

DOKTORI ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

Győri Tibor

**Sokdimenziós potenciálisenergia-felületek
fejlesztésének automatizálása robusztus
elektronszerkezet-számító módszerekkel**

Témavezető:

Dr. Czakó Gábor

egyetemi docens, az MTA doktora



Szegedi Tudományegyetem

Természettudományi és Informatikai Kar

Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

Kémia Doktori Iskola

MTA-SZTE Lendület Elméleti Reakciódinamika Kutatócsoport

Szeged

2024

I. Bevezetés és a kutatás céljai

A gázfázisú elemi reakciók vizsgálatának számításhoz és kísérleti módszerei egyaránt két széles megközelítéshez sorolhatók: makroszkopikus és mikroszkopikus.

A makroszkopikus megközelítésben a megszokott termodinamikai és kinetikai paraméterek (entalpia, entrópia és sebességi állandók) vagy kísérletileg kerülnek mérésre, vagy pedig a reakció átmeneti állapotában kvantumkémiailag módszerekkel és az ismerős Eyring egyenlettel kerülnek számításra. Habár ez gyakran egy praktikus megközelítés, az eredmények nagyon keveset mondanak a reakció mikroszkopikus részleteiről, például a szögfüggő reakcióvalószínűségekből látható sztérikus hatásokról, a termékek rezgési és forgási gerjesztettségi eloszlásairól, vagy egy módszer-specifikus rezgési gerjesztés hatásairól a reaktivitásra. Ezekhez a mikroszkopikus mennyiségekhez viszont sokkal nehezebb hozzáférni.

Kísérletileg gyakran nincs más lehetőség, mint egy bonyolult vákuumberendezés építése, amelyben mérhető két gondosan előkészített molekula- vagy ionnyaláb metszéspontjában keletkező termékek szórásiszög- és sebességeloszlása, az elméletnek pedig roppant nehéz reaktív szórásproblémák megoldásával kell megbirkóznia. A mikroszkopikus mennyiségek megszerzése azonban ennek ellenére is megéri, hiszen ez a kevés módszerek egyike, amivel többet megtudhatunk egy reakció dinamikájáról. Különösen érdekesek azok az eredmények, ahol egy kiválasztott rezgési (-forgási) mód gerjesztett, ugyanis bizonyos reakciók szelektíven elősegíthetők egy hangolható lézerekkel. Továbbá mivel minden makroszkopikus kinetika a rendszer mikroszkopikus viselkedéséből ered, elvben lehetséges a reakciósebességek pontos előrejelzése még akkor is, ha az átmenetiállapot-elmélet feltételezései nem teljesülnek. Ennek gyakorlati megvalósíthatósága a molekulák reaktív szóródásának szimulálhatóságán múlik.

Ennek egy nagy gátja a pontos potenciális energiák számítása a mozgásegyenletek integrálásához szükséges hatalmas számú atomelrendeződésnél, ugyanis ennek számításigénye még a legújabb számítógépek és elméleti módszerek használatával is kezelhetetlen. Ez megkerülhető, ha egy korlátozott számú pontos potenciálérték alapján elkészített hatékony pótmódellet használunk a szórás szimulációk futtatására. Egy az elmúlt 20 évben sikeres pótmódellezési módszer az analitikus potenciálisenergia-(hiper)felületek (*potential energy surface*, PES) illesztése permutációra invariáns polinomokkal (PIP). Jelenleg az illesztési készletek felépítésének nehézségei a reakciódinamikai kutatások legfontosabb gátló tényezői és megbízható módszerek kidolgozása ennek elvégzésére megnyitná az utat a reakciók mikroszkopikus megközelítésben való tanulmányozásának sokkal szélesebb körű használatáig.

A PES illesztéshez használt adatbázis minősége kritikus fontosságú, csak úgy, mint az, hogy a molekuláris szabadsági fokok által kifejlesztett hatalmas $3N - 6$ (ahol N az atomok száma) dimenziós tér ritka mintavétele hogyan kerül megvalósításra. A legpraktikusabb módszerek megtalálása a konfigurációs tér kémiaiailag fontos régiók felé eltoló mintavételezésére egy nyitott kutatási téma. Mivel az illesztési készletben lévő

atomelrendeződések potenciális energiái egy kvantumkémiail módsszerrel kerülnek kiszámításra, ami az elektronok Schrödinger egyenletét csak közelítőleg oldja meg, egy másik nyitott kérdés ezeknek a közelítéseknek a hatása az elkészült PES-ek használatával kapott reakciódinamikai mennyiségekre, ugyanis a kvantumkémiail módsszerek legtöbb irodalmi tesztjét a stacionárius pontokban végezték el.

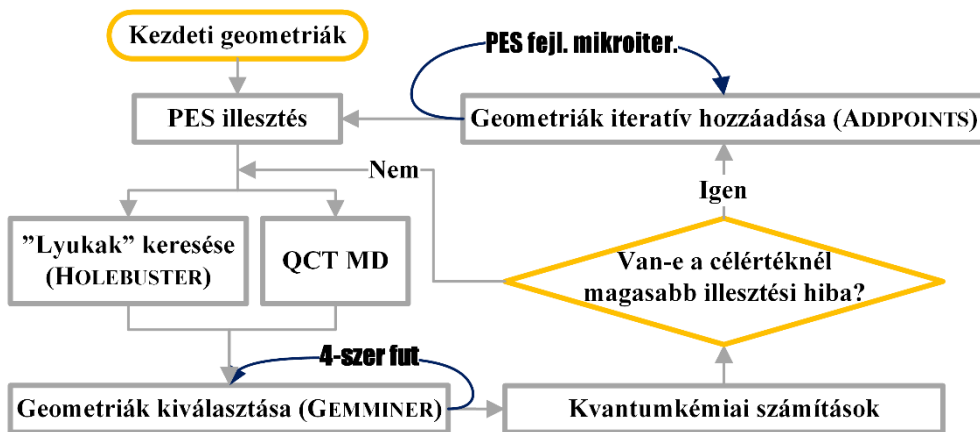
Egy másik komplikáció az, hogy a közönséges elektronszerkezet-számító módsszerek csak az egyensúlyi geometriák környezetében robusztusok, holott a konfigurációs tér helyes mintavételezése olyan erősen feszült geometriákat is megkövetelhet, ahol a közönséges csatolt klaszter (*coupled cluster*, CC) és Hartree–Fock (HF) módsszerek egyáltalán nem működnek vagy olyan kirívóan hibás energiákat adnak, amik az illesztési készlet megmérgezésével fenyegetnek. Olyan elektronszerkezet-módsszerek megtalálása, amik egyaránt praktikusán használhatóak és kellően robusztusok automatizált PES fejlesztéshez egy nyitott kutatási téma.

Kellően robusztus elektronszerkezet-módsszerek és a konfigurációs tér mintavételezésének egy megfelelő módsszerének használatával lehetségessé kellene, hogy váljon egy számításoos protokoll létrehozása a reakciódinamikára alkalmas PES-ek teljesen automatizált fejlesztésére, a rendszer stacionárius pontjainak előzetes ismerete nélkül. Az, hogy pontosan hogyan nézne ki egy ilyen protokoll, és hogy mi a legjobb útja a sokdimenziós reaktív PES-ek fejlesztésének egy nyitott kérdés.

A $\text{CH}_3\text{OH} + \cdot\text{OH}$ reakció a jelentős érdeklődés tárgya az égés-, légkör- és asztrokémiában, de a korábbi tanulmányok szinte kizárólag csak a $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ és $\text{CH}_3\text{O}\cdot$ keletkezésére összpontosítottak és egy átfogó tanulmány, ami minden stacionárius pontot és lehetséges terméket ugyanazzal a nagy pontosságú módsszerrel vizsgál még nem került publikálásra.

II. Módsszerek

Annak vizsgálatára, hogy a reakciódinamikai mennyiségeket hogyan befolyásolják a kvantumkémiail közelítések, a korábban kifejlesztett $\text{CH}_3\text{I} + \text{F}^-$ PES illesztési készletéhez új potenciális energiákat számítottunk 20 elektronszerkezet-módsszer/báziskészlet kombinációval: HF/DZ, HF/TZ, HF-D3(BJ)/DZ, HF-D3(BJ)/TZ, MP2/DZ, MP2/TZ, MP2-F12/DZ, MP2-F12/TZ, CCSD/DZ, CCSD-F12b/DZ, CCSD(T)/DZ, CCSD(T)-F12b/DZ, OQVCCD(T)/DZ, B97-1/TZ, PBE0/TZ, PBE0-D3(BJ)/TZ, M06-2X/TZ, M06-2X-D3(0)/TZ, B2PLYP/TZ és B2PLYP-D3(BJ)/TZ, ahol DZ az aug-cc-pVDZ báziskészletet és TZ az aug-cc-pVTZ báziskészletet jelenti. A 20 új PES használatával összesen $\sim 10\text{M}$ kváziklasszikus-trajektóriát (*quasi-classical trajectory*, QCT) futtattunk, amivel elemezni tudtuk a különbségeket a reaktív hatáskezesztmetzetekben, a szórásiszög-eloszlásokban és a termékek belsőenergia-eloszlásaiban.



1. ábra A ROBOSURFER programrendszer egyszerűsített működési folyamatábrája.

Annak érdekében, hogy csökkentsük a ≥ 6 atomos rendszerek illesztett PES-einek létrehozásához szükséges időt és munkát, megkezdtük a ROBOSURFER programrendszer (1. ábra) fejlesztését azzal a céllal, hogy új C++ szoftverelemeket írjunk és azokat meglévő Fortran 90 programokkal egy olyan eszközzé kombináljuk, ami automatizálja az új illesztett PES-ek készítését. Ezután a ROBOSURFER korai verzióinak használatával PES-eket készítettünk a $\text{CH}_3\text{Br} + \text{F}^-$ reakcióra az elvi helyesség bizonyítására, a $\text{C}_2\text{H}_6 + \cdot\text{Cl}$ reakcióra, hogy kipróbáljuk azt, hogy a QCT módszer képes-e a kísérlettel megegyező HCl forgási eloszlást adni, és a $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{F}^-$ reakcióra, hogy megmagyarázzuk az $\text{S}_{\text{N}}2$ és E2 reakciók versengését és jobban értelmezni tudjuk a kísérleti adatokat.

A $\text{CH}_3\text{Br} + \text{F}^-$ PES fejlesztése során először a ROBOSURFER-t futtattam a DF-MP2-F12/TZ elméleti szinten, ezután megismétlésre került annak a kiválasztása, hogy azon geometriák közül, amiknek valódi potenciális energiája kiszámításra került az első lépésben melyek legyenek az illesztési készletben, végül ennek a végleges illesztési készletnek az energiái újraszámításra kerültek a CCSD(T)-F12b/TZ szinten. A $\text{C}_2\text{H}_6 + \cdot\text{Cl} (^2\text{P}_{3/2})$ PES-t először a ROBOSURFER-rel és RMP2/DZ-vel fejlesztettük, majd az illesztési készlet energiái egy olyan kompozit módszerrel lettek újraszámítva, ami UCCSD(T)-F12b/DZ-t kombinál egy RMP2-F12 DZ/TZ báziskorrekcióval és egy MRCI(5, 3) számításból kapott spin-pálya hozzájárulással a spin-pálya alapállapot közelítésének érdekében, végül a ROBOSURFER-t ezzel a kompozit *ab initio* módszerrel is futtattuk még. A $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{F}^-$ PES-t először a DF-MP2-F12/DZ szinten fejlesztettük, majd egy CCSD(T)-F12b/AVDZ energiából és MP2-F12 DZ/TZ báziskorrekcióból álló kompozit módszerrel.

Azért, hogy megoldást találjunk a CCSD(T)-F12b módszer által a $\text{CH}_3\text{I} + \text{OH}^-$ PES fejlesztése során adott kirívóan hibás energiák problémájára, az illesztési készlet 17 olyan geometriáját, ahol a CCSD(T)-F12b/DZ energia >50 kcal/mol-lal alacsonyabb, mint az MP2/DZ energia, 15 további kvantumkémiai módszerrel is megvizsgáltuk:

HF/DZ, MP2-F12/DZ, MP2/TZ, MP2-F12/TZ, DF-MP2-F12/TZ, BCCD/DZ, BCCD(T)/DZ, BCCD(T)/TZ, OQVCCD/DZ, OQVCCD(T) /DZ, CCSD/DZ, CCSD-F12b/DZ, CCSD-F12b/TZ, CCSD(T)/DZ és CCSDT/DZ.

A $\text{CH}_3\text{OH} + \cdot\text{OH}$, $\text{C}_2\text{H}_6 + \cdot\text{F}$ és $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \cdot\text{Cl}$ rendszereknél látott HF konvergencia hibák és hibás HF energiák problémájának megoldására implementáltuk a ManyHF módszert egy MOLPRO bemeneti szkript formájában, ami az előzetes HF és DFT (*density functional theory*, sűrűségfüggvény-elmélet) számítások egy olyan empirikusan meghatározott minimális részhalmázat tartalmazza, ami a három rendszer reaktánsközeledési régióiban kipróbálva nem ad hibás energiákat. A próbageometriákat a közeledő reaktánsok véletlenszerű forgatásával és torzításával, majd a túl hasonló geometriák eltávolításával generáltam.

Az új $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{F}^-$ PES-t a ROBOSURFER legújabb verziójával, a ManyHF-BCCD/aug-cc-pVD(+d)Z elméleti szinten fejlesztettem, figyelve arra, hogy csak olyan információkat használjunk a rendszerről, amik egy teljesen automatizált PES fejlesztés keretén belül is elérhetők lennének.

A $\text{CH}_3\text{OH} + \cdot\text{OH}$ reakció stacionárius pontjainak és termékeinek feltérképezése a ManyHF-UCCSD(T)-F12b/TZ szinten végzett geometriaoptimalizálásokat és harmonikus frekvenciaszámításokat használt. Ezeket nagy pontosságú energiaszámítások követték egy kompozit módszerrel, ami egy a teljes báziskészletbeli határértékhez nagyon közeli CCSD(T) energiát CCSDT(Q) és spin-pálya hozzájárulásokkal, valamint törzselektron-korrelációs és skaláris relativisztikus korrekciókkal kombinál.

A legtöbb kvantumkémiai számítás MOLPRO 2015-tel került elvégzésre. Az új $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{F}^-$ PES fejlesztése MOLPRO 2023-at használt, minden UHF-UCCSD(T) és poszt-(T) energia az MRCC csomaggal került kiszámításra. A D3 hozzájárulások a DFT-D3 programmal lettek számítva. A Br és I atomokhoz rendre az ECP10MDF és ECP28MDF effektív-törzspotenciálokat használtuk, az aug-cc-pVnZ-PP báziskészletekkel. A nyílt héjú energiákat (ha nincs másképp jelezve) egy ROHF referenciával számítottuk. A QCT szimulációkat a kutatócsoportban elérhető QCT kóddal végeztük. A legtöbb trajektóriát Fortran 90 vagy C++ nyelven írt hagyományos, projektspecifikus eszközökkel elemeztük, a $\text{CH}_3\text{Br} + \text{F}^-$ reakcióvalószínűségeket és hatás keresztmetszeteket egy új, C++-ban írt univerzális trajektória elemző kóddal nyertük ki.

III. Eredmények

T1. Újraszámítottam a korábbi $\text{CH}_3\text{I} + \text{F}^-$ PES illesztési készletét 20 elméleti szinten. A reakciódinamikai eredmények megerősítik, hogy a direkt dinamikához kellően gyors DFT és MP2 módszerek jelentős pontatlanságokhoz vezethetnek. A leggazdaságosabb módszer, ami pontos PES-t eredményez a CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ(-PP).

Direkt dinamikához nem szükséges illesztett PES-ek készítése, de csak olyan elméleti szintekkel megvalósítható, amiknek a számításgénye alacsony: DFT és MP2 módszerekkel és kis báziskészletekkel. Számításaink felfedték, hogy az elektronkorreláció pontos kezelése és háromszoros- ζ effektív báziskészletméret szükséges a megbízhatóan pontos dinamikaeredményekhez. Az MP2/DZ S_N2 hatáskeresztmetszetek 20-30%-kal túl nagyok a báziskészlet hiányossága miatt, miközben a H^+ absztrakciós hatáskeresztmetszetek az MP2/TZ értékek felét sem érik el. Az MP2 elektronkorreláció-közelítés önmaga is azt okozza, hogy az S_N2 hatáskeresztmetszetek 35-40%-kal eltérnek a pontosabb CCSD(T)-től, demonstrálva azt, hogy az MP2 használata pontatlan dinamikaeredményekhez vezet.

Minden kipróbált DFT funkcionál eltúlzott S_N2 reaktivitáshoz vezet, a legrosszabb esetben kb. 2,5-szöröshöz. Ez a nagy becsapódási paraméterű ütközések rendellenesen magas reakcióvalószínűségének tulajdonítható. Riasztó módon azt találtuk, hogy egy adott funkcionállal kapott S_N2 ICS-ek pontosságát fordítottan korrelál az adott funkcionál összesített stacionárius pontokbeli hibájával. Habár az M06-2X/TZ egészen jól teljesít a $CH_3I + F^-$ reakcióra, világos összefüggés nem bukkant fel, ami támpont lehetne az egy adott reakcióra ideális funkcionál kiválasztásánál, így nehéz a DFT módszert ajánlani pontos reakciódinamikai mennyiségek számítására. Meglepő módon a D3 diszperzió hozzáadása elhanyagolható hatással van a DFT-alapú dinamikaeredményekre.

Az explicitkorrelált F12 módszerek általában TZ minőségű dinamikaeredményeket adnak a DZ bázissal. Az MP2-F12 és CCSD(T)-F12b eredmények egyaránt arra utalnak, hogy kevés előnye lenne TZ-nél nagyobb báziskészletek használatának reakciódinamikai célokra, és hogy CCSD(T)-F12b/DZ az ajánlott módszer.

T2. Kifejlesztettem a ROBOSURFER programrendszert, amit automatizálja a sokdimenziós PES-ek illesztéséhez szükséges geometriák kiválasztását és nagyban csökkenti a szükséges emberi munkát. A ROBOSURFER-rel fejlesztett PES-ekkel kapott reakciódinamikai eredmények több rendszer esetében is jól egyeznek a kísérleti adatokkal. Ezek a PES-ek lehetővé tették az elmélet számára, hogy egyaránt megmagyarázza és kiegészítse a hatnál több atomos rendszerekre elvégzett méréseket.

A ROBOSURFER automatizálja az illesztett PES-ek iteratív finomítását, az 1. ábrán látható módon. Valamilyen kezdeti geometriakészletből kiindulva egy előzetes PES illeszthető és elkezdhető a ciklus, ami először a jelenlegi PES használatával gyorsan generál sok új geometriát QCT és egyéb módszerek segítségével, majd kiválasztja a legígéretesebb új geometriákat, lefuttatja a szükséges kvantumkémiai számításokat, végül pedig szelektíven geometriákat ad hozzá az illesztési készlethez. Ez a ciklus addig kerül ismétlésre, amíg a konfigurációs tér megfelelően mintavételezésre nem kerül. A ROBOSURFER fő ötletei:

- A) A PES-ek legjobban úgy javíthatók, hogy olyan geometriákat adunk az illesztési készlethez, ahol az illesztési hiba jelenleg magas.

- B) A PES-ek általában az elégtelenül mintavételezett régiókban pontatlanok. Így, az illesztési készletben már benne levő geometriáktól való különbözőség nagy illesztési hibát jelez előre.
- C) A legígéretesebb geometriák kellően, de nem túlságosan különbözőek az illesztési készlettől.

A ROBOSURFER független az illesztési módszertől, ugyanis a geometriakiválasztási logika egyik részre sem függ az illesztési technika részleteitől, és a ROBOSURFER bizonytalansági becsléseket sem követel meg az illesztőfüggvényről. A ROBOSURFER párhuzamosított és többféle heurisztikát használ a szükséges kvantumkémiai számítások számának csökkentésére, például közvetlenül keres lehetetlen PES minimumokat a HOLEBUSTER-rel (egy fél-lokális optimalizáló) és elkerüli az olyan geometriák környékét, amiknél korábban konvergenciaprobléma lépett fel vagy nagyon magas energiát adtak.

Mivel a ROBOSURFER csak akkor ad geometriákat az illesztési készlethez, ha az illesztési hibájuk egyébként magas lenne, az automatizált PES fejlesztési folyamat olyan geometriák nagy készletét is létrehozza, ahol ismert, hogy az illesztési hiba alacsony, ami jelentősen növeli az elkészült PES-ek minőségébe vethető bizalmat.

A ROBOSURFER bevezetése óta több mint 20 PES-t fejlesztettünk sikeresen a használatával, amelyek közül sok a reakciódinamikai célú illesztett PES-ek élvonalában volt a publikálás idején. Ezeket a PES-eket rendkívül nehéz lett volna a ROBOSURFER előtti, nagyrészt manuális módszerekkel kifejleszteni, ami demonstrálja, hogy az automatizált PES fejlesztés lehetséges nagyobb és összetettebb rendszerekre is, és hogy a ROBOSURFER hatásosan működik.

Ezek a magas minőségű felületek lehetővé tették számunkra, hogy komoly sikereket érjünk el a kísérleti eredmények reprodukálása és megmagyarázása terén. A $C_2H_5Cl + F^-$ PES lehetővé tette, hogy ne csak egyetértsünk a kísérleti adatokkal, hanem kiegészítsük azokat. Azon kísérleti korlát miatt, hogy csak a töltött termékek detektálhatók, az S_N2 és $E2$ reakciók hozzájárulásait nem lehetséges megbízhatóan kibogozni és a hozzájárulások kísérletileg elérhető összegének elemzése néha akár félrevezető is lehet. A ROBOSURFER-nek köszönhetően elérhető PES birtokában az elmélet számára triviális ezeket a reakciókat megkülönböztetni, és a teljes kép kísérlet számára láthatatlan részeit felfedni.

T3. A ROBOSURFER használatával sikeresen fejlesztettünk egy új PES-t a $C_2H_6 + \cdot Cl(^2P_{3/2})$ reakcióra. Az ezzel a PES-sel futtatott QCT szimulációkkal kapott HCl forgási gerjesztettségi eloszlás jól egyezik a kísérleti adatokkal. Az irodalomban lévő korábbi QCT eredmények pontatlansága elsősorban a használt potenciálokból fakadt, nem a QCT módszerből.

A kis alkánok és atomok közötti reakciók vizsgálatának hosszú múltja van, ugyanis a viszonylagos egyszerűségük megengedheti a reakciók lépésről-lépése történő, atomi szintű magyarázatát és elősegítheti a kémiai reaktivitás alapvető szabályainak,

mint például a Polanyi szabályoknak, a jobb megértését. Az egyik kísérletileg hozzáférhető mennyiség a HCl termék forgási gerjesztettségi eloszlása, és a $C_2H_6 + \cdot Cl(^2P_{3/2})$ reakcióra minden korábbi direkt és PES alapú QCT szimuláció túl forró eloszlásokat adott. Emiatt néhányan felvetették, hogy ez egy elkerülhetetlen korlátja lehet a QCT közelítésnek.

A szimulációink megmutatják, hogy nem ez a helyzet: a ROBOSURFER-rel fejlesztett új PES használatával egy hideg J -eloszlást kapunk, ami majdnem kvantitatívan egyezik a kísérleti adatokkal és egy közel 25 éves ellentmondást old fel a kísérlet és elmélet között, valamint arra mutat, hogy a korábbi tanulmányok hibaforrásai a nem megfelelő kvantumkémiai módszerek és az illesztési hibák voltak.

T4. Az automatizált PES fejlesztés által igényelt extrém geometriáknál a CCSD(T) energia (T) komponensének nagy negatív hibája ellehetetlenítheti a PES fejlesztést. A BCCD(T) módszerrel számított (T) hozzájárulás robusztusabb, a használatával kapott kompozit módszerek jobban megfelelnek a PES fejlesztés követelményeinek.

Felfedeztük, hogy a CCSD(T) könnyedén megsérthet egy az automatizált PES fejlesztésben rejlő feltételezést, azt, hogy a kvantumkémiai módszertől tetszőleges geometriánál lekérdezhető egy érvényes potenciális energia. Szórványos konvergenciahibák, ahol semmilyen energia nem kerül visszaadásra elviselhetők, de komolyan hibás energiák könnyedén megmérgezhetnek egy illesztési készletet, különösen az abnormálisan alacsony energiák. Sajnos a CCSD(T) abnormálisan alacsony energiákat adhat vissza néhány geometriára, ami tarthatatlanná vált a $OH^- + CH_3I$ PES fejlesztése közben, amikor a CCSD(T) energiák akár 107 kcal/mol-lal is a sokkal robusztusabb CCSDT energiák alá estek.

Ezek a hibás energiák a (T) közelítés nemvariációs viselkedésére vezethetők vissza, ami erősen megnyúlt kovalens kötések esetén ilyen hibát okozhat. Azt találtuk, hogy a BCCD(T) Brueckner CC módszer elfogadható (T) hozzájárulásokat tud számítani még ezeknél a geometriáknál is, és hogy egy olyan kompozit módszer, ami a CCSD-F12b energiát a BCCD(T) (T) hozzájárulással kombinálja jelentősen robusztusabb, mint a CCSD(T)-F12b, anélkül, hogy feladná az F12 módszerek alacsonyabb báziskészlet-hibáját. Ezen kompozit módszer számításgénye csak mérsékelten nagyobb, és sikeresen használtuk több mint 7 PES fejlesztéséhez.

T5. Dublett rendszereknél a hagyományos Hartree–Fock módszerek gyakran képtelenek megbízhatóan konvergálni a legalacsonyabb energiájú megoldáshoz, ami elfogadhatatlan hibákhoz vezet a post-HF energiákban és ellehetetleníti az automatizált PES fejlesztést. Kifejlesztettem a ManyHF módszert, ami megnöveli a HF és post-HF számítások robusztusságát az adott geometriához tartozó legalacsonyabb energiájú HF megoldás keresésével.

A PES fejlesztéshez praktikus egyreferenciás elektronszerkezet-módszerek általában arra hagyatkoznak, hogy a HF referencia az egzakt alapállapot hullámfüggvény elfogadható közelítése, és amikor ez nem teljesül a pontosságuk súlyosan romolhat.

Ez nem csak olyan esetekben történhet meg ahol a molekuláris rendszernek valódi multireferencia jellege van, hanem a HF félrekonvergálásának esetében is, ahol a HF megoldóalgoritmus egy instabil HF megoldással tér vissza, vagy ami még rosszabb: egy stabil magasabb energiájú megoldással.

Az találtam, hogy a hagyományos SCF (*self-consistent field*, önkonzisztens-tér) módszerek használata mellett három dublett rendszer ($\text{CH}_3\text{OH} + \cdot\text{OH}$, $\text{C}_2\text{H}_6 + \cdot\text{F}$ és $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \cdot\text{Cl}$) mindegyike súlyosan szenved a HF konvergencia hiányától és a rossz megoldáshoz való konvergálástól is, ami hibás MP2 és CCSD(T)-F12b energiákhoz vezet. A ManyHF módszer fő ötlete egy globális optimalizálási stratégia, ami először különféle empirikus trükkökkel változatosabb kezdeti pályákat állít elő, majd a kívánt HF számítás több példányát is futtatja, amik a kezdeti pályákban és a használt SCF algoritmusban egyaránt különböznek, végül kiválasztja a legalacsonyabb energiájú HF hullámfüggvényt, ami ezután használható poszt-HF számításokban.

A három említett rendszeren kipróbálva elmondható, hogy a ManyHF jobb ROHF megoldásokat talál és a konvergencia hiányát is jóval gyakrabban elkerüli, mint az alapértelmezett ROHF megoldó, anélkül, hogy szükséges lenne bármilyen változtatás a MOLPRO forráskódjában vagy egzotikus SCF megoldókat használnánk, mint például szemidefinit optimalizálás vagy SCF metadinamika. Ez várhatóan kibővíti a CCSD(T)-F12 és más egyreferenciás módszerek praktikus alkalmazhatóságát a mérsékelt problémás elektronszerkezetű rendszerekre, különösen, ha gyökös reakciókról van szó. A ManyHF-et sikeresen használtuk több mint 5 PES fejlesztése során.

T6. Ha a használt elektronszerkezet-számító módszer kellően robusztus és extrém geometriáknál sem ad súlyosan hibás energiát, akkor a ROBOSURFER programcsomaggal a termékek és stacionárius pontok előzetes ismerete nélkül is elvégezhető a PES fejlesztés, ami megnyitja az utat a teljes automatizálás és a stacionárius pontok automatizált felfedezése felé.

A ROBOSURFER programrendszert jelentősen továbbfejlesztettük az első verziói óta, hogy a használat során felfedezett különféle problémákat és korlátokat orvosoljuk, hogy felhasználóbarátabbá tegyük és hogy közeledjünk a teljesen automatizált PES fejlesztés célja felé. Két új technikát implementáltam a PIP alapú illesztés rugalmasságának növelésére és az illesztési készlet súlyozott RMS illesztési hibájának a növekedésének az ellensúlyozására: 2-, 3-, és 4-test extra monomok fokozatos hozzáadása a PIP illesztési bázishoz és az illesztő függvényben használt kevés nemlineáris paraméter ismételt globális optimalizálása a PES fejlesztés lefolyása alatt. Az új $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{F}^-$ PES fejlesztését csak olyan reaktánsoldali geometriákból indítottam el, amik elvben automatikusan generálhatók lehetnek anélkül, hogy bármit tudnánk a rendszerről, még azt sem szükséges ismernünk, hogy milyen reakciók játszódhatnak le.

A konfigurációs tér ROBOSURFER-rel végzett széles körű mintavételezése után ezek az erőfeszítések egy új $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{F}^-$ PES-t eredményeztek, aminek alacsonyok az illesztési hibái a kémiaileg releváns régiókban, amit az illesztési készlet alacsony RMS illesztési hibái és a reaktánsoldali potenciálisenergia-görbék magas minőségű reprodukciója is mutat. A legfontosabb eredmény az, hogy a ROBOSURFER ezen legújabb verziója képes volt egy olyan PES-t kifejleszteni, ami helyesen leírja a rendszer stacionárius pontjait, annak ellenére, hogy a fejlesztés kizárólag a reaktánsokból generált geometriákból lett elindítva. Habár néhány probléma továbbra is fennáll, különösen a PIP illesztéssel elérhető illesztési pontosság tekintetében, valószínű, hogy a ROBOSURFER jövőbeli verziói képessé válhatnak majd a PES-ek fejlesztésére egy teljesen automatizált és esetleg akár standardizált számítási protokollként, feltéve, hogy az adott kémiai rendszerre elérhető egy kellően robusztus elektronszerkezet-számító módszer.

T7. A $\text{CH}_3\text{OH} + \cdot\text{OH}$ reakció stacionárius pontjait és lehetséges termékeit átfogóan feltérképeztem nagy pontosságú *ab initio* módszerekkel. Számításaim szerint a $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ és $\text{CH}_3\text{O}\cdot$ keletkezésén túl más termékek is termodinamikailag kedvezők, például a metándiol és a hidroximetoxi gyök.

Feltérképeztem a CO_2H_5 rendszer konfigurációs terét, beleértve nem csak a $\text{CH}_3\text{OH} + \cdot\text{OH}$ reakció hagyományos minimumait és nyeregpontjait, hanem alternatív gátakat, konformációs nyeregpontokat, termékizomerizációt, termékdiszociációt és az elképzelhető egzotikus termékek egy részét is. 29 geometria optimalizációja felfedte, hogy egy eddig ismeretlen stacionárius pont létezik a reaktánskomplex-régióban. Ezen túl, az optimalizálásaink alátámasztják, hogy az korábban is ismert reaktánskomplex nem szimmetrikus, eldöntve a két közelmúltbeli publikáció közti ellentmondást.

A végső eredmények kiválóan egyeznek az ATcT adatbázisból lekért 0 K reakcióentalpiákkal, és gyakran pontosabbak, mint a korábbi irodalmi eredmények. Megerősítjük, hogy a $\text{CH}_3\text{O}\cdot$ keletkezésének gátmagassága nagyon érzékeny a használt elektronszerkezet-módszerre, és hogy a poszt-(T) korreláció nélkülözhetetlen a pontos kiszámításához. A zérusponti energiát figyelembe vevő gátmagasságaink egy H-atom diszociációjára a $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ and $\text{CH}_3\text{O}\cdot$ termékekről rendre csak 16,04 és 10,31 kcal/mol-lal vannak a reaktánsok felett, ami arra utal, hogy a formaldehid keletkezése lehetséges lehet a reakciódinamikában, ha a $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ and $\text{CH}_3\text{O}\cdot$ nagy mennyiségű belső energiával keletkezik. A $\text{CH}_2(\text{OH})_2 + \cdot\text{H}$ és $\text{CH}_2\text{OHO}\cdot + \text{H}_2$ termékek keletkezésére rendre $-2,43$ és $-1,65$ kcal/mol 0 K reakcióentalpiát jelzünk előre.

Ezen két reakció exoterm jellege, a H_2CO keletkezésének és a két fő termék közötti izomerizációnak a lehetőségével együtt arra utal, hogy a $\text{CH}_3\text{OH} + \cdot\text{OH}$ bimolekuláris ütközések dinamikája korábban feltételezettnél jóval érdekesebb lehet.

IV. Közlemények listája

IV.A Ebben a disszertációban tárgyalt közlemények

1. T. Győri, B. Olasz, G. Paragi, G. Czakó: *Effects of the level of electronic structure theory on the dynamics of the $F^- + CH_3I$ reaction*, J. Phys. Chem. A, 122, 3353 (2018) [10.1021/acs.jpca.8b00770](https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b00770) IF: 2,64
2. T. Győri, G. Czakó: *Automating the development of high-dimensional reactive potential energy surfaces with the ROBOSURFER program system*, J. Chem. Theory Comput., 16, 51 (2020) [10.1021/acs.jctc.9b01006](https://doi.org/10.1021/acs.jctc.9b01006) IF: 6,01
3. D. Papp, V. Tajti, T. Győri, G. Czakó: *Theory finally agrees with experiment for the dynamics of the $Cl + C_2H_6$ reaction*, J. Phys. Chem. Lett, 11, 4762 (2020) [10.1021/acs.jpcclett.0c01263](https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.0c01263) IF: 6,48
4. D. A. Tasi, T. Győri, G. Czakó: *On the development of a gold-standard potential energy surface for the $OH^- + CH_3I$ reaction*, Phys. Chem. Chem. Phys., 22, 3775 (2020) [10.1039/C9CP07007A](https://doi.org/10.1039/C9CP07007A) IF: 3,68
5. J. Meyer, V. Tajti, E. Carrascosa, T. Győri, M. Stei, T. Michaelson, B. Bastian, G. Czakó, R. Wester: *Atomistic dynamics of elimination and nucleophilic substitution disentangled for the $F^- + CH_3CH_2Cl$ reaction*, Nat. Chem. 13, 977 (2021) [10.1038/s41557-021-00753-8](https://doi.org/10.1038/s41557-021-00753-8) IF: 24,27
6. T. Győri, G. Czakó: *ManyHF: A pragmatic automated method of finding lower-energy Hartree–Fock solutions for potential energy surface development*, J. Chem. Phys., 156, 071101 (2022) [10.1063/5.0080817](https://doi.org/10.1063/5.0080817) IF: 4,40
7. T. Győri, G. Czakó: *A comprehensive benchmark ab initio survey of the stationary points and products of the $OH\cdot + CH_3OH$ system*, J. Chem. Phys., 158, 034301 (2023) [10.1063/5.0133978](https://doi.org/10.1063/5.0133978) IF: 3,10

IV.B A disszertáció témájához kapcsolódó egyéb közlemények

1. G. Czakó, T. Győri, B. Olasz, D. Papp, I. Szabó, V. Tajti, D. A. Tasi: *Benchmark ab initio and dynamical characterization of the stationary points of reactive atom + alkane and S_N2 potential energy surfaces*, Phys. Chem. Chem. Phys., 22, 4298 (2020) [10.1039/C9CP04944D](https://doi.org/10.1039/C9CP04944D) IF: 3,68
2. G. Czakó, T. Győri, D. Papp, V. Tajti, D. A. Tasi: *First-principles reaction dynamics beyond six-atom systems*, J. Phys. Chem. A, 125, 2385 (2021) [10.1021/acs.jpca.0c11531](https://doi.org/10.1021/acs.jpca.0c11531) IF: 2,94
3. V. Tajti, T. Győri, G. Czakó: *Detailed quasiclassical dynamics of the $F^- + CH_3Br$ reaction on an ab initio analytical potential energy surface*, J. Chem. Phys., 155, 124301 (2021) [10.1063/5.0065209](https://doi.org/10.1063/5.0065209) IF: 4,30
4. P. Tóth, T. Szűcs, T. Győri, G. Czakó: *Dynamics of the $Cl + CH_3CN$ reaction on an automatically-developed full-dimensional ab initio potential energy surface*, J. Chem. Phys., [10.1063/5.0220917](https://doi.org/10.1063/5.0220917). IF: 3,1

MTMT azonosító: 10065009

A disszertációban tárgyalt közlemények összesített impakt faktora: 50,58.

Az összes közlemény összesített impakt faktora: 64,6.

V. Előadások és poszterek

V.A Nemzetközi konferenciák és poszterek

1. T. Győri, G. Czakó: *Automated PES development with ROBOSURFER and ManyHF: active learning demands robust electronic structure theory and implementation*, New directions in molecular scattering Faraday Discussion, Edinburgh (UK), 2024.05.08. (poszter)
2. T. Győri, G. Czakó: *Automated development of PESs via active learning: a real-world stress test of electronic structure theories and implementations?*, 17th International Congress of Quantum Chemistry, Bratislava (SK), 2023.06.27. (poszter)
3. T. Győri, D. A. Tasi, V. Tajti, D. Papp, G. Czakó: *Tools for automated PES development: ROBOSURFER and ManyHF*, XVI. Quantum Reactive Scattering Workshop, Balatonföldvár (HU), 2022.09.05. (előadás)
4. T. Győri, D. A. Tasi, V. Tajti, D. Papp, G. Czakó: *Towards automated potential energy surface development with ROBOSURFER and ManyHF*, Molecular Interactions and Dynamics Gordon Research Conference, Easton (US), 2022.06.11-12. (poszter és előadás)
5. T. Győri: *Introduction to the quasiclassical trajectory method and reactive potential energy surface fitting; The ManyHF method*, 3rd YoungCAS workshop on Global SCF Optimization, Oslo (NO), 2022.06.22. (meghívott előadás)
6. T. Győri, G. Czakó: *Automated potential energy surface development: Application to the $F^- + CH_3Br$ system*, XXVIIIth International Symposium on Molecular Beams, Edinburgh (UK), 2019.06.22. (poszter)

V.B Hazai konferencia előadások

1. T. Győri, G. Czakó: *Towards automated potential energy surface development with ROBOSURFER and ManyHF*, Mátrafüred, MTA Anyag- és Molekulaszerkezeti Munkabizottság ülése, 2022.10.22.
2. T. Győri, G. Czakó: *Jobb Hartree-Fock megoldások keresésének automatizálása a ManyHF módszerrel*, Szeged, KeMoMo-QSAR Szimpózium, 2018.06.02.
3. T. Győri, G. Czakó: *Potenciálisenergia-felületek fejlesztésének automatizálása*, Veszprém, MTA Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottság ülése, 2018.11.08.
4. T. Győri, G. Czakó: *Potenciálisenergia-felületek fejlesztésének automatizálása*, Szeged, XLI. Kémiai Előadói Napok, 2018.10.15.
5. T. Győri, G. Czakó: *A $F^- + CH_3Br$ reakció potenciális energia felületének automatikus fejlesztése*, Szeged, KeMoMo-QSAR Szimpózium, 2018.05.25.

