtunk, amely Hartree-Fock és MP2 szinten alkalmazható, és lehetővé teszi, hogy tetszőleges mellékkvantumszámú Gauss-típusú pályákat tetszőleges centrumon vegyünk fel (atomon vagy kötésen centrált pálya, valamint nem rögzített centrumú pálya), illetve, hogy a bázisfüggvények exponensét szabadon változtassuk.

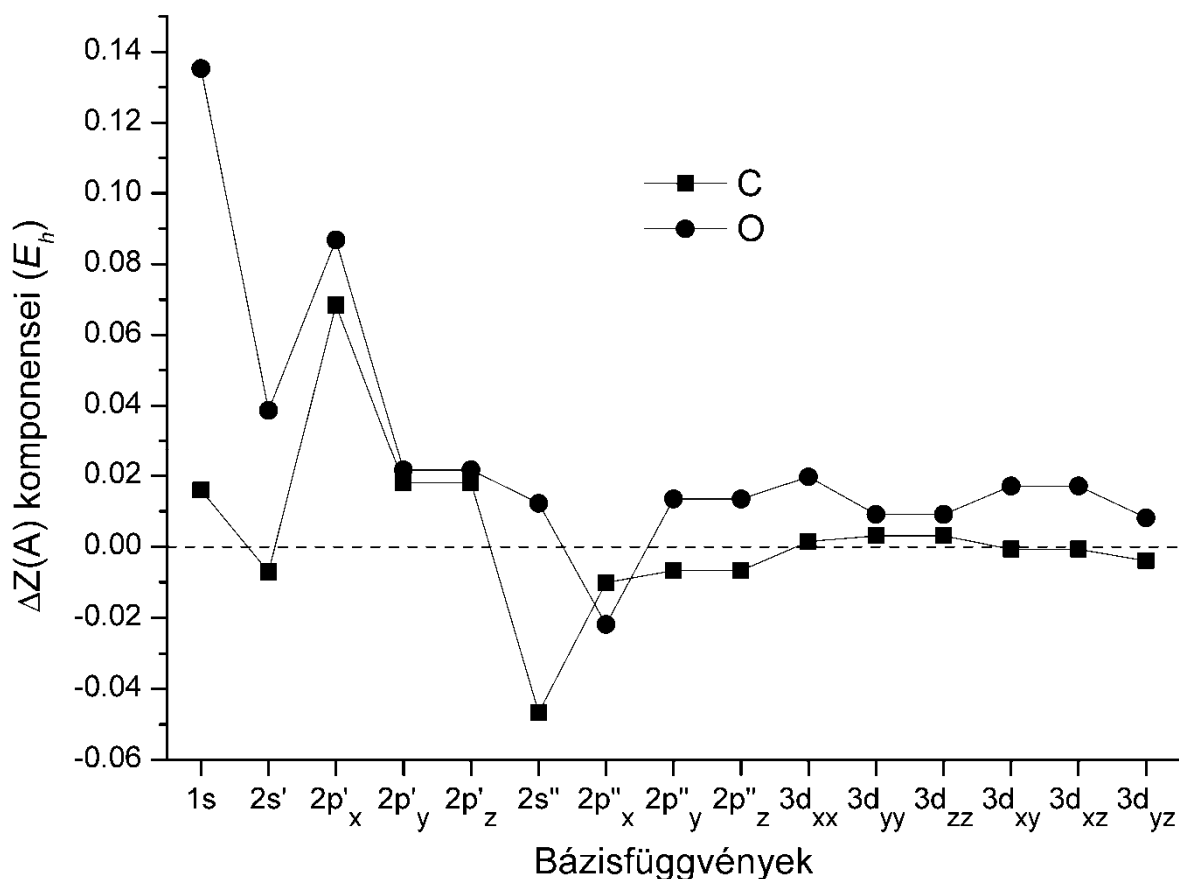
Az alábbi ábra a szén-monoxid két atomjára megállapított  $\Delta Z(A)$  értékeket mutatja be egyedi atomi bázisfüggvényekre lebontva. A kapott értékek RHF szinten, 6-31G\*\* bázissal végzett számítások eredményeként adódtak, a molekula egyensúlyi geometriáját előzőleg ugyancsak RHF/6-31G\*\* szinten határoztuk meg. Az eddigiek szerint az ábra azt mutatja meg, hogy a 6-31G\*\* kvantumkémiai bázis szénre és oxigénre történő paraméterezése során kapott bázisfüggvények exponensei mennyire térnek el az optimális értéktől egy Hartree-Fock-szintű számításban.



3. ábra: A szén-monoxid molekulára kapott  $\Delta Z(A)$  értékek komponensei egyedi bázisfüggvényekre lebontva RHF-szinten, 6-31G\*\* bázissal végzett számítás alapján.

A szén- és oxigénatom bázisfüggvényeinek paraméterezését összehasonlítva megállapítható, hogy az esetek többségében az oxigénatom bázisfüggvényei a rosszabb minőségűek. Különösen nagy a hiba az oxigén atomtörzshöz tartozó 1s atompályája esetében. Szintén nagy az eltérés az optimális exponenstől az első sorozat p-függvények x-irányú komponensénél mindkét atom esetében.

A 4. ábra az MP2 szinten számított bázisfüggvény-exponensekből eredő viriál komponenseit mutatja be, ugyancsak a 6-31G\*\* bázis alkalmazása mellett. A geometria optimalizálása is RMP2(full)/6-31G\*\* szinten történt.



4. ábra: A szén-monoxid molekulára kapott  $\Delta Z(A)$  értékek komponensei egyedi bázisfüggvényekre lebontva RMP2(full)-szinten, 6-31G\*\* bázissal végzett számítás alapján.

A 4. ábra alapján kijelenthető, hogy a tendencia hasonló az MP2-szinten végzett számítás esetében is: az oxigéneken található bázisfüggvények exponensei kevésbé megfelelőek a szénatomhoz képest. A legnagyobb hibák ugyanazoknál a függvényeknél jelentkeznek, mint amit a HF-számításnál tapasztalhattunk. Fontos megjegyezni azonban, hogy az MP2-számítás eredményeként kapott hibák az esetek túlnyomó többségében meghaladják a HF-szintű eltéréseket, amiből arra következtethetünk, hogy a 6-31G\*\* bázis paraméterezése kevésbé felel meg az MP2 korrelációs számításoknak, mint a HF-számításoknak. Ezt a megállapítást az a tény is alátámasztja, hogy a vizsgált bázis alapját képező 6-31G „split-valence” bázis paramétereit atomi UHF-számítással határozták meg többek között a hidrogénre, a szénre és az oxigénre is úgy, hogy a bázisfüggvények paramétereinek variálása mellett minimalizálták a szabad atomok teljes energiáját.[207] Ezek után azonban csak a vegyértékhéjhoz tartozó bázisfüggvényeket korrigálták egy alkalmasnak ítélt skálafaktor felhasználásával annak érdekében, hogy a kapott függvények jobban megfeleljenek a molekulákon végzett számításokban. Viszont mindezek során az atomtörzshöz tartozó belső atompályák változatlanok maradtak mind a szén, mind az oxigén esetében. Ezzel magyarázható az 1s pálya exponensére kapott kiugró-

an nagy eltérés. A 6-31G\* bázis megalkotása során hat darab d-típusú Gauss-pályát adtak az eredeti 6-31G bázishoz valamennyi nehéz atom esetében. Ezek a d-pályák a polarizációs függvények szerepét töltik be a hidrogénnél nehezebb atomokon, exponenseiket pedig néhány kis molekulára végzett HF-számítás során optimalizálták. A 6-31G\*\* bázis abban tér el a 6-31G\*-tól, hogy a hidrogénatomokon is található három-három p-típusú polarizációs függvény. Ezek exponenseit szintén molekuláris HF-számítások segítségével határozták meg. Ezek alapján a 6-31G\*\* bázis nem tekinthető alkalmasnak arra, hogy elektronkorrelációs számításokban alkalmazzák, hiszen a bázis paraméterezésének egyik szakaszában sem törekedtek arra, hogy a korrelációs effektusokat figyelembe vegyék.

A kiterjesztett viriáltétel arra is eszközt kínál, hogy a segítségével olyan kvantumkémi bázisokat állítsunk elő, amelyek paraméterkészlete jobban illeszkedik az adott problémához. A nem megfelelő exponenssel rendelkező bázisfüggvények azonosítása után az exponenseket úgy kell módosítani, hogy hozzájárulásuk a megfelelő atomi  $\Delta Z$  viriálhoz minimális legyen.

## **Köszönetnyilvánítás**

Ezúton is szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Dr. Tasi Gyulának a munkám során nyújtott szakmai segítségért és támogatásért, valamint a dolgozat elkészítését elősegítő tanácsokért.



## Irodalomjegyzék

1. Cox, J. D.; Wagman, D. D.; Medvedev, V. A., *CODATA Key Values for Thermodynamics*, New York: Hemisphere **1989**.
2. Chase, M. W.; Davies, C. A.; Downey Jr., J. R.; Frurip, D. J.; McDonald, R. A.; Syverud, A. N., *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1985**, *14* (Suppl. 1.).
3. Chase Jr., M. W. (szerkesztő), *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **Monograph No. 1998 9**.
4. Gurvich, L. V.; Veyts, I. V.; Alcock, C. B., *Thermodynamic Properties of Individual Substances, Vols 1-3, 4<sup>th</sup> ed.*, New York: Hemisphere **1989-1996**.
5. Kerr, A. J.; Stocker, D. W., *Strengths of Chemical Bonds, a CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84<sup>th</sup> ed.* c. könyvben, szerkesztő: Lide, D., CRC Press: Boca Raton **2003-2004**.
6. Cox, J. D.; Pilcher, G., *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, London: Academic Press **1970**.
7. Pedley, J. B.; Naylor, R. D.; Kirby, S. P., *Thermochemical Compounds of Organic Compounds, 2<sup>nd</sup> ed.*, London: Chapman and Hall **1986**.
8. Frenkel, M.; Marsh, K. N.; Wilhoit, R. C.; Kabo, G. J.; Roganov, G. N., *Thermodynamics of Organic Compounds in the Gas State, Vol. I, II*, College Station, Texas: Thermodynamics Research Center **1994**.
9. Linstrom, P. J.; Mallard, W. G. (szerkesztők), *NIST Chemistry Webbook, NIST Standard Reference Database Number 69*, Gaithersburg, MD National Institute of Standards and Technology, <http://webbook.nist.gov/chemistry/> (2012. július 26.) **2003**.
10. *Standard Thermodynamic Properties of Chemical Substances, a CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84<sup>th</sup> ed.* c. könyvben, szerkesztő: Lide, D., CRC Press: Boca Raton **2003-2004**.
11. Ruscic, B.; Pinzon, R. E.; Morton, M. L.; von Laszewski, G.; Bittner, S. J.; Nijssure, S. G.; Amin, K. A.; Minkoff, M.; Wagner, A. F., *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 9979-9997.
12. Császár, A. G.; Furtenbacher, T., *J. Mol. Spectrosc.* **2011**, *266*, 99-103.
13. Ruscic, B.; Pinzon, R. E.; von Laszewski, G.; Kodeboyina, D.; Burcat, A.; Leahy, D.; Montoya, D.; Wagner, A. F., *J. Phys.: Conf. Ser.* **2005**, *16*, 561-570.
14. Császár, A. G.; Furtenbacher, T., *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 4826-4835.
15. Furtenbacher, T.; Császár, A. G.; Tennyson, J., *J. Mol. Spectrosc.* **2007**, *245*, 115-125.

16. Feeley, R.; Seiler, P.; Packard, A.; Frenklach, M., *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 9573-9583.
17. Frenklach, M.; Packard, A.; Seiler, P.; Feeley, R., *Int. J. Chem. Kinet.* **2004**, *36*, 57-66.
18. Plackett, R. L., *Biometrika* **1972**, *59*, 239-251.
19. Stigler, S. M., *Annals of Statistics* **1981**, *9*, 465-474.
20. Deming, W. E., *Statistical Adjustment of Data*, New York: John Wiley & Sons **1943**.
21. Wolberg, J., *Prediction Analysis*, Princeton: Van Nostrand **1967**.
22. Powell, D. R.; Macdonald, J. R., *Computer J.* **1972**, *15*, 148-155.
23. Irvin, J. A.; Quickenden, T. I., *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 711-712.
24. Scatchard, G., *Annals of the New York Academy of Sciences* **1949**, *51*, 660-672.
25. Lineweaver, H.; Burk, D., *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, *56*, 658-666.
26. Tasi, G.; Barna, D., *J. Math. Chem.* **2011**, *49*, 1322-1329.
27. Balabin, R. M., *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 1012-1019.
28. Balabin, R. M., *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 4910-4918.
29. Szabo, A.; Ostlund, N. S., *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Mineola N.Y.: Dover Publications, Inc. **1996**.
30. Born, M.; Oppenheimer R., *Ann. Phys.* **1927**, *389*, 457-484.
31. Cramer, C. J., *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*. 2nd ed., Chichester: John Wiley & Sons Ltd. **2004**.
32. Møller, C.; Plesset, M. S., *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618-622.
33. Gauss, J., az *Encyclopedia of Computational Chemistry* c. könyvben, szerkesztők: Schleyer, P. v. R.; Schreiner, P. R.; Allinger, N. L.; Clark, T.; Gasteiger, J.; Kollman, P.; Schaefer III, H. F., John Wiley & Sons, Limited: New York, USA., 615-636. **1998**.
34. Raghavachari, K.; Trucks, G. W.; Pople, J. A.; Head-Gordon, M., *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 479-483.
35. Watts, J. D.; Gauss, J.; Bartlett, R. J., *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *200*, 1-7.
36. Pople, J. A.; Head-Gordon, M.; Raghavachari, K., *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 5968-5975.
37. Handy, N. C.; Yamaguchi, Y.; Schaefer III, H. F., *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 4481-4484.
38. Kutzelnigg, W., *Mol. Phys.* **1997**, *90*, 909-.
39. Sellers, H.; Pulay, P., *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *103*, 463-465.
40. Tajti, A.; Szalay, P. G.; Gauss, J., *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 014102.

41. Gauss, J.; Tajti, A.; Kállay, M.; Stanton, J. F.; Szalay, P. G., *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 144111.
42. Jensen, F., *Introduction to Computational Chemistry*, Chichester: John Wiley & Sons **1999**.
43. Dyall, K. G.; Faegri Jr., K., *Introduction to Relativistic Quantum Chemistry*, New York: Oxford University Press **2007**.
44. Pople, J. A.; Head-Gordon, M.; Fox, D. J.; Raghavachari, K.; Curtiss, L. A., *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 5622-5629.
45. Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Trucks, G. W.; Pople, J. A., *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 7221-7230.
46. Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Redfern, P. C.; Rassolov, V.; Pople, J. A., *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 7764-7776.
47. Curtiss, L. A.; Redfern, P. C.; Raghavachari, K., *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 084108.
48. Becke, A. D., *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.
49. Lee, C.; Yang, W.; Parr, G., *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785-789.
50. Miehlich, B.; Savin, A.; Stoll, H.; Preuss, H., *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200-206.
51. Baboul, A. G.; Curtiss, L. A.; Redfern, P. C.; Raghavachari, K., *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 7650-7657.
52. Kendall, R. A.; Dunning, T. H.; Harrison, R. J., *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796-6806.
53. Ochterski, J. W.; Petersson, G. A.; Montgomery, J. A., *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 2598-2619.
54. Cioslowski, J., (szerkesztő), *Quantum Mechanical Prediction of Thermochemical Data*, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers **2002**.
55. Montgomery Jr., J. A.; Frisch, M. J.; Ochterski, J. W.; Petersson, G. A., *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 6532-6542.
56. Montgomery Jr., J. A.; Frisch, M. J.; Ochterski, J. W.; Petersson, G. A., *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 2822-2827.
57. Boese, A. D.; Oren, M.; Atasoylu, O.; Martin, J. M. L.; Kállay, M.; Gauss, J., *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 4129-4141.
58. Karton, A.; Rabinovich, E.; Martin, J. M. L.; Ruscic, B., *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 144108.
59. Martin, J.M.L.; Oliveira, G.d., *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 1843-1856.
60. Karton, A.; Taylor, P. R.; Martin, J. M. L., *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 064104.
61. Dunning Jr., T. H., *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007-1023.

62. Woon, D. E.; Dunning Jr., T. H., *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 4572-4585.
63. Douglas, M.; Kroll, N. M., *Ann. Phys. (N.Y.)* **1974**, *82*, 89-155.
64. Hess, B. A., *Phys. Rev. A* **1986**, *33*, 3742-3748.
65. Barnes, E. C.; Petersson, G. A.; Montgomery Jr., J. A.; Frisch, M. J.; Martin, J. M. L., *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 2687-2693.
66. Tajti, A.; Szalay, P. G.; Császár, A. G.; Kállay, M.; Gauss, J.; Valeev, E. F.; Flowers, B. A.; Vázquez, J.; Stanton, J. F., *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 11599-11613.
67. Bomble, Y. J.; Vázquez, J.; Kállay, M.; Michauk, C.; Szalay, P. G.; Császár, A. G.; Gauss, J.; Stanton, J. F., *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 064108.
68. Harding, M. E.; Vázquez, J.; Ruscic, B.; Wilson, A. K.; Gauss, J.; Stanton, J. F., *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 114111.
69. Noga, J.; Bartlett, R. J., *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 7041-7050.
70. Scuseria, G. E.; Schaefer III, H. F., *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *152*, 382-386.
71. Watts, J. D.; Bartlett, R. J., *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 6104-6105.
72. Bomble, Y. J.; Stanton, J. F.; Kállay, M.; Gauss, J., *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 054101.
73. Kállay, M.; Gauss, J., *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 214105.
74. Kucharski, S. A.; Bartlett, R. J., *Theor. Chim. Acta* **1991**, *80*, 387-405.
75. Kucharski, S. A.; Bartlett, R. J., *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 4282-4286.
76. Oliphant, N.; Adamowicz, L., *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 1229-1235.
77. Kállay, M.; Surján, P., *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 2945-2954.
78. Cowan, R. D.; Griffin, M., *J. Opt. Soc. Am.* **1976**, *66*, 1010-1014.
79. Martin, R. L., *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 750-754.
80. Mills, I. M., a *Modern Spectroscopy: Modern Research* c. könyvben, szerkesztők: Rao, K. N. és Matthews, C. W., Academic, New York, 115-140, **1972**.
81. Stanton, J. F.; Gauss, J., *Int. Rev. Phys. Chem.* **2000**, *19*, 61-95.
82. Wilson, A. K.; Mourik, T. v.; Dunning Jr., T. H., *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **1996**, *388*, 339-349.
83. Mourik, T. v.; Wilson, A. K.; Dunning Jr., T. H., *Mol. Phys.* **1999**, *96*, 529-547.
84. Allen, W. D.; East, A. L. L.; Császár, A. G., a *Structures and Conformations of Non-Rigid Molecules* c. könyvben, szerkesztők: Laane, J.; Dakkouri, M.; Veken, B. v. d.; Oberhammer, H., Kluwer: Dordrecht, 343, **1993**.
85. Nelder, J. A.; Mead, R., *Computer J.* **1965**, *7*, 308-313.
86. Phillips, G. R.; Eyring, E. M., *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 738-741.

87. Abramowitz, M.; Stegun, I. A., *Handbook of Mathematical Functions*, New York: Dover Publications **1972**.
88. Pearson, K., *Philos. Mag.* **1901**, 2, 559-572.
89. York, D., *Can. J. Phys.* **1966**, 44, 1079-1086.
90. Cantrell, C. A., *Atmos. Chem. Phys.* **2008**, 8, 5477-5787.
91. Williamson, J. H., *Can. J. Phys.* **1968**, 46, 1845-1847.
92. York, D., *Earth and Planet. Sci. Lett.* **1968**, 5, 320-324.
93. York, D.; Evensen, N. M.; Martinez, M. L.; Delgado, J. D. B., *Am. J. Phys.* **2004**, 72, 367-375.
94. Neri, F.; Saitta, G.; Chiofalo, S., *J. Phys. E: Sci. Inst.* **1989**, 22, 215-217.
95. Krane, K. S.; Schechter, K., *Am. J. Phys.* **1982**, 50, 82-84.
96. Chong, D. P., *J. Chem. Educ.* **1994**, 71, 489-490.
97. Woolf, B., az *Allgemeine Chemie der Enzyme* c. könyvben, szerkesztők: Haldane, J. B. S. és Stern, K. G., Steinkopff Verlag: Dresden and Leipzig, 119, **1932**.
98. Eadie, G. S., *J. Biol. Chem.* **1942**, 146, 95-103.
99. Hanes, C. S., *Biochem. J.* **1932**, 26, 1406-1421.
100. Hofstee, B. H. J., *Science* **1952**, 116, 329-331.
101. Salter, C., *J. Chem. Educ.* **2000**, 77, 1239-1243.
102. Salter, C., *J. Chem. Educ.* **2003**, 80, 1033-1035.
103. Pitzer, K. S., *J. Chem. Phys.* **1940**, 8, 711-720.
104. Chen, S. S.; Wilhoit, R. C.; Zwolinski, B. J., *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1975**, 4, 859-869.
105. Ito, K., *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 2430-2435.
106. Szasz, G. J.; Sheppard, N.; Rank, D. H., *J. Chem. Phys.* **1948**, 16, 704-711.
107. Sheppard, N.; Szasz, G. J., *J. Chem. Phys.* **1949**, 17, 86-92.
108. DeVaure, J.; Lascombe, J., *Nouv. J. Chim.* **1979**, 3, 579-581.
109. Kint, S.; Scherer, J. R.; Snyder, R. G., *J. Chem. Phys.* **1980**, 73, 2599-2602.
110. Colombo, L.; Zerbi, G., *J. Chem. Phys.* **1980**, 73, 2013-2014.
111. Verma, A. L.; Murphy, W. F.; Bernstein, H. J., *J. Chem. Phys.* **1974**, 60, 1540-1544.
112. Gassler, G.; Hüttner, W., *Z. Naturforsch.* **1990**, 45A, 113-125.
113. Herrebout, W. A.; v. d. Veken, B. J.; Wang, A.; Durig, J. R., *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 578-585.
114. Durig, J. R.; Compton, D. A. C., *J. Phys. Chem.* **1979**, 83, 265-268.
115. Compton, D. A. C.; Montero, S.; Murphy, W. F., *J. Phys. Chem.* **1980**, 84, 3587-3591.

116. Durig, J. R.; Wang, A.; Beshir, W.; Little, T. S., *J. Raman. Spectrosc.* **1991**, *22*, 683-704.
117. Murphy, W. F.; Fernández-Sánchez, J. M.; Raghavachari, K., *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 1124-1139.
118. Murphy, W. F., *J. Raman. Spectrosc.* **1992**, *23*, 413-415.
119. Rosenthal, L.; Rabolt, J. F.; Hummel, J., *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 817-820.
120. Cates, D. A.; MacPhail, R. A., *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 2209-2217.
121. Woller, P. B.; W. Garbisch, J. E., *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6310-5314.
122. Räsänen, M.; Bondybey, V. E., *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *111*, 515-520.
123. Bonham, R. A.; Bartell, L. S., *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 3491-3496.
124. Bartell, L. S.; Kohl, D. A., *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 3097-3105.
125. Kuchitsu, K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1959**, *32*, 748-769.
126. Bradford, W. F.; Fitzwater, S.; Bartell, L. S., *J. Mol. Struct.* **1977**, *38*, 185-194.
127. Heenan, R. K.; Bartell, L. S., *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 1265-1269.
128. Heenan, R. K.; Bartell, L. S., *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 1270-1274.
129. Langseth, A.; Bernstein, H. J., *J. Chem. Phys.*, **1940**, *8*, 410-415.
130. Harada, I.; Takeuchi, H.; Sakakibara, M.; Matsuura, H.; Shimanouchi, T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, *50*, 102-110.
131. Onsager, L., *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 1486-1493.
132. Hüttner, W.; Majer, W.; Kästle, H., *Mol. Phys.* **1989**, *67*, 131-140.
133. Barna, D.; Nagy, B.; Csontos, J.; Császár, A. G.; Tasi, G., *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, *8*, 479-486.
134. Petersson, G. A.; Bennett, A.; Tensfeldt, T. G.; Al-Laham, M. A.; Shirley, W. A.; Mantzaris, J., *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 2193-2218.
135. Császár, A. G.; Allen, W. D.; Schaefer III, H. F., *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 9751-9764.
136. Petersson, G. A.; Al-Laham, M. A., *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 6081-6090.
137. Petersson, G. A.; Tensfeldt, T. G.; Montgomery, J. A., *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 6091-6101.
138. Montgomery, J. A.; Ochterski, J. W.; Petersson, G. A., *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 5900-5909.
139. Bakowies, D., *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 144113.
140. Bakowies, D., *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 11517-11534.

141. Helgaker, T.; Ruden, T. A.; Jørgensen, P.; Olsen, J.; Klopper, W., *J. Phys. Org. Chem.* **2004**, *17*, 913-933.
142. DeYonker, N. J.; Cundari, T. R.; Wilson, A. K., *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 114104.
143. DeYonker, N. J.; Grimes, T.; Yockel, S.; Dinescu, A.; Mintz, B.; Cundari, T. R.; Wilson, A. K., *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 104111.
144. Grimes, T. V.; Wilson, A. K.; DeYonker, N. J.; Cundari, T. R., *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 154117.
145. East, A. L. L.; Allen, W. D., *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4638-4650.
146. Feller, D.; Peterson, K. A., *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 8384-8396.
147. Feller, D.; Peterson, K. A.; d. Jong, W. A.; Dixon, D. A., *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 3510-3522.
148. Feller, D.; Peterson, K. A.; Dixon, D. A., *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 204105.
149. Fast, P. L.; Corchado, J. C.; Sánchez, M. L.; Truhlar, D. G., *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 5129-5136.
150. Fast, P. L.; Sánchez, M. L.; Corchado, J. C.; Truhlar, D. G., *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 11679-11681.
151. Fast, P. L.; Sánchez, M. L., Truhlar, D. G., *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *306*, 407-410.
152. Lynch, B. J.; Truhlar, D. G., *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 3898-3906.
153. Lynch, B. J.; Zhao, Y.; Truhlar, D. G., *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 1643-1649.
154. Balabin, R. M., *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 6729-6730.
155. Flowers, B. A.; Szalay, P. G.; Stanton, J. F.; Kállay, M.; Gauss, J.; Császár, A. G., *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 3195-3199.
156. Szalay, P. G.; Thøgersen, L. S.; Olsen, J.; Kállay, M.; Gauss, J., *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 3030-3034.
157. Willitsch, S.; Merkt, F.; Kállay, M.; Gauss, J., *Mol. Phys.* **2006**, *104*, 1457-1461.
158. Tasi, G.; Izsák, R.; Matisz, G.; Császár, A. G.; Kállay, M.; Ruscic, B.; Stanton, J. F., *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 1664-1667.
159. Szalay, P. G.; Tajti, A.; Stanton, J. F., *Mol. Phys.* **2005**, *103*, 2159-2168.
160. Demaison, J.; Császár, A. G.; Dehayem-Kamadjeu, A., *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 13609-13617.
161. Karton, A.; Parthiban, S.; Martin, J. M. L., *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 4802-4816.
162. Csontos, J.; Rolik, Z.; Das, S.; Kállay, M., *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 13093-13103.
163. Nagy, B.; Csontos, J.; Kállay, M.; Tasi, G., *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 13213-13221.
164. Szakács, P.; Csontos, J.; Das, S.; Kállay, M., *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 3144-3153.

165. Nagy, B.; Szakács, P.; Csontos, J.; Rolik, Z.; Tasi, G.; Kállay, M., *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 7823-7833.
166. Csontos, J.; Kállay, M., *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 7765-7772.
167. Murcko, M. A.; Castejon, H.; Wiberg, K. B., *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16162-16168.
168. Smith, G. D.; Jaffe, R. L., *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 18718-18724.
169. Allinger, N. L.; Fermann, J. T.; Allen, W. D.; Schaefer III, H. F., *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 5143-5150.
170. Tasi, G.; Mizukami, F., *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1998**, *38*, 632-638.
171. Klauda, J. B.; Brooks, B. R.; MacKerell Jr., A. D.; Venable, R. M.; Pastor, R. W., *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 5300-5311.
172. Gruzman, D.; Karton, A.; Martin, J. M. L., *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 8434-8447.
173. Martin, J. M.L.; Lee, T. J., *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *258*, 136-143.
174. Halkier, A.; Helgaker, T.; Jørgensen, P.; Klopper, W.; Koch, H.; Olsen, J.; Wilson, A. K., *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *286*, 243-252.
175. Helgaker, T.; Klopper, W.; Koch, H.; Noga, J., *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 9639-9646.
176. Truhlar, D. G., *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 45-48.
177. Fast, P. L.; Sánchez, M. L.; Truhlar, D. G., *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 2921-2926.
178. Klopper, W., *Mol. Phys.* **2001**, *99*, 481-507.
179. Huh, S. B.; Lee, J. S., *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 30305-3042.
180. Laschuk, E. F.; Livotto, P. R., *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 12146-12150.
181. Schwenke, D. W., *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 014107.
182. Barnes, E. C.; Petersson, G. A.; Feller, D.; Peterson, K. A., *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 194115.
183. Klopper, W.; Bachorz, R. A.; Hättig, C.; Tew, D., *Theor. Chem. Acc.* **2010**, *126*, 289-304.
184. Feller, D.; Peterson, K. A., *J. Chem. Phys.*, **1998**, *108*, 154-176.
185. Feller, D.; Peterson, K. A.; Crawford, T. D., *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 054107.
186. Schwartz, C., *Phys. Rev.* **1962**, *126*, 1015-1019.
187. Dunning Jr., T. H., az *Encyclopedia of Computational Chemistry* c. könyvben, szerkesztők: Schleyer, P. v. R.; Schreiner, P. R.; Allinger, N. L.; Clark, T.; Gasteiger, J.; Kollman, P.; Schaefer III, H. F., John Wiley & Sons, Limited: New York, USA, 88-115 **1998**.
188. Purvis, G. D.; Bartlett, R. J., *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 1910-1918.
189. Kállay, M.; Gauss, J., *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 144101.



190. Reiher, M.; Wolf, A., *J. Chem. Phys.*, **2004**, *121*, 2037-2047.
191. Reiher, M.; Wolf, A., *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 10945-10956.
192. Gauss, J.; Stanton, J. F., *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *276*, 70-77.
193. Szalay, P. G.; Gauss, J.; Stanton, J. F., *Theor. Chem. Acc.* **1998**, *100*, 5-11.
194. McQuarrie, D. A.; Simon, J. D., *Molecular Thermodynamics*, Sausalito, CA: University Science Books **1999**.
195. DeTar, D. F., *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 5128-5141.
196. Kállay, M., *MRCC, a string-based quantum chemical program suite*, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem: Budapest, Hungary; <http://www.mrcc.hu/> (2012. július 26.).
197. (a) Stanton, J. F.; Gauss, J.; Harding, M. E.; Szalay, P. G., továbbá Auer, A. A.; Bartelett, R. J.; Benedikt, U.; Berger, C.; Bernholdt, D. E.; Bomble, Y. J.; Christiansen, O.; Heckert, M.; Heun, O.; Huber, C.; Jagau, T. -C.; Jonsson, D.; Jusélius, J.; Klein, K.; Lauderdale, W. J.; Matthews, D. A.; Metzroth, T.; O'Neill, D. P.; Price, D. R.; Prochnow, E.; Ruud, K.; Schiffmann, F.; Stopkowicz, S.; Vázquez, J.; Wang, F., Watts, J. D. közreműködésével, *CFOUR, a quantum chemical program package*, University of Texas:Austin, TX és University Main: Austin, TX, Mainz, Germany; <http://cfour.de> (2012. július 26.); (b) Almlöf, J.; Taylor, P. R., *MOLECULE*; (c) Taylor, P. R., *PROPS*; (d) Helgaker, T.; Jensen, H. J. A.; Jørgensen, P.; Olsen, J., *ABACUS*; (e) Mitin, A. V.; van Wüllen, C., *ECP routines*.
198. Werner, H. -J.; Knowles, P. J.; Lindh, R.; Manby, F. R.; Schütz, M., *MOLPRO, version 2009.2, a package of ab initio programs* University College Cardiff Consultants Limited: Cardiff, U.K., <http://www.molpro.net> (2012. július 26.) **2009**.
199. Tasi, G.; Mizukami, F.; Pálinkó, I.; Csontos, J.; Györffy, W.; Nair, P.; Maeda, K.; Toba, M.; Niwa, S.; Kiyozumi, Y.; Kricsi, I., *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 7698-7703.
200. Tasi, G.; Mizukami, F., *J. Math. Chem.* **1999**, *25*, 55-64.
201. Tasi, G.; Mizukami, F.; Csontos, J.; Györffy, W.; Pálinkó, I., *J. Math. Chem.* **2000**, *27*, 191-199.
202. Mizushima, S.; Okazaki, H., *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 3411-3412.
203. Snyder, R.G., *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 1316-1360.
204. Maissara, M.; Cornut, J. C.; Devaure, J.; Lascombe, J., *Spectrosc. Int. J.* **1983**, *2*, 104-119.
205. Kaneshaka, I.; Snyder, R. G.; Strauss, H. L., *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 395-397.

206. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J., *Gaussian 09, Revision A.01*, Gaussian, Inc.: Wallingford CT **2009**.
207. Hehre, W. J.; Radom, L.; Schleyer, P. v. R.; Pople, J. A., *AB INITIO Molecular Orbital Theory*, New York: Wiley-Interscience **1986**.
208. Moran, D.; Simmonett, A. C.; Leach, F. E. I.; Allen, W. D.; Schleyer, P. v. R.; Schaefer III, H. F., *J. Am. Chem. Soc. Commun.* **2006**, *128*, 9342-9343.
209. Tasi, G.; Barna, D., *Int. J. Quant. Chem.* **2009**, *109*, 2599-2605.
210. Tasi, G.; Mayer, I., *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *449*, 221-226.

## Összefoglalás

Dolgozatom fő célja az volt, hogy minél világosabb képet adjon azokról a szempontokról, amelyeket szem előtt kell tartanunk a referenciapontosságú kémiai adatok előállításakor, legyen szó akár kísérleti, akár számításos értékekről. Ennek részeként olyan kérdéseket vizsgáltam, hogy miként befolyásolja a kísérleti adatsorok kiértékelése a végeredmény pontosságát, hogy mennyire hozhatók összhangba egymással a nagy pontosságú experimentális és kvantumkémiai értékek, hogy a mostanában elterjedt kvantumkémiai modellek mennyire tekinthetők megbízhatónak és hogy milyen eszköz áll rendelkezésre a kvantumkémiai bázisok minőségének meghatározására, valamint esetlegesen jobb bázisok tervezésére.

A paraméterbecslés kérdése megkerülhetetlen, legyen szó a kémia bármilyen területéről. A kísérleti adatok pontos kiértékelése ugyanolyan mértékben befolyásolja a végeredményt, mint magának a mérésnek a körülményei és pontossága. Ennek ellenére igen gyakran csak kevés figyelmet szentelnek ennek a területnek, és a vegyészeknek általában a leginkább elterjedt klasszikus legkisebb négyzetek módszere jut eszébe, ha paraméterbecslésről van szó. Ez a módszer viszont csak bizonyos feltételek teljesülése esetén jelent megfelelő megoldást, mivel ilyenkor feltételezzük, hogy a független változót hibamentesen tudjuk mérni, a függő változó hibája pedig minden pontban azonosnak tekinthető. A gyakorlatban ez azt jelenti, hogy az OLS módszer csak viszonylag kis mérési hiba esetén vezet jó megoldáshoz. Ha a mért értékek bizonytalansága nagyobb és közel sem azonos, illetve, ha a mérési hiba nem korlátozódik csak a függő változóra, akkor a súlyozott vagy az általános legkisebb négyzetek módszerét kell választanunk.

A paraméterbecslési módszer helyes megválasztása mellett az illesztés során felhasznált modellfüggvény hatását is érdemes megvizsgálni. A kémiában széles körben elterjedtek azok a linearizálási eljárások, amelyek segítségével a legkülönbözőbb nemlineáris függvényeket olyan alakra transzformálhatjuk, amely már megengedi az egyenesillesztést. A linearizált függvény illesztése, bár nagy népszerűségnek örvend, és elsőre logikus lépésnek is tűnhet, ugyanúgy torzítja a becsült paramétereket, mint a helytelenül megválasztott módszer. A Michaelis-Menten enzimkinetikai adatsor részletes kiértékelését tanulmányozva megbizonyosodhatunk arról, hogy mindkét fentebb említett hatás befolyásolja a paraméterbecslés kiemelését.

Az általánosan elterjedt paraméterbecslő programok azonban legtöbbször csak a hagyományos lineáris LS módszer segítségével képesek elvégezni az illesztést, illetve egyes esetekben a súlyozott lineáris LS-t tudják felajánlani alternatívaként. Az általános lineáris

legkisebb négyzetek módszere, illetve a nemlineáris megfelelők nem állnak rendelkezésre. Az általunk elkészített paraméterbecslési módszer, illetve az ennek alapján megírt FORTRAN program valamennyi fentebb ismertetett módszer végrehajtására alkalmas. Az eljárás alapjának a szimplex módszert választottuk, amely mintegy húsz paraméter kezelésére képes, ezt egészítettük ki egy numerikus hibaterjedést számító algoritmussal, amelynek segítségével a paraméterek becsült hibája tetszőleges pontossággal meghatározható. Az eljárás tetszés szerint alkalmazható bármely más optimalizáló módszer mellett. Például, ha a paraméterek száma meghaladja a húszat, akkor a szimplex helyett választhatjuk a Newton- vagy kvázi-Newton-módszereket. Az eljárás megoldást kínál gyakorlatilag bármilyen kémiai, fizikai vagy épp biológiai probléma kiértékelésére.

A bután a legkisebb olyan molekula, amelynél számítani kell a konformációs izomerek megjelenésére. Ennek köszönhetően az elmúlt évtizedek során számos kísérletben igyekeztek meghatározni a bután két konformere közötti entalpiakülönbséget. Szintén sok eredmény látott napvilágot a pentán konformereivel kapcsolatban, azonban a pentán négy konformere közül csak három fordul elő olyan arányban, ami lehetővé teszi az entalpiakülönbség kísérleti meghatározását. A legpontosabbnak tartott mérések során azonban mindkét molekula esetében a hagyományos lineáris legkisebb négyzetek módszerét alkalmazták az adatok kiértékelésére, noha az alkalmazott modell eredeti formájában egy nemlineáris, exponenciális függvény volt. A pontosság fokozása érdekében megismételtük a kiértékelést az OLS, WLS és az ONLS módszerekkel. A tapasztalat alapján elmondható, hogy a helyes módszerválasztás komoly hatással bír a végeredményre, főleg olyan esetekben, amikor referenciaszintű adat előállítás a cél. Ahogy a butánál, valamint a pentán egyik konformerénél is megfigyelhető volt, a WLS és OLS módszerekkel kapott relatív entalpiák különbsége elérte, de legalábbis megközelítette az eredetileg az OLS illesztéssel kapott hiba 50%-át. Az ilyen arányú változás arra enged következtetni, hogy – figyelembe véve, hogy a két módszer közül a WLS jobban kezeli a mérési bizonytalanságot, és ezért biztosan pontosabb végeredményt szolgáltat – az OLS módszer ennél a mérésnél nem alkalmas referenciaszintű adatok előállítására.

Noha kisebb mértékben, de a modellfüggvény transzformálásából eredő torzulás is megfigyelhető a bután és pentán konformációs entalpiakülönbségeinek meghatározása során. Tekintettel az eredeti nemlineáris, exponenciális modellre, az OLS és WLS eredmények nem a lehető legpontosabbak, a paraméterbecslést az ONLS módszerrel kell végrehajtani. Ez a fajta torzulás azonban kevésbé érezteti hatását a Raman-spektrumokra épülő entalpiakülönbségek meghatározása során: Ha van is különbség a WLS és ONLS eredmények között,

annak mértéke legfeljebb  $1-3 \text{ cal mol}^{-1}$ , szemben azzal a  $8-10 \text{ cal mol}^{-1}$ -al, ami az OLLS és WLLS eredmények között figyelhető meg. Ennek oka a mérések nagyfokú precizitásában keresendő, mivel olyan esetekben, ahol a zaj kellően kicsi, már WLLS illesztéssel is elérhető a maximális pontosság. Erre példa a bután konformerei közti entalpiakülönbség, ahol is a csak nagyon csekély zajjal bíró adatsorra végzett WLLS és ONLS kiértékelés azonos eredményre vezet, míg a lényegesen nagyobb hibát hordozó adatsornál a kétféle eredmény már eltér egymástól.

A kvantumkémiai módszerek és a számítástechnika folytonos fejlődése lehetővé teszi számunkra, hogy akkora molekulákra, mint például a bután olyan pontos számításokat végezzünk, amelyek már képesek felvenni a versenyt a kísérleti úton meghatározott értékekkel, sőt, bizonyos esetekben, amilyen például a két konformer közti entalpiakülönbség, a számított értékek pontossága meg is haladhatja az experimentális adatokét. A bután esetében egy olyan új *ab initio* modellt állítottunk össze, amelyben az egymást követő lépésekben rendre a konvergencia eléréséig növeltük a számítás szintjét. Ezzel biztosítottuk azt, hogy valamennyi hozzájárulás a lehető legnagyobb pontossággal lett meghatározva. Az így kapott referencia entalpiakülönbség arra is felhasználható volt, hogy megállapíthassuk az előzőekben megismételt kiértékeléssel kapott kísérleti entalpiakülönbségek minőségét. Az egyezés gyakorlatilag tökéletes volt, vagyis az experimentális és kvantumkémiai konformációs entalpiakülönbségek a bután esetében kölcsönösen alátámasztották egymás pontosságát.

Az entalpiakülönbség meghatározására felhasznált *ab initio* modell segítségével előállítottuk a korábban vizsgált experimentális eredmények kvantumkémiai megfelelőit is két különböző hőmérséklet-tartományban. Az eredmények az elvártak szerint alakultak, vagyis a számításos adatokon végzett paraméterbecslés kimenetelét nem befolyásolta az alkalmazott kiértékelési módszer, ami arra vezethető vissza, hogy az elméleti úton kapott adatsorban a zaj elhanyagolhatóan kicsi volt. Továbbá az a sokszor figyelmen kívül hagyott tény is igazolást nyert, hogy az entalpiakülönbség nem független a választott hőmérséklet-tartománytól, és a hőmérsékletfüggés teljes elhanyagolása csak nagyon kis intervallumokban alkalmazható anélkül, hogy komolyabb hibát okozna.

A pentán esetében az ilyen magas szintű számítások nagyságrendekkel több időt igényelnek, mint a butánál, ezért logikus lépés egy olyan egyszerűbb elméleti kémiai modellt használni, ami csökkenti a számításokhoz szükséges időt, ugyanakkor a pontosság szempontjából sem jelent vállalhatatlan kompromisszumot. Ilyen alternatívát kínálnak az olyan egyszerűbb kémiai modellek, mint a Gaussian-*n* család tagjai vagy a Complete Basis Set modellek.

A butánra végzett nagy pontosságú számítások, amelyeket a hasonlóan magas szintű kísérleti eredmények is igazoltak, referenciaként szolgáltak az egyszerűbb modellek értékelése során. Ezekben a vizsgálatokban, némileg eltérően az előzetes várakozástól, a G3, illetve a CBS-APNO modell bizonyult a leginkább megfelelőnek. A már korábban is felhasznált hőmérséklet-tartományokban végzett regressziós analízis ezen két modell esetében vezetett olyan átlagos entalpiakülönbségre, amelyek leginkább megközelítették az új *ab initio* modellből adódó viszonyítási szintet.

Annak reményében, hogy kisebb módosításokkal olyan modellhez juthatunk, amely még közelebb visz minket a kívánt pontossághoz, megváltoztattuk az egyensúlyi geometria és a zéruspont rezgési energia meghatározásának szintjét: az egyes modellekben található standard lépések helyett minden esetben a referencia modellben számított geometriát és rezgési frekvenciákat használtuk fel. Egy ilyen cserének mindenképpen javítania kell a végeredmény pontosságán, hiszen mind az új geometria, mind az új frekvenciák lényegesen magasabb számítási szintet képviselnek, mint az egyes modellekbe eredetileg beépített megfelelőik. Mindazonáltal a kapott eredmény ennek éppen az ellenkezőjét tükrözi: a modelleken végrehajtott cserék után a teljes energiák különbsége jobban eltért a referenciától, mint a módosítások előtt, ami arra utal, hogy a végső konformációs entalpiakülönbség esetében is rosszabb lett volna az egyezés. Az a tény, hogy jobb geometriát alkalmazva az egyes energijárulékok végül rosszabb végeredményre vezetnek, azt jelzi, hogy ezek a termokémiai modellek egyszerű módosításokkal nem tehetőek pontosabbakká. A tényleges változás érdekében érdemes alaposan felülvizsgálni az egyes hozzájárulások egymáshoz való viszonyát.

A kvantumkémiai számítások kimenetelére jelentős hatással van az alkalmazott bázis. Mivel a gyakorlatban csak véges bázis használható, fontos, hogy a lehető legjobb minőségű bázisfüggvényeket használjuk a számítás során. A kiterjesztett viriáltétel lehetőség nyújt arra, hogy kiszűrjük azokat az atomi bázisfüggvényeket, amelyek paraméterezése (a bázisfüggvény exponense) nem felel meg az adott számításnak. A bemutatott példa szerint a 6-31G\*\* Pople-féle bázis paraméterezése rosszabb minőségű az oxigénatom esetében, mint a szénatomnál. Az is megállapítható volt, hogy a 6-31G\*\* bázis kevésbé felel meg az elektronkorrelációs számításoknak, mint a Hartree-Fock szintűeknek. Ez utóbbi magyarázható azzal, hogy a bázis paraméterezése atomi és molekuláris HF-számítások segítségével történt, tehát a paraméterek optimalizálása során nem törekedtek a korrelációs effektusok figyelembevételére. A viriáltétel felhasználható jobb minőségű kvantumkémiai bázisok tervezésére is: az atomi bázisfüggvények exponensét az energia minimalizálása mellett variálva új, a vizsgált rendszerhez és a számítás szintjéhez jobban illeszkedő bázisfüggvények állíthatók elő.

Végső következtetésként elmondható, hogy a valóban pontos, minden igényt kielégítő referenciaadatok megteremtése egyaránt magába foglalja a nagy pontosságú kísérleti és a magas szintű kvantumkémiai megközelítést is. Csak abban az esetben fogadhatjuk el a kapott eredményt minden kétséget kizáróan, ha azt experimentális és elméleti oldalról is alá tudjuk támasztani. A termokémiai, spektroszkópiai, kinetikai stb. mérések pontossága nem csupán a kísérleti körülményektől függ, a megfelelő kiértékelés legalább akkora hatással van a végeredményre. Az igazán pontos kvantumkémiai számítások ma még csak a molekulák egy szűk, bár folyamatosan bővülő körénél állnak rendelkezésre. Éppen ezért fontos hangsúlyozni azt, hogy mekkora szükség van a magas szintű számításos eredményekre nemcsak önmaguk miatt, hanem azért is, mert segítségével egyre pontosabbá tehetjük a meglévő egyszerűbb közelítő módszereinket, így bővítve azon rendszerek körét, amelyeknél a kvantumkémiai számítások reális eredményre vezethetnek.

## Summary

The main objective of my thesis is to provide a clear picture of the points, which should be taken into consideration during the determination of benchmark chemical values, either experimental or computational. As part of this work I studied questions like "How does parameter estimation influence the accuracy of experimental parameters?"; "What degree of agreement can be achieved between an experimental and the corresponding computational (first and foremost quantum chemical) value?"; "What kind of reliability can we expect from the popular *ab initio* model chemistries?"; and "How can we analyse the quality of our chosen quantum chemical basis set?".

The topic of parameter estimation cannot be avoided in any of the fields of chemistry. The careful evaluation of experimental data sets has just as much impact on the final result as the precision and the conditions of the measurement themselves. Nevertheless, this area rarely gets its rightful amount of attention: more often than not chemists just automatically use the ordinary linear least squares method when they have to solve a regression problem. But the applicability of this method, abbreviated OLS in the previous sections, depends on strict conditions, since in this case we assume that the independent variable can be measured without error and the noise in the dependent variable is the same in every data point. In practice, this means that using the ordinary linear least squares method leads to correct parameters only if the measured uncertainty is very low. In contrast, if the measured uncertainties of the data points are more significant and not in the least identical, furthermore, if the error is not confined only to the dependent variable, the weighted or even more the general least squares method should be our choice.

Beyond the correct regression method, the other aspect which is worthy of consideration is the model function on which the fitting is based. In chemistry the so called linearization methods are in widespread use: with their help several nonlinear functions can be transformed into linear form, making the fitting of a straight line possible. Although regression with a linearized function is very popular, and at first sight it seems like a logical action, it can lead to the distortion of the final parameters, just like the wrongly chosen estimation method. During the detailed analysis of the Michaelis-Menten enzyme kinetics data set, we got verification that both of the above mentioned factors have serious effect on the estimated parameters and their respective uncertainties.

As it is, in the vast majority of parameter estimation software packages only the ordinary linear least squares method is at the user's disposal, and occasionally the weighted linear



LS is offered as an alternative. The general linear least squares method and the respective nonlinear versions are usually unavailable in the commercial software products. Our parameter estimation method and the FORTRAN program written on the base of this method are able to carry out any of the previously mentioned regression methods. The procedure is based on the simplex routine, which means that it can handle up to about twenty parameters. In addition, since an algorithm for numerical computation of error propagation is also integrated into the FORTRAN code, the estimated errors of the parameters can be determined with arbitrary accuracy. It should be emphasized that the simplex method was only a choice of convenience from our part. If the number of parameters exceeds twenty, the simplex routine can be replaced either by Newton or by quasi-Newton methods. This algorithm and the computer program offer a solution for analysis of practically every chemical, physical or even biological problem.

Among the molecules in which rotational isomerisation can occur, butane is the smallest system. Consequently, the determination of the enthalpy difference between the two conformers of butane has been the subject of numerous studies during the last decades. The case of pentane conformers has also been a popular topic among chemists, but it should be mentioned that among the four rotational isomers of pentane only three occur at a proportion high enough to make experimental determination of the enthalpy difference possible. The cases of these two molecules also resemble each other in the fact that the experimental values considered as the most accurate ones were determined with ordinary linear least squares method, although the model in its original form can be described with a nonlinear, exponential function. In order to improve the accuracy of these chemically essential values, the regression analysis was repeated using the OLLS, WLLS, and ONLS methods. Based on these results we can assert that the correct method and model function used for regression have a significant impact on the final result, especially if the aim is to set the benchmark value of the parameters in question. In two cases, with *gauche* butane and with the least stable of the three pentane conformers, the difference between the relative enthalpies calculated with OLLS and WLLS method, respectively, equalled, or at any rate got close to the half of the standard error originally given by the OLLS fit. From such a large alteration we can draw the conclusion that – since error handling is more accurate in the WLLS method, which means that its result is of higher quality, than that of the OLLS version – in the present measurement OLLS regression is not adequate to determine benchmark chemical values.

Albeit to a lesser degree, the parameter distortion caused by the transformation of the original model function can also be detected during the estimation of the conformational en-

enthalpy difference in butane and pentane. Considering that the original model can be described with a nonlinear, exponential function, neither the OLS, nor the WLS results represent the most accurate parameters, because in this instance the ONLS method should be used in the regression analysis. But this kind of bias effect is less noticeable in data sets calculated from Raman-spectra: even if there exists a difference between WLS and ONLS results, its value is not larger than 1-3 cal mol<sup>-1</sup>, contrary to the 8-10 cal mol<sup>-1</sup> discrepancy between OLS and WLS parameters. This kind of difference can be traced back to the high level of precision the Raman-measurements were carried out with. In cases where the noise is small enough, the WLS regression is also fitting to determine results with utmost precision. This applies to one of the experimental data sets used for the re-evaluation of the conformational enthalpy difference in butane: the measured uncertainty was so small that the WLS and ONLS results were practically the same, while for the other data set which held much more significant noise these results were not the same anymore.

The persistent development of quantum chemistry and computers makes it possible for us to carry out calculations on molecules of the order of butane with an accuracy level, which is already competitive with the precision of experimental data. Moreover, in special cases, like the enthalpy difference between two conformers of a moderate-sized molecule, the accuracy of the computational value can exceed that of the experimental one. Using butane as a test case we prepared a new *ab initio* model chemistry, whose main feature is that in the consecutive steps the level of computation had been enhanced until convergence was achieved. This ensures that every contribution has been calculated with maximal available accuracy. The so determined benchmark quantum chemical enthalpy difference and its previously re-evaluated experimental equivalent could be utilized as reference values for each other. The correspondence between these values was virtually flawless, which means that the experimental and quantum chemical conformational enthalpy differences of butane mutually support the reliability of each other.

Our *ab initio* model chemistry with the help of which the enthalpy difference was computed, has been used to produce the quantum chemical analogues of the previously studied experimental data sets in the two distinct temperature range. The results matched our expectations: parameter estimation carried out on the computational data set was not influenced by the applied regression method, which originates in the fact that in the theoretically determined data set the uncertainty was negligible. Furthermore, the frequently ignored factor, that enthalpy differences are not independent on the given temperature, and that the complete ne-

glect of temperature dependence can be applied only in a very narrow temperature range without committing an error, has also been verified.

Regarding pentane conformers, quantum chemical computations on such a high level take tremendously more time, what makes the application of the model momentarily unfeasible. Accordingly, logic dictates that we should find a simplified theoretical model, which demands less time and effort, but at the same time does not mean an unacceptable compromise regarding the accuracy of the computational results. Among the alternative solutions we find models such as the members of the Gaussian-*n* family or the Complete Basis Set model chemistries.

The highly accurate quantum chemical results for butane supported by the similarly high quality experimental values established a reference level for the simplified model chemistries. On these grounds, somewhat against our preliminary expectations, we found that the G3 and the CBS-APNO models proved to be the most accurate choices. Regression analyses carried out on the results of one of these two methods calculated in the previously determined temperature ranges led to average enthalpy differences which provide the best approximations to the reference level represented by the results of our new model chemistry.

In the hope that applying minor modifications to the standard models gets us closer to the required level of accuracy, we replaced the standard equilibrium geometries and zero point vibrational energies with the ones computed in the reference method. A change like that should by all means improve the final result, since the new structures and frequencies were determined at significantly higher level than their original equivalents. Nevertheless, the results indicate the exact opposite: after the changes the total energies given by the modified models differ to a larger degree from the reference, than previous to the change. This also implies that such modifications cannot improve the final conformational enthalpy difference either. The fact that applying better equilibrium structure results in energy contributions giving worse final result, indicates that these simple quantum chemical methods cannot be made more accurate simply by minor modifications. In order to achieve real improvement, the relation between each and every contribution should be reconsidered.

The selected basis set has a crucial effect on the results of quantum chemical calculations. Since only finite basis sets can be applied in practice, the importance of selecting basis functions of the highest possible quality has to be emphasized. The extended virial theorem provides a tool for filtering out atomic basis functions with parameters (basis function exponents) which are not adequate for the given problem. According to the example presented here, the 6-31G\*\* Pople-type basis set parameterized for the oxygen atom is less correct than

the same basis set parameterized for the carbon atom. It could also be stated that the 6-31G\*\* basis set is less suitable for calculations which take electron correlation into consideration than for Hartree-Fock computations. This observation can be explained by the fact that the parameters of the basis set were determined on Hartree-Fock level for free atoms and small molecules. In other words, correlation effects were not considered during the determination of the optimal values of the parameters. The virial theorem can also be utilized for designing new quantum chemical basis sets of better quality. Minimizing the energy by varying the exponents of atomic basis functions results in basis sets which are more suitable for the system under examination and for the chosen theoretical level.

As a final consequence we can say that producing really accurate benchmark chemical parameters, which satisfy any demand, equally incorporates highly accurate experimental, as well as quantum chemical approaches. A result will be acceptable without any doubt only if it is supported by the computational and the experimental side, too. Accuracy of thermochemical, spectroscopic, kinetic *etc.* measurements depends not only on the conditions during the experiment, using the correct method for data analysis has at least the same effect on the final outcome. Really precise quantum chemical computations are accessible only for a narrow, but ever-growing circle of molecules. For that very reason it is important to emphasize how high the need is for high-quality computational results, not only for themselves, but also because with their help the already existing simpler, approximate computational models can be made more accurate. On the other hand, this approach increases the group of molecular systems for which quantum chemistry leads to realistic and applicable results.

## Függelék

*F1. táblázat: A G1 módszerrel kapott entalpia- és entrópiakülönbségek alapján kiszámított intenzitásarányok a 113. hivatkozásban szereplő hőmérséklet-tartományban.*

$1/T$ (K <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{\text{tg}}$ (cal mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_{\text{tg}}$ (cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\ln(I_g/I_l)$
0,00337	623,74	-0,03	-1,0727
0,00366	625,00	-0,03	-1,1639
0,00380	626,88	-0,02	-1,2084
0,00395	627,51	-0,01	-1,2549
0,00412	628,77	-0,01	-1,3089
0,00429	629,39	-0,01	-1,3629
0,00448	631,28	0,00	-1,4218

*F2. táblázat: A G1 módszerrel kapott entalpia- és entrópiakülönbségek alapján kiszámított intenzitásarányok a 27. hivatkozásban szereplő hőmérséklet-tartományban.*

$1/T$ (K <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{\text{tg}}$ (cal mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_{\text{tg}}$ (cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\ln(I_g/I_l)$
0,00750	648,22	0,10	-2,3969
0,00735	648,22	0,10	-2,3489
0,00720	646,96	0,09	-2,2987
0,00705	646,34	0,08	-2,2508
0,00690	645,71	0,08	-2,2008
0,00675	645,71	0,08	-2,1529
0,00660	644,45	0,07	-2,1051
0,00645	643,83	0,07	-2,0552
0,00630	642,57	0,06	-2,0054
0,00615	641,94	0,05	-1,9596
0,00600	641,32	0,05	-1,9099
0,00585	640,69	0,05	-1,8622
0,00570	639,43	0,04	-1,8126
0,00555	638,81	0,04	-1,7649
0,00540	637,55	0,03	-1,7172
0,00525	636,30	0,03	-1,6679
0,00510	635,04	0,02	-1,6218

F3. táblázat: A G2 módszerrel kapott entalpia- és entrópiakülönbségek alapján kiszámított intenzitásarányok a 113. hivatkozásban szereplő hőmérséklet-tartományban.

$1/T$ (K <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{\text{tg}}$ (cal mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_{\text{tg}}$ (cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\ln(I_g/I_l)$
0,00337	611,82	-0,03	-1,0536
0,00366	613,70	-0,03	-1,1431
0,00380	614,96	-0,02	-1,1856
0,00395	615,59	-0,02	-1,2324
0,00412	617,47	-0,01	-1,2855
0,00429	618,72	-0,01	-1,3385
0,00448	619,35	0,00	-1,3978

F4. táblázat: A G2 módszerrel kapott entalpia- és entrópiakülönbségek alapján kiszámított intenzitásarányok a 27. hivatkozásban szereplő hőmérséklet-tartományban.

$1/T$ (K <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{\text{tg}}$ (cal mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_{\text{tg}}$ (cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\ln(I_g/I_l)$
0,00750	637,55	0,10	-2,3542
0,00735	636,30	0,10	-2,3048
0,00720	636,30	0,10	-2,2555
0,00705	635,67	0,09	-2,2085
0,00690	634,41	0,09	-2,1594
0,00675	633,79	0,08	-2,1124
0,00660	632,53	0,07	-2,0655
0,00645	631,90	0,06	-2,0185
0,00630	631,28	0,06	-1,9696
0,00615	630,65	0,06	-1,9227
0,00600	629,39	0,05	-1,8758
0,00585	628,77	0,05	-1,8271
0,00570	628,14	0,04	-1,7802
0,00555	626,88	0,03	-1,7334
0,00540	626,25	0,03	-1,6848
0,00525	625,63	0,03	-1,6397
0,00510	624,37	0,02	-1,5912

F5. táblázat: A G3 módszerrel kapott entalpia- és entrópiakülönbségek alapján kiszámított intenzitásarányok a 113. hivatkozásban szereplő hőmérséklet-tartományban.

$1/T$ (K <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{\text{tg}}$ (cal mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_{\text{tg}}$ (cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\ln(I_g/I_l)$
0,00337	641,94	-0,03	-1,1036
0,00366	643,83	-0,02	-1,1974
0,00380	645,08	-0,02	-1,2432
0,00395	645,71	-0,02	-1,2923
0,00412	647,59	-0,01	-1,3479
0,00429	648,22	-0,01	-1,4035
0,00448	650,10	0,00	-1,463

F6. táblázat: A G3 módszerrel kapott entalpia- és entrópiakülönbségek alapján kiszámított intenzitásarányok a 27. hivatkozásban szereplő hőmérséklet-tartományban.

$1/T$ (K <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{\text{tg}}$ (cal mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_{\text{tg}}$ (cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\ln(I_g/I_l)$
0,00750	667,04	0,10	-2,4679
0,00735	666,42	0,10	-2,4162
0,00720	665,79	0,10	-2,3669
0,00705	665,16	0,09	-2,3176
0,00690	664,53	0,09	-2,2661
0,00675	663,91	0,08	-2,2147
0,00660	663,28	0,07	-2,1655
0,00645	662,02	0,06	-2,1143
0,00630	661,40	0,06	-2,0651
0,00615	660,77	0,06	-2,0159
0,00600	659,51	0,05	-1,9649
0,00585	658,89	0,05	-1,9157
0,00570	658,26	0,04	-1,8666
0,00555	657,00	0,03	-1,8175
0,00540	656,38	0,03	-1,7684
0,00525	655,12	0,03	-1,7176
0,00510	654,49	0,02	-1,6685

F7. táblázat: A G4 módszerrel kapott entalpia- és entrópiakülönbségek alapján kiszámított intenzitásarányok a 113. hivatkozásban szereplő hőmérséklet-tartományban.

$1/T$ (K <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{\text{tg}}$ (cal mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_{\text{tg}}$ (cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\ln(I_g/I_l)$
0,00337	671,44	-0,03	-1,1557
0,00366	673,32	-0,03	-1,2540
0,00380	673,95	-0,03	-1,3020
0,00395	675,20	-0,02	-1,3522
0,00412	675,83	-0,02	-1,4104
0,00429	677,08	-0,01	-1,4672
0,00448	678,97	-0,01	-1,5336

F8. táblázat: A G4 módszerrel kapott entalpia- és entrópiakülönbségek alapján kiszámított intenzitásarányok a 27. hivatkozásban szereplő hőmérséklet-tartományban.

$1/T$ (K <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{\text{tg}}$ (cal mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_{\text{tg}}$ (cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\ln(I_g/I_l)$
0,00750	695,28	0,09	-2,5792
0,00735	694,65	0,09	-2,5253
0,00720	694,03	0,08	-2,4738
0,00705	693,40	0,08	-2,4223
0,00690	692,77	0,07	-2,3707
0,00675	691,52	0,06	-2,3171
0,00660	691,52	0,06	-2,2656
0,00645	690,26	0,06	-2,2120
0,00630	689,63	0,05	-2,1606
0,00615	689,01	0,05	-2,1072
0,00600	687,75	0,04	-2,0558
0,00585	687,12	0,04	-2,0026
0,00570	686,50	0,03	-1,9530
0,00555	685,87	0,03	-1,9016
0,00540	684,61	0,02	-1,8485
0,00525	683,36	0,02	-1,7972
0,00510	682,10	0,01	-1,7458



F9. táblázat: A G3B3 módszerrel kapott entalpia- és entrópiakülönbségek alapján kiszámított intenzitásarányok a 113. hivatkozásban szereplő hőmérséklet-tartományban.

$1/T$ (K <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{\text{tg}}$ (cal mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_{\text{tg}}$ (cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\ln(I_g/I_l)$
0,00337	660,77	-0,10	-1,1717
0,00366	662,65	-0,10	-1,2691
0,00380	663,28	-0,10	-1,3164
0,00395	664,53	-0,09	-1,3659
0,00412	665,79	-0,09	-1,4234
0,00429	667,04	-0,08	-1,4794
0,00448	668,30	-0,07	-1,5435

F10. táblázat: A G3B3 módszerrel kapott entalpia- és entrópiakülönbségek alapján kiszámított intenzitásarányok a 27. hivatkozásban szereplő hőmérséklet-tartományban.

$1/T$ (K <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{\text{tg}}$ (cal mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_{\text{tg}}$ (cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\ln(I_g/I_l)$
0,00750	686,50	0,03	-2,5745
0,00735	685,87	0,03	-2,5230
0,00720	684,61	0,02	-2,4715
0,00705	684,61	0,02	-2,4178
0,00690	683,36	0,01	-2,3664
0,00675	682,73	0,01	-2,3149
0,00660	682,10	0,00	-2,2656
0,00645	680,85	0,00	-2,2120
0,00630	680,22	-0,01	-2,1626
0,00615	679,59	-0,02	-2,1111
0,00600	678,34	-0,02	-2,0577
0,00585	677,71	-0,03	-2,0081
0,00570	677,08	-0,03	-1,9566
0,00555	675,20	-0,04	-1,9051
0,00540	675,20	-0,04	-1,8536
0,00525	673,95	-0,05	-1,8038
0,00510	673,32	-0,05	-1,7523

F11. táblázat: A WIRO módszerrel kapott entalpia- és entrópiakülönbségek alapján kiszámított intenzitásarányok a 113. hivatkozásban szereplő hőmérséklet-tartományban.

$1/T$ (K <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{tg}$ (cal mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_{tg}$ (cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\ln(I_g/I_l)$
0,00337	699,67	-0,07	-1,2217
0,00366	701,56	-0,06	-1,3245
0,00380	702,18	-0,06	-1,3740
0,00395	703,44	-0,06	-1,4270
0,00412	704,69	-0,05	-1,4871
0,00429	705,95	-0,05	-1,5485
0,00448	706,58	-0,04	-1,6156

F12. táblázat: A WIRO módszerrel kapott entalpia- és entrópiakülönbségek alapján kiszámított intenzitásarányok a 27. hivatkozásban szereplő hőmérséklet-tartományban.

$1/T$ (K <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{tg}$ (cal mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_{tg}$ (cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\ln(I_g/I_l)$
0,00750	724,15	0,06	-2,7024
0,00735	723,52	0,06	-2,6483
0,00720	722,89	0,05	-2,5966
0,00705	722,26	0,04	-2,5403
0,00690	721,64	0,04	-2,4862
0,00675	721,01	0,03	-2,4322
0,00660	720,38	0,03	-2,3760
0,00645	719,75	0,03	-2,3220
0,00630	718,50	0,02	-2,2680
0,00615	717,24	0,01	-2,2140
0,00600	717,24	0,01	-2,1600
0,00585	715,99	0,00	-2,1060
0,00570	714,73	0,00	-2,0520
0,00555	714,11	-0,01	-1,9980
0,00540	712,85	-0,01	-1,9440
0,00525	712,22	-0,02	-1,8900
0,00510	710,97	-0,02	-1,8360

F13. táblázat: A CBS-4M módszerrel kapott entalpia- és entrópiakülönbségek alapján kiszámított intenzitásarányok a 113. hivatkozásban szereplő hőmérséklet-tartományban.

$1/T$ (K <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{\text{tg}}$ (cal mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_{\text{tg}}$ (cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\ln(I_{\text{g}}/I_{\text{l}})$
0,00337	690,89	0,01	-1,1664
0,00366	693,40	0,02	-1,2679
0,00380	694,03	0,02	-1,3164
0,00395	695,28	0,02	-1,3696
0,00412	697,16	0,03	-1,4286
0,00429	698,42	0,04	-1,4889
0,00448	699,67	0,04	-1,5562

F14. táblázat: A CBS-4M módszerrel kapott entalpia- és entrópiakülönbségek alapján kiszámított intenzitásarányok a 27. hivatkozásban szereplő hőmérséklet-tartományban.

$1/T$ (K <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{\text{tg}}$ (cal mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_{\text{tg}}$ (cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\ln(I_{\text{g}}/I_{\text{l}})$
0,00750	717,87	0,15	-2,6337
0,00735	716,62	0,14	-2,5787
0,00720	715,99	0,14	-2,5261
0,00705	715,36	0,13	-2,4712
0,00690	715,36	0,13	-2,4165
0,00675	714,11	0,12	-2,3639
0,00660	713,48	0,12	-2,3114
0,00645	712,58	0,12	-2,2548
0,00630	711,60	0,11	-2,2024
0,00615	710,97	0,10	-2,1480
0,00600	709,71	0,09	-2,0956
0,00585	709,09	0,09	-2,0414
0,00570	708,46	0,09	-1,9872
0,00555	707,20	0,08	-1,9332
0,00540	705,95	0,07	-1,8809
0,00525	705,32	0,07	-1,8270
0,00510	704,07	0,06	-1,7748

F15. táblázat: A CBS-QB3 módszerrel kapott entalpia- és entrópiakülönbségek alapján kiszámított intenzitásarányok a 113. hivatkozásban szereplő hőmérséklet-tartományban.

$1/T$ (K <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{\text{tg}}$ (cal mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_{\text{tg}}$ (cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\ln(I_g/I_l)$
0,00337	676,46	-0101	-1,1972
0,00366	677,71	-0,09	-1,2957
0,00380	678,97	-0,09	-1,3428
0,00395	680,22	-0,08	-1,3946
0,00412	681,48	-0,08	-1,4520
0,00429	682,73	-0,07	-1,5105
0,00448	683,36	-0,07	-1,5760

F16. táblázat: A CBS-QB3 módszerrel kapott entalpia- és entrópiakülönbségek alapján kiszámított intenzitásarányok a 27. hivatkozásban szereplő hőmérséklet-tartományban.

$1/T$ (K <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{\text{tg}}$ (cal mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_{\text{tg}}$ (cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\ln(I_g/I_l)$
0,00750	701,56	0,15	-2,6313
0,00735	700,93	0,14	-2,5764
0,00720	700,30	0,14	-2,5261
0,00705	699,67	0,13	-2,4712
0,00690	699,05	0,13	-2,4208
0,00675	698,42	0,12	-2,3661
0,00660	697,16	0,12	-2,3135
0,00645	696,54	0,12	-2,2609
0,00630	695,91	0,11	-2,2083
0,00615	695,28	0,10	-2,1558
0,00600	694,03	0,09	-2,1032
0,00585	692,77	0,09	-2,0506
0,00570	692,14	0,09	-1,9980
0,00555	690,89	0,08	-1,9472
0,00540	690,26	0,07	-1,8929
0,00525	689,63	0,07	-1,8419
0,00510	688,38	0,06	-1,7909

F17. táblázat: A CBS-APNO módszerrel kapott entalpia- és entrópiakülönbségek alapján kiszámított intenzitásarányok a 113. hivatkozásban szereplő hőmérséklet-tartományban.

$1/T$ (K <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{\text{tg}}$ (cal mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_{\text{tg}}$ (cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\ln(I_g/I_l)$
0,00337	653,24	-0,06	-1,1366
0,00366	655,75	-0,05	-1,2332
0,00380	656,38	-0,05	-1,2792
0,00395	657,63	-0,04	-1,3297
0,00412	658,89	-0,04	-1,3843
0,00429	660,14	-0,03	-1,4415
0,00448	662,02	-0,02	-1,5039

F18. táblázat: A CBS-APNO módszerrel kapott entalpia- és entrópiakülönbségek alapján kiszámított intenzitásarányok a 27. hivatkozásban szereplő hőmérséklet-tartományban.

$1/T$ (K <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{\text{tg}}$ (cal mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_{\text{tg}}$ (cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\ln(I_g/I_l)$
0,00750	679,59	0,08	-2,5248
0,00735	679,59	0,08	-2,4743
0,00720	678,34	0,07	-2,4215
0,00705	677,71	0,07	-2,3711
0,00690	677,08	0,06	-2,3206
0,00675	676,46	0,06	-2,2702
0,00660	675,83	0,05	-2,2176
0,00645	674,57	0,04	-2,1672
0,00630	673,95	0,04	-2,1168
0,00615	672,69	0,03	-2,0645
0,00600	672,06	0,03	-2,0160
0,00585	671,44	0,03	-1,9638
0,00570	670,18	0,02	-1,9134
0,00555	668,93	0,01	-1,8631
0,00540	668,30	0,01	-1,8127
0,00525	667,67	0,00	-1,7624
0,00510	666,42	0,00	-1,7104