

Doktori (Ph.D.) értekezés tézisei

Referenciaértékek származtatása a kísérleti és számításhoz kémiai

Barna Dóra

Témavezető:

Dr. Tasi Gyula

egyetemi docens

Kémia Doktori Iskola

Szegedi Tudományegyetem

Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

2012

Szeged

1. 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 vegyipari 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, 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.

A nagy pontosságú kísérleti adatok meghatározása során általában kevés figyelmet fordítanak az adatsorok kiértékelési módszereire, a bevett gyakorlat szerint legtöbbször a hagyományos lineáris legkisebb négyzetek módszerét használják. Ez azonban sok esetben helytelen megoldáshoz vezet, főleg olyankor, amikor a mért adatsor jelentős zajjal terhelt, illetve azokban az esetekben, amikor eredetileg nemlineáris modelleket transzformálnak lineáris alakra a probléma egyszerűsítésének érdekében.

Napjainkra már lehetővé vált, hogy a molekulák egy viszonylag szűk körére olyan kvantumkémiai számításokat végezzünk, amelyek már felvehetik a versenyt a legjobb kísérletekkel is. Ennek megvalósítására legtöbbször valamilyen összetett (kompozit) módszert alkalmaznak, amely lehetővé teszi azt, hogy valamennyi fontos tényezőt figyelembe vegyenek a számítások során. Az ily módon elérhető pontosság mára egyes esetekben eljutott a néhány cal mol⁻¹-os szintre.

Mivel az ilyen szintű számításokat ma még erősen korlátozza a vizsgált molekula mérete, ezért szükség van olyan módszerekre is, amelyek kisebb számítási igényűek, és így szélesebb körben is felhasználhatóak. Erre a szerepre alkalmas lehet a meglévő elméleti kémiai modellek valamelyike is. Ennek megállapításához részletes vizsgálatnak kell alávetni ezeket a modelleket, és érdemes azt is tanulmányozni, hogy kisebb módosítások végrehajtásával fokozható-e a számítások pontossága.

A kvantumkémiai bázisok döntően meghatározzák, hogy mennyire tudunk pontos leírást adni egy-egy rendszerről. Az elterjedt gyakorlat szerint a számításokat előre paraméterezett bázisfüggvények felhasználásával hajtjuk végre. Azonban, ha igazán pontos eredmény elérése a cél, akkor érdemes megvizsgálni azt is, hogy a választott bázis mennyire felel meg az általunk vizsgált rendszernek, illetve annak az elméleti szintnek, amelyen a számításokat végrehajtjuk.

2. Célkitűzések

Alapvető célunk az volt, hogy alaposan feltérképezzük a legfontosabb szempontokat, amelyeket minden esetben szem előtt kell tartani, amikor referencia értékű kémiai paraméterek meghatározására törekszünk. Mivel ez a cél mára kísérleti és számításos oldalról is megközelíthető, ezért fontosnak tartottuk, hogy mindkét irányzat hangsúlyt kapjon a munkánk során. Mindehhez olyan példát választottunk, amely az elmúlt évtizedek során egyaránt foglalkoztatta az elméleti és az experimentális kémikusokat. Választásunk a bután két konformere között meglévő entalpiakülönbség meghatározására esett, tekintettel arra, hogy egy nagyon alapvető kémiai mennyiségről van szó. Noha a témában már számos közlemény született, mindeközéig nem sikerült kétséget kizáróan meghatározni az entalpiakülönbség értékét, sem kísérleti, sem pedig elméleti úton.

Mivel a kémiai adatok kísérleti meghatározása során a mért adatsorok kiértékelése kapja talán a legkevesebb figyelmet, ezért legelőször azt kívántuk megvizsgálni, hogy a különböző regressziós módszerek mekkora befolyással bírnak a paraméterek pontosságára. Azonban, mivel az elterjedt szoftverek a legkisebb négyzetek módszerének csak a legegyszerűbb változatait képesek alkalmazni, ezért elsőként olyan paraméterbecslő megoldásra volt szükségünk, amely valamennyi regressziós módszer megvalósítására képes.

A fenti módszer alapos tesztelése után a célunk az volt, hogy megvizsgáljuk, vajon a bután konformerekre eddig bemutatott legpontosabb kísérleti eredmények javíthatók-e egy, az adott problémához jobban illeszkedő paraméterbecslési eljárással.

Mindezek után kvantumkémiai módszerekkel is igyekeztünk meghatározni a konformációs entalpiakülönbséget. Ennek érdekében egy új *ab initio* kémiai modellt állítottunk össze, aminek segítségével minden eddigénél pontosabban értéket kaphatunk a szénhidrogénnel kapcsolatos relatív termokémiai mennyiségekre.

A butánhoz hasonló módon igyekeztünk eljárni a pentán esetében is, azonban a megnövekedett molekulaméret miatt ilyen magas szintű számítások csak nagyságrendekkel több idő ráfordítása árán lettek volna lehetségesek. Ennek következtében arra törekedtünk, hogy a meglévő modellek között találjunk olyat, amelyik – akár az eredeti formájában, akár kisebb módosítások után – kevesebb idő ráfordításával is hasonlóan pontos eredményre vezet. Ez a célkitűzés megkövetelte tőlünk, hogy részletesen elemezzük és értékeljük az egyes modelleket.

Mivel a gyakorlatban a kvantumkémiai számítások csak véges bázissal hajthatók végre, ezért nagy a jelentősége annak, hogy a lehető legjobb minőségű függvényekből építsük fel a rendszert leíró hullámfüggvényt. A céljaink között szerepelt egy olyan módszernek a bemutatása, amely a kiterjesztett viriáltételt felhasználva teszi lehetővé az egyes bázisfüggvények kvantitatív értékelését, valamint jobb minőségű bázisok tervezését.

3. Az alkalmazott módszerek

Paraméterbecslő módszerünk alapját a szimplex módszer képezi, amelyet többváltozós függvények szélsőértékének meghatározására alkottak meg. Alkalmazásához mindössze a szimplex pontjaiban számított függvényértékekre van szükség. A módszerhez eredetileg nem tartozott a hibaterjedést számító algoritmus, ezt a hiányosságot úgy orvosoltuk, hogy egy numerikus hibabecslő eljárással egészítettük ki az eredeti szimplex rutint. Ennek eredményeként olyan módszer került a kezünkbe, amely tetszőleges szintű hibakezelésre és bármilyen modellfüggvény alkalmazására képes, vagyis gyakorlatilag az összes paraméterbecslési probléma megoldására felhasználható.

A fentiek alapján FORTRAN nyelven megírt program szolgált a bután és pentán kísérleti konformációs entalpiakülönbségének meghatározására, amelyet három módszerrel is végrehajtottunk: a hagyományos, illetve a súlyozott lineáris legkisebb négyzetek módszerével, valamint a hagyományos nemlineáris legkisebb négyzetek módszerével.

Az eredetileg a bután példáján kidolgozott és ismertetett továbbfejlesztett *ab initio* kémiai modell a Weizmann-*n* és a HEAT módszerek alapelveit követi, és ennek megfelelően főleg „coupled cluster” számításokra épül, amelyekhez korreláció konzisztens Dunning-bázisokat használunk. Az egyensúlyi geometria meghatározása CCSD(T)/cc-pVQZ szinten történt, a legmagasabb számítási szintet pedig a CCSDT(Q)/cc-pVDZ lépés képviseli. Ezen túlmenően a modellben helyet kapott a diagonális Born-Oppenheimer-korrekción és a skaláris relativisztikus hozzájárulás is. A CCSDT(Q) számításokat az MRCC kvantumkémiai programmal végeztük, hozzákapcsolva azt a CFOUR programhoz. Az MP2 számítások végrehajtása, továbbá a skaláris relativisztikus hozzájárulás meghatározása a MOLPRO programcsomaggal történt, minden más esetben a CFOUR programcsomagot használtuk. Valamennyi esetben „restricted” (mégkötéses) Hartree-Fock pályákat alkalmaztunk.

Az egyszerűbb *ab initio* modellek vizsgálata során a Gaussian 09 programcsomagba implementált modelleket tanulmányoztuk. Ide tartoznak a Gaussian-*n* modellek (*Gn*, *n*: 1-4, továbbá a G3B3), a Weizmann-1RO, valamint három Complete Basis Set modell: a CBS-4M, a CBS-QB3 és a CBS-APNO. A protokollok javítását az egyensúlyi geometria és a harmonikus rezgési frekvenciák megváltoztatásával kívántuk elérni, ezekhez a számításokhoz szintén a Gaussian 09 programcsomagot használtuk fel.

A kvantumkémiai bázisok jellemzését a kiterjesztett viriáltétel felhasználásával hajtottuk végre. Ez a tétel a Born-Oppenheimer-közelítésen belül egy teljesen tetszőleges hullámfüggvényre az alábbi összefüggést fogalmazza meg:

$$2T + V + \sum_{\alpha} \bar{R}_{\alpha} \frac{\partial E}{\partial \bar{R}_{\alpha}} + \sum_q \bar{P}_q \frac{\partial E}{\partial \bar{P}_q} - \sum_j \zeta_j \frac{\partial E}{\partial \zeta_j} = 2T + V + \Delta R + \Delta P + \Delta Z = 0 \quad (1)$$

Az egyenlet első két tagja a kinetikus, illetve a potenciális energiát tartalmazza, a további három tagban pedig rendre a teljes energiának (E) az atommag-koordináták, a bázisfüggvények centrumának koordinátái, valamint a bázisfüggvények exponensei szerinti deriváltja szerepel. A számításokhoz egy olyan FORTRAN nyelven megírt programot használtunk, amely Hartree-Fock és MP2 szinten alkalmazható, és lehetővé teszi, hogy tetszőleges mellékkvantumszámú Gauss-típusú pályákat tetszőleges centrumon vegyünk fel (atomon vagy kötéson centrált pálya, illetve nem rögzített centrumú pálya), valamint, hogy a bázisfüggvények exponensét szabadon változtassuk.

4. Új tudományos eredmények tézisszerű összefoglalása

4.1. A szimplex módszer hibaelemzéssel bővítve[1, 2]

A szimplex módszerhez csatolt numerikus hibaterjedést számító algoritmus segítségével bármilyen paraméterbecslési probléma kezelhető, a paraméterek és becsült hibáik tetszőleges pontossággal meghatározhatók. Érdemes elmondani, hogy a szimplex módszer adott esetben bármilyen más paraméterbecslő eljárással helyettesíthető. A mi esetünkben azért esett a választás a szimplex módszerre, mert könnyen kezelhető, robusztus eljárás, ami mintegy 20 paraméterig alkalmazható problémamentesen. Ha a paraméterek száma meghaladja ezt az értéket, a szimplex módszer helyett alkalmazhatjuk például a Newton- vagy kvázi-Newton-módszerek valamelyikét.

Az elvégzett tesztek alapján elmondható, hogy az eljárás megfelel a változók felcserélhetőségével kapcsolatos kritériumnak, vagyis a módszer invariáns a függő és független változó szerepének kiosztásával szemben. Azt is megállapítottuk, hogy a legkisebb négyzetek módszerének az adott problémához illő változatát alkalmazva elkerülhető a paraméterek és becsült hibáik torzulása, amit részben a linearizálás, részben pedig a mért adatsorokban meglévő zaj nem megfelelő kezelése eredményez.

4.2. A bután konformációs entalpiakülönbségének meghatározása a kísérleti adatok újbóli kiértékelésével[3]

A bután konformációs entalpiakülönbségét számos alkalommal igyekeztek kísérleti úton meghatározni, azonban azt kell mondanunk, hogy a legpontosabb mérések rendre ugyanazt a hibát követték el: a közönséges linearizált legkisebb négyzetek módszerét használták egy olyan esetben, amikor a modelfüggvény nemlineáris volt, illetve a függő és a független változó is csak hibával terhelt volt mérhető. Az ebből eredő hibát a mostanáig referenciaként elfogadott adatok mind magukban hordozzák. Annak érdekében, hogy valóban rendelkezésre álljanak az elérhető legpontosabb paraméterek, megismételtük az eredeti adatsorok kiértékelését a súlyozott linearizált, valamint a közönséges nemlineáris legkisebb négyzetek módszerével. Ennek eredményeként a legpontosabb kísérleti érték $668 \pm 20 \text{ cal mol}^{-1}$, amelyet a 133-196 K tartományban határoztak meg. Hasonló eljárás vezetett a 223-297 K tartományban érvényes $653 \pm 125 \text{ cal mol}^{-1}$ entalpiakülönbséghez, noha, amint ez látható a becsült hibából, ehhez az értékhez lényegesen nagyobb

bizonytalanság társul. Az eredményekből az is kiderül, hogy az entalpia hőmérsékletfüggésének teljes elhanyagolása már ebben a mintegy 100 K-es tartományban is legfeljebb csak, mint egy elsődleges közelítés állja meg a helyét.

4.3. A bután konformációs entalpiakülönbségének meghatározása kvantumkémiai úton[3]

Hasonlóan az experimentális eredményekhez, az elméleti adatok terén sem volt összhang a bután konformerek entalpiakülönbségét illetően. Egy továbbfejlesztett *ab initio* kémiai modell összeállításával igyekeztünk meghatározni azt az értéket, amely joggal nevezhető a jelenleg elérhető legpontosabb konformációs entalpiakülönbségnek. A modell legfontosabb jellemzői közé tartozik, hogy az egyensúlyi geometria meghatározása CCSD(T)/cc-pVQZ szinten történt, a harmonikus rezgési frekvenciákat CCSD(T)/cc-pVTZ számítással, az anharmonikus korrekciót pedig MP2/6-31G* számítással határoztuk meg. Az egyes energiajárulékok kiszámításához Hartree-Fock szintű, továbbá MP2, CCSD, CCSD(T), valamint CCSDT(Q) számításokat alkalmaztunk, kiegészítve a diagonális Born-Oppenheimer-korrekcióval és a skaláris relativisztikus hozzájárulás meghatározásával. A modell megteremtésakor arra törekedtünk, hogy minden egyes hozzájárulás számítási szintjét addig növeljük, amíg el nem értük a konvergenciát. Ezen számítások eredményeként a 298 K-re vonatkozó konformációs entalpiakülönbség $647,4 \pm 7,0$ cal mol⁻¹-nak adódott, a konformerek energiakülönbsége pedig $595,5 \pm 2,0$ cal mol⁻¹-nak felel meg.

A kvantumkémiai modell alkalmasságát az is igazolja, hogy meghatározva az előző pontban említett kísérleti adatsorok számított megfelelőit a kétféle hőmérséklet-tartományban, és végrehajtva a regressziós analízist az előző pontban leírt három módszerrel, a háromféle eredmény mindkét hőmérséklet-tartományban gyakorlatilag azonos lett, a megállapított hibahatárok pedig nagyon kicsinek bizonyultak. Mindez arra utal, hogy ezekben az elméleti adatsorokban a fellépő zaj minimális mértékű. A kétféle, kísérleti és kvantumkémiai megközelítés eredménye alapján azt mondhatjuk, hogy azok kölcsönösen megerősítik egymást, újabb bizonyítékot szolgáltatva ezzel az eredmények pontosságára.

4.4. Konformációs entalpiakülönbség a pentán esetében[3]

Az alkán homológ sor butánt követő tagjának, a pentánnak a konformereit is számos esetben vizsgálták az évek során. Ebben az esetben már négy különböző konformerrel kell számolnunk, ezek közül három esetében volt lehetőség spektroszkópiai mérésekre, köszönhetően azok jelentősebb arányának a konformerek elegyében. A butánhoz hasonlóan a pentán esetében sem született konszenzus a konformációs entalpiakülönbséget illetően. Éppen ezért a pentánra végzett legjobb minőségű mérések eredményeinél is megismételtük a kiértékelést a butánhoz hasonló módon. A két legstabilabb konformer közötti entalpiakülönbség ezek alapján $618 \pm 5 \text{ cal mol}^{-1}$ -nak felel meg, a harmadik konformernek a legstabilabb „all-trans” izomerre vonatkoztatott relatív entalpiája pedig $954 \pm 15 \text{ cal mol}^{-1}$.

A pentán nagyobb mérete és a butánhoz viszonyítva a szimmetria hiánya nem teszi lehetővé a butánnál elvégzett magas szintű számításokat, csak nagyságrendekkel nagyobb időráfordítás árán. Ennek köszönhetően a pentánra egyelőre nem állnak rendelkezésre azok a referenciaszintű kvantumkémiai adatok, amelyeket a kisebb homológokra ki tudtunk számítani.

4.5. *Ab initio* kémiai modellek összehasonlítása[4]

A pentán esete kapcsán felmerül az igény egy olyan kvantumkémiai modellre, amely kevesebb idő alatt szolgáltat kellően pontos eredményeket. Ennek érdekében a bután példáján keresztül megvizsgáltuk az egyszerűbb modelleket, vagyis összevetettük a 4.3. pontban ismertetett referenciaszámítással kapott konformációs entalpiakülönbséget a 3. pontban felsorolt standard kvantumkémiai modellek eredményével (Gaussian-*n*, Complete Basis Set és Weizmann-*n* modellek). Végül következtetésként arra jutottunk, hogy a G3, valamint a CBS-APNO módszer bizonyulhat ésszerű alternatívának a referencia modellel szemben az alkánok esetében.

Annak reményében, hogy kisebb módosításokkal javítható az egyes modellek pontossága, kicseréltük az egyensúlyi geometriát és a harmonikus rezgési frekvenciákat meghatározó lépészet az eredeti Gaussian-*n* modellekben a referenciaként elfogadott modell megfelelő lépéseire. Az ilyen cseréknek feltétlenül növelnie kell az eredmények pontosságát, hiszen mind az új geometria, mind az új frekvenciák lényegesen magasabb szá-

mítási szintet képviselnek. Mindazonáltal a kapott eredmény ennek éppen az ellenkezőjét tükrözi: a modelleken végrehajtott cserék után a teljes energiák különbsége jobban eltért a referenciától, mint a módosítás előtt, ami végső soron arra utal, hogy a konformációs entalpiakülönbség esetében is rosszabb az egyezés. Az a tény, hogy jobb geometriát alkalmazva az egyes energiajárulékok végül rosszabb végeredményre vezetnek, azt jelzi, hogy ezen modellek minősége egyszerű módosításokkal nem javítható. A tényleges változás érdekében érdemes alaposan felülvizsgálni az egyes hozzájárulások egymáshoz való viszonyát.

4.6. Kvantumkémiai bázisok jellemzése a kiterjesztett viriáltétel alapján[5]

Az esetek döntő többségében a választott kvantumkémiai bázis döntően meghatározza egy-egy számítás végkimenetelét. Mivel a gyakorlatban csak véges bázis használható, ezért fontos, hogy a lehető legjobb minőségű bázisfüggvényeket használjuk fel a számítások során. A kiterjesztett viriáltétel lehetőséget kínál arra, hogy az egyes bázisfüggvényeket kvantitatívan értékeljük aszerint, hogy a paraméterezésük mennyire felel meg az aktuálisan vizsgált rendszernek, illetve a választott kvantumkémiai módszernek.

A potenciális energiafelület stacionárius pontjában, atomokon centrált bázisfüggvények alkalmazása mellett a **3. fejezet 1. egyenletében** szereplő három viriál közül csak a legutolsóval kell számolni.

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

A **2. egyenlet** harmadik tagja, a bázisexponensek rögzítéséből eredő viriál, atomi járulékok összegeként adható meg, ezek pedig az adott atommagon rögzített bázisfüggvények hozzájárulásaként állíthatók elő:

$$\Delta Z = \sum_A \Delta Z(A) \quad (3)$$

$$\Delta Z(A) = - \sum_{j \in A} \zeta_j \frac{\partial E}{\partial \zeta_j} \quad (4)$$

Amennyiben a bázisfüggvények exponenseit is variációs paraméterként kezeljük, akkor a **2. egyenlet** utolsó tagjai is nullává válik, és ebben az esetben eljutunk a viriáltétel klaszikus alakjához, amely teljes variációs hullámfüggvényekre alkalmazható.

Az egyes atomi bázisfüggvények paraméterének jellemzése a **4. egyenlet** alapján lehetséges: minél nagyobb a j bázisfüggvényhez rendelhető viriál, annál rosszabb minőségű az adott Gauss-függvény exponense. A szén-monoxidon végzett RHF/6-31G**, illetve RMP2(full)/6-31G** számítások példája megmutatta, hogy a 6-31G** bázis paraméterezése rosszabb minőségű az oxigénatom esetében, mint a szénatomnál. Továbbá azt is megállapítottuk, hogy a 6-31G** bázis kevésbé alkalmas elektronkorrelációs számítások kivitelezésére, mint Hartree-Fock-számítások végrehajtására.

A kiterjesztett viriáltétel felhasználható újabb, jobb minőségű kvantumkémiai bázisok tervezésére is. Ha a bázisfüggvényeket úgy választjuk meg, hogy a teljes energia minimális legyen, akkor a vizsgált problémához és választott elméleti szinthez jobban illeszkedő bázist kaphatunk.

5. Tudományos közlemények

Az értekezés témájában megjelent tudományos dolgozatok

1. G. Tasi, **D. Barna**:

Analytical and numerical computation of error propagation of model parameters

Journal of Mathematical Chemistry, 49 (2011) 1322-1329.

IF = 1,303

2. **D. Barna**, L. Gyevi-Nagy, G. Tasi:

Linearizálni vagy nem linearizálni: paraméterek hibaterjedésének analitikus és numerikus számítása

Magyar Kémikusok Lapja, 66 (2011) 383-388.

3. **D. Barna**, B. Nagy, J. Csontos, A. G. Császár, G. Tasi:

Benchmarking Experimental and Computational thermochemical Data: A Case Study of the Butane Conformers

Journal of Chemical Theory and Computation, 8 (2012) 479-486.

IF₂₀₁₁ = 5,215

4. **D. Barna**, G. Samu, G. Tasi:

Evaluation of ab initio model chemistries through the example of butane conformers

Előkészületben

5. G. Tasi, **D. Barna**:

Energy decomposition based on the extended virial theorem: Hartree-Fock and second-order Møller-Plesset results

International Journal of Quantum Chemistry, 109 (2009) 2599-2605.

IF = 1,315

$\Sigma_{IF} = 7,833$

Független idézetek száma: 0

Konferencia részvételek

1. **D. Barna:**

Molekulák és molekulakomplexek energiadekompozíciós analízise

XXXII. Kémiai Előadói Napok

Szeged, 2009.

Szóbeli előadás

2. **D. Barna, G. Tasi:**

Energy decomposition of alkyl-substituted furan molecules

9th Central European Symposium on Theoretical Chemistry

Novy Smokovec, 2010.

Poszter

Társszerzői lemondó nyilatkozat

Alulírott nyilatkozom, hogy a jelölt publikációhoz kapcsolódó téziseit (4.1.–4.6.) ismerem, a tézisekben foglalt tudományos eredményeket tudományos fokozatszerzés megszerzéséhez nem használtam fel, és tudomásul veszem, hogy azokat ilyen célból a jövőben sem használhatom fel.

.....
Dr. Tasi Gyula

.....
Nagy Balázs