Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar
Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék

Sűrűségfunkcionálok delokalizációs és diszperziós hibája: Hogyan teszteljük és javítsuk?

Készítette: Mezei Pál Dániel
vegyészmérnöki szak
MSc I. évfolyam
Témavezető: Dr. Csonka Gábor István
egyetemi tanár

TDK dolgozat
2011/2012 I. félév

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés 3
2. Célkitűzés 5
3. Irodalmi bevezető 7
3.1. Kvantumkémiai alapok 7
3.2. Bázisfüggvények csoportosítása 9
3.3. Sűrűségfunkcionál módszer alapjai 10
3.4. Kicserélődési-korrelációs közelítések 12
3.5. Kicserélődési-korrelációs közelítések hibái 13
3.6. Diels-Alder reakciók 15
4. Használt módszerek 17
4.1. Tesztadatbázisok 17
4.2. Számítástechnikai háttér 18
4.3. Alkalmazott funkcionálok, bázisok 18
5. Eredmények 21
6. Következtetések 35
7. Összefoglalás 37
Köszönetnyilvánítás 38
Mellékletek 39
Irodalom 41

1. Bevezetés

A hullámmechanikát - Planck kvantumelméletét és Einstein hullám-részecske kettősség elméletét általánosítva minden mozgó részecskére - de Broglie alapozta meg a következő egyenlettel:

$$\lambda = \frac{h}{p}, \tag{1}$$

mely szerint minden *p* impulzussal rendelkező részecskéhez rendelhető egy λ hullámhossz (*h* a Planck állandó). A kvantummechanika sajátérték egyenletét Schrödinger írta fel először. A Schrödinger egyenlet kiszámíthatóvá teszi a tanulmányozott rendszer mérhető tulajdonságait, az atompályák energiáit, valamint a molekulák geometriáját. Képet ad a töltéseloszlásról, kötéserősségről, és így a kémiai reaktivitásról és stabilitásról is.

A gyakorlati alkalmazás során például a pontos molekulageometria ismerete a modern gyógyszerkutatásban már elengedhetetlen. A hatásmechanizmusokat a gyógyszermolekula receptorokkal, vagy a szervezetben lévő biomolekulákkal való kölcsönhatásának modellezésével kell igazolni. Fontos egy reakció termodinamikailag kedvezményezett termékének helyes előrejelzése. Az átmeneti komplexek aktiválási energiájának ismeretében a kinetikus kontroll eredménye is felderíthető. Számítható a reakciók exoterm, vagy endoterm jellege, valamint a funkciós csoportok elektrofil vagy nukleofil reakciókészsége. Modellezhetők komplex, vagy szupramolekuláris rendszerek, és akár oldószerben, vagy katalizátor felületén lejátszódó reakciók.

További előny, hogy tisztán elméleti úton számíthatóvá válnak az elektromágneses sugárzás és az anyag kölcsönhatásán alapuló atom- és molekulaspektroszkópiai mérésekkel nyerhető spektrumok. Az ionizációs energiák jól számíthatók, ezek alapján az ultraibolya (UPS), vagy röntgen (XPS) fotoelektron spektrumok megjósolhatók. Az elektronátmenetek alapján atomspektrumokat, vagy ultraibolya-látható (UV-Vis) molekulaspektrumokat, a rezgési átmenetek alapján pedig infravörös (IR) spektrumokat lehet számítani. Az elektronspin átmenetekből az elektronspin rezonancia (ESR) spektrum, az elektronfelhő atommagok magspin átmeneteire kifejtett diamágneses árnyékoló hatásából és az atommagok spin-spin csatolódásából pedig a mágneses magrezonancia (NMR) spektrum számítható.

A kvantumkémiai módszerek mára a modern szerkezetkutatásban a mágneses magrezonancia spektroszkópiás, röntgendiffrakciós (XRD), vagy neutrondiffrakciós

módszerekkel együttműködő, és azokat elméleti úton támogató technikává váltak. A kvantumkémiai számítási módszerek a közelítések hibái miatt azonban folyamatos fejlesztés alatt állnak. A jelenlegi legpontosabb módszerek nagyon nagy számítási kapacitást igényelnek, ezért nagy szükség van sokkal gyorsabb, de megbízható módszerek kifejlesztésére. A kidolgozott módszerek teljesítőképességét megfelelő, realisztikus teszt adatbázisokon kell ellenőrizni. Ebben a dolgozatban egy kémiai szempontból nagyon érdekes tesztadatbázist elemzek, amely a sűrűségfunkcionál elmélet két jellegzetes hibájának viselkedésére ad nagyon jó tesztelési lehetőséget. A delokalizációs hiba és az intramolekuláris diszperziós hiba komolyan akadályozza az egyszerű és gyors sűrűségfunkcionálok használatát érdekes kémiai problémákra, mint pl. Diels-Alder reakciók. A teszt adatbázis alkalmas egzakt fizikai alapelveken alapuló funkcionálok teljesítményének felmérésére, valamint a részben empirikus funkcionálok paramétereinek optimálására. A hibák elemzése alapján új funkcionálok is kifejleszthetők.

2. Célkitűzés

A Hartree-Fock (HF) módszer a hullámfüggvényen, a sűrűségfunkcionál (DFT) módszer pedig az elektronsűrűségen alapuló közelítése a Schrödinger egyenlet megoldásának. A HF módszer kiátlagolja az elektronok között fellépő kölcsönhatást, ezért hibás elektronsűrűséget szolgáltat. Ezzel szemben a DFT módszer elvileg az egzakt elektronsűrűséget adja. A HF módszerrel a számított energiák a módszer korlátai miatt elméletileg sem lehetnek kellően pontosak. A post-Hartree-Fock (post-HF) módszerek ezen próbáltak javítani Ezek a számítások megfelelő pontosságú energiákat eredményeznek, azonban ezeket hatalmas számítási erőforrás igényük miatt nagy rendszerekre csak ritkán használják. A DFT módszerek nagy rendszereket is képesek kezelni, így elsőként szilárdtestek számítására használták széles körben. A legfejlettebb hibrid és dupla hidrid DFT módszerek korrekcióképpen a HF, vagy post-HF módszerekből vesznek át bizonyos tagokat, ám ez is a számítási igény növekedését eredményezi. Kritikus tehát megtalálni a megfelelő pontosságú, de ugyanakkor alacsony számításigényű módszert. Ilyenek például a gradiens korrekciót tartalmazó globális hibrid GGA DFT módszerek, melyek alacsony számításigényűek, és jó teljesítőképességűek, ezért széles körben alkalmazhatók.

A DFT módszerek hibáinak elemzéséhez olyan tesztadatbázisokat célszerű választani, melyek érzékenyek a módszerek hibáira. Ilyen adatbázis többek között a Diels-Alder reakció-adatbázis. Ezek a reakciók mind a szerves kémia, mind az elméleti kémia számára nagyon fontosak. Az irodalomban Diels-Alder reakciókat főként delokalizációs hiba kapcsán vizsgáltak különösebb válogatás nélkül.[21] Fontos azonban, hogy a tesztadatbázis jól reprezentálja a módszer hibáit, vagy éppen a módszer jóságát. A dolgozatban, a jelenleg ajánlott DARC Diels-Alder reakció-adatbázis elemzésével az a célom, hogy elméleti kémiai és statisztikai szempontokat is figyelembe véve megkeressem a jellegzetes DFT hibákat adó reakciókat és kiszűrjem az adatbázisban lévő ismétlődéseket, amelyek nem adnak új információt ezekről a hibákról. Az optimális tesztadatbázis a jellegzetes DFT hibák bemutatásán keresztül segít a megbízható módszerek kiválasztásában, a pontosabb módszerek kifejlesztésében és felismerésében. A tesztadatbázis alapján meghatározom, hogy az egzakt fizikai feltételek alapján konstruált, nem empirikus funkcionálok milyen hibákat mutatnak. Elemzem a globális hibrid GGA DFT-ben alkalmazott egzakt cserélődés szerepét,

megmutatom, hogy ezzel kapcsolatban létezik-e univerzálisan használható paraméter. Elemzem a diszperziós hiba egy egyszerű és gyors korrigálásának lehetőségét és jentőségét.

3. Irodalmi bevezető

3.1. Kvantumkémiai alapok

A nem-relativisztikus kvantummechanika állapotegyenlete az időfüggetlen Schrödinger egyenlet:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi\,, \tag{2}$$

ahol $\hat{H}$ a rendszer Hamilton-féle energiaoperátora, Ψ a hullámfüggvénye, és E a rendszer energiája. Az egyenlet egzakt, analitikus megoldása a kémiai gyakorlat számára érdekes, hidrogénatomnál nagyobb, sokelektronos rendszerek esetében komoly matematikai és számítástechnikai nehézségekbe ütközik, ezért közelítések bevezetésére van szükség.

Az egyik ilyen egyszerűsítés a Born-Oppenheimer közelítés, mely az atommagok és az elektronok külön választásán alapuló tárgyalásmód. Ez egy logikus megközelítés, mivel az atommagok tömege több nagyságrenddel nagyobb az elektronok tömegénél, ezért az atommagok az elektronok szemszögéből lassan mozognak, az elektronok pedig az atommagok szemszögéből felhőt alkotva azonnal követik azok elmozdulásait. A közelítés során tehát rögzített magpozíciók mellett kell megoldani az elektronmozgás Schrödinger egyenletét.

A következő közelítés az egy-elektron közelítés, mely azon alapul, hogy a Schrödinger egyenlet egyelektronos rendszerekre analitikusan, viszonylag könnyen megoldható (pl. H atom, vagy H_2^+ kation), többelektronos rendszerekre a megoldás azonban sokkal nehezebb. Így egy N elektronos rendszerben az elektronok közötti kölcsönhatást úgy közelíti, hogy egy kiválasztott elektront a többi, N-1 elektron átlagos terébe helyezi, és az elektronok között fellépő taszító kölcsönhatást egy effektív potenciállal veszi figyelembe. A megoldás során először egy elektronra kell megoldani a rendszer Schrödinger egyenletét, majd az eredményül kapott pályákat az Aufbau elv szerint feltölteni az N-1 elektronnal. Ez megadja azt az átlagos potenciál teret, amelyet az N-edik elektron érzékel. Az így nyert potenciállal újra meg lehet oldani a Schrödinger egyenletet, és új átlagpotenciált számolni, mely iteratív folyamathoz vezet. Az iteráció az önkonzisztenciáig (SCF) tart, azaz mikor egy iterációs ciklusban a behelyettesített és az új potenciál közötti különbség már elhanyagolhatóan kicsi.

Az egy-elektron közelítésen alapuló módszer a Hartree-Fock (HF) módszer, melynek állapotegyenletei a Hartree-Fock sajátérték egyenletek, vagy diagonalizált formában a kanonikus Hartree-Fock egyenletek:

$$\hat{F}(i)\varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \,, \tag{3}$$

ahol $\hat{F}$ a Fock operátor, φ_i egyelektronos hullámfüggvény, ε_i a hozzá tartozó energia sajátérték. A számításoknál az operátoroknak a mátrix reprezentációit képezik az ún. kanonikus molekulapályák segítségével, amelyek ortonormáltak. A molekulapályákat variációs módszerrel határozzák meg. A Hartree-Fock-Roothaan módszernél pedig az atomi centrumokon elhelyezett bázisfüggvények lineáris kombinációiból állítják elő a molekulapályákat. A variációs elv értelmében a lineárkoefficiensek meghatározhatók, azonban nem mindegy, hogy milyen bázist választunk, mert a kis koefficiensű komponensek feleslegesen növelik a bázis méretét.

A HF számítás eredménye azonban a bázis növelésével nem az egzakt nem-relativisztikus teljes energiához tart, hanem annál pozitívabb értékhez. Az eltérés az elektron-elektron kölcsönhatások közelítésből származik, és ezt az energiakülönbséget korrelációs energiának nevezik. Az egy-elektron közelítés ugyanis nem megfelelően veszi figyelembe azt, hogy az elektron környezetében egy lyuk keletkezik a többi elektron eloszlásában egyrészt a Coulomb taszítás miatt (Coulomb lyuk), másrészt az elektron fermion tulajdonsága miatt (Fermi lyuk). A feles spinű fermion részecskék hullámfüggvénye antiszimmetrikus. Ebből származtatható a Pauli-féle kizárási elv is, mely szerint a két elektron kvantumszámai nem egyezhetnek meg. Az elektronok felcserélésére vonatkozó antiszimmetriát a HF módszerben alkalmazott determináns hullámfüggvény biztosítja, azonban a Coulomb lyukat a HF módszer nem tudja leírni. Emiatt a HF módszert főként geometriaoptimalizálásra használják, energiaszámításra nem.

A problémát a post-HF módszerekkel próbálták orvosolni. Ezek már lényegesen pontosabb energiákat szolgáltatnak, valamint a geometriákat is jobban írják le. A post-HF módszerek számítás igénye meredeken nő a rendszer méretével, a legjobb módszerek esetében a hetedik hatvány szerint. Gyakran használt post-HF módszer a több-test perturbációs elmélet (MBPT), melynek a másodrendű változata (PT2) kitalálói után MP2 néven terjedt el. Továbbá a csatolt klaszter módszer (CC), melynek néhány harmadrendű tagot is tartalmazó másodrendű változata a CCSD(T) módszer. Utóbbi nagy pontosságú

energiákat szolgáltat, melyek pontos kísérleti eredmények hiányában gyakran referenciául szolgálnak.

A HF és post-HF módszerektől egy eltérő irányt képviselnek a sűrűségfunkcionál (DFT) módszerek. A sűrűségfunkcionálon alapuló tárgyalásmódnak az a nagy előnye a hullámfüggvénnyel szemben, hogy míg N elektronos hullámfüggvény 4N, addig az elektronsűrűség csak négy változó (koordináták és spin) függvénye, így nagyobb molekulák, felületek, vagy akár szilárdtestek is számíthatóvá válnak. Ezek a módszerek figyelembe veszik az elektronkorrelációt és számításigényük sokkal kevésbé nő a rendszer méretének növekedésével (2.-3. hatvány szerint, implementációtól függően, de lineáris implementáció is lehetséges). Továbbá míg a hullámfüggvény egy elvont fogalom, addig az elektronsűrűség közvetlenül mérhető röntgendiffrakciós (XRD) módszerrel.

3.2. Bázisfüggvények csoportosítása

A kvantumkémiai számítások a hidrogénatomnál jelentősen nagyobb molekulákkal foglalkoznak, így a hatalmas számításigény miatt csak korlátozottan használhatók a hidrogénatom kvantummechanikai közelítő megoldásából származó pályák bázisként. Ezek egyszerűsítésére hozták létre az ezekhez hasonló lefutású, csomógömbmentes Slater-típusú pályákat (STO). A könnyebb számítás érdekében a Slater-típusú pályákat Gauss függvényekkel (g_{kpq}) közelítik Boys javaslatára:[1]

$$g_{kpq} = N \cdot x^k \cdot y^p \cdot z^q \cdot \exp\left(-\varsigma \cdot r^2\right), \tag{4}$$

ahol N normálási tényező, $k+p+q$ a mellékkvantumszámot adja, ζ pedig variációs paraméter. Ezeket hívják Gauss-típusú pályáknak (GTO). Ez azonban azt eredményezi, hogy az így kapott hullámfüggvény atommagra eső éles maximuma ellaposodik, valamint a lefutása sem teljesen követi a Slater-típusú pályák exponenciális lefutását.[2] A Gauss függvényekből felépülő bázisokat több csoportra oszthatjuk.

A minimális bázis atompályánként egy Gauss függvényből épül fel. A Gauss függvények számának többszörözésével dupla ζ (DZ), tripla ζ (TZ), négyszeres ζ (QZ), vagy ötszörös ζ (5Z) bázisok nyerhetők. Ezek az N számú Gauss függvénnyel közelített Slater típusú pályák (STO-NG)., ahol a Gauss függvények számának növelésével egyre javul az egyezés a Slater-típusú pályák lefutásával. Korábban a STO-3G változata terjedt el széles körben, mivel a kis mérete ellenére viszonylag elfogadható geometriákat ad. Használhatóságát a szolgáltatott energiák hibájának nagysága korlátozza. Már nem használják.

A következő csoportban a Pople-féle osztott vegyérték bázisok foglalnak helyet, melyeknél a törzs atompályákat külön kezelik a vegyérték atompályáktól. Ezeket a többszörös ζ-vegyérték kibővítéssel együtt alkalmazzák. Így a 3-21G bázis törzs atompályája három Gauss függvényből, míg a dupla ζ-vegyérték atompályája belső része kettő, a külső része pedig egy Gauss függvényből áll. Jelenleg is még gyakran alkalmazott a 6-31G bázis, vagy a tripla ζ-vegyértéket tartalmazó 6-311G bázis. Ezek már egyre jobb geometriákat adnak, melyek alapjául szolgálhatnak akár nagy pontosságú energiaszámításnak is.

A bázisok bővíthetőek polarizációs és diffúz függvényekkel. A polarizációs függvények nagyobb mellékkvantumszámú pályák, melyek javítják az elektronszerkezet leírását. A polarizációs pálya nevét a bázis neve után írjuk. A 6-31G(2d,2p) jelölésnél például a 6-31G bázis nem-hidrogénatomjaihoz két d-típusú, a hidrogénatomjaihoz pedig két p-típusú pályát adunk. A diffúz függvények pedig főként anionok leírásához használt kis exponensű pályák. A 6-31++G(d,p) bázisnál például az első + jel a nem-hidrogénatomokon, a második + jel pedig a hidrogénatomokon lévő diffúz pályákat jelenti.[3]

A Dunning-féle korreláció-konzisztens bázisok által alkotott csoportot korrelációs számításokhoz fejlesztették ki. Melyek már eleve polarizált, többszörös ζ-vegyértéket tartalmaznak, mint például a cc-pVTZ. Ezek a bázisok szintén bővíthetők diffúz függvényekkel, ekkor aug- előtéttel látják el a bázis nevét.[4] A bázisfüggvények e csoportjánál a bázis méretének növekedésével javul a számított energiák pontossága is. Így alkalmassá válnak energia extrapolációra, mellyel kiküszöbölhetővé válik a bázis hibája.[5] Hátrányuk viszont, hogy nagy méretük miatt nehézkes a használatuk.

A módszerek és feladatok jellegétől is függ, hogy milyen bázist célszerű alkalmazni. Alapvető fontosságú a megfelelő bázis kiválasztása, és ezzel egy jó egyensúly megtalálása a számítási pontosság és a számítási idő között.

3.3. Sűrűségfunkcionál módszer alapjai

A sűrűségfunkcionál módszernél az atommagok hatását az elektrongázra külső potenciálként veszik figyelembe. A külső potenciál szerepel az energiaoperátorban, ami megadja az állapotfüggvényt. Az elektronsűrűséget, mint minden mérhető mennyiséget az állapotfüggvény egyértelműen meghatározza. Az elektronsűrűség (ρ) megadható n elektron esetén egy adott spinű elektronra:

$$\rho_\sigma(r_1) = n\int\int\cdots\int d^3r_2 ds_2 \ldots d^3r_n ds_n \Psi(r_1,s_1,r_2,s_2 \ldots r_n,s_n)\Psi^*(r_1,s_1,r_2,s_2 \ldots r_n,s_n), \qquad (5)$$

ahol r a térkoordinátát, s a spinkoordinátát, σ pedig a rögzített spint jelöli. Az elektronsűrűség tehát egyértelműen megadható az elektronokra ható külső potenciál ismeretében. A Hohenberg-Kohn tétel miatt pedig ez visszafele is igaz, tehát az elektronsűrűség meghatározza a külső potenciált, vagyis a külső potenciál az elektronsűrűségnek a funkcionálja. Ebből azonban az következik, hogy az elektronsűrűség ugyanúgy meghatározza a rendszer összes mérhető tulajdonságát, mint az állapotfüggvény.

Az energiafunkcionál az elektron kinetikus energia funkcionálból, az atommagok és az elektronok között fellépő vonzási potenciális energia funkcionálból, a Coulomb-féle taszító kölcsönhatási potenciális energia funkcionálból, valamint a kicserélődési-korrelációs funkcionálból (E_{XC}) áll.

$$E[\rho\uparrow,\rho\downarrow] = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n}\int d^3r\cdot\varphi_i^*\cdot\nabla^2\cdot\varphi_i + \int d^3r\cdot\rho\cdot v + \frac{1}{2}\int\int d^3r\cdot d^3r'\cdot\frac{\rho(r)\cdot\rho(r')}{|r-r'|} + E_{XC}[\rho\uparrow,\rho\downarrow] \tag{6}$$

A kicserélődési-korrelációs rész az egyedüli ismeretlen az egyenletben, így ennek a közelítését próbálják megadni különböző módszerekkel.

Mivel nem ismert a rendszer hullámfüggvénye, így az elektronsűrűség sem ismert a számításokhoz. Az ön-konzisztens Kohn-Sham (KS) módszer lényege hogy a nehezen megoldható sok-elektronos problémát nem-fizikai egyelektronos problémával helyettesíti. A kölcsönhatásban nem lévő elektronok egy ön-konzisztens, hipotetikus modell potenciál terében mozognak. A modellpotenciál úgy van megszerkesztve, hogy az eredményül kapott elektronsűrűség pontosan megegyezzen a valódi, kölcsönható rendszer egzakt elektronsűrűségével. Így a Schrödinger egyenlet a nem-kölcsönható kinetikus energia és Hartree tagok összege, és csak a kicserélődési-korrelációs tagot kell közelíteni. A nem-kölcsönható egy-elektron pályákat Slater determináns alakba rendezzük. A rendszer elektronsűrűsége felírható az egyelektronos hullámfüggvények segítségével egy egyszerű összeg formájában:

$$\rho_o = \sum_{i=1}^{n}\varphi_i\cdot\varphi_i^* \ . \tag{7}$$

A sűrűségfunkcionál módszer állapotegyenletei a HF egyenletekhez hasonló sajátértékegyenletek, a Kohn-Sham egyenletek, melyek a diagonalizált formáját hívjuk kanonikus Kohn-Sham egyenleteknek:

$$\left(\frac{\delta E[\rho\uparrow,\rho\downarrow]}{\delta\rho}\right)\cdot\varphi_i=\varepsilon_i\cdot\varphi_i. \tag{8}$$

A kiinduláshoz szükség van egy kezdeti elektronsűrűségre. Ezt behelyettesítve a (8) - Fock operátor helyett KS operátort tartalmazó – egyenletbe, kapunk egy hullámfüggvényt. Ebből a (7) egyenlet alapján számított elektronsűrűséget újra vissza lehet helyettesíteni a (8) egyenletbe, és ezzel ismét meg lehet oldani az egyenletet. Ezt egészen az önkonzisztenciáig lehet folytatni, így a HF módszerhez hasonlóan, iteratív úton juthatunk el a megoldáshoz.

3.4. Kicserélődési-korrelációs közelítések

A kicserélődési-korrelációs funkcionál közelítéseinek osztályba sorolása, az ötszintes „Jákob létrája" Perdew-tól (2001) származik.[6] A létrán felfele haladva egyre jobb közelítések szerepelnek, mivel egyre több fajta változót vesznek figyelembe.

A lokális közelítésekhez az első szint tartozik.[7] Ezen a szinten a lokális spinsűrűségi közelítés (LSDA) foglal helyet:

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho\uparrow;\rho\downarrow]=\int d^3r\cdot\rho\cdot\varepsilon_{XC}(\rho\uparrow;\rho\downarrow). \tag{9}$$

A szemi-lokális közelítésekhez a második és a harmadik szint tartozik. A második szinten az általánosított gradiens közelítés (GGA) van, melyben már az elektron spinsűrűség gradiense is szerepel:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho\uparrow;\rho\downarrow]=\int d^3r\cdot\rho\cdot\varepsilon_{XC}(\rho\uparrow;\rho\downarrow;\nabla\rho\uparrow;\nabla\rho\downarrow). \tag{10}$$

A harmadik szinten az ún. meta-GGA található, melybe bele foglalták már a Kohn-Sham pályák kinetikus energiasűrűségét (τ) is:

$$E_{XC}^{meta-GGA}[\rho\uparrow;\rho\downarrow]=\int d^3r\cdot\rho\cdot\varepsilon_{XC}(\rho\uparrow;\rho\downarrow;\nabla\rho\uparrow;\nabla\rho\downarrow;\tau\uparrow;\tau\downarrow). \tag{11}$$

A pályák pozitív kinetikus energiasűrűségével jobban ki lehet elégíteni a fizikai feltételeket, mint a második deriváltakat eredményező a Laplace operátorral, de az egyenleteket ezzel az utóbbival is fel lehet írni.

Végül a negyedik és ötödik szint a nem-lokális közelítésekhez tartozik.[8] A negyedik szinten az ún. hiper-GGA van, melyben figyelembe vették a nem-lokális betöltött pályákat ($\Phi_{KS}^{betöltött}$) (a kicserélődési energia sűrűség- vagy lyukfüggését a nem-lokális betöltött pályáktól):

$$E_{XC}^{hiper-GGA}[\rho\uparrow;\rho\downarrow]=E_{XC}^{hiper-GGA}[\phi_{KS\uparrow}^{betöltött}\{\rho\uparrow\};\phi_{KS\downarrow}^{betöltött}\{\rho\downarrow\}]. \tag{12}$$

Erre a szintre sorolhatóak még az ún. globális hibrid módszerek, melyek tartalmazzák a nem-lokális egzakt (Hartree-Fock) kicserélődési energia egy részét is egy globális, pozíciótól független konstanssal (a) súlyozva:[9]

$$E_{XC}^{hibrid} = a \cdot E_X^{egzakt} + (1-a) \cdot E_X^{DFT} + E_C^{DFT}, \tag{13}$$

ahol a DFT módszeren a szemi-lokális szint értendő. Az egyenlet átírható a következő formára:

$$E_{XC}^{hibrid} = E_X^{egzakt} + \underbrace{(1-a) \cdot \left(E_X^{DFT} - E_X^{egzakt}\right)}_{statikus} + \underbrace{E_C^{DFT}}_{dinamikus}, \tag{14}$$

melyből az látszik, hogy a korrelációt két rész alkotja. A statikus korreláció azt adja meg, hogy az elektronok egymást úgy kerülik el, hogy lehetőleg egymástól eltérő atomrészeken tartózkodnak (pl. disszociáló H_2 molekula), a dinamikus korreláció pedig az elektronok kölcsönös eltérülésének hatását tartalmazza egymás megközelítése esetén (pl. He atom). Az egzakt és szemi-lokális cserélődés pozíciófüggő keverését nevezik lokális hibridnek.

Az ötödik szinten található a random fázis közelítés (RPA), melyben már a nem-betöltött pályák is szerepet kapnak:

$$E_{XC}^{RPA}[\rho\uparrow;\rho\downarrow] = E_{XC}^{RPA}[\phi_{KS\uparrow}\{\rho\uparrow\};\phi_{KS\downarrow}\{\rho\downarrow\}]. \tag{15}$$

Nem felelnek meg az RPA kritériumainak, de az üres pályák felhasználása miatt az ötödik szintre sorolhatóak az empirikus paramétereket tartalmazó dupla hibrid módszerek is, melyeknél a hibrid módszerekhez képest a másodrendű perturbációs elméletből (PT2) kapott elektronkorrelációt is figyelembe veszik:[10]

$$E_{XC}^{dupla-hibrid} = a_X \cdot E_X^{egzakt} + (1-a_X) \cdot E_X^{DFT} + a_C \cdot E_C^{PT2} + (1-a_C) \cdot E_C^{DFT}. \tag{16}$$

A közelítések során előrehaladva nemcsak a módszer pontossága nő meg, hanem a módszerek számításigénye is, így a cél itt is egy megfelelő egyensúlyt találni a számításigény és az eredmények pontossága között. A kicserélődési-korrelációs funkcionálok teljesítőképességét különböző adatbázisokon tesztelik.

3.5. Kicserélődési-korrelációs közelítések hibái

A többelektronos önkölcsönhatási hiba vagy más néven delokalizációs hiba néhány következménye: (1) sok aszimmetrikus kétatomos AB molekula nem A és B semleges gyökökre disszociál, hanem hibásan frakcionális töltésű ionokra.[11] (2) Gyökös, szimmetrikus molekulák, mint pl. H_2^+ korrekt módon feles töltésű fragmensekre disszociálnak, de ennek energiája jelentősen alacsonyabb, mint az egész töltésű disszociátumé.[12,13] (3) A nagy

távolságra történő töltés átvitelt túlbecslik. (4) Mivel az átmeneti állapotokban a kötések megnyúlnak, az energia gátak túl alacsonyak lesznek vagy akár teljesen eltűnnek, és a reakciósebesség számítás hibája nagyon nagy lesz.[14,15] A megnyújtott H_2^+ világosan mutatja, hogy az első négy szinten elhelyezkedő funkcionálok hibásan stabilizálják a két távoli centrumon delokalizált elektront: a közelítő funkcionálok mesterségesen szétterítik az elektronsűrűséget. Ezt a hibát a méret növekedése egyre súlyosabbá teheti.

A kicserélődési-korrelációs funkcionálra az első önkölcsönhatási korrekciós módszert Perdew és Zunger (1981) fejlesztette ki (PZ-SIC).[16] A módszer azonban egyensúlyi geometria esetében túlkorrigálta az önkölcsönhatási hibát, ezért Vydrov et al. (2006) a korrekció csökkentését javasolták.[17] Ez az új korrekciós megoldás pontos az egyensúlyi tulajdonságokra. Az így korrigált LSDA módszer jelentősen jobb eredményeket adott a korrigálatlan LSDA módszernél, de még a következő szinten lévő korrigálatlan GGA módszernél is. Viszont a módszer rendkívül számításigényes maradt ezért korlátozottan alkalmazható. Ruzsinszky et al. (2007) pedig kimutatták, hogy az egyelektronos önkölcsönhatási hibamentesség még nem feltétlenül jelenti a többelektronos önkölcsönhatási hibamentességet is.[13]

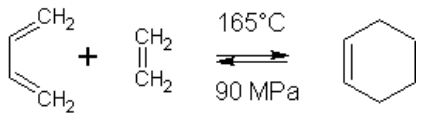
Az egzakt (HF) kicserélődés figyelembe vétele a globális hibrid funkcionálok esetében kompenzálhatja a több elektronos önkölcsönhatási hibát de nem szünteti meg azt (a lokális hibridek ebből a szempontból jobban teljesítenek). A HF módszer a hiányzó Coulomb korreláció miatt túlságosan koncentrálja az elektronokat, ami ellentétes hatású, mint a szemi-lokális funkcionálok delokalizációs hibája. Ez a hiba egyes reakciók számítása esetében lehetetlenné teszi a DFT eredmények termokémiai alkalmazását.[18,19] Ilyen többek között a Diels-Alder reakciók csoportja is. Bár a hibát hamar felismerték, de az eredetét csak később kezdték el tanulmányozni. E célból Pieniazek et al. (2008) létrehoztak egy Diels-Alder reakció-adatbázist. Valamint egyszerű molekulákat tartalmazó típusreakciókat javasoltak a Diels-Alder reakcióknál fellépő hibák forrásainak tanulmányozására.[20] Johnson et al. (2008) szintén Diels-Alder reakciókon végzett vizsgálataik során azt találták, hogy a hibát az egzakt (HF) kicserélődési funkcionál nagyobb arányú kombinálása lecsökkentette.[21] Megfigyelték továbbá, hogy hiba jelentkezik a ketrecszerű alakkal rendelkező biciklikus termék esetében is, valószínűsíthetően az egymással térközelségben lévő hídfő szénatomok között fellépő nem-kötő, diszperziós kölcsönhatások helytelen figyelembe vétele miatt. Így arra az eredményre jutottak, hogy azok a funkcionálok adnak csak a termokémiai alkalmazhatósághoz megfelelő

pontosságú eredményt, melyek figyelembe veszik a diszperziós kölcsönhatást, valamint minimális delokalizációs hibával vannak csak terhelve.

Ezek alapján látszik, hogy a megfelelő kicserélődési-korrelációs közelítés alapvető fontosságú, így célszerű hozzá egy szemléletes képet rendelni a könnyebb megértés kedvéért. Perdew szerint a kicserélődési-korrelációs energia elképzelhető az elektron és a körülötte kialakult kicserélődési-korrelációs lyuk elektrosztatikus kölcsönhatásaként, ahol a kicserélődési-korrelációs lyuk az önkölcsönhatási korrekcióból, valamint a HF módszernél már ismertetett Pauli-féle kizárási elvből és a Coulomb taszításból származik.[9]

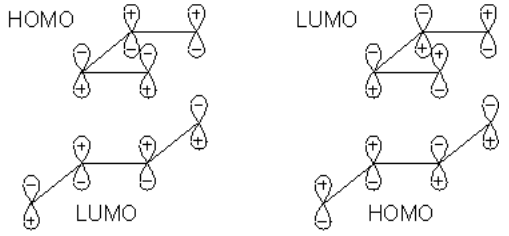
3.6. Diels-Alder reakciók

A Diels-Alder reakciók jellemzően egy 1,3-dién és egy olefin között végbemenő koncertikus cikloaddíciós reakciók, tágabb értelemben egy konjugált dién és egy dienofil reakciójáról van szó.[22] A Diels-Alder reakciók egyik legegyszerűbb példája a buta-1,3-dién és az etén reakciója (1. ábra).

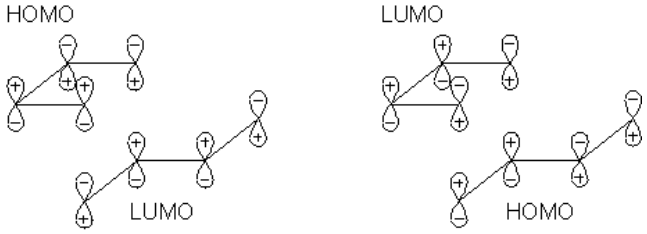


1. ábra Buta-1,3-dién és etén Diels-Alder reakciója

Bizonyos Diels-Alder reakciók két fajta konformer termékre vezethetnek, úgymint endo, vagy exo konformer. A reakciót a HOMO-LUMO kölcsönhatásokkal értelmezik. A buta-1,3-dién dimerizációján könnyen megfigyelhető ez a jelenség (2. ábra és 3. ábra).[23]



2. ábra Buta-1,3-dién endo-dimerizációja



3. ábra Buta-1,3-dién exo-dimerizációja

Ezeknél a reakcióknál széles körben elterjedt az endo szabály, mely szerint az endo termék képződése a kedvezményezett a reakcióban közvetlenül nem résztvevő pályák hatása, az ún. másodlagos pályakölcsönhatások miatt. Az elvet többször is újrafogalmazták. Az egyik elterjedt magyarázat Woodwardtól és Hoffmanntól (1965) származik, akik pályaszimmetria tulajdonságokkal magyarázták az endo konformer a képződését.[24] Érdekes módon minden következő magyarázat az előtte lévőt kritikával illeti, ennek ellenére egyik sem veti el a szabály létezését, pedig már számos kísérlet mutat a várttal ellentétes eredményt.

A modern szerkezetkutatási módszerek segítségével, mint például az NMR spektroszkópia, lehetőség nyílt a konformációk pontos meghatározására, valamint a korrelációs kvantumkémiai számítások segítségével az eredmények értelmezésére. Ezeknek a módszereknek a birtokában García et al. (2000) már egyenesen megkérdőjelezik a másodlagos pályakölcsönhatás létezését.[25] Valamint Rulisek et al. (2005) azt találták, hogy a körülményektől függően az endo, vagy az exo termékre vezető reakcióút egyaránt lehet kinetikusan kedvezményezett.[26]

4. Használt módszerek

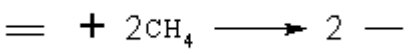
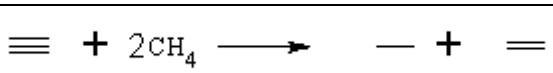
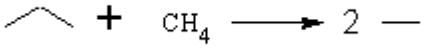
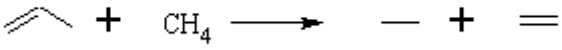
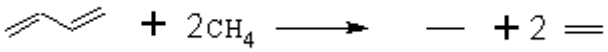
4.1. Tesztadatbázisok

A kvantumkémiai módszerek teljesítőképességének tesztelésére és minősítésére tesztadatbázisokat hoztak létre. Ezek különféle tulajdonságok számítása során fellépő hibák elemzésére adnak lehetőséget. A tesztadatbázisok segítségével a módszerek által szolgáltatott értékek, pontos kísérleti, vagy elméleti értékekkel válnak összevethetővé. Pople et al. (1989) a Gaussian-1 (G1) elméletben már javasolták a kvantumkémiai módszerek vizsgálatát harmincegy molekula atomizációs energiáját tartalmazó tesztsoron pontos kísérleti eredmények ellenében.[27] A Gaussian-2 és Gaussian-3 (G2, G3) elméletben pedig a Gaussian-1 elméletet fejlesztették tovább. Az elméletet bővült többek között reakció energiákkal, aktiválási potenciálokkal, kölcsönhatási energiákkal és egyéb fizikai-kémiai, vagy spektroszkópiai tulajdonságok vizsgálatával.[28] A Gaussian-4 elmélet pedig pontosabb számítási módszerekkel, és eredményekkel egészült ki.[29] A módszerek statisztikai jellemzésére az adott adatbázisokon vett átlagos abszolút eltérést (MAD) használták. A különálló adatbázisok egy nagy összefoglaló adatbázissá való összeillesztését az általános főcsoporti termokémia, kinetika és nem-kovalens kölcsönhatás adatbázisban, a GMTKN24 tesztsorban valósították meg, mely huszonnégy alcsoportot tartalmazott. A GMTKN30 tesztsorban pedig ezt bővítették ki hat új adatbázis csoporttal.[30] A különálló MAD értékek helyett pedig a teljes adatbázisra vett súlyozott átlagos MAD értéket (WTMAD) javasolták, ahol a súlyozás az alcsoport adatbázisok elemszámával és nehézségével történt, melyet az adott adatbázison a BLYP és a B2PLYP-D funkcionálok egymásra vonatkoztatott teljesítőképességével, azaz a MAD értékeik hányadosával definiáltak.

A Diels-Alder reakciókat tartalmazó adatbázis (DARC) már a GMTKN24 tesztsornak is a részét képezte. A DARC adatbázis tizennégy reakciót tartalmaz. A tizennégy reakcióhoz tartozó energia kiszámításához külön kell számítani az etén, buta-1,3-dién, etin, ciklopentadién, ciklohexa-1,3-dién, furán, maleinsav-anhidrid, maleimid és a tizennégy reakciótermék elektronenergiáját. A reakciókat, a reakciótermékek térszerkezetét és a reakcióenergiákat az 1. mellékletben tüntetem fel.

A Diels-Alder reakcióknál fellépő hibák tanulmányozására használt modellreakciókat az 1. táblázatban tüntetem fel. Ezeken a reakciókon a $\pi \rightarrow \sigma$ kötésátalakulást, a diszperziós

kölcsönhatás hibáját, a hiperkonjugáció hatását, valamint a delokalizációs hibát lehet vizsgálni.

Sorszám	Reakció	Reakció energia[31, 32] (kcal/mol)
I		-20,6 ± 0,2
II		-29,8 ± 0,3
III		2,3 ± 0,2
IV		5,1 ± 0,3
V		14,1 ± 0,3

1. táblázat Modellreakciók, azok reakcióenergiája és az energiák hibája

4.2. Számítástechnikai háttér

A kvantumkémiai számításokhoz Gaussian 03 szoftvert alkalmaztam.[33] Megjelenítőként a Gaussian programhoz tartozó GaussView felületet használtam. A 2D ábrákat az ACD ChemSketch képletrajzoló programmal, a 3D ábrákat pedig a Mercury megjelenítővel készítettem. A dD10 diszperziós korrekció számítása nem volt a Gaussian programba beépítve, ezért a dD10 korrekció számítását végző programot az Excellel együttműködő VBA programnyelven írtam meg. A számítási időket egy 2,4 GHz processzorfrekvenciájú négymagos processzorral ellátott számítógépen mértem le, melyben 4 GB műveleti memória volt.

4.3. Alkalmazott funkcionálok, bázisok

Az energiaszámításhoz több fajta funkcionált használtam (PW91, BPW91, B3PW91, PBE, PBE0, PBE32, PBE38). Becke (1988) gradiens korrigált, egzakt kicserélődést tartalmazó B88 kicserélődési funkcionálját[34] Perdew és Wang (1991) fejlesztette tovább a PW91 kicserélődési-korrelációs funkcionálban. A BPW91 funkcionált a B88 kicserélődési és PW91 korrelációs funkcionál párosításából hozták létre. A B3PW91 funkcionál a PW91

korrelációs funkcionált és B88 kicserélődési funkcionált is tartalmazó Becke (1993) által készített háromparaméteres hibrid funkcionál:[35]

$$E_{XC} = E_{XC}^{LSDA} + a_0 \cdot \left(E_X^{egzakt} - E_X^{LSDA}\right) + a_X \cdot \Delta E_X^{B88} + a_C \cdot \Delta E_C^{PW91}. \quad (17)$$

A Perdew, Burke és Ernzerhof (1996) által készített, GGA szinten lévő PBE funkcionállal pedig a PW91 funkcionált egyszerűsítették.[36] A PBE funkcionálnak készültek egzakt (HF) kicserélődési funkcionált tartalmazó hibrid változatai is. A PBE0 25%,[37] a PBE32 32%, a PBE38 pedig 38% egzakt kicserélődési energiát tartalmaz. A PBE, PBE0, PBE32 és PBE38 funkcionálokat PBEPBE, PBE1PBE, PBEPBE iop(3/76=0680003200), valamint PBEPBE iop(3/76=0620003800) paranccsal vittem be a Gaussian input fájlba. Referenciaként a sikeres, szintén PBE alapú M06-2X meta-GGA funkcionált használtam, amely 32 empirikus paramétert tartalmaz.[38]

Az egyesített rövid és hosszú távú diszperziós korrekció (dD10) számítását végző programot Steinmann et al. (2009) cikke és a hozzá kapcsolódó Fortran nyelvű program alapján írtam meg, utóbbi egyszerűsítésével, testreszabhatóságának növelésével.[39] A korrekciós számítást a sűrűségfunkcionál módszerrel végzett számítás után végeztem el. A számításhoz a molekulákon belüli atomok elrendeződését a Gaussian input fájlból nyert Descartes koordinátákkal határoztam meg. A paraméterek értékét a PBE-dD10 korrekcióhoz a cikkben optimalizált értékekből vettem át.

Az energiaszámításhoz szintén több fajta bázist alkalmaztam. A legkisebb bázis, amit alkalmaztam a 6-31+G(d) bázis osztott vegyértékű bázis, dupla ζ vegyértékhéjjal, a nem-hidrogénatomokon d-típusú polarizációs függvénnyel és diffúz függvénnyel ellátva. A 6-31+G(d,p) bázisnál a hidrogénatomokon p-típusú polarizációs függvény is volt. A 6-311+G(d,p) bázis pedig tripla ζ vegyértékhéjjal rendelkezett. Alkalmaztam továbbá egy módosított aug-cc-pVTZ(-f,-Hd) bázist, melynél a nem-hidrogénatomokra nem került f-típusú pálya, a hidrogénatomokra pedig nem került diffúz pálya. Ezzel a vélhetően kevéssé mérvadó részeket elhagytuk a bázisból, jelentősen csökkentve a bázis méretét és a számítási igényt. A számításigény és a bázishatár felméréséhez diffúz függvényekkel kibővített korreláció konzisztens tripla ζ aug-cc-pVTZ, és négyszeres ζ aug-cc-pVQZ nagyméretű bázisokat alkalmaztam.

A geometriák egy részét a GMTKN30 tesztsor DARC adatbázisából vettem.[40] A geometriákat, melyek nem voltak benne a DARC adatbázisban, az abban szereplő geometriákhoz hasonlóan a B3LYP hibrid funkcionállal és a 6-31G(2df,p) osztott, dupla ζ

vegyértékű, a nem-hidrogénatomokon két d-típusú és egy f-típusú, a hidrogénatomokon pedig egy p-típusú polarizációs függvénnyel kibővített bázissal optimalizáltam, ahogy a Gaussian-3X (G3X) kibővített elméletben a geometriaoptimalizálásra Curtiss et al. (2001) ajánlották.[32]

5. Eredmények

A Diels-Alder reakció-adatbázis (DARC adatbázis) vizsgálatához célszerű először a reakciókat alkotó molekulák geometriáját kiértékelni (1. melléklet). Az első két reakcióban az energetikailag stabilabb anti konformációjú butadién reagál etilénnel és acetilénnel. Az eredmény telítetlen gyűrűs vegyület, amiben a kettős kötés ek nem konjugálódnak. Így ez a reakció azt teszteli, hogy mennyire képes egy adott módszer a π kötések σ kötésekké való alakulását és a kettős kötések konjugációjának megszűnését leírni. A 3-6. reakciókban ugyanez történik csak biciklikus vegyületek keletkeznek a reakciókban, mert a butadién helyett ciklopentadién és konjugált ciklohexadién reagál. Az 1., 3. és 5. reakciók esetében kettős kötés → egyes kötés, míg a 2., 4. és 6. reakciók esetében hármas kötés → kettős kötés átalakulás megy végbe. Az 1., 3. és 5. reakciók termékében a kettős kötés melletti szénatomok közti távolság az áthidalás hatására egyre jobban lecsökken. Az 1. reakció terméke áthidalás nélküli hatos gyűrű, ehhez képest az etilénhíd esetében kisebb, a metilénhíd esetében pedig még kisebb ez a távolság. A 2., 6. és 4. reakciók termékében hasonló tendencia van a kettős kötések melletti szénatomok között (2. táblázat).

Reakció	Híd	C-C távolság (Å)
1	nincs	2,98
5	etilén csoport	2,56
3	metilén csoport	2,24
2	nincs	2,98
6	etilén csoport	2,55
4	metilén csoport	2,23

2. táblázat Az 1-6. reakciók termékében a kettős kötésekkel szomszédos szénatomok közötti távolság

A 3. és 5. reakcióknál a 4. és 6. reakciókhoz képest a termékben a telítettség miatt az áthidalás szénatomjai és a telített részlet hidrogénatomjai egymással térközelségbe kerülnek. Az 1. reakció termékében a 2. reakció termékéhez képest pedig a gyűrű síkjának torzultsága miatt kerülnek térben közel a telített szén atomokhoz tartozó hidrogénatomok.

A 7-14. reakciókban furánnal és ciklopentadiénnel reagálnak maleinsav-anhidrid és maleimid molekulák, amelyekben a négy szénatom mellett még két oxigénatom is részt vesz a

konjugáció kialakításában. A 7-14. reakciók terméke triciklikus szerkezetű. A 7-8., 9-10., 11-12. és 13-14. reakciók termékei egymással endo/exo viszonyban állnak. Az endo termék geometriája az exo termék geometriájához képest sztérikusan feszültebb. A nagy pontosságú számított referenciaértékek szerint az exo termék minden esetben stabilisabb, ezt a gyorsabb, sűrűségfunkcionál módszereknek is reprodukálniuk kell.

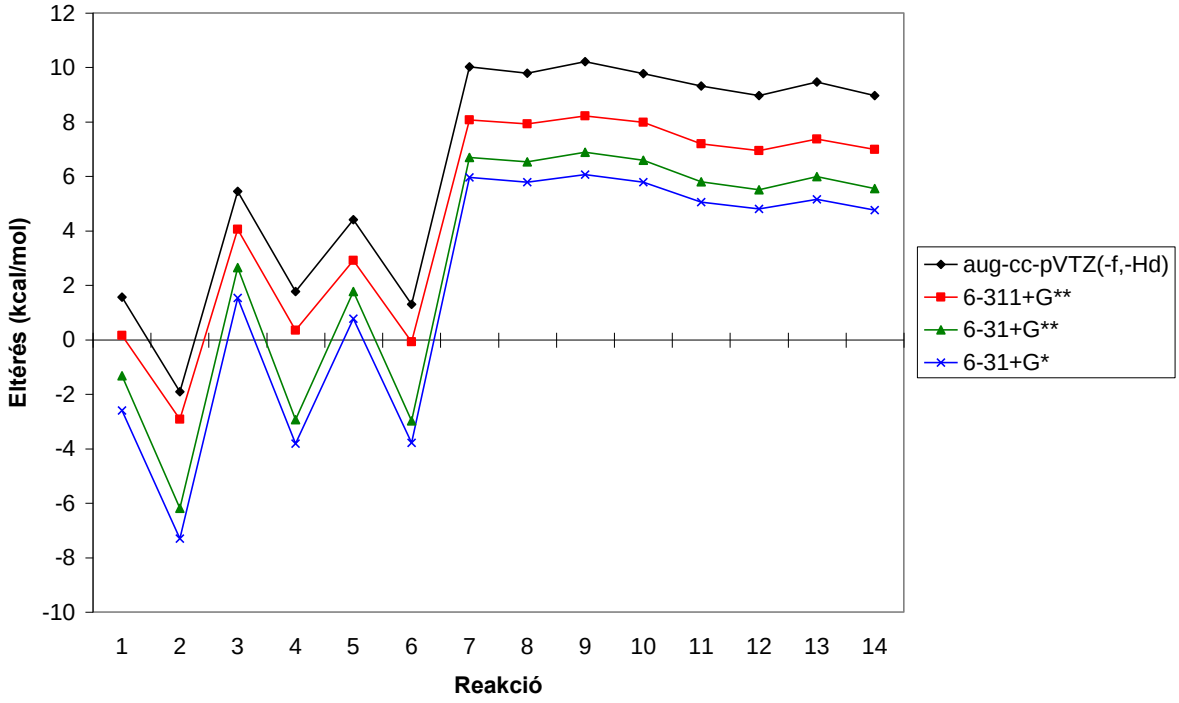
Vizsgálataim a PW91 funkcionál, és az azon alapuló, széles körben elterjedt módszerek (BPW91, B3PW91, PBE) teljesítőképességének meghatározásával kezdtem a Diels-Alder reakció-adatbázison (DARC). A PW91 funkcionál a DARC adatbázisban szereplő reakciók energiájára a bázisméret növekedésével növekvő pozitív átlagos eltéréseket ad a referenciától (3. táblázat).

Bázis	Átlagos eltérés (kcal/mol)
6-31+G*	2,01
6-31+G**	2,90
6-311+G**	4,65
aug-cc-pVTZ (-f,-Hd)	6,36

3. táblázat A PW91 funkcionál által szolgáltatott eredmények a referenciától való átlagos eltérése (számított-referencia; kcal/mol egységekben) a DARC adatbázison különböző méretű bázisok esetében

Az egyre növekvő pozitív eltérés alapján a bázisméret növekedésével a PW91 funkcionál hibája egyre jobban érvényesül. Az adatbázisban lévő tizennégy reakcióra lebontott eredményekből azonban kitűnik (4. ábra), hogy a reakciók hibái jelentősen eltérnek egymástól. Így csak az átlagok összehasonlítása nem ad megfelelő képet a funkcionál hibájáról. 1-6. reakciók jellemzően másfajta eltéréseket adnak, mint a 7-14. reakciók. Az ábrából látható, hogy az egyes reakciókra számított energiák bázistól függő hibája nem egységesen változik. A 2., 4. és 6. reakciók energiájának hibája jóval nagyobb bázisfüggést mutat (5,0-5,6 kcal/mol), mint az 1., 3., 5. és 7-14. reakcióké (3,6-4,3 kcal/mol). Ez azt mutatja, hogy a kis bázissal számított energiák nem használhatók megbízhatóan az egymáshoz viszonyított energiák kiszámítására. Ugyanakkor a kisebb bázisok jelentősen (5,6 kcal/mol értékig) eltolják a reakció energiákat exoterm irányba, ezért nem adnak helyes képet a vizsgált funkcionál hibájáról sem. Az első 6 reakció esetén a PW91 módszer viszonylag nagy szórással, de jó eredményeket és ebben a bázis hiba még segíti is (a legjobb eredményeket a 6-311+G** bázissal kapjuk). Viszont a 7-14. reakciók jelentős 9-10 kcal/mol pozitív (endoterm) hibát mutatnak a legjobb aug-cc-pVTZ (-f,-Hd) bázissal. Megfigyelhető,

hogy a 7-14. reakciókra vonatkozó hibák egy szűk 1 kcal/mol tartományban mozognak, ezért elegendő lehet egy-két ilyen reakciót kiszámítani. Mivel az eredményeink szerint a legnagyobb bázis szükséges a funkcionálok megbízható minősítéséhez, és ezek a reakciók sok számítási időt vesznek igénybe, így ilyen számítások elhagyása jelentősen meggyorsíthatja a tesztelést, információvesztés nélkül. Miután az adatbázisban ez a hiba nyolcszor ismétlődik, ez jelentősen befolyásolja a hiba statisztikát. Az adatbázis több jól elkülönülő részből áll, az ábrán jól látható mennyire eltérő módon viselkedik az 1., 3., 5., a 2., 4., 6., és a 7-14. reakció.

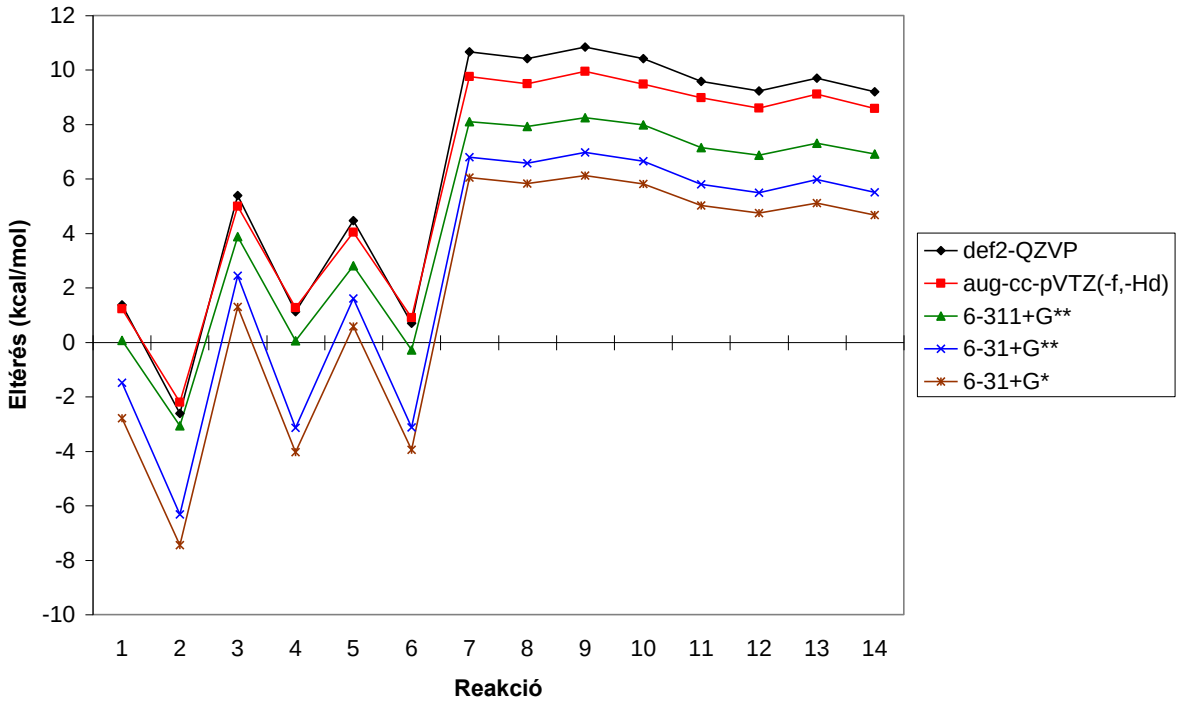


4. ábra A PW91 funkcionál által szolgáltatott eredmények referenciától való eltérésének alakulása a 14 reakcióra különböző bázisok alkalmazása mellett

A PW91 funkcionál egyszerűsítéséből létrehozott PBE funkcionál nagyobb bázisok alkalmazása esetén hasonlóan viselkedik, mint a PW91 funkcionál (5. ábra). A legnagyobb def2-QZVP bázissal számított reakcióenergiák átlagosan 0,45 kcal/mol endoterm eltérést mutatnak a sokkal kisebb aug-cc-pVTZ(-f,-Hd) bázissal számított energiáktól, és az eltérés 0,9 kcal/mol értéken belül marad. Ez azt mutatja, hogy ez a kisebb bázis jól használható benchmark-számításra. Ugyanez nem vonatkozik a még kisebb Pople-féle bázisokra, amelyek nagy és rendszertelen bázis hibákat mutatnak.

A számítási idők drasztikus növekedését az 1. reakción mutatjuk be az aug-cc-pVTZ(-f,-Hd), az aug-cc-pVTZ és az aug-cc-pVQZ bázisok alkalmazása mellett a PBE

funkcionállal (4. táblázat). Egy PBE/aug-cc-pVTZ vagy egy PBE/aug-cc-pVQZ számítás négyszer vagy harmincnégyszer annyi időt vesz igénybe, mint az általunk javasolt PBE/ aug-cc-pVTZ(-f,-Hd) számítás. A molekula méretének növekedése a számítási időarány további növekedését okozza, ami jelentősen lassítja nagyobb molekulák kiszámítását, a funkcionál kiértékelését.



5. ábra A PBE funkcionál által szolgáltatott eredmények referenciától való eltérésének alakulása a 14 reakcióra különböző bázisok alkalmazása mellett

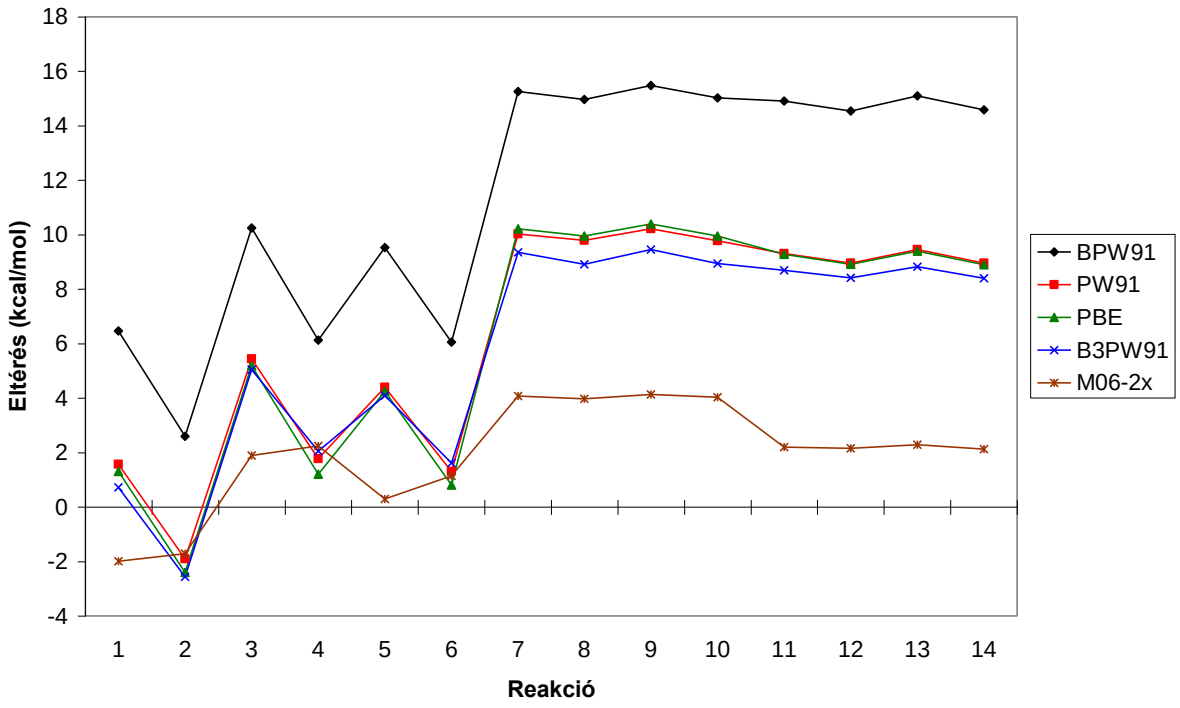
Bázis	Számítási idő
aug-cc-pVTZ(-f,-Hd)	6 min 26 s
aug-cc-pVTZ	24 min 58 s
aug-cc-pVQZ	3 h 23 min 16 s

4. táblázat A számítási idők alakulása a bázisméret növelésével az 1. reakcióra a PBE funkcionál alkalmazása mellett

A benchmark-számításokhoz tehát nagy bázisra van szükség. Az általunk javasolt egyszerűsített bázis jó eredményeket ad és sokkal gazdaságosabb, mint a Grimme által ajánlott bázis. Ugyanakkor megállapítható, hogy a teszt adatbázis nincs jól megszerkesztve és sok esetben csupán ugyanazt a hibát számolják ki újra és újra. A két hasonló funkcionál

vizsgálata alapján kirajzolódó tendenciák általános alkalmazhatóságát további, jelentősen eltérő elvek alapján szerkesztett funkcionálok segítségével is igazolni kell.

A BPW91 funkcionállal kapott reakcióenergiák vizsgálata során észrevettem, hogy a BPW91 funkcionál rosszabb eredményeket ad, mint a PW91 funkcionál (6. ábra). Ez visszavezethető a hibás, túl erősen taszító B88 kicserélődési funkcionálra. A B3PW91 globális hibrid funkcionál hasonló eredményeket ad, mint a PW91 funkcionál. így azt a hibát, amit a BPW91 funkcionál hibás kicserélődési részével bevittek a módszerbe a B3PW91 funkcionálban korrigálták, azonban az eredeti PW91 szintjénél nem sikerült lényegesen jobb eredményeket elérni ezekre a reakciókra. Ez igen érdekes, mert a B3PW91 és annak mintájára kialakított B3LYP funkcionál sok más területen határozottan jobb eredményeket ad, mint a PW91 funkcionál.



6. ábra A referenciától való eltérés alakulása a 14 reakcióra az aug-cc-pVTZ (-f,-Hd) bázis alkalmazása mellett a különböző funkcionálok esetében. Az ábrán összehasonlításképpen szerepelnek az M06-2X/def2-QZVP számítások hibái is.

Az empirikusan illesztett M06-2X funkcionál jól teljesít (az átlagos eltérés 1,92 kcal és az átlagos abszolút eltérés 2,45 kcal/mol szemben a PBE esetében tapasztalt 6,58 kcal/mol értékkel) és a 6. ábra mutatja, hogy más hibákat mutat mint a PW91-PBE típusú funkcionálok. A 2., 4., és 6 .reakciók esetében a BPW91 és M06-2X hibák jó egyeznek, míg a többi reakció esetében az M06-2X határozottan jobb. Érdemes megfigyelni, hogy a 7-10. és a

11-14. reakciók hibája a részhalmazokon belül csaknem azonos, de csaknem 2 kcal/mol értékkel eltér egymástól.

Az egymáshoz hasonló hibákat adó PW91, B3PW91 és PBE módszerek számítási idejét nézve az aug-cc-pVTZ (-f,-Hd) bázis alkalmazása mellett a 14. reakció termékének számítására megmutatkozik az egyes módszerek számításigénye. Ugyanazon számítás tekintetében a PBE módszer bizonyult a leggyorsabbnak, ennél hosszabb volt a számítás a PW91 módszerrel, és még hosszabb a B3PW91 módszerrel.

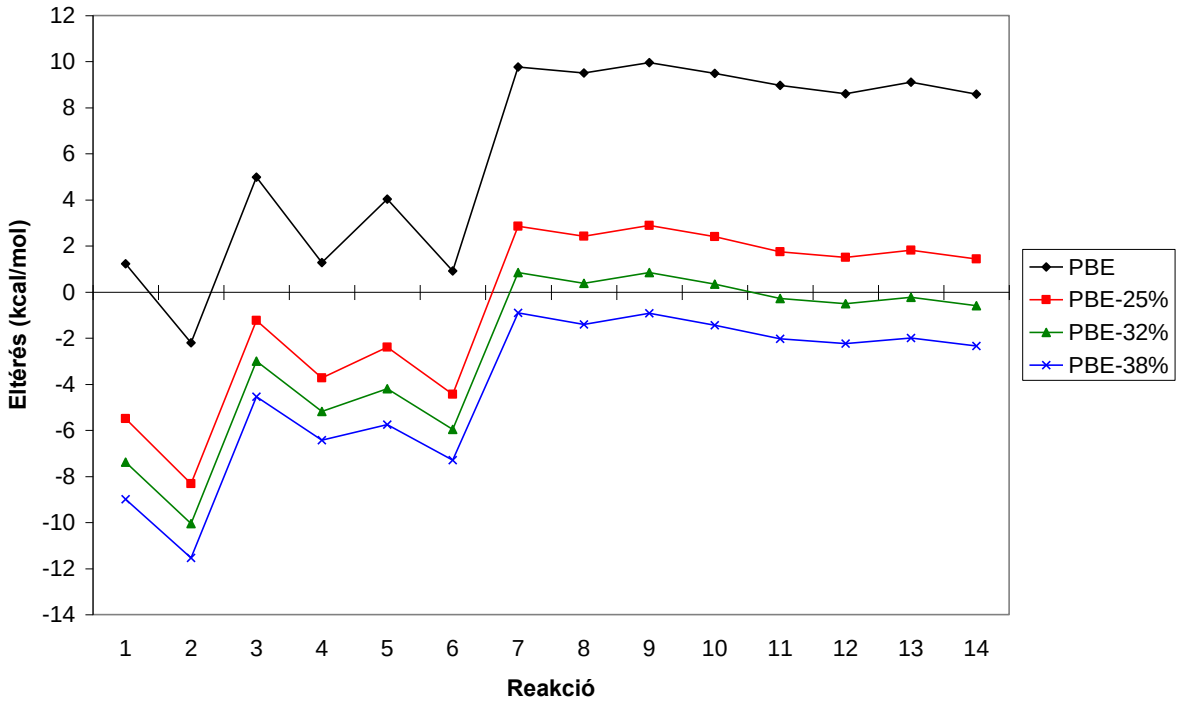
Módszer	Számítási idő
PW91	37 min 45 s
B3PW91	1 h 13 min 42 s
PBE	28 min 50 s
M06-2x	1 h 40 min 1 s

5. táblázat A számítási idők alakulása a 14. reakcióra az aug-cc-pVTZ (-f,-Hd) bázis alkalmazása mellett az egyes módszerek esetében. A táblázatban összehasonlításképpen szerepel az M06-2x/aug-cc-pVTZ(-f,-Hd) módszer számítási ideje is.

Mivel a hibák nagyságában nem számottevő az eltérés, ezért a módszerek között csak a számításigény tesz különbséget. A B3PW91 funkcionállal kétszer olyan hosszú lett a számítás, mint a PW91 esetében. Ez abból adódik, hogy a B3PW91 funkcionál egzakt kicserérődést is tartalmaz, ami jelentősen növeli a számítás időigényét. A PBE funkcionállal viszont lecsökkent a számításhoz szükséges idő. Ez abból következik, hogy a PBE funkcionált a PW91 funkcionál egyszerűsítése. Mindebből kiderül, hogy a PBE funkcionált célszerű ezek közül alkalmazni a kis számításigénye miatt. A továbbiakban a PBE funkcionál hibáinak felderítésével foglalkozom.

A hibák lecsökkentésére a PBE funkcionálhoz különböző arányban adtam egzakt (HF) kicserélődési funkcionált különböző bázisok alkalmazása mellett, és a DARC adatbázisban lévő reakciók energiájának a kísérleti értékektől való átlagos eltérését vizsgáltam (7. ábra). Azt tapasztaltam, hogy az egzakt kicserélődés figyelembe vétele eltolja az energiákat negatív irányba. Az egzakt kicserélődés szerinti változás nagyon jó közelítéssel lineáris, mivel az egyenes illesztéseknél az R^2 értéke közel 1,00. A lineáris függésből az következik, hogy az SCF iteráció során nem változott számottevően át az elektronsűrűség, és az energiákban egyértelműen az egzakt kicserélődés hozzáadásának aránya mutatkozik meg. Az illesztett egyenesből könnyen meghatározható az arány, ahhoz az egzakt kicserélődést tartalmazó

funkcionálhoz, ahol az adott reakcióra a számított átlagos hiba zérus. A teljes adatbázis által szolgáltatott hibákat figyelembe véve az aug-cc-pVTZ (-f,-Hd) bázist használva 23% egzakt kicserélődésnél lenne az optimum. A funkcionálok tesztelésekor a DARC adatbázis tehát azt mutatja, hogy a 25% egzakt kicserélődési funkcionált tartalmazó PBE0 funkcionál a többinél jobb, az energiaszámításra elfogadható eredményeket szolgáltat.



7. ábra A PBE funkcionál nyújtotta eredmények referenciától való eltérésének alakulása a 14 reakcióra az egzakt kicserélődési funkcionál arányának változásával az aug-cc-pVTZ (-f,-Hd) bázis alkalmazása mellett

Az átlagos eltérés azonban elfedi az egyes reakciók esetében elkövetett hibákát. A PBE-25% funkcionál által szolgáltatott hibák az 1-6. reakcióra ellentétes előjelűek, mint a 7-14. reakció esetében, így az átlaghiba nem mutatja meg, hogy a módszer gyakorlatilag minden vizsgált reakció esetében hibás. A 7-14. reakciókat külön választva könnyen megtalálható az optimum, mely a 32% egzakt kicserélődést tartalmazó PBE hibrid. Ez azonban nem ad helyes eredményt az 1-6. reakciók esetében. Utóbbiakra az 1% egzakt kicserélődés lenne az optimum, így az eredeti PBE funkcionált lenne célszerű alkalmazni.

A hibák kijavítását mind a tizennégy reakcióra el kellene végezni, ezért szükség van a hibák alakulásának vizsgálatára az egzakt kicserélődés arányának függvényében mind a tizennégy reakció esetében külön-külön. Az egzakt kicserélődés hatását reakciónként lineáris függvény illesztésével határoztam meg (6. táblázat):

$$\text{Hiba} = a \cdot (EX) + b, \tag{18}$$

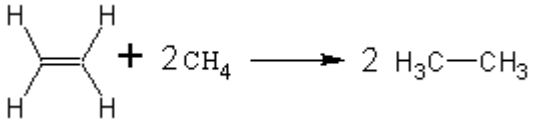
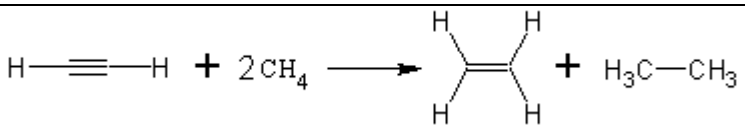
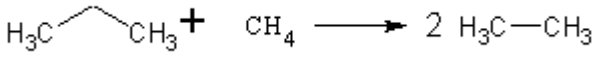
ahol *EX* az egzakt kicserélődési funkcionál aránya, *a* és *b* paraméterek.

Reakciók	a (kcal/mol)	b (kcal/mol)
1	-26,9	1,2
2	-24,6	-2,2
3	-25,0	5,0
4	-20,2	1,3
5	-25,8	4,0
6	-21,5	0,9
7	-28,0	9,8
8	-28,6	9,5
9	-28,5	10,0
10	-28,7	9,5
11	-28,9	9,0
12	-28,5	8,6
13	-29,2	9,1
14	-28,7	8,6

6. táblázat Az illesztett lineáris függvények paramétereinek értékei a tizennégy Diels-Alder reakcióenergia hibájának egzakt kicserélődéstől való függésére a PBE funkcionálok esetében az aug-cc-pVTZ (-f,-Hd) bázis alkalmazása mellett

A táblázatban az illesztett lineáris függvény *a* és *b* paramétereit mutatom be az egyes reakciók esetében. Ebből az látszik, hogy a 7-14 reakciók a legérzékenyebbek az egzakt kicserélődés arányának növelésére. Az 1., 3. és 5. reakciók kevésbé, a 2., 4. és 6. reakciók pedig még kevésbé érzékenyek az egzakt kicserélődés figyelembevételére. Ahhoz, hogy a hibrid funkcionál helyes eredményt adjon az érzékenység, vagyis az egyenesek meredeksége, és az eredeti PBE módszer hibái, vagyis az egyenesek tengelymetszetei között korrelációnak kellene fenn állnia. A paraméterpárok értékeinek vizsgálatából kiderül, hogy ez a korreláció csak nagyon gyenge, így az egzakt kicserélődés arányát nem lehet univerzálisan meghatározni, legfeljebb csak egy molekulacsoporton belül. Ez azt jelenti, hogy nem létezik univerzálisan használható egzakt cserélődési arány. A fenti példában 0-38 % között változhat ez az arány, reakciótól függően. Ugyanakkor ez a jó lineáris viselkedés miatt két pont ismeretében interpolációval megjósolható a hiba a számítás elvégzése nélkül is.

A hibák okainak felderítéséhez az I., II. és III. modellreakciókat használtam fel az általuk szolgáltatott típushibák miatt (7. táblázat).

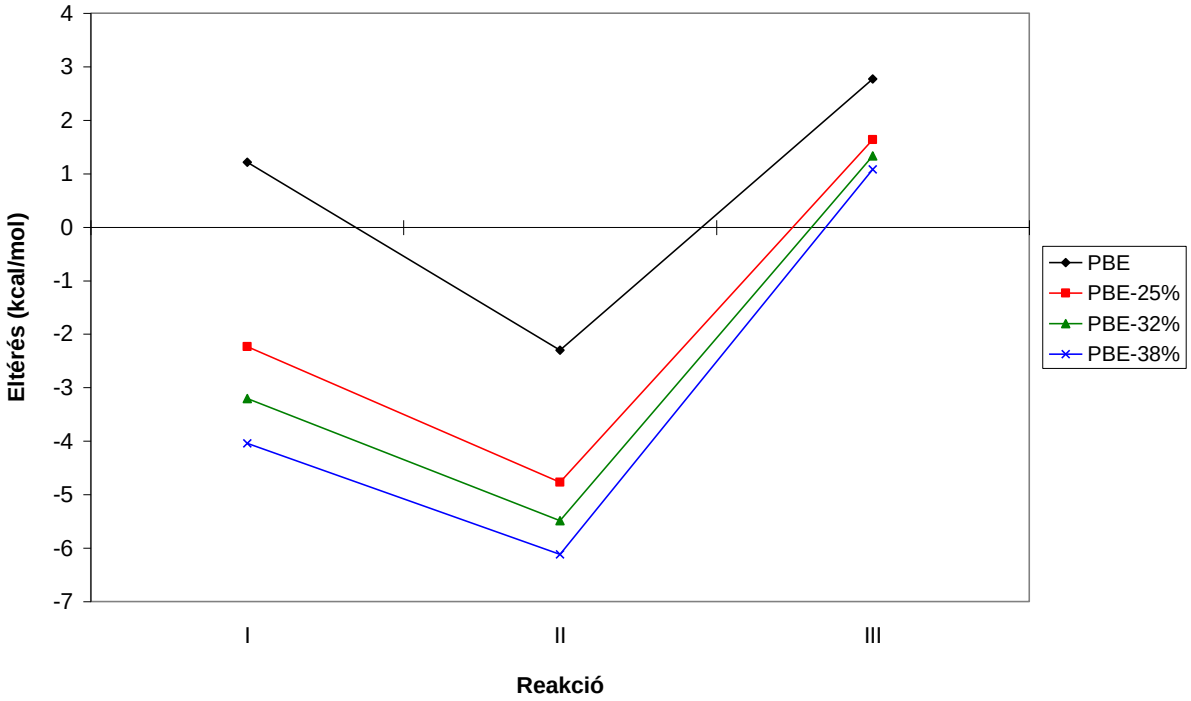
Sorszám	Reakciók	Hiba (kcal/mol)
I		1,21
II		-2,30
III		2,77

7. táblázat A PBE funkcionál által szolgáltatott hibák az I-III. modellreakciók energiájára az aug-cc-pVTZ (-f,-Hd) bázis alkalmazása mellett

A korábban ismertetett IV. és V. modellreakciónál a hiba mértéke nem volt szignifikáns, így ezeket a reakciókat nem volt célszerű vizsgálnom. Az I. és II. modellreakció a $\pi \rightarrow \sigma$ átalakulás hibáját reprezentálja $sp^2 \rightarrow sp^3$, illetve $sp \rightarrow sp^2$ geometriaváltozásoknál, a III. reakció pedig az egymással nem szomszédos, de térközelségben lévő metil csoportok között fellépő diszperziós kölcsönhatás hibáját. Az aug-cc-pVTZ(-f,-Hd) bázis alkalmazása mellett a PBE funkcionál az I-III. modellreakciók energiájára különféle hibákat adott. Egyértelmű javulás egyedül a III. reakciónál lépett fel a reakcióenergiákban. Az I. reakciónál a PBE közel helyes eredményeket adott, az egzakt kicserélődésre viszont túl érzékenyen változott a reakcióenergia, így a hiba közepesen negatív lett. A II. reakciónál pedig az eredetileg is negatív eltérést hibásan még negatívabb értékek felé mozdította el az egzakt kicserélődés arányának növelése. Ezek alapján a legnegatívabb hiba a $\pi \rightarrow \sigma$ átalakulás hibája volt sp kiindulási szénatom geometriánál. Ez a hármas kötés → kettős kötés átmenetnél jelentkezik. A $\pi \rightarrow \sigma$ átalakulás sp^2 geometriájú kiindulási szénatom esetén jelentkező kevésbé negatív hibája a kettős kötés → egyes kötés átalakulásnál figyelhető meg.

A legpozitívabb hiba a 7-14. Diels-Alder reakcióknál adódik, mely vélhetően a ketrecszerű termék energiájának hibájából származik. Ez a diszperziós kölcsönhatások hibás figyelembe vételére vezethető vissza. Az 1., 3. és 5.. reakciók kevésbé pozitív hibája főként a szén-szén kettős kötés → egyes kötés, a 2., 4. és 6. reakciók legkevésbé pozitív hibája pedig a hármas kötés → kettős kötés átalakulásból adódnak. Az I-III. modellreakciókon (8. ábra) a

PBE hibrid módszerek szintén negatív irányba tolják el a reakciók energiájának hibáját. A III. reakciónál az eredeti PBE funkcionálnak kis pozitív hibája van, és a hibrid módszer helyesen kis mértékben negatív irányba tolja el azt. Az I. és II. reakciónál a nagy negatív hibákra viszont helytelenül nagymértékben tovább csökkenti a reakcióenergiákat, ezzel tovább növelve az abszolút hibákat. A modellreakciókból tehát az látszik, hogy a kettős kötés → egyes kötés átalakulás energiáját nagymértékben, a hármas kötés → kettős kötés átalakulás energiáját pedig még inkább nagymértékben rosszul határozzák meg a hibrid módszerek. Az I. és II. reakció jól mutatja, hogy a GGA hibrid funkcionálok milyen reakciók esetében vallanak kudarcot, és ahelyett, hogy javítanának rontanak a GGA eredményen.



8. ábra A PBE funkcionál nyújtotta eredmények referenciától való eltérésének alakulása az I-III modellreakcióra az egzakt kicserélődési funkcionál arányának változásával az aug-cc-pVTZ (-f,-Hd) bázis alkalmazása mellett

A PBE funkcionállal kapott energiák dD10 diszperziós korrekcióját is elvégeztem. A dD10 korrekció működésének elemzése elengedhetetlen volt a korrekció optimalizálása szempontjából. A dD10 korrekció párkölcsönhatásokat számít ki, az adott atompárra az atomi minőségtől és a távolságtól ($d(R_{ij})$) függő korrekciót ad:

$$E_{diszp} = -\sum_{i=2}^{N}\sum_{j=1}^{i-1} d\left(R_{ij}\right). \tag{19}$$

Az atompárok egymáshoz viszonyított távolságától függő, többfajta (6-os, 8-as és 10-es) koefficiensű (C_{2n}^{ij}) tagot is magába foglal:

$$\frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6};\ \frac{C_8^{ij}}{R_{ij}^8};\ \frac{C_{10}^{ij}}{R_{ij}^{10}}. \tag{20}$$

A nagy atomtávolságok esetében a korrekció R_{ij}^{-6} lefutású, kisebb atomtávolságoknál R_{ij}^{-8}, még kisebb atomtávolságoknál pedig R_{ij}^{-10} lefutású, így megfelelően tudja kezelni az intra- és intermolekuláris, azaz hosszú- és rövidtávú diszperziós kölcsönhatásokat is. A diszperziós korrekció kétszeres tompítást tartalmaz. Minden korrekciós taghoz, és az adott atompárokhoz is tartozik egy tompítás. A korrekciós tagokhoz tartozó tompítófüggvény a diszperziós tompítófüggvény (f_6, f_8, f_{10}):

$$f_{2n}\left(b\cdot R_{ij}\right)=1-\exp\left(-b\cdot R_{ij}\right)\sum_{k=0}^{2n}\frac{\left(b\cdot R_{ij}\right)^k}{k!}, \tag{21}$$

ahol n:={3; 4; 5}, b pedig egy paraméter. Az atompárokhoz tartozó tompító függvény a Fermi tompító függvény (Fd):

$$Fd\left(a,R_{ij}\right)=\frac{1}{1+\exp\left(-46\cdot\left(\frac{R_{ij}}{a\cdot R_{ij}^{vdW}}-1\right)\right)}, \tag{22}$$

ahol a egy paraméter. Számítástechnikai előnyök miatt azonban az egyenlet ezzel ekvivalens alábbi alakját használtam:

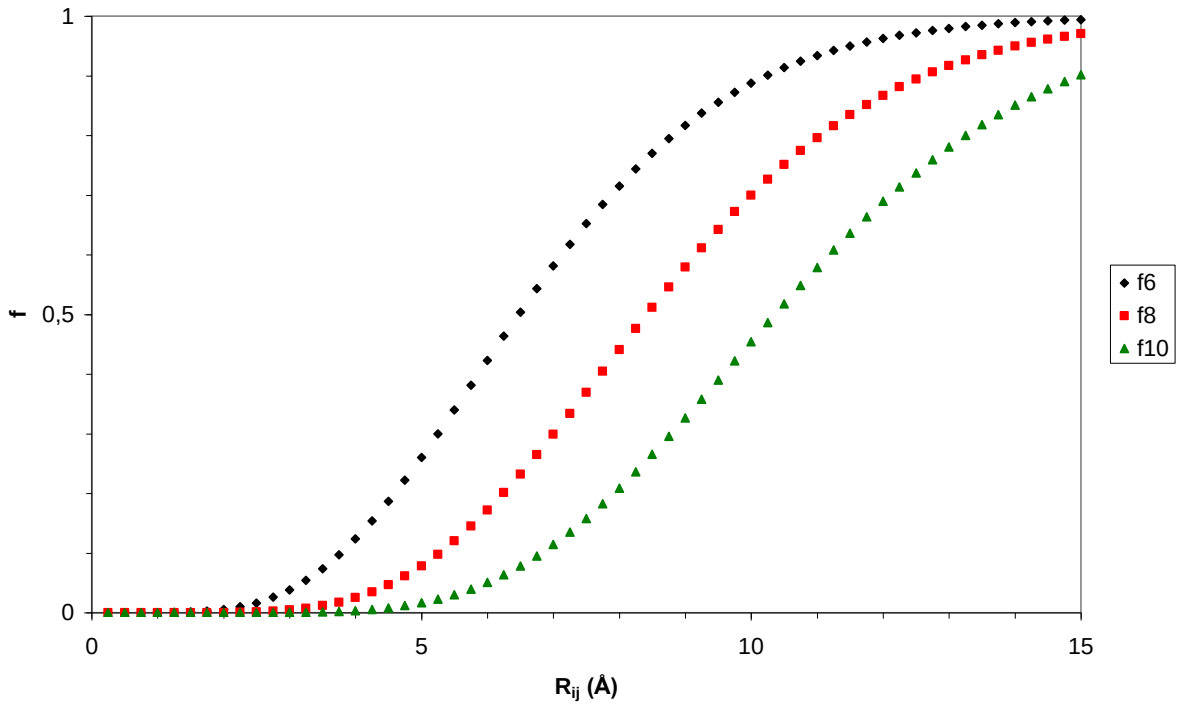
$$Fd\left(a,R_{ij}\right)=0{,}5\cdot\left(1+\mathrm{th}\left(23\cdot\left(\frac{R_{ij}}{a\cdot R_{ij}^{vdW}}-1\right)\right)\right). \tag{23}$$

Az atompáronkénti korrekció tehát az egyes korrekciós tagoktól és a kétfajta tompító függvénytől függ:

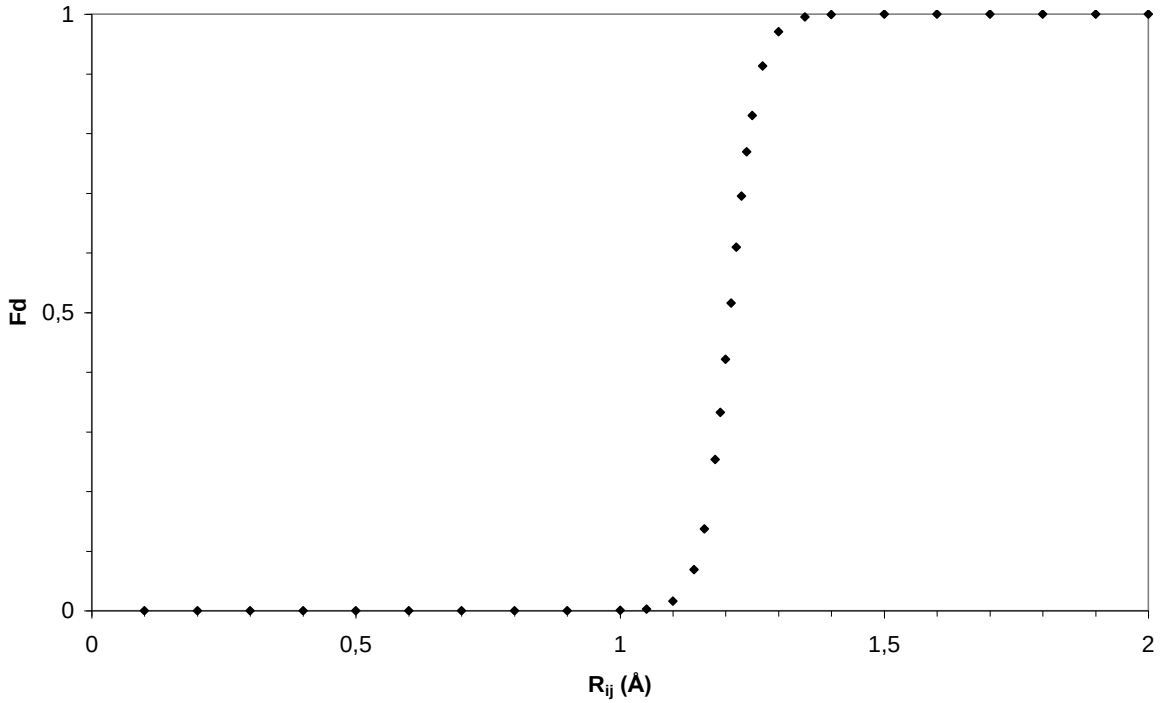
$$d\left(R_{ij}\right)=Fd\left(a,R_{ij}\right)\cdot\sum_{n=3}^{5}f_{2n}\left(b\cdot R_{ij}\right)\frac{C_{2n}^{ij}}{R_{ij}^{2n}}, \tag{24}$$

Az a paraméter a van der Waals rádiuszok köbös közepével (R_{ij}^{vdW}) együtt megadja, hogy milyen kis távolságoknál kapcsoljon ki a korrekció, a b paraméter pedig az adott koefficiensű korrekciós függvények közvetlen tompítását végzi. A korrekciós tagok tompítását a tompító függvényekkel való szorzás jelenti. Ezek értéke 0 és 1 között változhat, a 0 esetben maximális a tompítás, az 1 esetben pedig nincs tompítás. A PBE funkcionál esetében az a paraméter értéke 1,45, míg a b paraméter értéke 1,03 volt. A b = 1,03 paraméter értéke mellett a tompító függvényekből látszik, hogy a nagyobb exponensű tagokat nagyobb távolságnál kezdi

csillapítani az egyenlet és egy adott távolságnál a nagyobb exponensű tagok csillapítása erősebb (9. ábra).



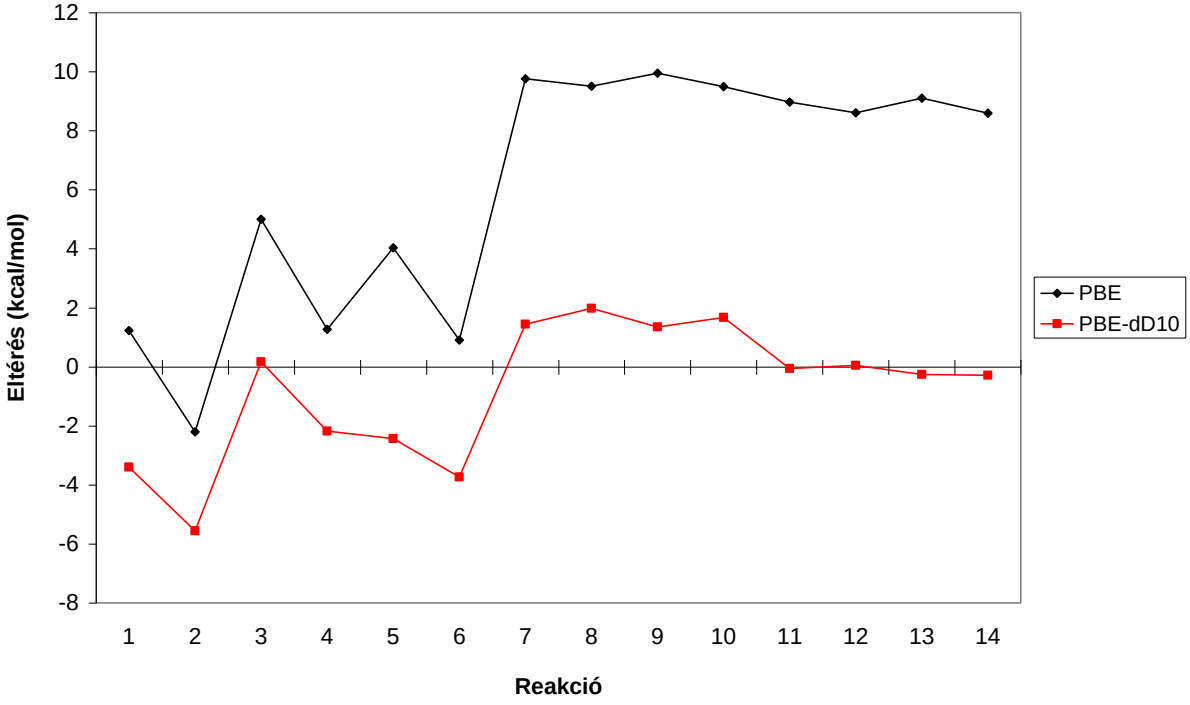
9. ábra A különböző diszperziós tompító függvények lefutása az atomtávolság függvényében az aug-cc-pVTZ (-f,-Hd) bázis alkalmazása mellett a PBE funkcionál hibáira optimalizált dD10 diszperziós korrekció esetében



10. ábra A Fermi tompító függvény lefutása hidrogén-hidrogén atompárokra az atomtávolság függvényében

Ez azzal magyarázható, hogy a nagyobb exponensű tagok kis atomtávolságoknál gyorsabban divergálnak (mindhárom tag eltérő sebességgel tart mínusz végtelen felé). Az *a* paraméter értéke mellett a Fermi tompító függvény hidrogén-hidrogén atompárokra vett lefutásából az látszik, hogy a van der Waals rádiuszokra vett köbös középértéktől (1,2) a tompító függvény korrekciót kikapcsoló hatása nem sokban tér el (10. ábra).

A paraméterek optimalizálása után látható, hogy a PBE-dD10 lényegesen jobb eredményeket ad, mint a PBE funkcionál (11. ábra).



11. ábra A referenciától való eltérés alakulása a 14 reakcióra az aug-cc-pVTZ (-f,-Hd) bázis alkalmazása mellett a PBE és a diszperzió korrigált PBE-dD10 funkcionálok esetében

Továbbá kapott eredmények kisebb hibával terheltek, mint a 25%, vagy 32% egzakt kicserélődést tartalmazó PBE funkcionálok. A PBE-dD10 módszernél a 7-14. reakciók pontossága nagymértékben javult, míg az 1-6. reakciók pontossága kisebb mértékben. Ebből is látszik, hogy a 7-14. reakcióknak nagy diszperziós hibájuk van. A diszperziókorrigált eredményekben már megmutatkozik, hogy a 7-10. reakciók és 11-14. reakciók egymástól eltérően viselkednek (hasonlóan az M06-2X eredményekhez). Ez a furán és a ciklopentadién molekula közötti különbségre vezethető vissza. A furán oxigénatomja helyett ugyanis a ciklopentadiénben az oxigénatomtól elektronikus és sztérikus tulajdonságaiban eltérő metilén csoport foglal helyet. Az endo/exo termékek stabilitásában jelentkező különbségre már az

eredeti PBE módszer is helyesen az exo terméket adja stabilisabbnak, azonban a két konfiguráció energiája között az eltérést túlbecsüli. A PBE-dD10 módszernél az energiakülönbség közelítőleg megegyezik a referenciák közötti különbséggel, mivel a dD10 korrekció az exo termékre nagyobb hatással van, így a PBE-dD10 módszer már alkalmas különböző geometriájú izomerek energiakülönbségét is helyesen leírni.

A dD10 diszperziós korrekció elvégzése a másodperc tört részét veszi csak igénybe, ám a hibrid funkcionálokkal összemérhető, illetve azoknál akár jobb eredményeket is képes szolgáltatni. A számítási idők összehasonlításához szemléletes az aug-cc-pVTZ (-f,-Hd) bázis mellett a 14. reakció termékének számítási idejét megfigyelni (8. táblázat).

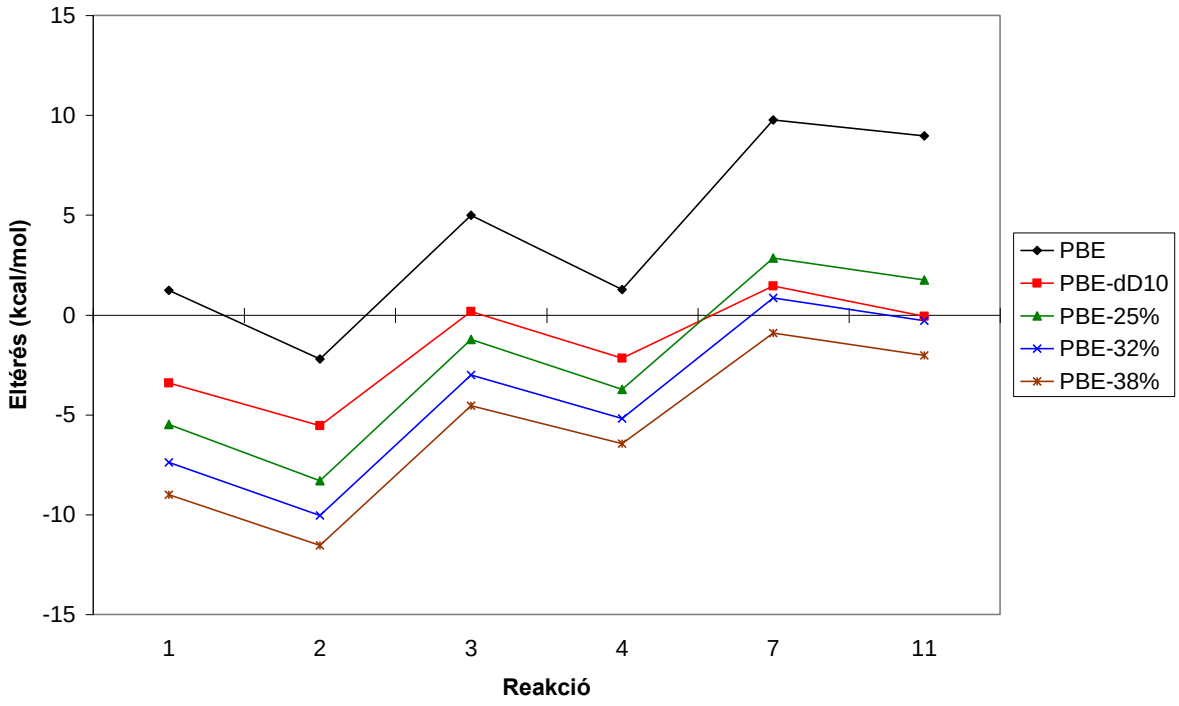
Módszerek	Számítási idők
PBE	28 min 50 s
PBE-dD10	28 min 51 s
PBE hibrid (25%)	1 h 13 min 49 s

8. táblázat A különböző módszerekhez tartozó számítási idők a 14. reakció esetében az aug-cc-pVTZ (-f,-Hd) bázis alkalmazása mellett

Látható, hogy a hibrid módszerek több mint kétszeresére növelik a számítási időt, míg a diszperziósan korrigált értékek számítása lényegében megegyezik a PBE módszerhez szükséges számítási idővel. Ezért ebben az esetben nem célszerű a PBE funkcionálnak a hibrid változatait használni, mivel a számítási idő több, mint kétszeresére is megnövekedhet. Érdekes módon a hibrid funkcionálokra a dD10 korrekció *b* paraméterének optimalizálása (PBE32 esetében *b*=1,015) után ugyanúgy megmarad az egzakt kicserélődés negatív irányba ható eltolása. A hibrid módszerek tehát dD10 korrekcióval nem javíthatók.

6. Következtetések

A Diels-Alder reakció-adatbázis vizsgálataiból származó eredményeket áttekintve egyértelművé válik, hogy az adatbázist módosítani kell. A 7-14. reakciók közel azonos típusú hibákat adnak. A hasonlóság egyrészt a maleinsav-anhidriddel végzett 7-8., illetve 11-12. reakciók, és a maleimiddel végzett 9-10., illetve 13-14. reakciók között mutatkozik meg. Ennek oka valószínűsíthetően a különböző reakciókban részvevő molekulák sztérikus és elektronikus hasonlósága. Másrészt az endo/exo viszonyban álló termékekre vezető reakciópárok esetében a különbség bár jól megfigyelhető, ám más reakciókhoz viszonyítva relatíve kismértékű. Jelentősebb különbség csak a PBE-dD10 módszernél jelentkezik a 7-10. és 11-14. reakciók között. Mivel nem célszerű többször kiszámolni ugyanazt a típusú hibát, ezért elegendő a 7-10. és 11-14. reakciók közül egy-egyet kiválasztani. Az 1-6. reakciók esetében már jobban differenciáltak a hibák. Az 1., 5. és 3., valamint a 2., 6. és 4. reakciók közül a hibákra vonatkozó korábban említett tendenciák miatt célszerű csak a szélső értékeket kiszámítani, és az etilén csoporttal áthidalt termékekre vezető 5. és 6. reakciókat elhagyni. Utóbbiak ugyanis a hibák nagysága és viselkedése tekintetében az 1. és 3., valamint 2. és 4. reakciók által meghatározott szélsőértékek közé esnek.



12. ábra A PBE funkcionálok hibáinak alakulása a módosított Diels-Alder reakció-adatbázison az aug-cc-pVTZ (-f,-Hd) bázis alkalmazása mellett

Ezek alapján egy lehetséges módosítás a DARC adatbázisra az 1-4., 7. és 11. reakciók figyelembevétele (12. ábra).

A módosított és eredeti Diels-Alder reakció-adatbázis teljesítőképességének összehasonlítására az átlagos eltérés (MD), az átlagos abszolút eltérés (MAD) és a hagyományos értelemben vett szórás (RMSD) értékét célszerű megfigyelni (9. táblázat).

	PBE		PBE-25%		PBE-32%		PBE-38%		PBE-dD10	
	DARC	m-DARC	DARC	m-DARC	DARC	m-DARC	DARC	m-DARC	DARC	m-DARC
MD	6,01	4,00	-0,61	-2,36	-2,50	-4,18	-4,13	-5,74	-0,80	-1,60
MAD	6,33	4,63	3,05	3,67	2,84	4,42	4,13	5,74	1,75	2,06
RMSD	7,25	5,67	3,57	4,33	4,20	5,47	5,26	6,70	2,36	2,72

9. táblázat Az eredeti és módosított DARC adatbázis összehasonlítása a használt statisztikai mutatók tekintetében az aug-cc-pVTZ (-f,-Hd) bázis alkalmazása mellett a PBE típusú módszerek esetében

Az MD értékekből az látszik, hogy az m-DARC adatbázis jobban visszatükrözi a módszerek jósági fokát, mint a DARC adatbázis. Az m-DARC adatbázis a DARC adatbázissal szemben nem értékeli túl a hibrid funkcionálok, különösen a PBE-25% funkcionál teljesítőképességét. Az MD értékeket a MAD értékekkel összehasonlítva pedig az látszik, hogy csak kisebb mértékben módosítja a módszer hibájáról alkotott képet a MAD érték figyelembevétele. Ez arra utal, hogy az MD értékek nem fedik a módszerek valódi hibáit. A MAD és az RMSD értékek tekintetében pedig az látszik, hogy abszolút értékben a PBE-32% ugyanolyan hibás, mint a PBE funkcionál. A DARC adatbázis ezt is hibásan mutatta. Az m-DARC adatbázis tehát a PBE-dD10 módszert adja a legjobbnak mindhárom statisztikai mutató tekintetében, és ez összhangban áll a teljes DARC adatbázisnál megfigyelt tulajdonságokkal is. Az m-DARC adatbázis további előnye a DARC adatbázissal szemben, hogy lényegesen rövidebb idő alatt elvégezhető rajta egy adott módszer tesztelése (10. táblázat).

Adatbázis	Tesztelési idő
DARC	4 h 20 min 46 s
m-DARC	1 h 18 min 26 s

10. táblázat Az eredeti és módosított DARC adatbázisok tesztelési ideje a PBE funkcionálra az aug-cc-pVTZ (-f,-Hd) bázis alkalmazása mellett

7. Összefoglalás

A sűrűségfunkcionál módszerek a modern kvantumkémiai számítások széles körben elterjedt, igen hatékony csoportját alkotják. A kvantumkémiai módszerek a számítási sebesség növelése érdekében közelítéseket tartalmaznak, amelyek célja, hogy lecsökkentsék a számítások erőforrásigényét, ugyanakkor az eredmények a kémiai pontosságon belül legyenek. A sűrűségfunkcionál módszerek esetében a kicserélődési-korrelációs funkcionál jósága szabja meg az eredmény pontosságát. A pontosság tesztelésére különböző tesztadatbázisokat hoztak létre, mint például a GMTKN30 adatbázis, melynek egy érdekes része a Diels-Alder reakciókat tartalmazó DARC adatbázis.

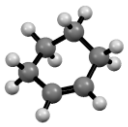
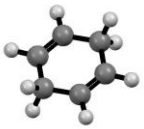
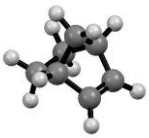
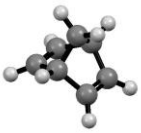
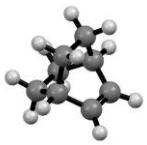
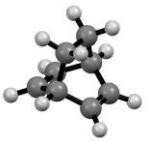
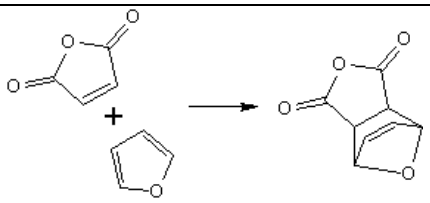
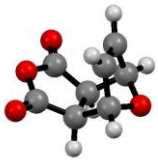
Kimutattam, hogy a DARC adatbázis nincs megfelelően megkonstruálva, mert csak egyszerű szerkezeti hasonlóság alapján lett összeállítva a hibák mélyebb analízise nélkül. Megvizsgáltam az adatbázisban lévő reakciók hibáinak elméleti kémiai és statisztikai jellegét, és azt találtam, hogy egyes reakciók elhagyhatók információvesztés nélkül. Ezek alapján javaslatot tettem az adatbázis módosítására. A módosított DARC adatbázis által szolgáltatott statisztikai mutatók már helyesebben mutatják a módszerek hibáit, jelentősen kisebb számítási erőforrásigény mellett. A funkcionálok tesztelése során meghatároztam az egyes módszerek teljesítőképességét. Az azonos pontosságú funkcionálok közül kiválasztottam a leggyorsabbat, a PBE funkcionált. Meghatároztam azt a bázist, az aug-cc-PVTZ(-f,-Hd)-t, amely kellően gyors és pontos. Megmutattam, hogy a PBE funkcionálbol képzett globális hibrid funkcionálok esetében nem adható meg minden DARC reakcióra egyaránt optimális egzakt kicserélődési energia arány. A hibákat az egzakt kicserélődés súlyának növelése minden típusú reakció esetében hasonló lineáris függvény szerint tolja el. A PBE funkcionállal kapott DARC reakció energiákat az egyesített rövid és hosszú távú kétszeres tompítású dD10 diszperziós korrekcióval korrigáltam. A PBE-dD10 jobb eredményeket adott, mint a hibrid PBE funkcionálok, és a hibákat ténylegesen csökkentette, nem csak lineárisan eltolta. A dD10 korrigált módszerek a hibrid módszerekkel szemben kevesebb, mint fele annyi időt vesznek igénybe. A további kutatások megfelelő irányának tehát a diszperziós korrekció alkalmazását, valamint új korrekciós megoldások kifejlesztését tekintem. A módosított DARC adatbázist a jövőben magasabb szintű funkcionálok tesztelésére is fogom használni. A módosított DARC adatbázissal szerzett tapasztalatok alapján további teszt adatbázisokat kialakítását tervezem.

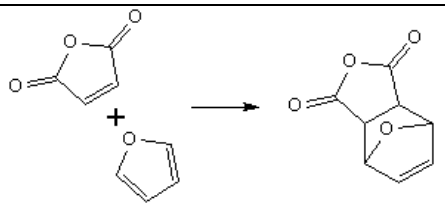
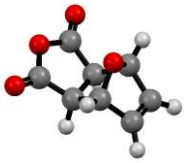
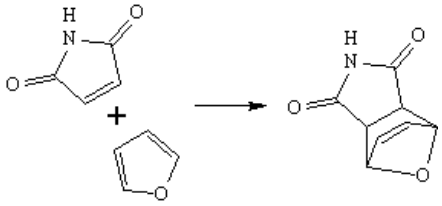
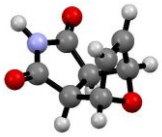
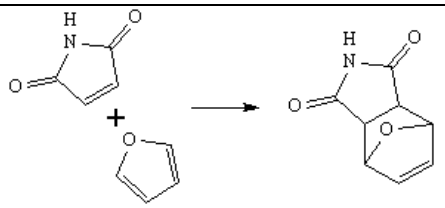
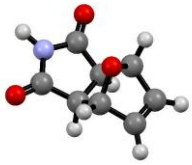
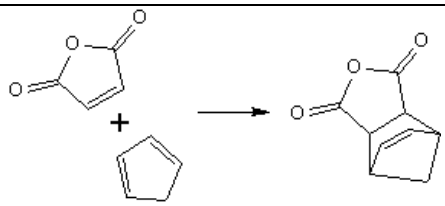
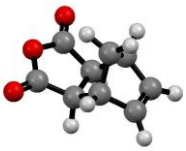
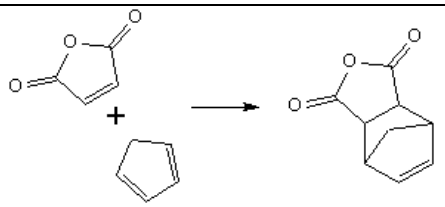
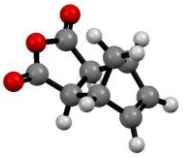
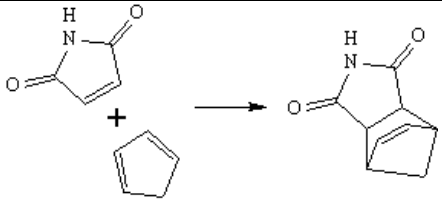
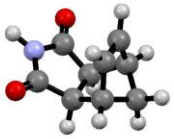
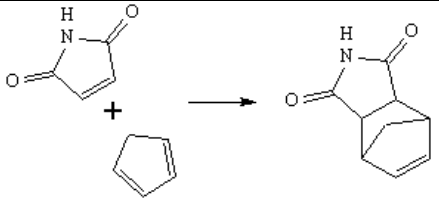
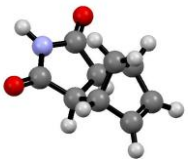
Köszönetnyilvánítás

Köszönöm témavezetőmnek Dr. Csonka Gábor Istvánnak, hogy lehetőséget adott kutatásaimnak, kiemelkedő segítséget nyújtott munkám során és a dolgozat elkészítésében, valamint szabadidejében is mindig rendelkezésemre állt kutatásommal kapcsolatban. Továbbá köszönöm a TÁMOP 4.2.1/B-09/1/KMR-2010-0002 pályázati támogatást, melyet az Intelligens környezetek és e-technológiák tárgykörön belül kutatásaim elvégzéséhez kaptam.

Mellékletek

1. melléklet A Diels-Alder reakció-adatbázisban szereplő reakciók egyenletei, a termékek térszerkezete, és a reakciókhoz tartozó energiaértékek

Sorszám	Reakció	Termék	Reakcióhő (kcal/mol)
1			-43,8
2			-59,3
3			-30,0
4			-33,1
5			-36,5
6			-48,2
7			-14,4

8			-16,2
9			-17,2
10			-19,2
11			-31,6
12			-32,1
13			-34,1
14			-34,4

Irodalom

[1] BOYS, S. F. (1950): Electronic Wave Functions. I. A General Method of Calculation for the Stationary States of Any Molecular System. Proceedings of the Royal Society A Mathematical Physical and Engineering Sciences. 200. 1063. 542-554.

[2] QUINN, M. (2002): Computational Quantum Chemistry. Academic Press, 260.

[3] LEWARS, E. (2003): Computational Chemistry. Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics. Kluwer Academic Publishers. 471.

[4] CSONKA G. I. (1997): Az elektronkorreláció szerepe a kémiában. A sürüség funkcionál elmélet alkalmazásai. MTA Doktori Értekezés.

[5] CSONKA G. I. - KAMINSKY, J. (2011): Accurate Conformational Energy Differences of Carbohydrates: A Complete Basis Set Extrapolation. Journal of Chemical Theory and Computation. 7. 4. 988-997.

[6] PERDEW, J. P. - SCHMIDT, K. (2001): Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy. Aip Conference Proceedings. 577. i. 1-20.

[7] PERDEW, J. P. - RUZSINSZKY A. - TAO, J. - STAROVEROV, V. N. - SCUSERIA, G. E. - CSONKA G. I. (2005): Prescription for the design and selection of density functional approximations: more constraint satisfaction with fewer fits. The Journal of chemical physics. 123. 6. 62201.

[8] MAGYAR R. J. (2003): Adiabatic connection and uniform density scaling: cornerstones of a density functional theory. PhD értekezés.

[9] PERDEW, J. P. - KURTH, S. (2003): Density Functionals for Non-relativistic Coulomb Systems in the New Century. In: A Primer in Density Functional Theory. FIOLHAIS, C. - NOGUEIRA, F. - MARQUES, M. Springer Verlag. 1-55.

[10] SCHWABE, T. - GRIMME, S. (2007): Double-hybrid density functionals with long-range dispersion corrections: higher accuracy and extended applicability. Physical Chemistry Chemical Physics. 9. 26. 3397-3406.

[11] RUZSINSZKY A.- PERDEW, J.P. - CSONKA G. I. - VYDROV, O. A. - SCUSERIA, G. E. (2006): Spurious fractional charge on dissociated atoms: Pervasive and resilient self-interaction error of common density functionals. J. Chem. Phys. 125. 19. 194112.

[12] BALLY, T. - SASTRY, G. N. (1997): Incorrect Dissociation Behavior of Radical Ions in Density Functional Calculations. The Journal of Physical Chemistry A. 101. 43. 7923-7925.

[13] RUZSINSZKY A. - PERDEW, J. P. - CSONKA G. I. - VYDROV, O. A. - SCUSERIA, G. E. (2007): Density functionals that are one- and two- are not always many-electron self-interaction-free, as shown for H2+, He2+, LiH+, and Ne2+. The Journal of chemical physics. 126. 10. 104102.

[14] CSONKA G. I. - JOHNSON, B. G. (1998): Inclusion of exact exchange for self-interaction corrected H3 density functional potential energy surface. Theor. Chem. Acc. 99. 3. 158-165.

[15] PERDEW, J.P. - RUZSINSZKY A. - CONSTANTIN, L. - SUN, J. - CSONKA G. I. (2009): Some Fundamental Issues in Ground-State Density Functional Theory: A Guide for the Perplexed. J. Chem. Theor. Comput. 5. 4. 902-908.

[16] PERDEW, J. P. - ZUNGER, A. (1981): Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. Physical Review B. 23. 10. 5048-5079.

[17] VYDROV, O. A - SCUSERIA, G. E. - PERDEW, J. P. - RUZSINSZKY A. - CSONKA G. I. (2006): Scaling down the Perdew-Zunger self-interaction correction in many-electron regions. The Journal of chemical physics. 124. 9. 94108.

[18] GOUMANS, T. P. M. - EHLERS, A. W. - LAMMERTSMA, K. - WÜRTHWEIN, E.-U. - GRIMME, S. (2004): Improved reaction and activation energies of [4+2] cycloadditions, [3,3] sigmatropic rearrangements and electrocyclizations with the spin-component-scaled MP2 method. Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany). 10. 24. 6468-75.

[19] GRIMME, S. - STEINMETZ, M. - KORTH, M. (2007): How to compute isomerization energies of organic molecules with quantum chemical methods. The Journal of Organic Chemistry. 72. 6. 2118-2126.

[20] PIENIAZEK, S. N. - CLEMENTE, F. R. - HOUK, K. N. (2008): Sources of error in DFT computations of C-C bond formation thermochemistries: pi-->sigma transformations and error cancellation by DFT methods. Angewandte Chemie (International ed. in English). 47. 40. 7746-9.

[21] JOHNSON, E. R. - MORI-SÁNCHEZ, P. - COHEN, A. J. - YANG, W. (2008): Delocalization errors in density functionals and implications for main-group thermochemistry. The Journal of chemical physics. 129. 20. 204112.

[22] NOVÁK L. - NYITRAI J. (1998): Szerves Kémia. Műegyetemi Kiadó, Bp., 541.

[23] SZÁNTAY Cs. (2005): Elméleti Szerves Kémia. Műegyetemi Kiadó, Bp., 440.

[24] HOFFMANN, R. - WOODWARD, R. B. (1965): Orbital Symmetries and endo-exo Relationships in Concerted Cycloaddition Reactions. Journal of the American Chemical Society. 87. 19. 4388–4389.

[25] GARCÍA, J. I. - MAYORAL, J. A. - SALVATELLA, L. (2000): Do Secondary Orbital Interactions Really Exist?. Accounts of Chemical Research. 33. 10. 658-664.

[26] RULÍSEK, L. - SEBEK, P. - HAVLAS, Z. - HRABAL, R. - CAPEK, P. - SVATOS, A. (2005): An experimental and theoretical study of stereoselectivity of furan-maleic anhydride and furan-maleimide diels-alder reactions. The Journal of organic chemistry. 70. 16. 6295-302.

[27] POPLE, J. A. - HEAD-GORDON, M. - FOX, D. J. - RAGHAVACHARI, K. - CURTISS, L. A. (1989): Gaussian-1 theory: A general procedure for prediction of molecular energies. Journal of Chemical Physics. 90. 10. 5622-5629.

[28] GOERIGK, L. - GRIMME, S. (2010): A General Database for Main Group Thermochemistry, Kinetics, and Noncovalent Interactions − Assessment of Common and Reparameterized (meta -)GGA Density Functionals. Journal of Chemical Theory and Computation. 6. 1. 107-126.

[29] CURTISS, L. A. - REDFERN, P. C. - RAGHAVACHARI, K. (2007): Gaussian-4 theory. The Journal of chemical physics. 126. 8. 084108.

[30] GOERIGK, L. - GRIMME, S. (2011): Efficient and Accurate Double-Hybrid-Meta-GGA Density Functionals Evaluation with the Extended GMTKN30 Database for General Main Group Thermochemistry , Kinetics , and Noncovalent Interactions. Journal of Chemical Theory and Computation. 7. 2. 291-309.

[31] NIST adatbázis (http://webbook.nist.gov/chemistry/): Gázfázisú termokémiai adatok. A kísérleti értékeket és azok hibáit a NIST adatbázis adataiból lehet kiszámítani a G3X zéruspont energiákkal korrigálva.

[32] CURTISS, L. A. - REDFERN, P. C. - RAGHAVACHARI, K. - POPLE, J. A. (2001): Gaussian-3X (G3X) theory: Use of improved geometries, zero-point energies, and Hartree–Fock basis sets. The Journal of Chemical Physics. 114. 1. 108.

[33] FRISCH, M. J. - TRUCKS, G. W. - SCHLEGEL, H. B. - SCUSERIA, G. E. - ROBB, M. A. - CHEESEMAN, J. R. - MONTGOMERY, J. A. JR. - VREVEN, T. - KUDIN, K. N. - BURANT, J. - CMILLAM, . J. M. - IYENGAR, S. S. - TOMASI, J. - BARONE, V. -

MENNUCCI, B. - COSSI, M. - SCALMANI, G. - REGA, N. - PETERSSON, G. A. - NAKATSUJI, H. - HADA, M. - EHARA, M. - TOYOTA, K. - FUKUDA, R. - HASEGAWA, J. - ISHIDA, M. - NAKAJIMA, T. - HONDA, Y. - KITAO, O. - NAKAI, H. - KLENE, M. - LI, X. - KNOX, J. E. - HRATCHIAN, H. P. - CROSS, J. B. - ADAMO, C. - JARAMILLO, J. - GOMPERTS, R. - STRATMANN, R. E. - YAZYEV, O. - AUSTIN, A. J. - CAMMI, R. - POMELLI, C. - OCHTERSKI, J. W. - AYALA, P. Y. - MOROKUMA, K. - VOTH, G. A. - SALVADOR, P. - DANNENBERG, J. J. - ZAKRZEWSKI, V. G. - DAPPRICH, S. - DANIELS, A. D. - STRAIN, M. C. - FARKAS O. - MALICK, D. K. - RABUCK, A. D. - RAGHAVACHARI, K. - FORESMAN, J. B. - ORTIZ, J. V. - CUI, Q. - BABOUL, A. G. - CLIFFORD, S. - CIOSLOWSKI, J. - STEFANOV, B. B. - LIU, G. - LIASHENKO, A. - PISKORZ, P. - KOMAROMI, I. -MARTIN, R. L. - FOX, D. J. - KEITH, T. - AL-LAHAM, M. A. - PENG, C. Y. - NANAYAKKARA, A. - CHALLACOMBE, M. - GILL, P. M. W. - JOHNSON, B. - CHEN, W. - WONG, M. W. - GONZALEZ, C. - POPLE, J. A. (2003): Gaussian 03 Revision B.5. Gaussian Inc. Pittsburgh PA.

[34] BECKE, A. D. (1988): Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. Physical Review A. 38. 6. 3098–3100.

[35] BECKE, A. D. (1993): Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. J. Chem. Phys. 98. 7. 5648-52.

[36] PERDEW, J. - BURKE, K. - ERNZERHOF, M. (1996): Generalized Gradient Approximation Made Simple. Physical Review Letters. 77. 18. 3865-3868.

[37] ADAMO, C. - BARONE, V. (1999): Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. The Journal of Chemical Physics. 110. 13. 6158.

[38] ZHAO, Y. - TRUHLAR, D. G. (2008): The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. Theoretical Chemistry Accounts. 120. 1-3. 215-41.

[39] STEINMANN, S. N. – CSONKA G. I. – CORMINBOEUF, C. (2009): Unified Inter- and Intramolecular Dispersion Correction Formula for Generalized Gradient Approximation Density Functional Theory. Journal of Chemical Theory and Computation. 5. 11. 2950-58.

[40] GOERIGK, L. - GRIMME, S. - CHEMIE, T. O. (2011): A Thorough Benchmark of Density Functional Methods for General Main Group Thermochemistry , Kinetics , and Noncovalent Interactions. Phys. Chem. Chem. Phys. 13. 14. 6670-88.