Szupramolekuláris és katalitikus kémiában előforduló bonyolult molekuláris kölcsönhatások pontos modellezése

LŐRINCZ BALÁZS
II. évfolyam, MSc

TDK-dolgozat

Témavezető:
Dr. Nagy Péter
tudományos munkatárs

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék
2023

Tartalomjegyzék

1. Absztrakt **3**

2. Bevezető, motiváció **4**

3. Az alkalmazott hullámfüggvény alapú kvantumkémiai módszerek **7**
3.1. A Møller–Plesset perturbációszámítás 7
3.2. A csatolt klaszter (CC) módszer 8
3.3. A CC módszerek számítási idejének csökkentése 9
3.3.1. A sűrűségillesztés módszere 10
3.3.2. Fagyasztott természetes pálya közelítés 10
3.3.3. Explicit korrelációs (F12) módszerek 11
3.3.4. A lokális természetes pálya (LNO) módszer 12

4. Bázisfüggvények a kvantumkémiában **14**
4.1. Atomcentrált atompálya bázisok 14
4.2. Nem atomcentrált atompálya bázisok 15
4.3. Báziskészlet szuperpozíciós hiba korrekció 17
4.4. Teljes bázis extrapoláció 18

5. Módszerfejlesztés, számításos eredmények elemzése **20**
5.1. A nem atomcentrált bázisfüggvények paramétereinek optimalizálása . . 20
5.1.1. Az irodalmi nem atomcentrált bázisfüggvényeket alkalmazó módszerek és azok fejlesztési lehetőségei 21
5.1.2. Új nem atomcentrált bázisos módszerek fejlesztése 21
5.1.3. Nem atomcentrált bázisfüggvények darabszámának és pozíciójának optimalizálása 25
5.1.4. Nem atomcentrált bázisfüggvények exponenseinek optimalizálása 29
5.1.5. A NAC bázis optimálás tapasztalatainak összegzése 30
5.2. Kis méretű bázis kiegészítése nem atomcentrált függvényekkel 31
5.3. Bázislimit elérése nem atomcentrált bázisokkal 34
5.4. Rutinszerűen használható NAC módszer kidolgozása 38
5.5. Az uNAC módszer alkalmazása nagy molekulákra 42

6. Összegzés és kitekintés **47**

Irodalomjegyzék **48**

Köszönetnyilvánítás

Szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Dr. Nagy Péternek végtelen türelméért, hasznos tanácsaiért, amellyel a munkámat mindvégig segítette.

Köszönet illeti Dr. Gyevi-Nagy Lászlót a számításokban nyújtott sok segítségéért, Dr. Rolik Zoltánt, hogy alapos betekintést nyújtott a kvantumkémiai módszerek elméletébe, illetve Dr. Kállay Mihályt, hogy az általa vezetett kutatócsoportban végezhettem a kutatómunkám.

Külön köszönet illeti Gál Dalmát, Árvai Csabát, Kertész Eriket és Orosz Mátét, akik a munka során mind szakmai, mind baráti tanácsaikkal sok segítséget nyújtottak.

Végül, de nem utolsó sorban köszönöm a Barátnőmnek, Barátaimnak és Családomnak, hogy mindig számíthattam a támogatásukra.

A dolgozat a Kulturális és Innovációs Minisztérium **ÚNKP-22-2-I-BME-152** kódszámú Új Nemzeti Kiválóság Programjának a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési, és Innovációs Alapból finanszírozott szakmai támogatásával készült.

1. fejezet

Absztrakt

A bio- vagy katalitikus kémiában nagy számban jelen lévő, pl. a reakciómechanizmust is jelentősen befolyásoló intermolekuláris kölcsönhatások kísérleti és számítógépes modellezés alapú vizsgálata is rendkívül bonyolult. Például a számításos kémiában rutinszerűen alkalmazott sűrűségfunkcionál módszerek a távolra ható kölcsönhatásokat jelentős közelítésekkel tudják csak kezelni.[1] Ezzel szemben a nagy pontosságú hullámfüggvény módszerek (pl. a csatolt klaszter, coupled cluster, CC) szisztematikusan pontosíthatók, de hagyományos formájukban 20–25 atomos molekulákra is már túlságosan számításigényesek. További nehézség, hogy a nem kovalens kölcsönhatások pontos modellezésére jóval kiterjedtebb bázisfüggvény-készletet kell alkalmaznunk.[2]

A hullámfüggvény módszerek számítási igényének csökkentésére a BME Spektroszkópia Kutatócsoport is javasolt hatékony eljárásokat (lokális természetes pálya, local natural orbital, LNO módszer), így akár több száz atomos molekulák pontos vizsgálata is lehetővé vált [3, 4]. Egy közelmúltban készült tanulmány azonban megmutatta, hogy a kiterjedt és polarizálható molekulakomplexek esetén az LNO-CCSD(T) és további referencia módszerekkel számított kölcsönhatási energiák néhány bonyolult esetben nincsenek összhangban.[5]

Ezek az előzmények motiválták, hogy a kölcsönhatási energiák számítását tovább pontosítsam a molekulakomplexek monomerei közötti kölcsönható régióba helyezett bázisfüggvények felhasználásával (nem atomcentrált, NAC bázisfüggvények). Mivel a korábbi, viszonylag kevés NAC függvényeket hasznosító tanulmány csak kis méretű (10–20 atomos) molekulakomplexeket vizsgált[6, 7], ezért több új NAC bázis alapú számítási protokollt dolgoztam ki, melyek akár több száz atomos komplexekre is alkalmazhatók. Többek közt optimalizáltam a NAC függvények helyzetét, számát, illetve exponenseit a leggyakrabban használt atomcentrált bázisfüggvény-készleteket kiegészítve olyan módon, hogy ez nagyobb és általánosabb szerkezetű molekulakomplexek esetén is alkalmazható legyen. Az új stratégiákat az LNO-CCSD(T) módszerekkel ötvözve kiterjedt szupramolekuláris komplexek kölcsönhatásának, valamint még nehezebben modellezhető organokatalitikus reakciók átmeneti állapotainak leírására hasznosítottam. Az eredmények alapján a kidolgozott NAC függvény módszerek jelentősen növelik a számított molekuláris kölcsönhatások pontosságát, illetve csökkentik a teljes bázis határ eléréséhez szükséges számítási igényt.

2. fejezet

Bevezető, motiváció

A nem kovalens kölcsönhatások, mint a H-kötés, π–π és egyéb diszperziós kölcsönhatások, illetve számos fajta távol ható ionos és poláris kölcsönhatások gyakorlatilag minden molekuláris rendszerben jelen vannak.[8] Ugyan, az explicit töltések elektrosztatikus kölcsönhatásának kivételével, ezek a nem kovalens kölcsönhatások legtöbbször a viszonylag kicsi, néhány tizedtől a néhány kcal/mol értékig terjednek (például apoláris csoportok között a távolság inverz hatodik hatványával lecsengő diszperziós kölcsönhatásokat várhatunk), a kölcsönható részecske párok, hármasok, stb. száma is gyorsan nő a rendszer mérettel.[2] Ezek számának négyzetes vagy akár köbös növekedése pedig a már néhány tucat vagy még több atomos mérettartományban is jelentősen megnöveli ezen nem kovalens kölcsönhatások szerepét számos molekuláris folyamatban. Így befolyásolhatják például reakciók mechanizmusát, azok sztereokémiáját, ezeken keresztül pedig a kitermelési hatékonyságot is. A közismert példák többek közt a szupramolekuláris komplexek, nem kovalens szenzorok, molekula-oldószer kölcsönhatások, katalizátor-szubsztrát és fehérje-ligandum komplexek, felületi kötődés, stb.

Ezen rendszerek számítógépes modellezése is a gyakorlati fontosságuk következtében rendkívül aktívan kutatott terület, amely azonban még ma is számos nehézséggel küzd.[9] A kvantumkémiában leggyakrabban alkalmazott sűrűségfunkcionál elmélet (DFT) alapú módszerek például alapvetően nem tartalmaznak a nem kovalens kölcsönhatások nem-lokális részének leírásához szükséges funkcionálokat, amit leggyakrabban empirikus, páronként additív diszperziós korrekciókkal vagy közelítő nem-lokális funkcionálokkal pótlunk. Ezen korrekciók teljesítménye folyamatosan javul, de még mindig találhatók jelentős pontatlanságok töltött, erősen polarizált, nem egyensúlyi szerkezettel rendelkező, stb. rendszerek esetén, ahol a diszperziós kölcsönhatások a molekuláris környezettel való csatolás miatt eltérnek az empirikus paraméterek meghatározásánál feltételezett független pár kölcsönhatásoktól.[1]

Ezzel szemben a hullámfüggvény alapú kvantumkémiai modellek általában nem tartalmaznak empirikus paramétereket, szisztematikusan javíthatók az egzakt kölcsönhatási energia felé, de hagyományos alakjukban általában túlságosan számításigényesek. [10, 11] A gyakorlatban leginkább a másodrendű Møller–Plesset perturbációszámítás (MP2), a CC módszerek vagy nem kovalens kölcsönhatások esetére speciálisan a szimmetria adaptált perturbációszámítás (SAPT) és a diffúziós kvantum Monte Carlo (DMC) módszerek használhatók (l. 3. fejezet).[2, 12] Ezek közül az MP2 és az alacsony rendű SAPT módszerek akár 100 atomos molekulákra is alkalmazhatók, de

sajnos az elektron-elektron kölcsönhatásokat az MP2 is csak független páronként modellezi, ezért például jelentősen felülbecsüli a polarizálható aromás molekulák közti π–π diszperziós kölcsönhatást.[2] A CC módszercsalád, annak is leginkább az egyszeres (S), kétszeres (D) és perturbatív háromszoros (T) gerjesztéseket figyelembe vevő CCSD(T) tagja, valamint kifejezetten a nem kovalens kölcsönhatási energiákra egyre inkább a DMC módszerek széles körben kémiai pontosságúnak (kb. 1 kcal/mol hiba) ismertek el. Bár hagyományos formájukban a CCSD(T) és a DMC módszerek csak 1–2 tucat atomos molekulákra alkalmazhatók, az utóbbi évek fejlesztései nyomán a lokális CC és az ún. fixed-node (FN) DMC változatok már néhány 100 atomos molekulákra is hasznosíthatók lettek.[5, 9]

Meggyőző eredmény az is, hogy ezen lokális, FN és egyéb, pl. a véges atompálya (AO) bázis hiba, szisztematikus csökkentésével a CCSD(T) és az FN-DMC módszerek kisebb molekulák esetén a numerikus bizonytalanságon belül azonos kölcsönhatási energiákhoz konvergáltathatók.[5, 13] Emiatt meglehetősen váratlan volt a közelmúltban nagy és polarizálható molekulákra kapott jelentősen eltérő CCSD(T) és FN-DMC eredmények feltárása a BME Spektroszkópia csoport közreműködésével.[5] Ez a Nature Communications folyóiratban megjelent tanulmány az egyik közvetlen motivációja a jelen dolgozat témájának is. A tanulmány végeredményeként a 2.1 táblázatban összefoglalva látható, hogy a CCSD(T) és az FN-DMC kölcsönhatási energiájának eltérése a rendszer méretével nem lineárisan nő. A párhuzamosan eltolt benzol dimer esetén (szerkezetet l. az 5.18 ábrán) az eltérés 0,3±0,2 kcal/mol, ami a kémiai pontossághoz képest kicsi, de a két módszer hibakorlátokkal jellemzett pontosságához képest már nem elhanyagolható. Még jelentősebbek a párhuzamosan eltolt koronén dimer és a fullerén a gyűrűben típusú dimerek esetén (szerkezeteket l. az 5.21 és a 6.2 ábrákon) tapasztalt eltérések, melyek rendre 2,5±1,4 kcal/mol és 10,6±3,6 kcal/mol nagyságúnak adódtak, jelentősen a kémiai pontosságon kívül.

2.1. táblázat. Dimer kölcsönhatási energia értékek [kcal/mol] a hibahatárokon belül konvergált LNO-CCSD(T) és FN-DMC referencia módszerekkel.[5]

dimer	atomszám	LNO-CCSD(T)	FN-DMC	eltérés
benzol	24	-2.67 ± 0.07	-2.38 ± 0.12	0,3 ± 0,2
koronén	72	-20.6 ± 0.6	-18.1 ± 0.8	2,5 ± 1,4
C_{60} a gyűrűben	132	-41.7 ± 1.7	-31.1 ± 1.4	10,6 ± 3,6

Az eltérés pontos magyarázata még nem ismert, de vélhetően abból adódik, hogy mindkét módszer esetén vannak olyan hibaforrások, amelyeket a hibakorlátok nem tartalmaztak, mert azok általában elhanyagolhatóan kicsik szoktak lenni. Az FN-DMC módszer esetén például nem volt lehetséges ekkora rendszerekre az általában kiváló FN közelítés hibájának becslése. A CCSD(T) értékek esetén pedig ugyan rendkívül pontosan konvergáltak az LNO közelítések és a véges AO bázis hiba, de pl. a CCSD(T) módszer hibáját az egzakt elektronszerkezetet leíró hullámfüggvényhez képest nem lehetett becsülni. Az eltérések megmagyarázását tovább nehezíti, hogy ezeknek a kiterjedt π-rendszerrel rendelkező molekuláknak a modellezése mindkét módszerrel több százezer processzor mag óra számítási időt igényel.

A dolgozatban ezért olyan módszerek kidolgozása a cél, amellyel jelentősen csökkenthető a CC számításokhoz szükséges AO bázis igény a teljes bázis határ eléréséhez.

Ehhez a kvantumkémiában eddig meglehetősen keveset, ekkora méretű komplexek esetén pedig egyáltalán nem vizsgált nem atomcentrált (NAC) bázisfüggvény módszereket tanulmányozom és fejlesztem tovább. A NAC módszerek, melyeket a 4. fejezetben részletezek, lényege, hogy nem csak a szokásos atomi pozíciókban használunk bázisfüggvényeket, hanem a molekulakomplexek monomerjei közötti térrészben is, mely vélhetően a kölcsönhatásban kiemelt fontosságú. Az irodalomban eddig szinte kizárólag néhány atomos molekulák esetén mutatták ki, hogy a dimerek tömegközéppontjába helyezett egyetlen NAC centrum használata is jelentősen javítja a hullámfüggvény módszerek báziskonvergenciáját.[7] Azonban, ahogy a 4. fejezetben kifejtem, egyik irodalmi módszer sem alkalmas egy az egyben arra, hogy a közel 100 atomos mérettartományban alkalmazható legyen.

Emiatt a dolgozatban több, a gyakorlatban alkalmazható NAC módszer definíciót dolgozok ki és alkalmazok három fő céllal (5.1. fejezet). 1) NAC módszereket tervezek minél kisebb AO bázisok kiegészítésére, amivel rendkívül költséges, CCSD(T)-nél is pontosabb CC módszerek is használhatók a benzol dimer mérettartományában. Ezzel vizsgálható, hogy a CCSD(T) elméleti szint választás az FN-DMC-vel mutatott eltérés mekkora hányadáért lehet felelős (5.2. fejezet). 2) NAC módszerekkel nem csak az atomcentrált AO bázist, hanem a monomerek közti és körülötti teret is telítem, amivel azt vizsgálom, hogy az atomcentrált AO bázis határérték a tényleges teljes bázis limitet elérte-e vagy esetleg hiányozhatnak a nem atomcentrált bázisok által kifejthető komponensek (5.3. fejezet). 3) A rutin alkalmazások szempontjából a leghasznosabb fejlesztés egy univerzális szerkezetekre és monomer molekula mérettel is használható NAC módszer kidolgozása, mely közepes méretű AO bázisokkal is a bázis limithez nagyon közeli kölcsönhatási és reakció energiákat, illetve gátmagasságokat szolgáltat (5.4. fejezet).

3. fejezet

Az alkalmazott hullámfüggvény alapú kvantumkémiai módszerek

A fejezetben röviden ismertetem a kvantumkémiai számításokhoz használt MP perturbációszámítás és a CC módszer elméleti alapjait leginkább az 5. fejezet fejlesztéseinek és alkalmazásainak előkészítésére fókuszálva. Ezen elektron korrelációs módszerek kiindulópontja az elektron-elektron kölcsönhatást átlagtér elven közelítő, az elektronikus hullámfüggvényt egyetlen determinánssal leíró Hartree–Fock (HF) elmélet. Ennek oka, hogy a HF módszer számítási igénye viszonylag kicsi, a részecskék számának (N) negyedik hatványól függ, vagyis $\mathcal{O}(N^4)$-skálázódású. A molekuláris rendszer egzakt energiájához (E_{egzakt}) a HF energián (E_{HF}) felül az elektronok kölcsönhatását figyelembe vevő elektron korrelációs energia hiányzik, ami így $E_{\text{korr}} = E_{\text{egzakt}} - E_{\text{HF}}$ alakban kereshető. Az elektron korreláció praktikusan egzakt számítása a gyakorlatban túlságosan számításigényes, viszont E_{korr} járulék is meghatározó szerepű a kémiai reakciók és a molekuláris kölcsönhatások energiaskáláján. Emiatt az elektron korreláció modellezés ma is aktívan kutatott, hatalmas terület, amelyből a dolgozatban a gyakorlatban két kiemelkedően elterjedt MP és CC módszereket alkalmazom.

3.1. A Møller–Plesset perturbációszámítás

Az MP és a CC módszerek bevezetéséhez kihasználom, hogy a dolgozatban vizsgált összes molekula zárt héjú és ezek szingulett alapállapotát vizsgáljuk, de a dolgozatban fejlesztett NAC módszerek nyílt héjú és nem alapállapoti rendszerekre is alkalmazhatók. Első lépésként megoldjuk a megszorított HF problémát, tehát meghatározzuk a betöltött $(i, j, \dots)$ és virtuális $(a, b, \dots)$ kanonikus HF molekulapályákat (MO) és a hozzájuk tartozó pályaenergiákat (ϵ).

Ezután az MP módszer a teljes rendszer Hamilton-operátorának ($\hat{H}$) és a nulladrendű megoldásként használt Fock-operátornak ($\hat{F}$) a különbségeképpen képzett perturbációs operátorral

$$\hat{V} = \hat{H} - \hat{F} \tag{3.1}$$

definiálható. Továbbá hasonlóan elkülönítjük a perturbációban, vagyis az MP módszer esetén az elektron korrelációban egyre magasabb rendű és emiatt várhatóan egyre kisebb

jelentőségű energia és hullámfüggvény paraméter járulékokat is:

$$E = E^{[0]} + E^{[1]} + E^{[2]} + \dots \tag{3.2}$$

$$T = T^{[0]} + T^{[1]} + T^{[2]} + \dots, \tag{3.3}$$

ahol a rendeket szögletes zárójel, a hullámfüggvény amplitúdókat pedig T jelöli. Ezeket a mennyiségeket az elektronikus Schrödinger-egyenletbe helyettesítve és a megfelelő rendeket leválogatva az MP módszerben a korrelációs energia másodrendű (MP2)[14], vezető járuléka a következő:

$$E^{[2]}_{\mathrm{MP2}} = \sum_{abij} \Big[2(ai|bj) - (aj|bi)\Big] t^{ab}_{ij} = \sum_{abij} \Big[2(ai|bj) - (aj|bi)\Big] \frac{(ai|bj)}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b}\,, \tag{3.4}$$

ahol $(ai|bj)$ a molekulapályákkal képzett négy-centrumos elektron taszítási integrálokat (l. később a 3.8 egyenletben) és t^{ab}_{ij} az elsőrendű MP hullámfüggvény (MP1) kétszeres gerjesztésekhez tartozó amplitúdóit jelöli. Az MP1 amplitúdók értékét az egyenlet második felének megfelelően kifejezhetjük az $(ai|bj)$ integrálokkal és a kanonikus HF pályaenergiákkal.

A dolgozat fejlesztéseinek szempontjából fontos megjegyezni, hogy az MP2, és majd később a CC, korrelációs energia képlet függ a virtuális MO bázistól, ami miatt a korrelációs energia konvergenciája az AO bázis növelésével meglehetősen lassú lesz. Az MP2 módszer előnye a viszonylagos egyszerűsége, mégpedig, hogy a számítási igénye $\mathcal{O}(N^5)$-es skálázódású, mert pl. az $(ai|bj)$ integrál lista mind a négy indexét transzformálni kell a HF MO bázisba. Ezzel szemben az MP2 módszer hátránya, hogy az elektron korrelációt leíró MP1 hullámfüggvény paraméterei függetlenek egymástól, vagyis csak nulladrendű HF paraméterekkel kifejezhetők. Emiatt az MP2 elméletben pl. egy erősebben korreláló i–j elektron pár kölcsönhatásának hatására egy másik, i–k elektron pár kölcsönhatása nem relaxál, mely potenciálisan fontos hatást csak magasabb rendű MP, illetve még inkább a csatolt klaszter módszerekkel tudunk pontosan modellezni.

3.2. A csatolt klaszter (CC) módszer

A CC módszer [10, 11] az elektronok korrelációját exponenciális alakban paraméterezett hullámfüggvénnyel írja le:

$$|\Psi_{\mathrm{CC}}\rangle = \mathrm{e}^{\hat{T}}|\Phi_0\rangle \tag{3.5}$$

melyet esetünkben szintén a $|\Phi_0\rangle$ HF determináns segítségével definiált gerjesztett determinánsokon fejtünk ki. A klaszter operátor,

$$\hat{T} = \sum_{k=1}^{n} \hat{T}_k\ , \tag{3.6}$$

elvben tetszőlegesen magas szintű gerjesztéseket tartalmazhat, azonban a gyakorlatban ezek közül csak a legfontosabbakat tudjuk figyelembe venni a számítási költség kordában tartása miatt. Ezen megszorítás alapján rendre kapjuk az egyszeres (S),

kétszeres (D), háromszoros (T), négyszeres (Q), stb. gerjesztéseket tartalmazó CCS, CCSD, CCSDT, CCSDTQ, stb. módszereket. A megfelelő klaszter operátorokat a Schrödinger-egyenletbe helyettesítve, a dolgozat szempontjából nem kulcsfontosságú, hosszadalmas levezetés után kapjuk az egyes CC módszerek korrelációs energiáját és a CC amplitúdókat meghatározó egyenletrendszer képleteit [10, 11]. A CC korrelációs energia, újfent zárt héjú, alapállapotú rendszerekre, az összes esetben felírható az S és a D CC amplitúdókkal:

$$E_{\mathrm{CC}} = 2\sum_{ai} f_{ai} t_i^a + \sum_{abij} \left(t_{ij}^{ab} + t_i^a t_j^b\right) \Big[2(ai|bj) - (aj|bi)\Big], \tag{3.7}$$

mely amplitúdók viszont attól függnek, hogy azokat melyik klaszter operátorral kapott CC egyenletrendszerrel határoztuk meg. Például a dolgozatban főképp a CCSD és részben a CCSDT egyenletrendszerből kapott amplitúdókkal számított E_{CCSD} és E_{CCSDT} eredmények kapnak szerepet.

A CC módszercsalád nagy előnye, hogy a hullámfüggvény paraméterek a CC egyenletrendszerben magas elméleti szinten csatoltak már CCSD szinten is, illetve hogy az exponenciális hullámfüggvény alak miatt a klaszter operátorból hiányzó többszörös gerjesztésekhez tartozó amplitúdók is megjelennek alacsonyabb gerjesztési szintű mennyiségek szorzataként. Emiatt, bár mind az MP mind a CC sorozatban szisztematikusan javulnak a korrelációs energiák a gerjesztési szintek növelésével, a CC sorozat sokkal gyorsabban tart az egzakt korrelációs energiához, mint az MP [10, 11]. A CC módszerek hátránya a magas számítási igény, amely már CCSD, CCSDT és CCSDTQ szinteken $\mathcal{O}(N^6)$, $\mathcal{O}(N^8)$ és $\mathcal{O}(N^{10})$ skálázódású. Emiatt ezen CC módszerek gyakorlati alkalmazhatósága rendre kb. 25–30[15], 10–15[16] és 5–8[17] atomos molekulákig terjed.

A gyakorlatban a kémiai pontosság, vagyis kb. 1 kcal/mol pontos reakció és kölcsönhatási energiák, eléréséhez a csatolt háromszoros gerjesztések [11, 18], a még pontosabb, 1 kJ/mol hibával rendelkező termokémiai mennyiségek számításához pedig gyakran csatolt négyszeres gerjesztések[17] is szükségesek. Ezek számítási igény szempontjából hatékonyabb figyelembe vételére kombinálhatók a CC és a perturbációszámítás elemei. Különösen sikeres közelítés a CCSD módszert és a háromszoros gerjesztéseket perturbatívan közelítő eljárást kombináló CCSD(T) módszer, amely még viszonylag elérhető $\mathcal{O}(N^7)$-es skálázódása és a kimagasló pontossága miatt a kvantumkémia „gold standard" módszereként ismert.[11, 18] Az analóg, $\mathcal{O}(N^9)$-es skálázódású CCSDT(Q) módszer szintén a perturbációszámítás segítségével korrigálja a CCSDT eredményeket csatolt négyszeres gerjesztések járulékaival.[19]

3.3. A CC módszerek számítási idejének csökkentése

Ahhoz, hogy rutin módon lehessen kémiai pontosságú számításokat végezni 25–30 atomos molekuláknál nagyobb rendszerekre is, a CC módszerek számítási idejét csökkenteni kell a pontosságuk megőrzése mellett. Ez a fejezet a dolgozatban felhasznált költségcsökkentő módszereket mutatja be, szorítkozva a NAC eljárások fejlesztéséhez és alkalmazásához szükséges részletességre.

3.3.1. A sűrűségillesztés módszere

A dolgozatban vizsgált nagy molekulák eseten a korrelációs módszerek által eddig mindenhol felhasznált kételektron integrálok számítása és tárolása már nem kivitelezhető. Például egy közepes méretű 30 atomos molekula esetén is, már egy közepes méretű AO bázis könnyen tartalmazhat közel 1000 pályát, melyhez tartozó négy-centrumos kételektron integrálok tárolása már 1 terabájt adatot igényelne. Ez az adatmennyiség csökkenthető a sűrűségillesztés (density fitting, DF) közelítés segítségével.[20, 21]

A DF módszer az általános, $p, q, r, s \ldots$ MO indexekkel felírt

$$(pq|rs) = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_p^*(\mathbf{r_1})\varphi_q(\mathbf{r_1}) \frac{1}{|\mathbf{r_1} - \mathbf{r_2}|} \varphi_r^*(\mathbf{r_2})\varphi_s(\mathbf{r_2}) \mathrm{d}\mathbf{r_1}\mathrm{d}\mathbf{r_2} \tag{3.8}$$

kételektron integrált közelíti, ahol φ az MO-kat, $\mathbf{r_1}$ és $\mathbf{r_2}$ pedig az elektron koordinátákat jelöli. A DF módszer a $(pq|$ és $|rs)$ pályaszorzatok segédbázisban történő kifejtésével közelíti a $(pq|rs)$ integrált a következőképp:

$$(pq| \approx \sum_{\mu} C_{pq}^{\mu}(\mu|. \tag{3.9}$$

Itt a $(\mu|$ mennyiségek a segédbázis függvényei, melyeket a gyakorlatban szintén atomcentrált atompálya alakú függvényeknek választunk. Továbbá a $C_{pq}^{\mu}(\mu|$ kifejtési együtthatók ismertek zárt alakban, ha azokat a DF integrál hiba legkisebb négyzeteken alapuló minimalizásával vezetjük le.[20, 21] Ennek eredményeképp a DF közelítéssel a négy-centrumos integrálok három- és két-centrumos integrálokra faktorizálódnak:

$$(pq|rs) \approx \sum_{\mu\nu} J_{pq}^{\mu}[V^{-1}]_{\mu\nu}J_{rs}^{\nu}, \tag{3.10}$$

ahol $V_{\mu\nu} \equiv (\mu|\nu)$ és $J_{pq}^{\mu} \equiv (\mu|pq)$ jelöléseket vezettük be.

Ezzel a DF módszer jelentősen csökkenti az MP és CC módszerekhez használt MO bázisban számolt kételektron integrálok számítási és tárolási költségét is a megcélzott pontossághoz képest elhanyagolható numerikus pontatlanság mellett. Utóbbi feltétele, hogy a segédbázis megfelelően kifejtse a rendszerben előforduló $(pq|$ pályaszorzatokat, melyhez tipikusan az AO bázisnál nagyjából háromszor annyi függvényt tartalmazó segédbázis használata szükséges (l. 4. fejezet). A NAC bázisok kapcsán megjegyzendő technikai nehézség, hogy azok viszonylag ritka alkalmazása miatt nincsenek vagy csak nagyon ritkán vannak kidolgozva és optimálva a DF segédbázisok, így a 4. fejezetben a NAC bázisokhoz megfelelő DF bázisokat is be kellett vezetni.

Összességében az itt összegyűjtött előnyei miatt a DF közelítést az összes, dolgozatban alkalmazott módszer esetén, tehát a HF, MP2 és CC módszerekkel is alkalmazom.

3.3.2. Fagyasztott természetes pálya közelítés

A DF módszer kiválóan csökkenti a legfeljebb $\mathcal{O}(N^5)$-es skálázódású integrál számítási és tárolási lépéseket, azonban nem csökkenti az ennél magasabb hatvány szerint skálázódó CC módszerek legszámításigényesebb lépéseit. Erre a célra bevett módszer az ún. fagyasztott természetes pálya (frozen natural orbital, FNO) módszer, ahol a

gyakorlatban egy közelítő hullámfüggvény segítségével megbecsüljük, hogy egy pontosabb, de költségesebb módszerhez mik az AO bázisban kifejthető legfontosabb, molekulaspecifikus pályák és hogy az AO bázis mely altere az, amely az adott molekula elektron korrelációjához csak elhanyagolható mértékben járul hozzá. A leggyakoribb és a dolgozatban is alkalmazott eljárás, hogy a költséghatékonyan számítható MP1 amplitúdókkal képezzük a rendszer egyrészecske sűrűségmátrixát. Ennek a sajátértékei a sajátvektorokként kapott természetes pályákhoz tartozó korrelált betöltési számok. Megmutatható, hogy az egzakt természetes pálya bázist használva konvergál leggyorsabban a korrelált hullámfüggvények kifejtése.[22] Emiatt a természetes pálya bázis egy olyan molekula specifikus bázis, ahol a betöltési számok nagysága szerinti csökkenő sorrendben a természetes pályák járuléka a korreláció számításhoz fokozatosan csökken.

Emiatt a gyakorlatban az MP1 amplitúdókkal képzett természetes pályák közül egy bizonyos betöltési szám küszöb alatt a legkevésbé fontos természetes pályákat a CC számítások szempontjából befagyasztjuk, vagyis ezekre a pályákra gerjesztő klaszter amplitúdókat nullának tekintjük.[23, 24] A kapott FNO-CC korrelációs energiát pedig korrigáljuk az FNO-k járulékával, amit MP2 szinten becsülhetünk hatékonyan:

$$E_{\mathrm{FNO-CC}} = E_{\mathrm{CC}}^{\mathrm{FNO}} + E_{\mathrm{MP2}}^{\mathrm{MO}} - E_{\mathrm{MP2}}^{\mathrm{FNO}}\,, \tag{3.11}$$

ahol a jobb oldalon a korrelációs energia járulékok felső indexe azt jelöli, hogy azokat az FNO vagy a teljes MO bázisban értékeltük ki.

Az FNO módszerrel így a virtuális bázis mérete jelentősen tömöríthető, mely a CCSD(T) és a CCSDT(Q) módszerek esetén rendre a tömörítési faktor negyedik és ötödik hatványa szerint csökkenti a számítási igényt. Például a CCSD(T) pontosságának megtartása mellett háromszoros és négyszeres zéta AO bázisokkal rendre az FNO bázis tipikusan a virtuális bázis 70–80%-ára és 50–60%-ára tömöríthető.[24] A NAC függvények szempontjából ígéretesek azok a tapasztalatok, miszerint a báziskészlet szuperpozíciós hiba csökkentéséhez használt, nem atomcentrumra helyezett függvények használatakor (l. 4.3 fejezet) az FNO tömörítési hányad még jelentősebb az atommagot és elektronokat nem tartalmazó pályacentrumok bázisfüggvényeinek körében.[24]

3.3.3. Explicit korrelációs (F12) módszerek

Az előző fejezet alapján ugyan az FNO módszer lehetőséget ad viszonylag nagy AO bázisok használatára és tömörítésére, a bázishatár elérése közepes és nagyobb molekulák esetére (30–50 atom felett) az FNO-CCSD(T) módszerrel is kihívás marad.[24] Továbbá az MP2 energiát szükséges a teljes AO bázisban is kiértékelni a 3.11 egyenlet MP2 alapú FNO korrekciójához. Ezen problémák fontossága miatt több évtizede aktívan kutatott terület az elektron korrelációs módszerek lassú konvergenciájának alaposabb megértése.[25, 26] Az egyik ok az elektronok közötti korrelációt leíró hullámfüggvények alakjában keresendő, melyről ismert, hogy két elektron távolságának (R12) kicsi értékére a hullámfüggvény R12-vel arányos. Emiatt az R12 nulla határértékében a hullámfüggvény csúcsot (ún. cusp) tartalmaz, amelyet még nagy Gauss-függvényekből álló AO bázisokkal sem lehet pontosan kifejteni.

Ennek a megoldására az explicit korrelációs módszerek a hullámfüggvényhez az R12-től expliciten függő tagot adnak hozzá, mely így jelentősen segíti a cusp leírását és csökkenti az AO báziskészlet igényt. Gyakorlatban ezek a kételektron függvények

$F_{12} = -(1/\gamma)\mathrm{e}^{-\gamma R_{12}}$ alakú korrelációs faktor szerint függnek az R12 koordinátától, ahol γ a kardinális számtól függő, ismert exponens. Emiatt az ezt a korrelációs faktort alkalmazó módszerek az F12 rövidítést alkalmazzák. A dolgozat szempontjából nem releváns ismertetni az alkalmazott MP2-F12[27] és CCSD(F12*)(T+)[28, 29] módszerek rendkívül technikai és komplikált elméleti hátterét, csupán a gyakorlati alkalmazások szempontjából fontos részleteket emelem ki.

Egyrészt az alkalmazott MP2-F12[27] és CCSD(F12*)[28] módszerek az MP2 és CCSD alapú F12 eljárások leghatékonyabb változatai, melyek megfelelő F12 módszerekhez optimalizált AO bázisokkal kombinálva 1 vagy akár 2 kardinális számmal kisebb bázisokkal is hasonló bázis konvergenciát érnek el, mint az F12 tagok nélküli MP2 és CCSD módszerek.[25, 26] Például az F12 eredmények már kettős zéta bázisokkal is hasonlóan pontosak, mint a hagyományos korrelációs módszerek majd négyszeres zéta minőségű bázisokkal. A CCSD(F12*) eredmények korrigálására pedig a BME Spektroszkópia Csoportban tavaly bevezetett CCSD(F12*)(T+) módszer javasolt, mely az F12 korrekcióktól mentes (T) energiák bázis konvergenciáját az MP2-F12 és az MP2 korrelációs energiák hányadosával skálázva jelentősen javítja.[29]

A dolgozat NAC módszereinek szempontjából fontos megjegyezni, hogy az F12 módszerek leginkább a kicsi elektron-elektron távolságok esetét, pl. egy monomeren belüli elektronok korrelációját javítják jelentősen. Ennek természetesen fontos szerepe van a monomerek közti kölcsönhatások kapcsán is, mivel a CC módszerek harmad- és magasabb rendű tagjaiban csatol az F12 módszerekkel pontosabban leírt intramonomer korreláció a másik monomeren lévő elektronok járulékaival. Azonban az F12 módszerek kevésbé hatékonyak a távoli elektronok korrelációs járulékainak javítására, ami miatt ígéretes kombinálni az F12 módszereket a kifejezetten erre a célra bevezetett NAC módszerekkel.

3.3.4. A lokális természetes pálya (LNO) módszer

Mivel sem az FNO sem az explicit korrelációs módszerek nem csökkentik a CC egyenletek skálázódását, így önmagukban ezek a módszerek a legfejlettebb programokkal is csupán 30–50 atomig tudják kitolni a bázishatárhoz közeli CCSD(T) számítások korlátait.[24, 29]

Ahhoz, hogy ekkora méretben rutinszerűen, illetve hogy még nagyobb molekulákra is tudjunk pontos CCSD(T) számításokat végezni, kihasználhatjuk, hogy egy kiterjedt molekula távoli részleteire lokalizált MO-k elektronjai közötti kölcsönhatás a távolság inverz hatodik hatványával lecseng. Ezeket a távoli és gyenge kölcsönhatásokat a lokális korrelációs módszerek a CC módszereknél jóval alacsonyabb számítási igényű képletekkel, pl. közelítő MP2 elven veszik figyelembe.[30] Így határesetben lineáris skálázódással számíthatjuk a jelentősebb korrelációs energia járulékokat a távoli kölcsönhatások leválasztása után. Ugyan a dolgozatban tanulmányozott közel 100 atomos rendszerek esetén még nem érjük el a lineárisan skálázódó tartományt, a lokális közelítésekkel így is jelentősen csökkenthető a lokális CC módszerek skálázódása.

A lokális CC számítások kivitelezhetőségéhez az is fontos, hogy a skálázódás csökkentése mellett a legmagasabb hatvány szerint skálázódó műveletek száma is csökkenjen, pl. a CCSD egyenletek és a (T) korrekció számításakor. Ennek érdekében a legfejlettebb lokális CC módszerek a lokális közelítések mellett FNO jellegű közelítéseket is

hasznosítanak.[4, 31, 32] A dolgozatban a BME Spektroszkópia Kutatócsoport által fejlesztett lokális természetes pálya (local natural orbital, LNO) módszert alkalmazom, mert az LNO-CCSD(T) módszer[3, 4, 33] már több független kutatócsoport összehasonlító elemzése alapján is a leghatékonyabb és legpontosabb lokális CCSD(T) változat reakciók és molekuláris kölcsönhatások vizsgálatára is.[34–37]

Az LNO-CCSD(T) módszer rövid ismertetéséhez induljunk ki a végső energia képletből [3, 4]:

$$E^{\mathrm{LNO-CCSD(T)}} = \sum_I \left[\delta E_I^{\mathrm{LNO-CCSD(T)}} + \Delta E_I^{\mathrm{MP2}} + \frac{1}{2} \sum_J^{\text{távoli p.}} \delta E_{IJ}^{\mathrm{MP2}} \right]. \tag{3.12}$$

Ezen LNO-CCSD(T) korrelációs energia kiértékeléséhez először lokalizáljuk a betöltött MO-kat (LMO), melyeket I és J jelöl a fenti képletben. Ezután a távoli LMO-k elektronjainak korrelációs energia járulékát hatékony, közelítő MP2 elven számítjuk, mely az utolsó $\delta E_{IJ}^{\mathrm{MP2}}$ járulékokat adja. A maradék, erősen kölcsönható elektronpárok korrelációs energia járulékait már magasabb elméleti szinteken számítjuk. Ehhez minden I LMO-hoz meghatározzuk az I LMO-val erősen korreláló elektron párjainak listáját, illetve az ezen párok korrelációjához szükséges virtuális MO-k listáját, amit domén közelítésnek hívunk. A doménokon belül még tovább csökkentjük a számítási igényt a domén centrumában elhelyezkedő, I-edik LMO korrelációs energia járulékának leírásához optimális LNO-k bevezetésével. Ebben a tömörített LNO bázisban megoldott CCSD(T) egyenletek adják a 3.12 egyenlet első tagját: $\delta E_I^{\mathrm{LNO-CCSD(T)}}$. Emellett, az FNO módszer 3.11 képletéhez hasonlóan az LNO közelítésre is alkalmazunk egy MP2 alapú korrekciót minden I-edik LMO esetén: $\Delta E_I^{\mathrm{MP2}}$.

Mivel a lokális korrelációs módszerekkel egyik korábbi NAC módszert sem kombinálták még, meg kell gondolni, hogy a fenti lokális közelítések alkalmazhatók-e a NAC bázisokkal is. Ebből a szempontból az LNO-CCSD(T) módszerrel korábban counterpoise (CP) korrekcióval ellátott kölcsönhatási energia számításokat a legígéretesebb megvizsgálni. Mivel a CP eljárást a 4.3 fejezet részletezi, itt annyit érdemes megemlíteni, hogy a CP korrekció esetén egy molekulakomplex kölcsönhatási energiához a monomer számítások esetén is a teljes dimer bázist használjuk fel. Emiatt a monomer saját bázisa mellett a másik monomer atomjainak pozícióiban nem atomcentrált AO-kat is alkalmazunk. A másik monomer atomjai tipikusan még távolabb vannak a számított monomer atomjaitól, mint a dolgozatban használt NAC centrumok. Emiatt várhatóan a CP korrekciók esetére is alaposan tesztelt[4, 5, 38] LNO-CCSD(T) módszer alkalmas lesz a NAC eljárásokkal is pontos számítások kivitelezésére. Ezt a feltételezést később lokális közelítés mentes NAC bázisokkal végzett számításokkal tervezzük igazolni. A pontos korrelációs energiák számításához arra van szükség, hogy a NAC pozíciókban lévő AO-k és virtuális pályák szükség szerint bekerüljenek a megfelelő LMO doménokba, melyet a számítások eredmény fájljaiban utólag lehetett ellenőrizni, csakúgy mint korábban a CP korrekció használata esetén.[4, 5, 38]

A 3. fejezetben bemutatott hullámfüggvény alapú módszerek kapcsán megemlítendő technikai részlet, hogy az összes számítást a BME Spektroszkópia Kutatócsoportban fejlesztett Mrcc kvantumkémiai programcsomag 2022. évi változatával végeztem.[39, 40]

4. fejezet

Bázisfüggvények a kvantumkémiában

A 3. fejezetben bemutatott kvantumkémiai módszerek esetén további közelítés a véges számú bázisfüggvényt tartalmazó atompálya (atomic orbital, AO) bázisok használata. Ezen kémiai folyamatok modellezésére fejlesztett AO bázisokkal fejtjük ki pl. a HF módszerben meghatározott molekulapályákat és ezen AO bázisok definiálják a korreláció számításhoz használt determináns kifejtéssel lefedhető sokrészecskés függvényteret is. Egy hipotetikus teljes bázis használatával elvben tökéletesen lehetne reprezentálni a pályákat és a HF, MP, CC stb. módszerekkel kapott hullámfüggvényeket, de a gyakorlatban elegendően nagy, véges méretű bázisokkal is kellően meg tudjuk közelíteni a bázis limitet, pl. kísérleti adatokkal való összevetéshez.[10] A számítások kivitelezhetőségéhez azonban minél tömörebb bázis kifejtésre kell törekedni. A következőkben áttekintem a kvantumkémiában alkalmazott hagyományos, atomcentrált bázisfüggvények tulajdonságait (4.1 fejezet), illetve a dolgozat témáját adó nem atomcentrált bázisfüggvények irodalmát (4.2 fejezet). A 4.3 és a 4.4 fejezetekben pedig a báziskonvergencia gyorsítására rutinszerűen alkalmazott counterpoise korrekciós és báziskészlet extrapolációs eljárásokat ismertetem.

4.1. Atomcentrált atompálya bázisok

A dolgozatban kizárólag Gauss-típusú atompályákat (Gaussian Type Orbital, GTO) alkalmazunk, bár megemlíthető, hogy ritkábban Slater-típusú (Slater Type Orbital, STO), síkhullám, stb. függvények is használhatók.[10] A GTO függvények gömbi polár koordinátás felírásában a radiális rész tartalmazza a Gauss-függvény részletet, melyet a gömbfüggvényekkel leírt szögfüggő résztől az alábbiak szerint választhatunk le:

$$R_{nl}^{\mathrm{GTO}}(r) = \frac{2(2\alpha)^{\frac{3}{4}}}{\pi^{\frac{1}{4}}}\sqrt{\frac{2^{2n-l-2}}{(4n-2l-3)!!}}(\sqrt{2\alpha}r)^{2n-l-2}\exp(-\alpha r^2)\ . \tag{4.1}$$

Itt az r koordinátát a GTO centrumát és a koordináta origóját kijelölő atommag pozíciójától mérjük. Az α paraméter a bázisfüggvény exponense, melynek kicsi (nagy) értéke térben kiterjedtebb (kompaktabb) GTO-kat eredményez. Ezek közül a legkisebb exponensű, ún. diffúz függvényeknek fontos szerepe van a távoli kölcsönhatások leírásakor. Az l-lel jelölt mellékkvantumszám maximális értékét az n főkvantumszám határozza meg: $l = -n+1, ..., 0, ..., n-1$, melyek a GTO radiális és szögfüggő részét

is meghatározzák és segítségükkel, pl. hidrogénre helyezett p-, vagy szénre helyezett d-függvényekkel, polarizációs függvényeket vezethetünk be.

A 4.1 egyenlet ún. primitív GTO függvényeiből a gyakorlatban kontrahált GTO bázisokat kombinálunk, mellyel tovább csökkenthető a megfelelő pontosságú kifejtéshez elegendő bázisfüggvények száma. A legkisebb, minimális bázis a semleges atomok betöltött pályáinak minimális kifejtésére elegendő kontrahált pályát tartalmaz. Például a Pople által bevezetett STO-3G minimális bázis három primitív Gauss-függvénnyel közelít egy minimális készlet Slater-pályát.[41] A kémiai folyamatokban legfontosabb vegyérték elektronok leírására általában a minimális bázisok nem elegendők, de mivel legtöbbször a törzs elektronokéra igen, így az ún. hasított vegyérték bázisokkal függvényszám takarékosan növelhetők a bázisok. A Pople-féle sorozatban pl. a 6-31G bázist is fogom alkalmazni, amely a törzs elektronokra 6, a vegyértékre pedig egy 3 és egy 1 primitív Gauss-függvényből kontrahált AO-t alkalmaz. A bázisok ebből a szempontból szisztematikusan javíthatók a vegyérték elektronok kétszeres, háromszoros, négyszeres zéta minőségű leírásával. A Pople-bázisokkal polarizációs függvényeket is alkalmazok, pl. a 6-31G** bázis a 6-31G bázison felül a hidrogén és nemhidrogén atomokon egyaránt tartalmaz ilyen pályákat, amit ** jelöl.

Az elektron korreláció hatékony leírására leggyakrabban a Dunning által fejlesztett ún. korreláció konzisztens (cc) báziskészleteket használjuk.[42, 43] A dolgozatban legtöbbet használt Dunning bázisokat tömören az (aug-)cc-pVXZ jelöléssel adhatjuk meg, ahol a p a polarizációs függvényeket, VXZ a vegyérték X zéta minőséget jelenti, ahol X=D, T, Q, 5, stb. jelöli a kétszeres, háromszoros, négyszeres, ötszörös stb. minőségű bázisokat. Az *aug* jelölés ezen felül további diffúz függvények hozzáadását kódolja, ha pedig csak a nehéz atomokon, de a hidrogén atomokon nem használunk diffúz függvényeket, akkor az aug'-cc-pVXZ jelölést fogom alkalmazni.

A DF közelítés alkalmazása kapcsán a dolgozat fejlesztéseinek szempontjából technikai részlet, hogy a használt AO bázisokhoz optimált megfelelő HF és korrelációs DF segédbázisokat alkalmaztam.[44, 45]

4.2. Nem atomcentrált atompálya bázisok

A nem atomcentrált atompálya bázisok kvantumkémiai alkalmazása leginkább Tao és munkatársainak munkásságához köthető, akik pl. hélium dimer kölcsönhatási energiáját vizsgálták negyedrendű MP (MP4) módszerrel.[46] Az általuk használt kifejezetten nagy 5 db s, 4 db p és 3 db d pályát tartalmazó atomcentrált AO bázist (5s4p3d) további, a tömegközéppontra (tkp) centrált nem atomcentrált (NAC) bázis sorozattal egészítették ki: 3s, 3s3p, 3s3p2d, 3s3p2d1f, 3s3p2d1f1g. Ezen vizsgálatok szerint a kevésbé kiterjedt AO bázisokat NAC bázissal is kiegészítve hasonlóan pontos kölcsönhatási energiákat lehetett kapni, mint a legnagyobb AO bázisokkal, így jelentősen csökkentve a költséges MP4 számítások erőforrás igényét.

Tao és munkatársai már az 1990-es években feltételezte, hogy a NAC bázisok nem csak a hélium dimer, hanem nagyobb méretű komplexek kölcsönhatásainak pontos leírására is alkalmasak, melyet azonban meglehetősen kevés csoportban vettek át azóta.[7, 47–49] A dolgozat szempontjából a két legfontosabb fejlesztés a Tao-féle eljárás alkalmazása valamivel nagyobb komplexek esetén a Høyvik-csoportban [7], illetve a NAC

centrumok elhelyezésének általánosítása a tömegközépponti pozición túl a Neogrády-csoportban.[49] A Høyvik-tanulmányban két rutinszerűen használt kölcsönhatási energia tesztkészletet, rendre legfeljebb 6 és 18 atomos monomerekkel, vizsgáltak a dimerek tömegközéppontjába helyezett 3s3p2d1f1g, aug-cc-pVDZ és aug-cc-pVTZ NAC bázisokkal.[7] A kisebb dimerekre Tao eredményeivel analóg módon jelentős javulást hozott a NAC bázisok használata és a nagyobb dimerekre is sikerült az AO és NAC bázis kombinációval a tisztán AO bázisok eredményein javítani adott teljes bázisfüggvény szám mellett. Azonban, a rendszer méretének növelésével egyre kisebb lett a NAC bázisból származó korrekció, ami a dolgozat eredményeinek fényében azzal magyarázható, hogy viszonylag nagy monomerek (pl. benzol vagy pentán) esetén már nem feltétlen elegendő egy darab NAC centrum alkalmazása. A Høyvik-tanulmány ezt a nehézséget nagy és diffúz NAC bázisok alkalmazásával próbálta megoldani, melyekkel az 3s3p2d1f és 3s3p2d1f1g méretekig kellett elmenni a kiterjedtebb monomerek esetén. Megemlítendő még, hogy a nagyjából a monomerek középpontjára eső szakaszra (manuálisan) helyezett két NAC centrummal a jól konvergált kölcsönhatási energiák a várakozásnak megfelelően nem módosultak jelentősen.

Ezzel párhuzamosan Neogrády és munkatársai egy alternatív NAC centrum generáló módszert dolgoztak ki, mely hálószerűen körbeveszi a kölcsönható monomereket NAC centrumokkal (l. pl. az 5.17 és az 5.20 ábrákon).[6, 49] Mivel ezt az eljárást is továbbfejlesztem a dolgozatban, így bemutatom ennek a fontosabb részleteit is. A monomerek köré generált NAC centrum háló készítés első lépéseként a monomerek minden atomját körülveszik egy optimálandó sugarú gömbbel, melyek felületére fognak kerülni a NAC centrumok. Ehhez a gömbfelületek unióját képzik és erre kívülről, a monomer főtengelyeinek irányából egy optimálandó rácsszélességű rácsot vetítenek. A vetítés után pedig egy küszöbértéknél egymáshoz közelebb került pontok közül csak az egyiket tartják meg. Ezután a megmaradó NAC centrumokra egyenként egy darab s függvényt helyeznek, melynek az exponense ennek, a dolgozatban „sűrű háló”-ként hivatkozott módszernek a harmadik optimálandó paramétere. Az elemenként három paramétert szerves molekulakomplexekkel csupán hidrogén, szén, oxigén és nitrogén esetére optimálták. Az így kapott sűrű háló NAC módszer viszont nagyon ígéretes eredményeket szolgáltatott, hiszen pl. cc-pVDZ és sűrű hálós NAC bázissal, összességében kevesebb bázisfüggvénnyel lehetett aug-cc-pVDZ minőségű kölcsönhatási energiákat kapni.

A 4.1 táblázat a dolgozat módszerfejlesztésének szempontjai szerint foglalja össze Tao és a Neogrády NAC módszereinek tulajdonságait. Ez alapján megfogalmazható célunk ez eddigi módszerek továbbfejlesztése és előnyeik kombinálásával új, nagy monomerekre és minden elemre általánosan használható NAC módszer kidolgozása, melyre jelenleg egyik irodalmi módszer sem alkalmas. Ehhez az 5. fejezetben fejlesztett módszerekkel a NAC pozíció szempontjából a sűrű háló módszert némileg ritkább elrendezésben és csak a monomerek közti régiókra korlátozva használjuk a NAC centrumok számának csökkentése érdekében. Ez lehetőséget ad arra, hogy ne csak 1s, hanem nagyobb NAC bázisokat alkalmazzunk a monomerek közti ritkább halón, mely általában nem lehetséges a sűrű háló esetén a bázis közel lineáris összefüggősége miatt.

Végül megjegyzem, hogy a NAC bázis alkalmazásánál is minden esetben használtam a DF közelítést, így szükség volt NAC segédbázisok kidolgozására is. Ehhez a 3s3p2d1f1g NAC bázishoz tartozó segédbázis már elérhető volt.[7] Az alacsonyabb mellékkvantumszámú NAC bázisokhoz ennek a 3s3p2d1f1g NAC segédbázisnak a szisztе-

4.1. táblázat. Az irodalmi NAC módszerek tulajdonságainak összehasonlítása.

módszer	Tao [46]	Neogrády [49]
NAC pozíció	tömegközéppont	monomer körüli sűrű háló
NAC fv. száma	1 (manuálisan 2)	atomszám sokszorosa
NAC bázis	nagy bázis f/g fv-ekkel	1s bázis
alkalmazhatóság	nagy monomerekre nem pontos	csak H, C, N, O atomok

matikus csökkentésével készítettem további segédbázisokat az AO bázisban megtartott függvényeknek megfelelő segédbázis függvényeket kiválogatva a 3s3p2d1f1g segédbázisából. Például a legtöbbet alkalmazott 1s NAC bázishoz 2s1p szerkezetű segédbázist használtam.

4.3. Báziskészlet szuperpozíciós hiba korrekció

Mind a tisztán atomcentrált, mint a NAC függvényeket is tartalmazó bázisok esetén nehézséget okoz az ún. báziskészlet szuperpozíciós hiba. Ez a probléma tipikusan a molekuláris kölcsönhatások számításakor jelentkezik, például szupramolekuláris vagy katalizátor szubsztrát komplexek esetén, amíg a teljes bázis limitet el nem érjük. Itt nehézséget jelent, hogy a komplexben szereplő egyik monomer atomjain elhelyezkedő bázisfüggvények hozzájárulnak a főleg a másik monomerre lokalizált hullámfüggvény részlet kifejtéséhez is. Emiatt a molekulakomplex energiája közelebb kerül a bázis limithez, mint a monomereké külön-külön, mivel a szeparált monomer számításoknál a másik monomer báziskészletét nem használjuk. Emiatt nem lehet arra számítani, hogy a véges bázis hiba a komplex képződési energia számításakor jelentősen kompenzálódjon.

Ennek a báziskészlet szuperpozíciós hibának a javítására használom Boys és Bernardi nyomán az ún. counterpoise (CP) korrekciót.[50] Ehhez bevezetem a korrekciómentes, relaxált szerkezetekkel számolt kölcsönhatási energiát az A és B monomerekből álló AB komplexre:

$$E_{\mathrm{rel-kh}}(\mathrm{AB}) = E^{\mathrm{AB}}_{\mathrm{AB}}(\mathrm{AB}) - E^{\mathrm{A}}_{\mathrm{A}}(\mathrm{A}) - E^{\mathrm{B}}_{\mathrm{B}}(\mathrm{B})\,, \tag{4.2}$$

ahol az alsó és felső indexek rendre a zárójelben jelölt speciesz számításához használt molekula szerkezetet és AO bázist jelölik. A dolgozatban például a benzol és a koronén dimerekre a szerkezet szempontjából nem relaxált kölcsönhatási energiát fogom elemezni:

$$E_{\mathrm{kh}}(\mathrm{AB}) = E^{\mathrm{AB}}_{\mathrm{AB}}(\mathrm{AB}) - E^{\mathrm{A}}_{\mathrm{AB}}(\mathrm{A}) - E^{\mathrm{B}}_{\mathrm{AB}}(\mathrm{B})\,, \tag{4.3}$$

ahol a monomer számításokhoz használt szerkezet (alsó index) megegyezik a dimerben található monomer szerkezetekkel. A CP korrigált kölcsönhatási energia ekkor:

$$E^{\mathrm{CP}}_{\mathrm{kh}}(\mathrm{AB}) = E^{\mathrm{AB}}_{\mathrm{AB}}(\mathrm{AB}) - E^{\mathrm{AB}}_{\mathrm{AB}}(\mathrm{A}) - E^{\mathrm{AB}}_{\mathrm{AB}}(\mathrm{B})\,, \tag{4.4}$$

a monomer számítások esetén is a dimerben használt báziskészletet alkalmazza, így csökkentve a báziskészlet szuperpozíciós hibát. Továbbá a 4.3 és a 4.4 egyenletek összevetéséből látszik, hogy a CP korrekció mindkét monomerre külön-külön is definiálható, pl.

$$\Delta E^{\mathrm{CP}}(\mathrm{A}) = E^{\mathrm{AB}}_{\mathrm{AB}}(\mathrm{A}) - E^{\mathrm{A}}_{\mathrm{AB}}(\mathrm{A})\,. \tag{4.5}$$

A CP korrekciót ez alapján hozzáadhatjuk relaxált kölcsönhatási energiákhoz is, amivel a némileg összetettebb, de pl. a katalizátor szubsztrát komplexekre is alkalmazható CP korrigált relaxált kölcsönhatási energiák így adódnak:

$$E^{\mathrm{CP}}_{\mathrm{rel-kh}}(\mathrm{AB}) = E^{\mathrm{AB}}_{\mathrm{AB}}(\mathrm{AB}) - E^{\mathrm{A}}_{\mathrm{A}}(\mathrm{A}) - E^{\mathrm{B}}_{\mathrm{B}}(\mathrm{B}) + \Delta E^{\mathrm{CP}}(\mathrm{A}) + \Delta E^{\mathrm{CP}}(\mathrm{B})\,. \tag{4.6}$$

Ezekhez az irodalomban rutinszerűen alkalmazott képletekhez képest megfontolandó a NAC módszerek és a CP korrekciók kombinációjának kivitelezése. Az egyik opció, hogy a NAC függvényeket csak a dimer számításakor, a kölcsönhatási energia javítására alkalmazzuk, de a monomer számításokhoz nem. Ennek előnye, hogy így lehetne CP korrigált és CP korrekció mentes kölcsönhatási energiákat is számítani, illetve ez az eljárás könnyen alkalmazható azokra a dolgozatban használt NAC bázisfüggvény pozíció definíciókra is, amelyeket csak a dimer szerkezet ismeretében lehet meghatározni. Ennek a változatnak hátránya, hogy vélhetően így még nagyobb báziskészlet szuperpozíciós hibára kellene számítani, mivel csupán a dimer báziskészlete javul a NAC függvények alkalmazásával. Emiatt a dolgozatban kizárólag CP korrigált, az AB bázisban mindkét monomer bázisát és az összes NAC bázisfüggvényt is tartalmazó eredményt mutatok be, melyekben a monomer számítások esetén is alkalmazom az összes NAC függvényt.

4.4. Teljes bázis extrapoláció

Az alkalmazott korreláció konzisztens bázisok további előnye, hogy a HF és a korrelációs energiák konvergenciája a teljes bázis határértékük felé sokszor jól illeszkedik előre ismert függvényalakokra, mely így rutinszerűen kihasználható arra, hogy a bázishatár értékre extrapolálhassunk. A HF energiák esetén az alábbi két pontra illeszkedő formulát alkalmaztam:

$$E^{\mathrm{HF}}_{X(X-1)} = E^{\mathrm{HF}}_{X} + \frac{(E^{\mathrm{HF}}_{X} - E^{\mathrm{HF}}_{X-1})(X+1)}{X \exp\left(\gamma(\sqrt{X} - \sqrt{X-1})\right)}\,, \tag{4.7}$$

ahol E^{HF}_{X} az (aug-)cc-pVXZ bázissal kapott HF energia és γ értéke 6,57 és 9,03 X=Q és X=5 esetére.[51] Mivel a HF energia viszonylag gyorsan, már sokszor X=Q esetén nagyon közel van a teljes bázis határhoz, így a HF energiák extrapolációjának viszonylag kicsi bázisokkal van jelentősége.

Ezzel ellentétben a korrelációs energiák még nagyon nagy, akár X=5 esetén sem feltétlen érik el a bázis határt, itt a lassabb konvergencia miatt az extrapoláció szerepe jelentős. A korrelációs energiákat a Helgaker és munkatársai által javasolt,[52] rutinszerűen alkalmazott inverz köbös függvényalakot feltételező formulával extrapoláltam:

$$E^{\mathrm{korr}}_{X(X+1)} = \frac{X^3 E^{\mathrm{korr}}_{X} - (X+1)^3 E^{\mathrm{korr}}_{X+1}}{X^3 - (X+1)^3}\,, \tag{4.8}$$

ahol E^{korr}_{X} az (aug-)cc-pVXZ bázissal számolt korrelációs energia.

Az irodalomban kidolgozott NAC módszerekhez vagy nem használtak teljes bázis extrapolációt vagy ezeket a rutinszerűen alkalmazott formulákat használták.[6, 7] Emiatt a dolgozatban használt, irodalomból átvett és saját fejlesztésű NAC módszerekhez

is a fenti, NAC bázis használata nélkül kidolgozott képleteket alkalmaztam. Mivel a NAC módszerek feltételezhetően felgyorsítják a bázis limit megközelítését az X kardinális szám függvényében, így érdekes lenne kifejezetten a NAC módszerekhez optimált extrapolációs képletek vizsgálata is, azonban ilyen tanulmányt jelenleg nem ismerünk. Érdemes megjegyezni, hogy az extrapolációs képletek által adott energia korrekció fokozatosan eltűnik, ahogy közelítünk a bázis határhoz, így a 4.7 és a 4.8 képletek várhatóan kiválóan alkalmazhatók a NAC módszerekkel és legalább közepes méretű AO bázisokkal, ahogy ezt az 5. fejezetben teszem.

5. fejezet

Módszerfejlesztés, számításos eredmények elemzése

A fejlesztéseim célja, hogy minél általánosabb szerkezetű, minél kiterjedtebb molekuláris rendszerekre is alkalmazhatóvá tegyem a NAC bázisfüggvény módszereket. Ezért a 4.1 egyenlettel leírt GTO függvények szabad paramétereinek optimalizálásával az irodalmi előzményeknél jelentősen hatékonyabb NAC bázisokat vezettem be. Ezek hatékonyságát a gyakorlatban is érdekes molekulakomplexek, pl. benzol dimer, koronén dimer, valamint reakció átmeneti állapot trimer példákon jellemeztem. A NAC bázis generálás optimalizálását és a meghatározott NAC bázis numerikus teljesítményének jellemzését három, a számításos kémiában hasznos esetre is elvégeztem:

- NAC bázis módszerek, **kis méretű AO bázisok** és nagy pontosságú, de rendkívül számításigényes, pl. CCSDT(Q) szintű módszerek kombinálására (5.1 és 5.2 fejezetek).
- **Nagy méretű AO bázisok** kiegészítése NAC bázis módszerekkel a bázislimit meghatározása (5.3 fejezet).
- Rutin módszerek, **közepes méretű AO bázisok** és NAC bázisok alkalmazása kémiai szempontból is érdekes molekuláris rendszerekben ható intermolekuláris kölcsönhatások pontos számítására. Ehhez a kvantumkémiában egyre inkább elterjedő lokális közelítéseket használtam, melynek révén 100 atomnál nagyobb mérettartományban lévő komplexek is vizsgálhatók (5.4 fejezet).

5.1. A nem atomcentrált bázisfüggvények paramétereinek optimalizálása

Az irodalmi előzmények kevésbé általános szerkezetű és kisebb méretű molekuláris rendszerekre korlátozódnak.[7, 47–49] Az irodalomban eddig javasolt legjobb módszerekkel végzett számításokkal megmutatom, hogy a nagyobb méretű molekulakomplexek nem kovalens kölcsönhatásainak vizsgálata a 4.1 szabad paramétereinek szisztematikus javításával tovább pontosítható. Ezen paraméterek: a bázisfüggvények száma, pozíciója, maximális mellékkvantumszáma és exponense.

5.1.1. Az irodalmi nem atomcentrált bázisfüggvényeket alkalmazó módszerek és azok fejlesztési lehetőségei

Az irodalmi módszerek numerikus teljesítményét a párhuzamosan eltolt benzol dimer példájára az 5.1 táblázatban foglalom össze. Itt feltüntettem a cc-pVDZ AO bázisfüggvények számát, illetve azt, hogy ebből hány darab NAC függvény keletkezett a három irodalmi módszerrel. A táblázat utolsó oszlopa a teljes bázis határhoz képesti kölcsönhatási energia hibát mutatja.

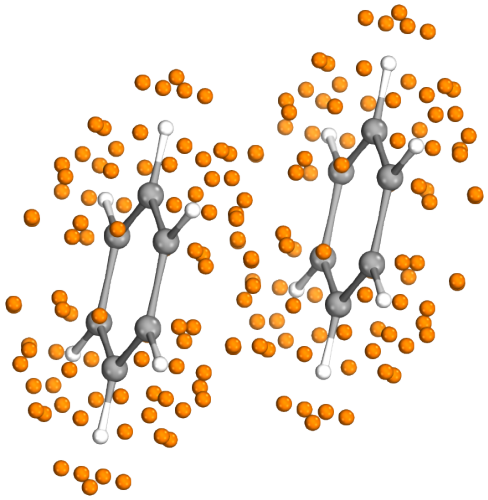
5.1. táblázat. Az MP2 kölcsönhatási energia korrelációs energia részének hibája különböző, irodalomban is alkalmazott NAC bázisokkal és módszerekkel. AO bázis: cc-pVDZ. Teszt dimer: párhuzamosan eltolt benzol dimer.

Szerkezet	NAC bázis típus	Bázisfv. szám	NAC fv. szám	Kh. energia hiba [kcal/mol]
AO bázis	-	228	0	2,91
kh-1-tkp	3s3p2d1f1g	266	38	1,24
kh-2-hp	3s3p2d1f1g	304	76	0,78
sűrű háló	1s	400	172	0,56

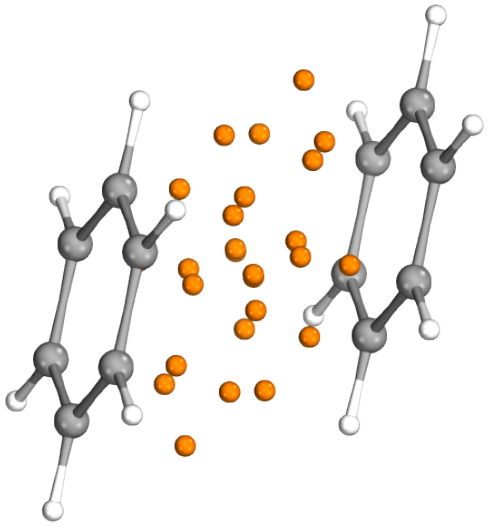
Számottevően javított az eredményeken a kölcsönhatási régióba (kh), a dimer a tömegközéppontjába (tkp) helyezett 1 db NAC centrum (kh-1-tkp) alkalmazása, aminek az oka a meglehetősen nagy, 3s3p2d1f1g NAC bázis. Tovább javul a pontosság, ha a kölcsönható régióba két centrumot helyezek a monomerek tömegközéppontjait összekötő egyenes harmadolópontjaiba (kh-2-hp). Az alkalmazott NAC bázis ez utóbbi esetben is a 3s3p2d1f1g volt. Ez a két irodalmi módszer tehát az AO bázishoz képest javítja a kölcsönhatási energia pontosságát, ám nagyobb méretű monomerek komplexei esetén megkérdőjelezhető, hogy elegendő-e csupán 1 vagy 2 NAC centrum.
A Neogrády és csoportja által alkalmazott sűrű háló módszer[49] teljesen körbeveszi mindkét monomert NAC függvénycentrumokkal (5.1 ábra), így a kölcsönhatásban legjelentősebbnek feltételezett monomerközi régión kívülre is számos NAC bázisfüggvény kerül. A kölcsönhatási energia így még jobban, 0,56 kcal/mol-nyira közelíti meg a bázislimit értéket. A módszer előnye továbbá, hogy az algoritmusából következően gyakorlatilag tetszőleges szerkezetű komplexre általánosítható. Nem tisztázott azonban a kölcsönható régión kívüli NAC függvénycentrumok szükségessége, illetve az irodalmi módszer korlátja, hogy eddig kizárólag csak 1s-függvényeket alkalmaztak ezzel a stratégiával. Saját számítások alapján azonban a sűrű hálóra helyezett, 1s-nél nagyobb bázis használata többször lineárisan közel összefüggő báziskészlethez vezetett. Emiatt felmerül a sűrű háló centrum halmazának ritkítása, mint mindkét szempontból praktikus alternatíva.
Az AO bázis NAC bázissal történő kiegészítése tehát a párhuzamosan eltolt benzol dimerre javít a kölcsönhatási energiák pontosságán, azonban ezen NAC függvények paramétereinek vizsgálata eddig nem képezte széleskörű vizsgálatok tárgyát.

5.1.2. Új nem atomcentrált bázisos módszerek fejlesztése

Ahhoz, hogy a kölcsönhatási energiákban még közelebb kerülhessünk a bázislimithez, az irodalmi módszerek előnyeit kombinálom új ötletekkel: egynél több NAC függvény-



5.1. ábra. Az AO bázis kiegészítése a sűrű hálóból felépített NAC báziscentrumokkal (narancssárga gömbök) a monomerek körül, a párhuzamosan eltolt benzol dimeren.



5.2. ábra. Az AO bázis kiegészítése a sűrű háló módszer monomerközi centrumainak megtartásával (narancssárga gömbök), a párhuzamosan eltolt benzol dimeren.

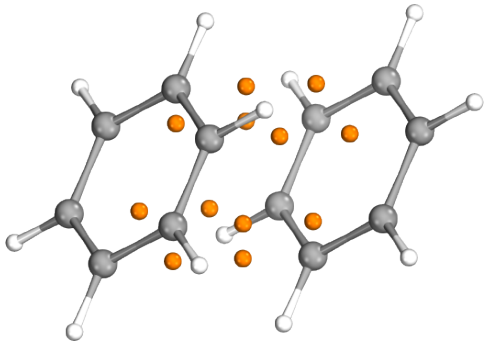
centrum, centrumonként 3s3p2d1f1g-nél kisebb bázis és hatékonyabb NAC centrum elhelyezés. Ehhez kezdetben kézenfekvő volt a sűrű háló elrendezés megszorítása olyan határesetre, mikor csak a kölcsönható régióban alkalmazunk NAC bázist (5.2 ábra). A kölcsönható régióba helyezett NAC centrumok meghatározására egy programot írtam (1. algoritmus), melynek bemenete a monomerek, valamint a sűrű háló hálópontjainak koordinátái, illetve egy skálafaktor (SF). Az algoritmussal kezdetben meghatározom, hogy az alrendszerek közül melyik a kisebb, majd kiszámolom, hogy mekkora a monomerek közötti legkisebb távolság (MT). Ezt az értéket beszorzom a skálafaktorral. Amennyiben a monomerek egy-egy atomja ezen szorzat ($MT \cdot SF$) által definiált távolságon belül helyezkedik el, úgy őket egymáshoz közelinek tekintem, ellenkező esetben pedig távolinak. Ezután a kisebbik monomer minden atomjához megkeresem a nagyobbik monomer 3 legközelebbi atomját, mely az $MT \cdot SF$ szorzaton belül helyezkedik el és kiszámítom a távolságok átlagát. Minden atomra elvégezve ezt, definiálok egy monomer-monomer átlagos távolságot (d). Amennyiben adott hálópont mindkét monomerhez közelebb van, mint ezen átlagos távolság, úgy azt kölcsönható régióbeli centrumnak tekintem. Amennyiben (A és B alrendszerek esetén) adott hálópont pl. A monomerhez közelebb van, mint d, de B monomertől ennél távolabb helyezkedik el, úgy azt az A-hoz tartozó, külső centrumként definiálom, és a továbbiakban a számításokhoz nem használom fel. (Hasonló megfontolások alapján definiálom a B-hez tartozó külső centrumokat is).

Fontos megjegyezni, hogy a skálafaktor értéke nincs hatással a régióban megmaradó NAC függvénycentrumok sűrűségére. SF más-más értékeivel csupán azt változtatjuk, hogy adott monomer adott atomját a másikéhoz képest közelinek, vagy távolinak definiáljuk, mely így befolyásolja a megmaradó NAC függvénycentrumok számát.
Az 5.2 ábrán láthatjuk, hogy a megmaradó centrumok között vannak olyanok, amelyek a szén atomokhoz, és vannak, amelyek a hidrogén atomokhoz vannak közelebb. A

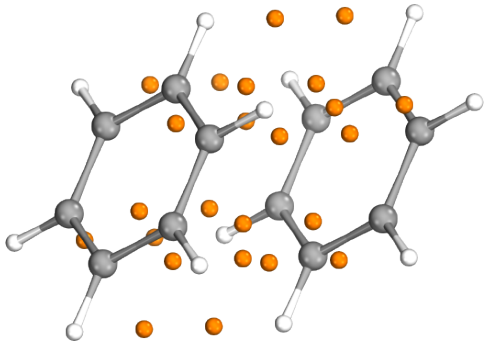
1. Algoritmus A sűrű háló monomerközi pontjait leválasztó algoritmus

Monomerek atomkoordinátáinak beolvasása
Monomerek méretének meghatározása
    Kisebbik monomer: *mon*
    Nagyobbik monomer: MON
A sűrű háló koorindátáinak beolvasása
Monomerek közötti legkisebb távolság (MT) számítása
Skálafaktor ($SF; SF > 1$) beolvasása
ciklus *mon* atomjaira
    ha (*mon* i-edik atomja és MON j-edik atomja közelebb van, mint $MT \cdot SF$) **akkor**
        mon i-edik atomja és MON j-edik atomja egymáshoz közelinek számít
    különben
        mon i-edik atomja és MON j-edik atomja távolinak számít
    ha vége
ciklus vége
ciklus *mon* atomjaira
    Kiszámítani MON $MT \cdot SF$-en belüli 3 legközelebbi atomjának távolságát
    Távolságokat átlagolni (d_i)
    d_i-ket átlagolni (d)
ciklus vége
ciklus a sűrű háló pontjaira
    ha (i-edik hálópont közelebb van *mon*-hoz és MON-hoz, mint d) **akkor**
        i-edik hálópont a kölcsönható régióban van
    különben
        i-edik hálópont kívül esik a kölcsönható régión
    ha vége
ciklus vége

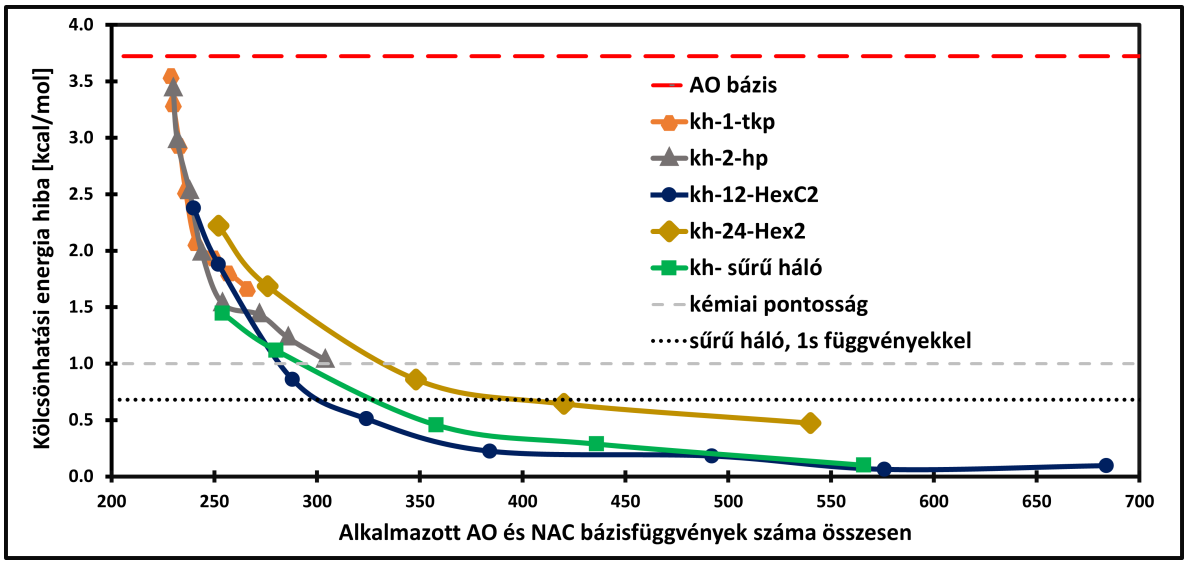
kölcsönható régióra megszorított sűrű háló módszer alkalmazása mellett azt a hatást is vizsgálom, hogy mekkora jelentősége van a NAC bázisnak különböző minőségű atomok környezetében. Ehhez egy olyan programot írtam, amely a szén (szén és hidrogén együttesen) atomok környezetében tart meg függvénycentrumokat (5.3 és 5.4 ábra) a következő elv szerint: megkeresi a benzol monomerek eltolási művelet alapján analóg pozícióban lévő szén (szén és hidrogén) atomjait, melyek így 6 (12) egyenest határoznak meg. Ezután ezeknek az egyeneseknek a harmadolópontjain helyez el NAC bázisfüggvény centrumokat. Így tulajdonképpen két, egymással párhuzamos hatszög alakzatot (hatszög alakzatot, kiegészítve az analóg pozícióban lévő hidrogén atomokhoz tartozó centrumokkal) kapunk, a kölcsönható régióban 2x6 db (2x12 db) centrummal. Az így kapott NAC centrum listákat az 5.3 és az 5.4 ábrákon mutatom be, és a következőkben kh-12-HexC2 és kh-24-Hex2 elnevezéssel hivatkozok rájuk.



5.3. ábra. Az AO bázis kiegészítése a szén atomok körüli NAC bázisfüggvény centrumokkal (narancssárga gömbök; kh-12-HexC2), a párhuzamosan eltolt benzol dimeren.



5.4. ábra. Az AO bázis kiegészítése a szén és hidrogén atomok körüli NAC bázisfüggvény centrumokkal (narancssárga gömbök; kh-24-Hex2), a párhuzamosan eltolt benzol dimeren.



5.5. ábra. Az MP2 kölcsönhatási energia hiba korrelációs energia részének változása a bázisfüggvények számának növelésével az irodalmi, illetve az általam bevezetett NAC bázis módszerekkel. AO bázis: 6-31G**, teszt dimer: párhuzamosan eltolt benzol dimer

Ahhoz, hogy kombinálni tudjam az irodalmi módszereket, az eddig meglévő két NAC bázist (1s és 3s3p2d1f1g) további bázisokkal egészítettem ki úgy, hogy az 1s-t folyamatosan további, magasabb mellékkvantumszámú pályákkal bővítettem egészen a 3s3p2d1f1g-ig. Így az alábbi sorozattal végeztem számításokat: 1s, 2s, 2s1p, 2s2p, 2s2p1d, 3s3p2d, 3s3p2d1f, 3s3p2d1f1g (a kh-24-Hex2 és kh-sűrű háló esetén csak a sorozat első öt tagját alkalmaztam a 2s2p1d NAC bázissal bezárólag).

Az 5.5 ábrán láthatjuk, hogy minden NAC bázis módszer pontosítja a 6-31G** AO bázist alkalmazó benzol dimer kölcsönhatási energiákat. Az ábrán 1s-től egészen 3s3p2d1f1g-ig növekvő bázisok méretével, a várakozásnak megfelelően monoton csökkennek a kölcsönhatási energia hibák. Azonban a monomerek tömegközéppontjait összekötő egyenes felező-, illetve harmadolópontjaira (rendre kh-1-tkp és kh-2-hp) helyezett

NAC centrumokkal a bázishatárt a legnagyobb, 3s3p2d1f1g bázissal is csak legfeljebb 1,03 kcal/mol-ra tudjuk megközelíteni. Az 1s NAC bázissal kiegészített sűrű háló alkalmazása ennél tovább pontosítja az eredményeket, azonban a sűrű háló 1s NAC bázis nagyobb mellékkvantumszámú pályákkal történő bővítése lineárisan közel összefüggő báziskészletet eredményezett. Az újonnan összeállított, hatszög rétegekbe rendezett NAC centrumokkal (kh-12-HexC2, 5.3 ábra), illetve a kölcsönható régióra megszorított sűrű hálóval (kh-sűrű háló, 5.2 ábra) kaptam az eddigi legpontosabb eredményeket, melyek a legnagyobb alkalmazott NAC bázissal (rendre 3s3p2d1f1g és 2s2p1d) már csaknem a kölcsönhatási energia bázislimitjét is elérték. A kh-24-Hex2 verzió, bár a kémiai pontosságon belülre került a bázisfüggvények számának növelésével, a szükséges függvényszám szempontjából kevésbé hatékony, mint az kh-12-HexC2 és kh-sűrű háló, így a további elemzésétől eltekintek. Minden NAC módszerre igaz a megállapítás, hogy az energiák hibáit a legjobban a d-pályák hozzáadása csökkentette (az 5. adatpont az 5.5 ábra görbéin), majd a bázis további növelésére a hibagörbék ellaposodnak.
Megjegyzem, hogy a fent említett NAC bázis sorozattal további AO bázisokkal (STO-3G, 6-31G, cc-pVDZ, aug-cc-pVDZ) is végeztem analóg számításokat, melyek mindegyike az 5.5 ábrán bemutatott trendet adta, így ezeket tovább nem részletezem.
Az eddigi vizsgálatok arra utalnak, hogy a párhuzamosan eltolt benzol dimer kölcsönhatási energiájának pontos számításához elegendő a kölcsönható régióba NAC függvényeket helyezni. Az eredmények pontosabbak, ha ezen NAC függvénycentrumok közelebb vannak a szén, mint a hidrogén atomokhoz, továbbá fontos, hogy a NAC bázis tartalmazzon d-függvényeket is. Az eddig vizsgált módszereket azonban nem teljes körű paraméter optimalizálással definiáltuk, így a következő fejezetekben a NAC bázisfüggvények szabad paramétereit tovább optimalizálom.

5.1.3. Nem atomcentrált bázisfüggvények darabszámának és pozíciójának optimalizálása

Mivel az 5.1.2 fejezetben azt találtuk, hogy a NAC függvények d-pályákkal történő kiegészítésével javult a kölcsönhatási energia a legtöbbet, további, ennek a hatásnak a vizsgálatára alkalmas NAC bázis sorozatot vezettem be, melyek minden mellékkvantumszámú pályából egyet tartalmaztak: 1s, 1s1p, 1s1p1d, 1s1p1d1f, 1s1p1d1f1g. Ezek exponenseit úgy választottam meg, hogy az adott mellékkvantumszámú pályából többet tartalmazó NAC bázisok exponensei közül mindig a legdiffúzabbat tartottam meg, feltételezve, hogy ezek a függvények a legfontosabbak a távolra ható kölcsönhatások leírásában.
Ezt az újonnan konstruált NAC bázis sorozatot az optimalizálást megelőzően teszteltem, kiegészítve egy polarizációs függvényektől mentes cc-pVDZ AO bázist (továbbiakban: VDZnopol)[53]. Ennek a választásnak a motivációja, hogy ezzel a csökkentett méretű VDZnopol bázissal közölt magas szintű CCSDT(Q) eredményeket Karton és Martin a benzol dimerre[53], amit az 5.2 fejezetben szeretnék a bázis konvergencia szempontjából javítani.

Az 5.2 táblázat a benzol dimer és a kh-12-HexC2 NAC centrum elrendezés esetére mutatja be, hogy milyen jelentős javulás érhető el ebben az esetben is a d-függvények alkalmazásával. Az 1s1p bázishoz képest az 1s1p1d bázisban kb. kétszer annyi NAC

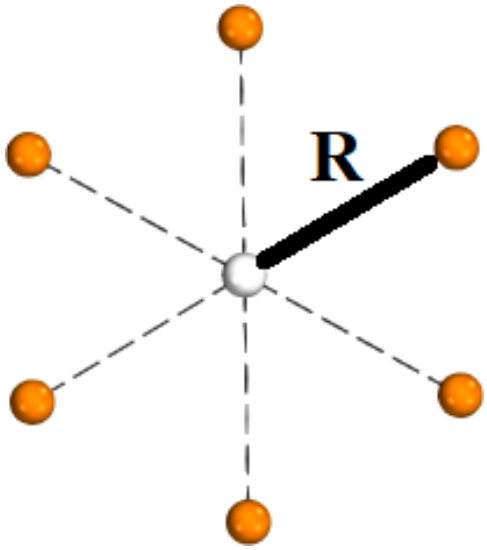
függvénnyel a kölcsönhatási energia hibája csaknem a negyedére csökkent. Ekkora ugrás további magasasbb mellékkvantumszámú pálya hozzáadásával már nem figyelhető meg. A kiemelkedő teljesítménye miatt így a további összehasonlítások között is leginkább az 1s1p1d NAC bázissal számított eredményekre helyezem a legnagyobb hangsúlyt.

5.2. táblázat. Az MP2 kölcsönhatási energia korrelációs energia részének változása a növekvő mellékkvantumszámú NAC bázissal a kh-12-HexC2 szerkezeten. AO bázis: VDZnopol. Teszt dimer: párhuzamosan eltolt benzol dimer.

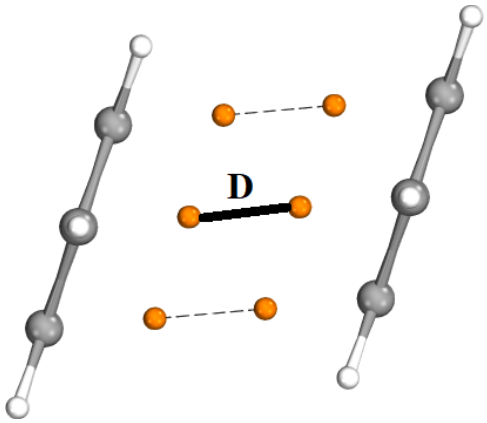
NAC fv. típus	NAC fv. szám	Bázisfv. szám	Kh. energia hiba [kcal/mol]
AO bázis	0	132	4,99
1s	12	144	3,29
1s1p	48	180	2,33
1s1p1d	108	240	0,60
1s1p1d1f	192	324	0,41
1s1p1d1f1g	300	432	0,16

A NAC centrum pozíciók további optimalizálásához az előző fejezetben leghatékonyabb, 5.3 ábrán bemutatott kh-12-HexC2 elrendeződésből indultam ki, ami két, párhuzamos hatszög alakba rendezett NAC centrum réteget tartalmaz. Az optimalizálást a hatszögek oldalhosszának és a hatszögek és a benzol monomerek síkjainak távolságának függvényében végzem.
Az oldalhossz változtatásához kiszámítom ezen hatszögek középpontjait, melyeket gondolatban összekötök mind a hat, azonos síkidomon belüli csúccsal. Ezt az 5.6 ábrán szemléltetem a kölcsönhatási régióból kiemelt egyik NAC függvénycentrum réteggel. Ezek meghatároznak 2x6 db egyenest (szaggatott vonalak), melyek mentén, a középpont koordinátáiból kiindulva 0,1 Å-önként egészen 1,9 Å-ig (azaz a szén-hidrogén kötésfelezőig) változtatom a NAC centrumok és a középpont távolságát. A hatszögek benzol monorekhez viszonyított pozícióinak változtatásával további szerkezeteket is generáltam. A NAC centrumok által meghatározott hatszögeket elforgattam 30°-kal (kh-12-HexC2-forg), valamint a meglévő NAC bázist kiegészítettem egy-egy, a középponti koordinátára helyezett további centrummal (kh-14-HexC2-kp), továbbá kombináltam e két megoldást. Az elforgatott verziók motivációja, hogy növelheti a kölcsönhatási energiák pontosságát az, ha a szén-szén kötésfelezők vonalába helyezzük a NAC függvénycentrumokat. Ekkor ugyanis a két, kötésben lévő szénatom AO bázisfüggvényei, valamint a NAC bázisfüggvények együttesen javíthatják az elektronikus hullámfüggvény kifejtését az érintett két szén atomon.

A NAC centrum pozíciók optimalizálását a monomerek síkjára merőleges irányban is elvégeztem, ezt az 5.7 ábrán mutatom be vázlatosan. A két, egymással párhuzamos hatszög alakú NAC elrendeződésre tekinthetünk úgy, mint két, egymással párhuzamos rétegre, melyeket egymáshoz közelítve, illetve távolítva is optimáljuk a NAC centrum pozíciókat. Ehhez figyelembe kell vennünk, hogy a két benzol monomer síkja egymástól 3,8 Å távolságra van, így ez az elméleti maximum, amilyen távolra a NAC centrum hatszögek síkjai kerülhetnek egymástól. Ezzel szemben, ha a rétegek egymástól kis távolságra helyezkednek, úgy lineárisan közel összefüggő báziskészletet eredményezhetnek. Így a rétegek két szélső pozícióját úgy választottam meg, hogy egyes NAC centrumok minimális távolsága a szén atomoktól 0,6 Å-re, a maximális távolságuk pedig 1,4 Å-re legyen.



5.6. ábra. A NAC bázisfüggvény-pozícióinak optimalizálása a NAC centrum hatszög oldalhosszának (R) változtatásával a párhuzamosan eltolt benzol dimeren.

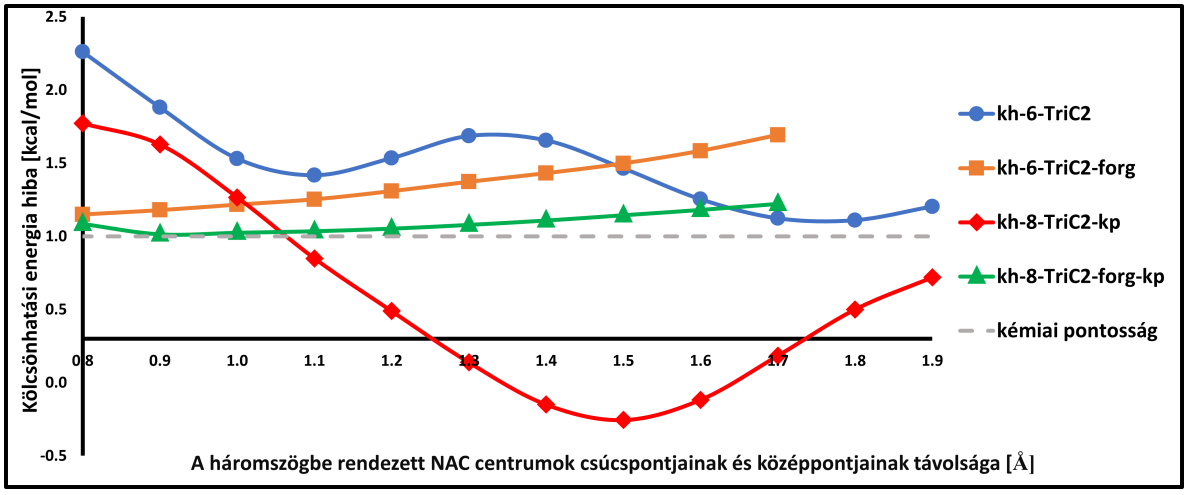


5.7. ábra. A NAC bázisfüggvény-pozícióinak optimalizálása a NAC centrum rétegek közti távolság (D) változtatásával a párhuzamosan eltolt benzol dimeren.

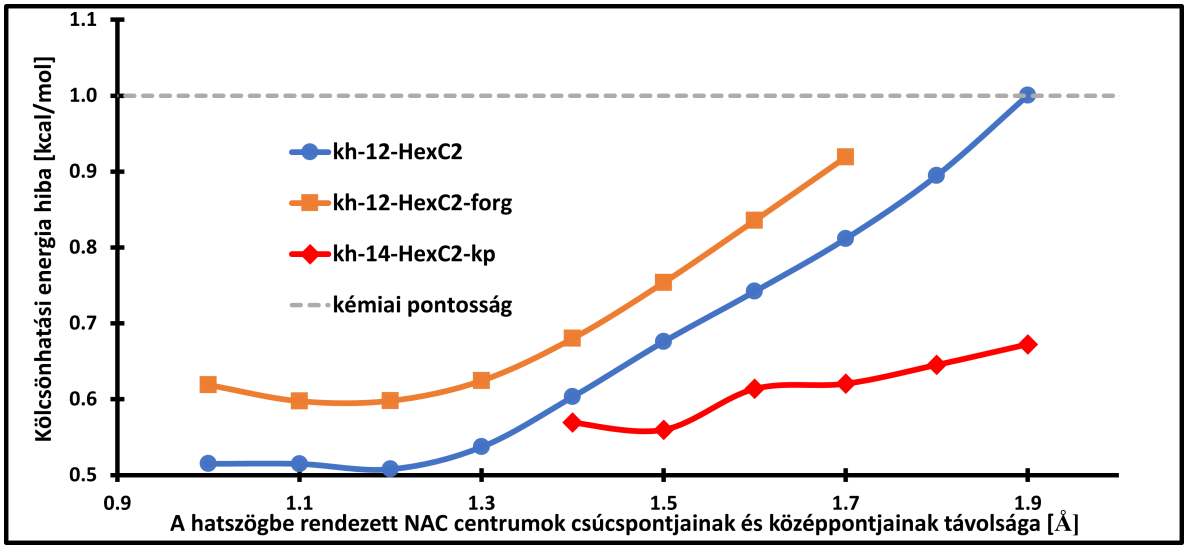
A NAC centrum darabszám függést az 5.6 és 5.7 ábrákon bemutatott szerkezetek segítségével úgy is megvizsgáltam, hogy a hatszöges elrendeződés minden második elemét tartottam csak meg. Így két, egymással párhuzamos háromszögbe rendezett NAC bázis módszert kaptam, melyeket szintén optimalizáltam az oldalhossz és a rétegtávolság függvényében.

Rátérve a benzol dimer kölcsönhatási energiák NAC szerkezet függésére, először a háromszög, illetve a hatszög alakú NAC centrum elrendezéseket vetem össze egymással, ugyanis ezek közel hasonló trendet alkotnak. Utána a hatszög alakzatba rendezett NAC bázis rétegek távolságára végzett optimalizálás eredményeit ismertetem. Az 5.8 és az 5.9 ábrákon látható, hogy a monomerközi háromszög alakú elrendeződések kevésbé hatékonyan érik el a kémiai pontosságot, mint a hatszög alapú változatok. A háromszöges elrendeződés alkalmazásánál megfigyelhető, hogy a NAC függvénycentrumok pozíciója leginkább akkor befolyásolja a kölcsönhatási energiát, ha nem alkalmazunk elforgatást. A középponti koordinátán további NAC centrummal történő kiegészítés jelentősen javít az eredményeken. Ezen kh-8-TriC2-kp módszer optimuma pedig nagyjából 1,5 Å-nél van, amely azt jelenti, hogy abban a pozícióban a NAC függvénycentrumok éppen az analóg pozícióban lévő szén atomokat összekötő egyenesek harmadolópontjaihoz legközelebb helyezkednek el.

A hatszöges elrendeződést alkalmazó módszerek esetén csupán három adatsort jelenítek meg az 5.9 ábrán, ugyanis a középponti koordinátán további NAC bázissal kiegészített, elforgatott hatszögek a legtöbb optimálási lépésben lineárisan közel összefüggő báziskészletet eredményeztek. Ugyanez a probléma jelentkezik a 2x7 centrumot elforgatás nélkül tartalmazó kh-14-HexC2-kp esetén is, kb. 1,3 Å-ös oldalhosszig. Az 5.9 ábrán látszik, hogy az elforgatás nem javít az eredményeken, ellenben a középponti többlet függvények hatása itt is számottevő. Ennek a kh-14-HexC2-kp módszernek az optimu-



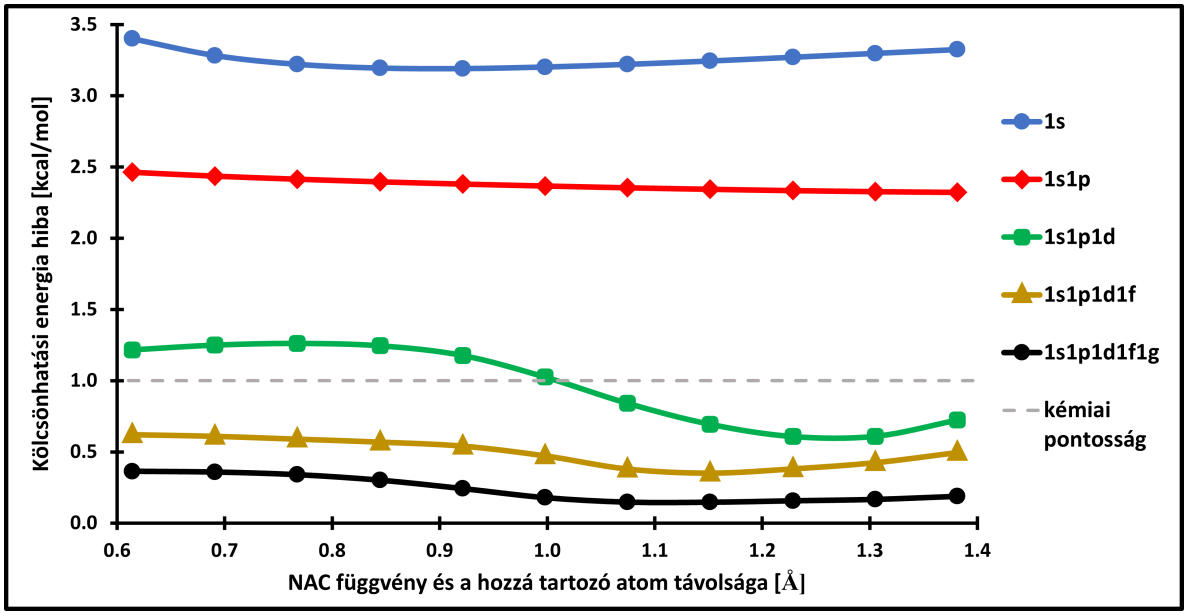
5.8. ábra. A háromszöges elrendeződésű NAC centrum verziókkal kapott MP2 kölcsönhatási energia hiba korrelációs energia részének változása a háromszög középpontját és a csúcsokat összekötő szakaszok hosszának függvényében. AO bázis: VDZnopol, NAC bázis: 1s1p1d. Teszt dimer: párhuzamosan eltolt benzol dimer



5.9. ábra. A hatszöges elrendeződésű NAC centrum verziókkal kapott MP2 kölcsönhatási energia hiba korrelációs energia részének változása a hatszög középpontját és a csúcsokat összekötő szakaszok hosszának függvényében. AO bázis: VDZnopol, NAC bázis: 1s1p1d. Teszt dimer: párhuzamosan eltolt benzol dimer

ma is nagyjából 1,5 Å-nél van. Ebben az esetben valószínűleg kettő hatás is szerepet játszik a kölcsönhatási energiák pontosításában. A csúcsponton lévő NAC függvények a középponttól, illetve a szén atomoktól is pont olyan távolságba kerülnek, hogy így tudják az elektronikus hullámfüggvény kifejtését a leghatékonyabban javítani.

Az 5.10 ábrán a hatszög alakzatba rendezett NAC bázis rétegek távolságának függvényében ábrázoltam a kölcsönhatási energia hibát, ahol látható, hogy a rétegek közelítése és távolítása nincs jelentős hatással a kölcsönhatási energiára. Ez az állítás az öt alkal-



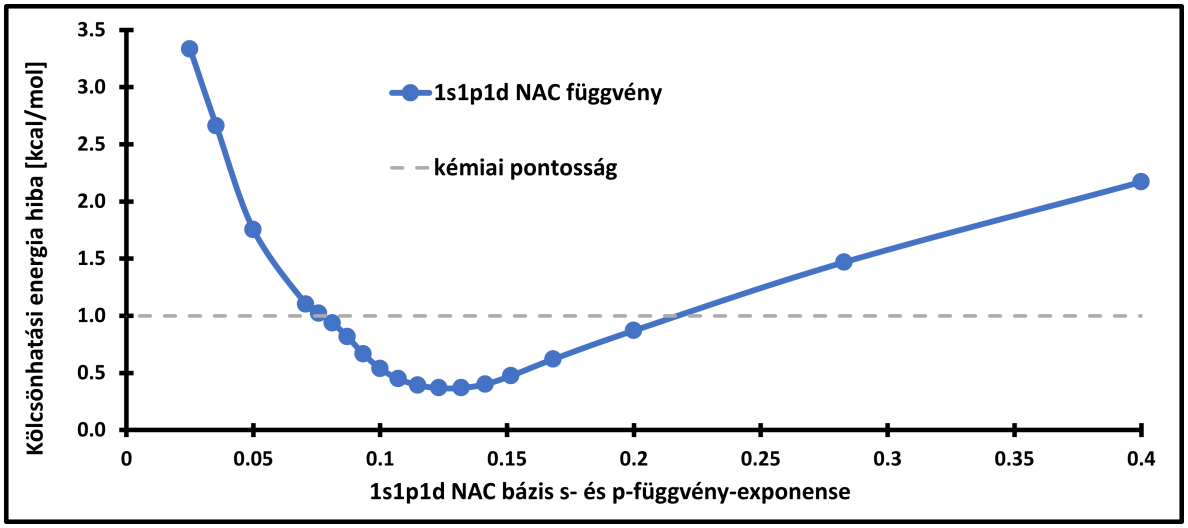
5.10. ábra. Az MP2 kölcsönhatási energia hiba korrelációs energia részének változása a kölcsönható régióba elhelyezett párhuzamos hatszög alakzatba rendezett NAC centrum rétegek távolságának függvényében. AO bázis: VDZnopol Teszt dimer: párhuzamosan eltolt benzol dimer

mazott NAC bázis közül négy esetén minden távolság értékre igaz. Az egyetlen kivétel az 1s1p1d bázis, itt jól látható optimuma van a görbének. A minimum értékhez tartozó hely 1,23 Å, mely a Bondi-féle van der Waals sugár (1,7 Å) kb. 2/3 részének feleltethető meg. Ez az eredmény úgy magyarázható, hogy a NAC centrumban lévő d-pálya maximuma a választott exponenssel (s- és p-függvények esetén 0,1; d-függvény esetén 0,2) nem a pálya centrumában van, hanem attól kb. 1,2 Å-nyire, azaz a szén atomok pozíciójához közel. Ez az a távolság, ahol a NAC és AO bázisok a leghatékonyabban segítik az atomok közelében lévő elektronok hullámfüggvényének a kifejtését.

A fejezet eredményei alapján a NAC bázis kiegészítése a d mellékkvantumszámú pályákkal jelentősen növeli a kölcsönhatási energiák pontosságát. Ennél is jobb, ha a hatszög rétegekbe rendezett NAC centrumok (kh-12-HexC2) a hatszögek középpontjain további centrumokkal egészül ki (kh-14-HexC2-kp), ahol a középponti és csúcsponti NAC centrumok távolsága a benzol dimer szén-szén kötésének hossza körüli érték (1,5 Å). A 2x6 db párhuzamos NAC centrumokból felépített hatszög rétegek távolsága akkor optimális, ha ezek a monomerek szén atomjaitól kb. a szén atom van der Waals sugara 2/3-ának megfelelő távolságra helyezkednek el.

5.1.4. Nem atomcentrált bázisfüggvények exponenseinek optimalizálása

Az exponens vizsgálatát az eddigi legígéretesebb, 1s1p1d bázison mutatom be. Az s-, p-, illetve d-függvények három exponensét nem globális optimálással határoztam meg, mindösszesen egy paramétert változtattam. Kikötöttem, hogy az exponensek szkennelése során maradjanak meg az eredeti exponens-arányok. Így az s- és p-függvényekre egyforma, a d-re pedig az s- és p-függvényekhez képest kétszer nagyobb értékeket hasz-

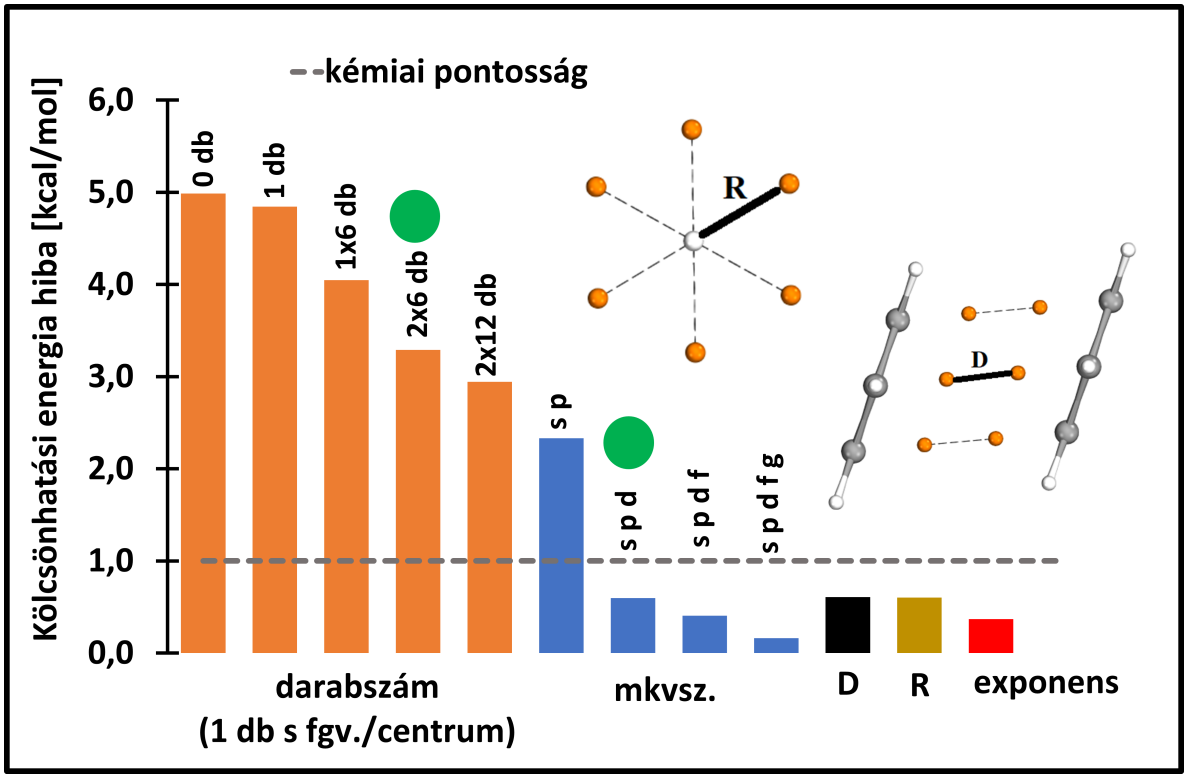


5.11. ábra. Az MP2 kölcsönhatási energia hiba korrelációs energia részének változása az 1s1p1d NAC bázis exponenseinek változtatásával. AO bázis: VDZnopol. Az s- és p-függvények exponense az optimalizálás során megegyezett, a d-függvények értéke ezekhez képest pedig kétszer ekkora volt. Teszt dimer: párhuzamosan eltolt benzol dimer

náltam, mely arányt az irodalomban optimalizált NAC bázisok is követik.[46]
Az 5.11 ábrán látható, hogy az exponensek a vizsgált intervallumban történő változtatása erősen befolyásolja a kölcsönhatási energiák pontosságát. Az optimális exponens nagyjából másfél századdal nagyobb, mint ez eddig általam alkalmazott 0,1. Azonban, mivel ez a különbség a kölcsönhatási energiákban mindössze 0,15 kcal/mol-lal jelent pontatlanabb értéket (a kémiai pontosságon, azaz 1 kcal/mol-on számottevően belül maradva), az irodalmi, eddig is használt 0,1-es exponenst használom a továbbiakban.

5.1.5. A NAC bázis optimálás tapasztalatainak összegzése

Ebben a fejezetben a 4.1 egyenlet szabad paramétereinek optimálását foglaltam össze (5.12 ábra). Ezen paraméterek (paraméterek jelzése az 5.12 ábrán): függvények száma (narancssárga oszlopok), maximális mellékkvantumszáma (kék színű oszlopok), pozíciója (D és R paraméterekkel megjelölt oszlopok) és exponense (piros oszlop). Megmutattam, miként függ a kölcsönhatási energia értéke ezektől, majd részletes elemzéseket és megfontolásokat követően kiválasztottam a legígéretesebb stratégiát, mely a legkevesebb függvényt tartalmazta úgy, hogy a kölcsönhatási energia a legközelebb került a bázislimit értékéhez elfogadható számítási idők mellett (zöld színű körlapok az 5.12 ábrán). Ez a stratégia az alrendszerek közötti, kölcsönható régióba két darab, egymással párhuzamosan elhelyezkedő hatszögekbe rendezett NAC centrumokból állt, melyek csúcspontjai a monomerek analóg pozícióban lévő szén atomjait összekötő egyenesek mentén helyezkedtek el, az egyenesek harmadolópontjain (5.3 ábra). A síkidomok középponti koordinátáján további 1-1 NAC centrummal történő kiegészítése tovább javított az eredményeken. A NAC függvények exponenseinek vizsgálata pedig azt az eredményt adta, hogy az irodalmi értékekből összeállított függvények kellően pontosan képesek ebben a szerkezetben is a kölcsönhatások jellemzésére: azaz elhanyagolható mértékű számítási igény növekedés mellett az energiák pontosságát jelentősen



5.12. ábra. A NAC bázis paraméter optimalizálásának összefoglalása. AO bázis: VDZnopol. Teszt dimer: párhuzamosan eltolt benzol dimer.

növelték. Az 5.12 ábrán figyelemre méltó, hogy a nagyon kicsi, VDZnopol AO bázisos számítási eredmények hibáját optimálisan megválasztott NAC centrum paraméterekkel 5 kcal/molról (ahol nem volt jelen NAC centrum) az 1 kcal/molos kémiai pontosságon jelentősen belülre sikerült csökkenteni. A következőkben ezeket az eredményeket fogom hasznosítani: azt mutatom be, miként lehet kombinálni őket kis méretű AO bázison végzett számításokkal (5.2 fejezet), valamint bázislimit és báziskonvergencia szempontjából mennyire hatékonyan egészítik ki az atomcentrált bázisokat (5.3 és 5.4 fejezetek).

5.2. Kis méretű bázis kiegészítése nem atomcentrált függvényekkel

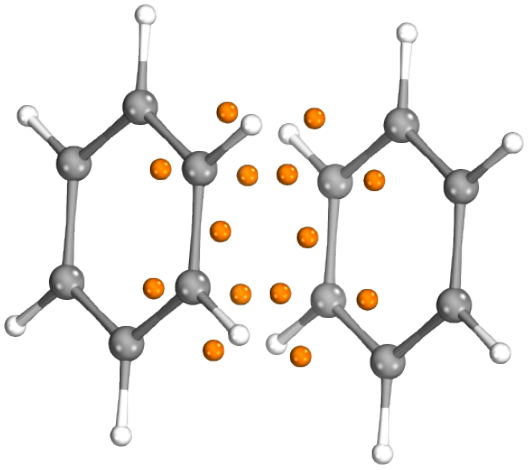
Ebben a fejezetben olyan, a számításos kémiában gyakran előforduló esetet vizsgálok, amikor a számítási eredményeket kémiai pontosságúnál (1 kcal/mol) is jobban konvergáltnak követeljük meg (pl. termodinamikai mennyiségek pontos becsléséhez). Ilyen esetekben nincs mód kiterjedt báziskészlet alkalmazására a rendkívül magas szintű, pl. CCSDT(Q) hatalmas számítási igénye miatt. Így a lehető legtömörebb AO és NAC bázis kombináció használatára van szükség. Az eredmények bemutatását a VDZnopol AO bázissal végzem el, de több, kisebb AO báziskészlettel is végeztem számításokat: STO-3G, 6-31G, 6-31G**, 6-31G**mod (a 6-31G** polarizációs függvényeit diffúzabbra állítottam), illetve VDZdiffsp (mely a VDZnopol s- és p-függvényeinek diffúzabbra

állított verzióját tartalmazta), melyekkel a VDZnopol-hoz hasonló trendeket kaptam. Ennek a vizsgálatnak a motivációját az a közelmúltban készített tanulmány adta, amelyből kiderült, hogy a nagy pontosságú LNO-CCSD(T) módszer, és további referencia pontosságúnak vélt FN-DMC módszer által számított intermolekuláris kölcsönhatási energiák nincsenek összhangban. [5] A két referencia módszer közti eltérés már a párhuzamosan eltolt benzol dimer esetében is 0,3 kcal/mol volt, mely pontatlanság a vizsgált molekulakomplexek méretének növekedésével tovább növekszik. Ez egyfelől származhat abból, hogy a pontos leíráshoz kevés a CC háromszoros gerjesztéseit perturbatív elven közelítő módszer, másrészt származhat az atomcentrált báziskészlet hiányosságaiból. Az első kérdést ebben a fejezetben, a második lehetőséget pedig az 5.3 fejezetben vizsgálom. Továbbá megjegyzendő, hogy az FN-DMC módszer hiányosságaiból, pl. a rendkívül nehezen tesztelhető fixed-node közelítésből is származhat a CCSD(T) és FN-DMC kölcsönhatási energiák eltérése [5], azonban az FN közelítés pontosságát a NAC módszerekkel nem tudjuk javítani.
A közelmúltban Martin és munkatársai nagyon kicsi AO bázis hasznosításával vizsgálták a párhuzamosan eltolt benzol dimer kölcsönhatási energiáját magas szintű CCSDT(Q) módszerrel.[53] Kiszámították ugyanazon az AO bázison a CCSD(T) és CCSDT(Q) módszerekkel a kölcsönhatási energiákat, majd képezték a kettő különbségét. Az eredmények tanulsága szerint a CCSD(T) módszeren túli járulék szinte elhanyagolható (0,02 kcal/mol) a 0,3 kcal/mol-os különbséghez képest. Azonban, mivel csak a VDZnopol bázist lehetett alkalmazni a magas számítási költség miatt,[53] mi is megvizsgáltuk ezzel a bázissal a benzol dimer kölcsönhatási energiáját. A mi CP korrigált VDZnopol bázisos CCSD(T) számításaink azonban taszító kölcsönhatást állapítottunk meg, ami kvalitatíve helytelen eredmény, míg sajnos az [53] közleményben csak CP korrekció nélküli CCSDT(Q) eredményeket közöltek. Ahhoz, hogy a benzol dimer kölcsönhatási energiáján ezzel a kicsi VDZnopol bázissal jelentősen javítsak, azt az 1s1p1d NAC bázissal egészítettem ki a hatszögekbe rendezett, középponti koordinátán további NAC centrumokkal kiegészített (kh-14-HexC2-kp) szerkezetnek megfelelően. Probléma azonban, hogy a bázis mérete a CCSDT(Q) módszerrel jelentősen korlátozott. Ezért FNO módszer segítségével tömörítettem a virtuális molekulapálya bázist, és vizsgáltam, hogy az FNO közelítés miként befolyásolja a virtuális pályák számát és a kölcsönhatási energiát.

5.3. táblázat. Különböző FNO beállítások hatása a virtuális pályák számára, illetve a counterpoise korrigált FNO-CCSD(T) kölcsönhatási energia értékére. AO bázis: VDZnopol, NAC bázis: 1s1p1d, NAC bázis módszer: kh-14-HexC2-kp, teszt dimer: párhuzamosan eltolt benzol dimer.

Betöltési szám	Kh. energia [kcal/mol]	FNO pályák száma
0	-3,13	198
$10^{-3,5}$	-3,53	121
10^{-3}	-3,18	90
$10^{-2,5}$	-3,93	59

A 5.3 táblázat adatai szerint a CCSD(T) szintű kölcsönhatási energiák jelentősen javulnak a NAC bázis alkalmazásával: a bázislimit értékhez (2,67 kcal/mol) közeli, vonzó kölcsönhatások állapíthatók meg. Látható, hogy a különböző FNO beállítások közül az eredeti, FNO nélkül számolt eredményt a 10^{-3}-as FNO betöltési szám küszöb jól repro-



5.13. ábra. A szendvics szerkezetű benzol dimer a kh-14-HexC2-kp (narancssárga gömbök) NAC bázis módszerrel kiegészítve.

dukálja. Így ezzel az FNO küszöbértékkel számítottam FNO-CCSDT(Q) kölcsönhatási energiát. Az FNO közelítéssel kapott CCSDT(Q) és CCSD(T) kölcsönhatási energiák különbsége ezúttal a kétszeresére, 0,04 kcal/mol-os értékre növekedett, mely még mindig egy nagyságrenddel a 0,3 kcal/mol-os CCSD(T) és FN-DMC eltérése alatt van. Az 5.3 táblázatban megfigyelhető az is, hogy a kölcsönhatási energiák nem monoton változnak a küszöbérték változásával. A korrelációs energiák monoton javulnak az FNO küszöb csökkentésével, de ezt a trendet nem feltétlenül követik a kölcsönhatási energiák is. Noha általában az energia különbségekre is teljesül a monoton konvergencia, [24] de itt a 90 pályát tartalmazó eset a szerencsés hiba kompenzáció miatt a vártnál pontosabb.

A pontosság növelhető lenne nagyobb méretű bázis alkalmazásával, azonban ez a CCSDT(Q) módszer extrém számítási költsége miatt nem kivitelezhető. Így egy másik szerkezetű, nagyobb szimmetriával rendelkező benzol dimerre (szendvics alakú szerkezet, 5.13 ábra) is elvégeztem ezt a vizsgálatot a kh-14-HexC2-kp NAC módszerrel.

A magasabb térbeli szimmetria csökkenti a CCSDT(Q) módszer számítási igényét, így hasonló számítási költség mellett pontosabb kölcsönhatási energia értékeket várhatunk. A szendvics szerkezetű benzol dimerre kapott FNO-CCSD(T) eredményeket az 5.4 táblázat foglalja össze. Ebben az esetben az FNO nélküli kölcsönhatási energiák már 10%-on belül helyezkednek el a bázisfüggvény-limithez képest, azonban az FNO-CCSDT(Q) számításhoz a teljes VDZnopol+NAC bázis túl sok pályát tartalmaz. Az FNO beállítások közül így kiválasztottam ismét a 10^{-3} betöltési szám küszöböt, amely ezúttal 92 virtuális FNO pályát határozott meg. Ezen a beállításon végeztem FNO-CCSDT(Q) számítást, amelyből a CCSDT(Q) alapú korrekció 0,049 kcal/molnak adódott. Ez továbbra is kb. 2,5-szer annyi, mint a Martin által készített tanulmány 0,02 kcal/mol-os eredménye. A jobban konvergált CCSDT(Q)-CCSD(T) korrekció alapján is azt a következtetést lehet levonni, hogy a CCSD(T) módszer kellően pontos hullámfüggvényt ad, a CCSD(T) és FN-DMC közti 0,3 kcal/mol eltérés oka nem a CCSD(T) módszer hiányossága.

5.4. táblázat. Különböző FNO beállítások hatása a virtuális pályák számára, illetve a counterpoise korrigált FNO-CCSD(T) kölcsönhatási energia értékére. AO bázis: VDZnopol, NAC bázis: 1s1p1d, NAC bázis módszer: kh-14-HexC2-kp, teszt dimer: szendvics szerkezetű benzol dimer.

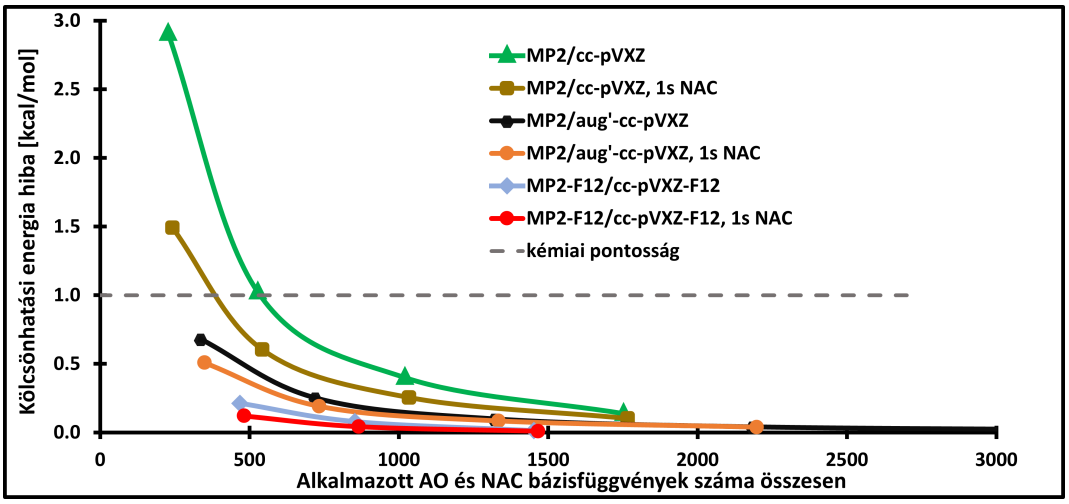
Betöltési szám	Kh. energia [kcal/mol]	FNO pályák száma
0	-2,40	198
$10^{-3,5}$	-2,35	121
10^{-3}	-2,80	92
$10^{-2,5}$	-3,26	59

5.3. Bázislimit elérése nem atomcentrált bázisokkal

A CC számítások során hagyományosan atomcentrált bázisfüggvényeket alkalmazunk, melyek elsősorban az atomok környezetének pontos leírására szolgálnak. A gyengén kölcsönható alrendszerekben azonban az alrendszerek közötti térrész is kiemelt fontosságú. Ebben a fejezetben azt vizsgálom, hogy pusztán atomcentrált bázisokkal elegendően közel kerülhetünk-e a kölcsönhatási energia bázislimitjéhez, vagy szükséges lenne-e a kölcsönhatási régióban is NAC pályákat használni. Bár az irodalomban néhány atomos monomerekre elérhető bázislimit számítások alapján nagy atomcentrált bázisok használata elegendő,[2] az optimalizált NAC módszerek segítségével lehetőségünk nyílik a kérdés vizsgálatára nagyobb monomerek esetére is.
A párhuzamosan eltolt benzol dimer esetén hasznosítom az optimalizált NAC módszereket: (1) két réteges hatszög alakzat, középponti koordinátán további centrummal kiegészítve (kh-14-HexC2-kp); (2) kölcsönható régióra megszorított sűrű háló (kh-sűrű háló); (3) teljes sűrű háló, amely tehát nem csak a monomerek között, hanem azok körül is tartalmaz NAC függvénycentrumokat. Az alkalmazott NAC bázis első megközelítésben az 1s, majd a vizsgálatokat magasabb mellékkvantumszámú pályákat is tartalmazó NAC bázisokra is kiterjesztem. A számításokat több módszerrel is elvégeztem: alkalmaztam explicit korrelációt, diffúz, illetve nem diffúz függvényeket az atompálya bázisban, melyek eredményeit a NAC centrumok nélkül kapott kölcsönhatási energiákkal is összevetettem.

Az 5.14 ábrán a kh-14-HexC2-kp módszerrel mutatom be explicit korrelációt tartalmazó MP2-F12; az explicit korreláció nélküli MP2/aug'-cc-pVXZ és a diffúz függvényeket nem tartalmazó MP2/cc-pVXZ szintű eredményeit. A legpontosabb kölcsönhatási energiákat adott pályaszám mellett az explicit korrelált MP2-F12 módszerrel kaptam. Ekkor már a cc-pVDZ-F12 AO bázissal is a kémiai pontosságnál (1 kcal/mol) ötször jobban, kb. 0,2 kcal/mol-ra közelítjük meg a bázishatárt, még hozzáadott NAC bázisok nélkül is. A NAC bázis alkalmazása a hibát ennél is tovább csökkenti (kb. 0,1 kcal/mollal), mely azzal magyarázható, hogy explicit korrelált esetben már kétszeres zéta bázison is kellően közel vannak az eredmények a bázislimithez. Az MP2/aug'-cc-pVXZ esetben továbbra is a kémiai pontosság határán belüli kölcsönhatási energiákat számítottam, azonban itt már valamennyivel (kb. 0,2 kcal/mol) hatékonyabbnak bizonyult a NAC bázis alkalmazása kétszeres zéta AO bázissal. A NAC módszerek azonban a diffúz függvények és explicit korreláció nélküli MP2/cc-pVXZ esetben mutatkoztak a leginkább hatékonynak. Ekkor cc-pVDZ AO bázissal kb. 1,5 kcal/mol-lal javította a kölcsönhatási energiát a monomerközi NAC függvények jelenléte. Azaz, a NAC bázis

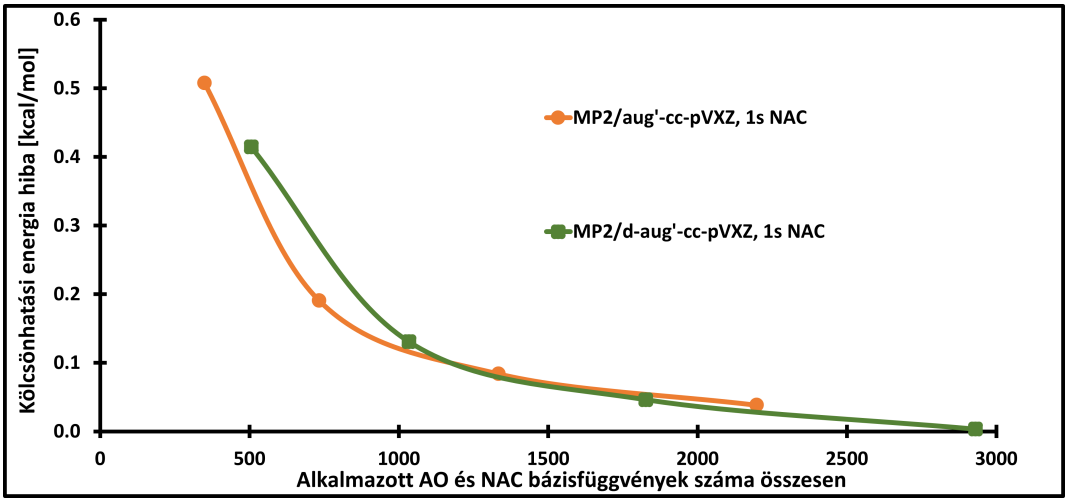
használata a bázislimittől távol jelentősen javít az elektronikus hullámfüggvény kifejtésben. Ezen a példán megállapítható, hogy explicit korreláció nélkül, kétszeres zéta AO bázison többet számít a kölcsönhatási energiák pontosságában a diffúz függvények, mint a NAC függvények jelenléte, azonban az együttes alkalmazásukkal érjük el a legpontosabb eredményeket. Az 5.14 ábrán az is látszik, hogy az alkalmazott bázisfüggvények számának növelésével minden esetben 0 kcal/mol-hoz tartanak a kölcsönhatási energia hibák, vagyis ebben az esetben nem változik meg a bázislimit értéke a NAC bázis jelenléte miatt.



5.14. ábra. Az MP2 kölcsönhatási energia hiba korrelációs energia részének változása a bázisfüggvények számának növelésével, explicit korreláció, diffúz/nem diffúz függvények, NAC bázis hatására. AO bázis: (aug'-)cc-pVXZ(-F12), ahol X = D, T, Q és 5. NAC bázis módszer: kh-14-HexC2-kp. NAC bázis: 1s. Teszt dimer: párhuzamosan eltolt benzol dimer.

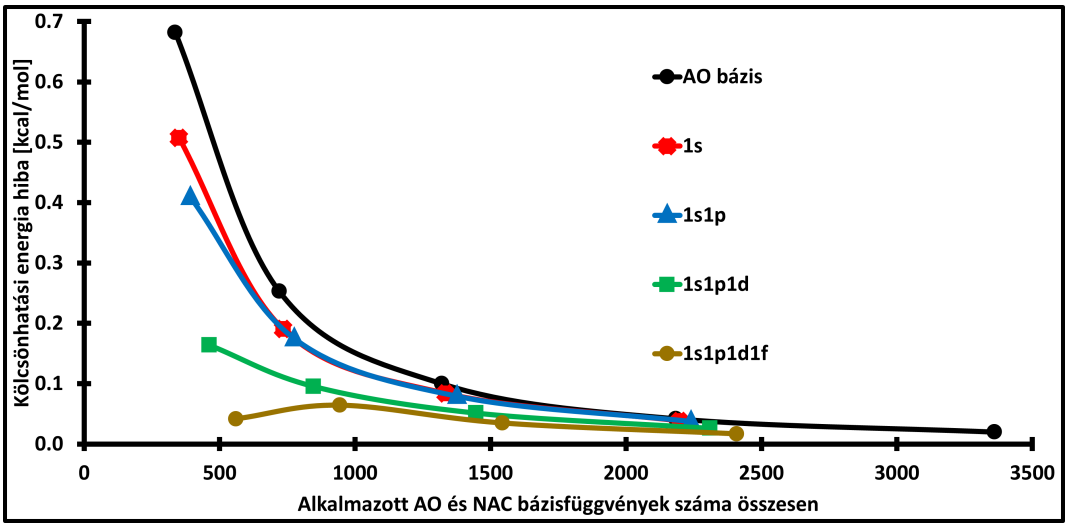
Megvizsgáltam azt is, hogy a diffúz bázisokhoz további, még diffúzabb pályákat hozzáadva lehet-e tovább javítani a monomerek közti térrész kifejtését. Ehhez úgynevezett kétszeresen augmentált bázisokat alkalmaztam, melyeket d-aug jelöléssel azonosítok. Ekkor a diffúz bázisokat további Gauss-függvénnyel egészítjük ki, melyek exponense a következő módon számolható az adott mellékkvantumszám esetén: a legdiffúzabb függvény exponensét skálázzuk a legdiffúzabb és a második legdiffúzabb függvény exponensének hányadosával. Az 5.15 ábrán a d-aug'-cc-pVXZ (X = D, T, Q és 5) bázisokkal számított kölcsönhatási energiák alapján elmondható, hogy a kétszeresen augmentált bázisokkal csak a pályaszám jelentős növelése árán javíthatjuk az eredményeket. Mivel mindkét bázis sorozattal ugyanazt a határértéket érjük el, a továbbiakban a számításigényesebb kétszeresen augmentált bázisokat nem vizsgálom.

Az 5.16 ábrán a kh-14-HexC2-kp NAC módszer teljesítményét mutatom be aug'-cc-pVXZ (X = D, T, Q és 5) AO bázisokkal, valamint 1s, 1s1p, 1s1p1d és 1s1p1d1f NAC bázisokkal. Az 5.1.2 fejezet eredményeihez hasonlóan ezúttal is kiemelkedő az 1s1p1d NAC bázis teljesítménye. Összehasonlításképp, a csak AO bázist hasznosító számítások esetén az aug'-cc-pVQZ AO bázison 0,10 kcal/mol a kölcsönhatási energia hibája 1320 db bázisfüggvénnyel, míg az 1s1p1d NAC bázissal kiegészített aug'-cc-pVDZ AO bázis esetén a hiba alig több (0,16 kcal/mol), nagyjából harmadannyi (462 db) bázisfügg-



5.15. ábra. Az MP2 kölcsönhatási energia hiba korrelációs energia részének változása a bázisfüggvények számának növelésével, a hagyományos és a kétszeresen augmentált diffúz bázisokkal. AO bázis: (d-)aug'-cc-pVXZ, ahol X = D, T, Q és 5. NAC bázis módszer: kh-14-HexC2-kp. NAC bázis: 1s. Teszt dimer: párhuzamosan eltolt benzol dimer.

vénnyel. Az 1s1p1d1f NAC bázis és aug'-cc-pVDZ AO bázis felhasználásával számított adatpont a trendtől némileg eltérő, amelynek oka, hogy a kétszeres zéta AO bázis nem tartalmaz f-függvényeket, míg a NAC bázis már igen. Továbbá minden esetben a kölcsönhatási energia hibája 0 kcal/mol-hoz tart, azaz a monomerközi NAC függvényekkel a párhuzamosan eltolt benzol dimer kölcsönhatási energiájának bázislimitje ugyanaz, mint NAC bázis nélkül.



5.16. ábra. Az MP2 kölcsönhatási energia hiba korrelációs energia részének változása az 1s, 1s1p, 1s1p1d, 1s1p1d1f NAC bázisokkal és csak AO bázissal. NAC bázis módszer: kh-14-HexC2-kp. AO bázis: aug'-cc-pVXZ, X = D, T, Q és 5. Teszt dimer: párhuzamosan eltolt benzol dimer.

Ezt a megfigyelést az 5.5 táblázat bázis extrapolációval kapott eredményei is alátámasztják. Az 5.16 ábra alapján az 1s1p NAC bázis alkalmazása az 1s-hez képest nem javít az eredményeken számottevően, így a következő elemzést csak az 1s, illetve az

5.5. táblázat. Az MP2 kölcsönhatási energia hiba korrelációs energia részének extrapolált értékei. AO bázis: aug'-cc-pVXZ, X = D, T, Q és 5. Jelölések: aX/aY: aug'-cc-pVXZ és aug'-cc-pVYZ (Y=X+1) extrapoláció. NAC bázis módszerek: kh-14-HexC2-tkp, kh-sűrű háló, sűrű háló. NAC bázisok: 1s, 1s1p1d. Teszt dimer: párhuzamosan eltolt benzol dimer.

NAC bázis	NAC módszer	Extrapoláció típus	Extrapolált kh. energia hiba [kcal/mol]
AO bázis	-	aD/aT	-0,617
	-	aT/aQ	0,029
	-	aQ/a5	-0,010
1s	kh-14-HexC2-kp	aD/aT	0,011
	kh-14-HexC2-kp	aT/aQ	0,006
	kh-14-HexC2-kp	aQ/a5	-0,010
	kh-sűrű háló	aD/aT	0,023
	kh-sűrű háló	aT/aQ	0,013
	kh-sűrű háló	aQ/a5	-0,010
	sűrű háló	aD/aT	0,037
	sűrű háló	aT/aQ	0,009
	sűrű háló	aQ/a5	-0,002
1s1p1d	kh-14-HexC2-kp	aD/aT	0,057
	kh-14-HexC2-kp	aT/aQ	0,019
	kh-14-HexC2-kp	aQ/a5	**0,000**
	kh-sűrű háló	aD/aT	0,056
	kh-sűrű háló	aT/aQ	0,023
	kh-sűrű háló	aQ/a5	-0,014

1s1p1d NAC bázisokkal részletezem. Az 5.5 táblázatban csupán az 1s NAC bázis esetén mutatom be a teljes sűrű hálóval kapott eredményeket, ugyanis a nagyobb mellékkvantumszámú pályákat tartalmazó NAC bázisokkal, pl. már 1s1p esetén is, a báziskészlet lineárisan közel összefüggő lett, amely sok esetben kvalitatíve helytelen eredményeket adott. Referencia értéknek a Martin és munkatársai által számított aug-cc-pV5Z/aug-cc-pV6Z (a5/a6) extrapolált kölcsönhatási energiát tekintem.[53] Az AO bázis 1s NAC bázissal történő kiegészítése esetén észrevehetjük, hogy mind a kh-14-HexC2-kp, mind a kh-sűrű háló NAC módszer esetén az aQ/a5 extrapolált érték már ugyanolyan pontos, mint az a5/a6 extrapolált referencia. A teljes sűrű háló ennél is pontosabb, csupán 0,008 kcal/mol-lal tér el a referenciától. Az 1s1p1d NAC bázissal és extrapolációval kapott eredmények az 1s-hez képest pontatlanabbak (legalábbis aD/aT és aT/aQ esetén), azonban a kh-14-HexC2-kp szerkezettel az a5/a6 extrapolált referencia értéket is tökéletesen megkapjuk már aQ/a5 extrapolációval. Mindez bizonyítja, hogy a párhuzamosan eltolt benzol dimer bázislimitje nem változik a kölcsönható régióba helyezett NAC bázis alkalmazásával. Így az FN-DMC és LNO-CCSD(T) közötti eltérés nem a kölcsönható régióból esetlegesen hiányzó bázisfüggvények miatt jelentkezik.

Érdemes megfigyelni továbbá, hogy NAC bázis alkalmazásával már kisebb, kétszeres és háromszoros zéta bázis esetén is bázislimit értékéhez olyan közeli eredményeket kapunk, mint NAC bázis nélkül 3-4-szeres zéta bázissal. Azaz a monomerközi NAC függvények jelentősen gyorsítják a báziskonvergenciát, mely könnyítheti azon molekuláris rendszerek leírását, melyek vizsgálata eddig méretük és erős intermolekuláris kölcsönhatásaik révén túlságosan nehéz vagy elérhetetlen volt a magas aQ/a5 bázisigény miatt.

5.4. Rutinszerűen használható NAC módszer kidolgozása

Az előzőekben (5.1 fejezet) részletesen vizsgáltam és optimalizáltam több NAC módszert a felhasznált NAC függvények szabad paramétereinek függvényében (függvény darabszám, pozíció, exponens és maximális mellékkvantumszám). Ezt a részletes analízist el lehetett végezni a két fontos benzol dimer szerkezeten, ahol a kölcsönható régióba helyezett hatszög csúcsokra és hatszög középpontba a kh-14-HexC2-kp szerkezet szerint helyezett két réteg NAC függvény számottevően felülmúlta a NAC függvény nélküli eredmények és az irodalmi NAC módszerek teljesítményét is. Azonban ezek a speciális szerkezeti és szimmetria alapú megfontolások nehezen általánosíthatók más szerkezetű dimerekre. Emellett minden egyes újonnan vizsgált dimerre praktikusan nem kivitelezhető ekkora léptékű előtanulmány. Emiatt ennek a fejezetnek a célja egy gyakorlatilag univerzálisan használható NAC módszer (uNAC) kidolgozása, mely az eddigi tapasztalatok alapján különböző, potenciálisan kiterjedt monomerekből álló molekula komplexekre automatikusan képes közel optimális NAC bázist generálni.

Az uNAC módszer tervezéséhez jó kiindulópont a Neogrády és csoportja által fejlesztett, [6, 49] praktikusan tetszőleges szerkezetű és méretű molekula komplexre alkalmazható sűrű háló módszer, illetve ennek az 5.1.2 fejezetben általunk bevezetett módosítása, mely csak a kölcsönható régióban elhelyezkedő NAC centrumokat tartja meg (kh-sűrű háló módszer). Az uNAC módszer bevezetéséhez ezen a ponton két problémát kell megoldani. Egyrészt a Neogrády-féle módszer NAC centrum hálója túl sűrű, így az eddigi tapasztalatok alapján nagy monomerekre feleslegesen sok NAC centrumot generálna. Másrészt Neogrády-féle módszer paramétereit (atomok körüli gömb sugara, rácsszélesség és 1s exponensek) csak H, C, N és O elemekre optimálták. Azonban ezt az optimálási feladatot szélesebb körben rendkívül körülményes lenne megismételni akár molekula specifikusan új elemek felbukkanása esetén, akár a gyakorlatban előforduló összes elemet tartalmazó tesztkészletekre. Emiatt az uNAC módszer kidolgozásánál eltekintettünk a Neogrády és csoportja által javasolt, véges molekula tesztkészletre optimáló megközelítésétől. Ehelyett a periódusos rendszer minden elemére használható uNAC módszerhez alternatív paraméter definíciót kerestünk.

Az uNAC módszer elemenkénti három meghatározandó paramétere (1) az atomok körüli gömb sugara, tehát az atomokhoz legközelebb eső NAC centrumok az atomtól vett távolsága, (2) az atomok köré így szerkesztett gömbökre vetített rács szélessége és (3) az adott atomokhoz a vetítés után hozzárendelt NAC centrumokra helyezett pálya exponense. Az egyszerűség kedvéért először csak 1s NAC bázisokhoz határozok meg elemenként egy-egy exponenst.

Az (1) és (2) szerkezeti jellegű paraméterek és az exponens értékek egyváltozós optimálásánál az eddig tapasztaltak alapján biztató, hogy már közepes méretű AO bázisokkal is a kölcsönhatási energiák ezen paraméterek viszonylag széles tartományában meglehetősen pontosnak adódtak (5.8–5.11 ábrák). Emiatt a következő, minden elemre elérhető paraméterekből indultunk ki: atomsugár, kovalens sugár és van der Waals sugár. A van der Waals sugár jelentősen leskálázott értékét használta a Neogrády-féle módszer is, de az a tanulmány a paraméter optimálás eredményén túl nem indokolta a van der Waals sugarak csökkentésének okát. Az eddigi eredmények alapján erre egy

értelmezési lehetőség, hogy egy molekulakomplexben a két monomer várhatóan annyira tudja megközelíteni egymást, mint a monomerek megfelelő legközelebbi atomjainak van der Waals sugarainak összege. Ennél közelebbi távolságnál a monomereket vonzó nem kovalens kölcsönhatások már nem tudnák kompenzálni az egyensúlyi dimer szerkezeten túl csökkenő távolsággal meredeken növekvő taszító erőket. Ha az eddigieknek megfelelően monomerenként egy-egy NAC centrum réteget definiálunk, akkor azok rendre a két releváns van der Waals sugár összegének a harmada, azonos méretű atomoknál gyakorlatilag az adott atom van der Waals sugarának 2/3-a környékén helyezendők el.

A kovalens sugár, illetve ennek kétszeresének, a kovalens átmérőnek a kipróbálását is indokolják a dolgozat numerikus eredményei, hiszen a hatszög alakú NAC centrum elrendeződések élhossz optimálása gyakorlatilag a kovalens kötéshosszaknak megfelelő értéket adta. Ennek a gondolatnak az általánosítása, hogy a monomeren belül egy atom környezetében annak körülbelül az atom kovalens átmérő távolságában találhatók a szomszédos atomjai. Egy kiszemelt A atom szomszédos atomjain található bázisfüggvények pedig hozzájárulnak az A atomon lévő bázis teljesebbé tételéhez is. Viszont a monomerek felületén a kölcsönhatási régió irányában nincsenek egy kovalens átmérőnyi távolságban szomszédos atomok és bázisfüggvények, így egy felületi atom nincs minden irányból egyenletesen körbevéve bázisfüggvény centrumokkal. Ez alapján, ha a felületen lévő atomokat a monomer közepén lévő atomokhoz hasonló módon szeretnénk bázisfüggvény centrumokkal körbevenni, akkor a kölcsönhatási régióban is érdemes lehet kovalens átmérőnyi távolságra tenni NAC centrumokat.

Az 5.6 táblázatban ezeket a lehetséges atomi jellemzőket vetem össze a Neogrády-csoport által optimált gömbsugarakkal az elérhető négy elemre. Figyelemre méltó az erre a célra a Neogrády-csoport által optimált gömbsugarak és a kovalens átmérők szinte tökéletes egyezése szén, oxigén és nitrogén esetén. Ezzel szemben a van der Waals sugarak 2/3-a erre a három elemre az optimáltnak véltnél 0,15–0,2 Å értékkel rövidebbnek adódik, míg hidrogénre ebben az esetben kapunk az optimálttal egyező gömbsugár értéket. Emiatt érdemes részletesebben meggondolni ezen átmérők származtatását. A kovalens átmérőket lehetőség szerint az elemmolekulák kötéshosszaként származtatjuk, így a hidrogén atomra is a meglehetősen rövid H_2 kötéshossz adódik. Azonban a gyakorlatban a hidrogén atomok leginkább egy nehéz atomhoz, pl. szénhez kötöttek. Emiatt a hidrogén esetén kivételesen indokolt pl. sp^3 hibridállapotú szén atomok és hidrogén atomok közötti kötések hosszából és a szén kovalens sugarából egy reprezentatívabb kovalens átmérőt definiálni, amit az 5.6 táblázat „Kovalens átmérő (H)" sora tartalmaz.

5.6. táblázat. Az uNAC módszer gömbsugár paraméterének definiálásához számításba vett mennyiségek [Å]. Az átmérőként megadott mennyiségek a irodalmi sugár adatok kétszerese.[54, 55]

Gömbsugár	Hidrogén	Szén	Oxigén	Nitrogén
Neogrády	0,82	1,45	1,30	1,32
Atom átmérő	1,04	1,34	0,96	1,12
Kovalens átmérő	0,62	1,46	1,32	1,42
Kovalens átmérő (H)	1,04	1,46	1,32	1,42
vdW sugár 2/3-a	0,81	1,25	1,16	1,17

A benzol dimer NAC centrum pozícióinak analízisénél azt is láttuk, hogy kiváló minőségű NAC bázisokat lehetett generálni akkor is, ha mindössze nehéz atomonként nagyjából 1 NAC centrumot alkalmaztunk. Ez alapján a (2) rácsszélességet az egysze-

rűség kedvéért egyelőre annak az atomnak az atom köré szerkesztett gömb sugarával egyezőnek állítottuk be, amelynek a gömbjére a rácsot vetítjük. Ezzel elérhető, hogy a felületen levő atomokhoz nagyjából atomonként 1–2 NAC centrum generálódjon.

Az utolsó feladatunk a (3) NAC centrumokra helyezett s függvények exponenseinek meghatározása. Itt is az volt a cél, hogy az exponenst atomi paraméterekből, a molekula komplexekre való optimálás nélkül határozzuk meg és hogy a kapott, gyakorlatilag automatikusan generált exponensek a H, C, N és O elemekre viszonylag közel legyenek a Neogrády-csoport által optimált exponensekhez. Emiatt az exponenseket az atomtípusokhoz rendelt gömbsugarakkal fejeztük ki. Ehhez megvizsgáltam, hogy a Neogrády-csoport által optimált exponensekkel a 4.1 képletben található 1s Gauss-függvény értéke a maximumának hány százalékára csökken le abban a pontban, ahol a centrumához legközelebbi atom található. Erre a mennyiségre a H, C, N és O elemek esetén is 20–30% körüli értékeket kaptam. Ez szemléletesen azt jelenti, hogy az optimális 1s függvényértékek nagyjából a maximumuk negyedére csenghetnek le az atomi pozíciókban, hogy még az atom közvetlen környezetében is jelentősen hozzá tudjanak járulni az ezen környezetben lévő elektronok polarizációjához.

Ez alapján az uNAC exponensek az alábbi képlettel számíthatók ki:

$$e^{-\alpha r^2} = \varepsilon\,, \tag{5.1}$$

ahol α az exponens, r az elektron koordináta (az origóba helyezett függvénycentrumtól számítva), ε pedig a fent említett maximumhoz mért függvényérték hányad, amit minden elemre 0,25-nek választok. Ebből az exponensek egyszerűen kifejezhetők az R_{E} elemtípus függő gömbsugarakkal:

$$\alpha = -\frac{\ln 0,25}{R_{\mathrm{E}}^2} = \frac{\ln 4}{R_{\mathrm{E}}^2}\,. \tag{5.2}$$

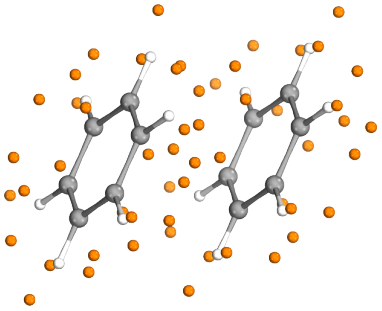
Az öt vizsgált gömbsugár definícióhoz kapott exponenseket az 5.7 táblázatban hasonlítottam össze. Ígéretes, hogy a „Kovalens átmérő (H)" és valamivel kevésbé a van der Waals sugarak 2/3-a esetén is nagyon jó az uNAC exponens jelöltek egyezése a Neogrády-féle optimált exponensekkel.

5.7. táblázat. A Neogrády-csoport által optimált és az uNAC módszer definiálásához számításba vett exponensek atomi egységekben kifejezve.

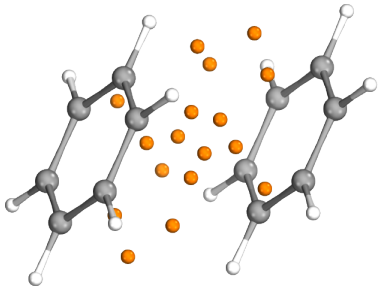
1s exponens	Hidrogén	Szén	Oxigén	Nitrogén
Neogrády	0,427	0,198	0,198	0,198
Atom átmérő	0,359	0,216	0,421	0,301
Kovalens átmérő	1,001	0,182	0,223	0,193
Kovalens átmérő (H)	0,359	0,182	0,223	0,193
vdW sugár 2/3-a	0,592	0,248	0,289	0,284

A potenciális uNAC módszer definíciók teljesítményét ezután összehasonlítottam a Neogrády-csoport sűrű hálós módszerével a párhuzamosan eltolt benzol dimer kölcsönhatási energiájának példáján. Mind az öt esetben az 1. algoritmus segítségével generált NAC centrum listákat megszorítottam a kölcsönhatási régióra. Ez az összehasonlítás kezdetben nehezen értelmezhető eredményeket adott, mert a különböző gömb sugár és rácsszélesség választás miatt 12 és 26 között szórt a generált NAC centrumok száma.

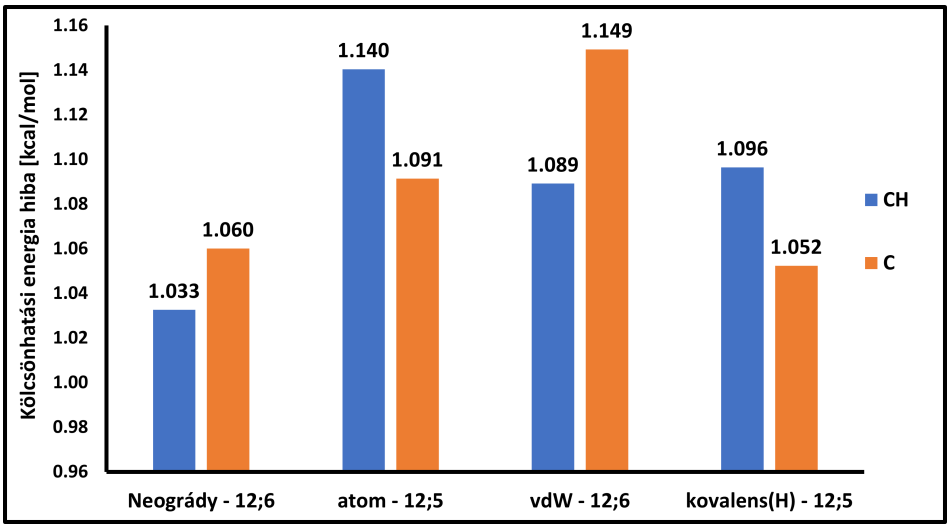
Emiatt a több NAC függvényt használó módszerek pontossága jobb volt. Ahhoz, hogy ezt a NAC függvényszám által dominált trendet leválasszam és azonos szinten tudjam összevetni a módszereket, úgy módosítottam a kölcsönhatási régió centrumait szelektáló algoritmus SF paraméterét, hogy az közel azonos számú C és H atomhoz rendelt NAC centrumot válogasson ki. A kovalens átmérő (H) uNAC módszerrel generált összes és a kölcsönhatási régióra megszorított NAC centrumok elrendeződését az 5.17 és 5.18 ábrákon mutatom be, ahol 12 C és 5 H atomhoz tartozó NAC centrum található.



5.17. ábra. A kovalens átmérő (H) módszerrel generált teljes háló NAC centrum elrendeződése (narancssárga gömbök) a párhuzamosan eltolt benzol dimeren. (NAC centrumok száma: 54)



5.18. ábra. A kovalens átmérő (H) módszerrel generált kölcsönható régióra megszorított háló NAC centrum elrendeződése (narancssárga gömbök) a párhuzamosan eltolt benzol dimeren. (NAC centrumok száma: 17)



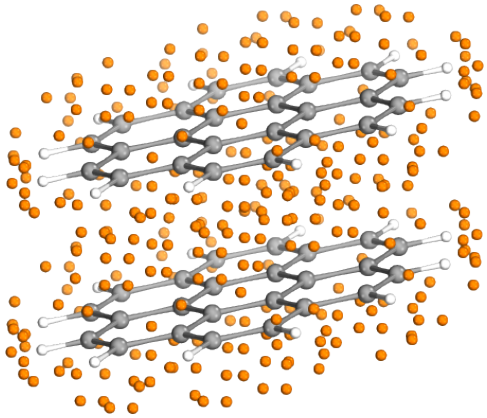
5.19. ábra. MP2 kölcsönhatási energia hibák a javasolt uNAC módszerekkel és a Neogrády-csoport sűrű háló módszerével. Jelölések: pl. atom - 12;5: atom átmérővel generált szerkezet, 12 db szén atomhoz közeli és 5 db hidrogén atomhoz közeli NAC centrummal. CH: a szén, illetve a hidrogén atomhoz közel is volt NAC centrum; C: csak a szén atom közelében volt NAC centrum. AO bázis: aug'-cc-pVDZ, NAC bázis: 1s. Teszt dimer: párhuzamosan eltolt benzol dimer.

Az így megszerkesztett, 12 C és 5–6 H atomhoz tartózó NAC centrummal képzett uNAC módszerek teljesítményét az 5.19 ábrán hasonlítom össze a Neogrády-csoport sűrű háló módszerével, mellőzve az ehhez a legfontosabb összehasonításhoz vezető számos nem egyforma NAC bázis mérettel kapott numerikus eredmény további részletezését. Látható, hogy a 12 db C atomhoz tartozó (narancssárga, C jelű) és a 12 db C atomhoz

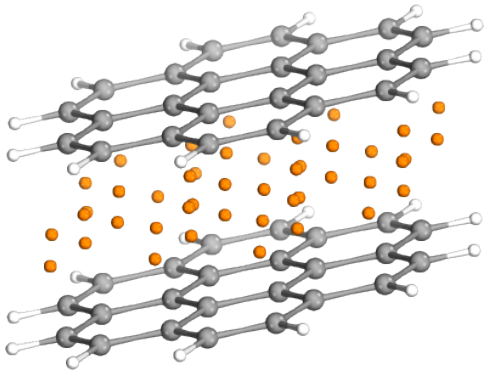
és 5–6 H atomhoz tartózó (kék, CH jelű) NAC centrumos eredmények egy nagyon szűk, nagyjából a hiba 10%-ának megfelelő sávon belül mozognak. Más szóval az összes vizsgált uNAC lehetőség nagyon jól megközelítette a Neogrády-csoport által optimált sűrű háló módszer teljesítményét. A legjobb teljesítményt viszonylag kis előnnyel a kovalens átmérő (H) módon képzett uNAC módszer nyújtotta, így a dolgozatban csak ezt fogom tovább vizsgálni a nagyobb komplexek példáján.

5.5. Az uNAC módszer alkalmazása nagy molekulákra

Az uNAC módszert először a párhuzamosan eltolt koronén dimerre alkalmaztam, mely CCSD(T) és az FN-DMC kölcsönhatási energiák összevetésében legalább 1.1 kcal/mol eltérést mutatott.[5] Míg a Neogrády-féle sűrű háló módszerrel 302 NAC centrum került a monomerek közé, az uNAC módszerrel ezt kb. hetedrészére, 44 db NAC centrumra lehetett csökkenteni (vö. 5.20 és 5.21 ábrákat).



5.20. ábra. Sűrű háló centrumok (narancssárga gömbök) a párhuzamosan eltolt koronén dimerre. NAC centrumok száma: 302.



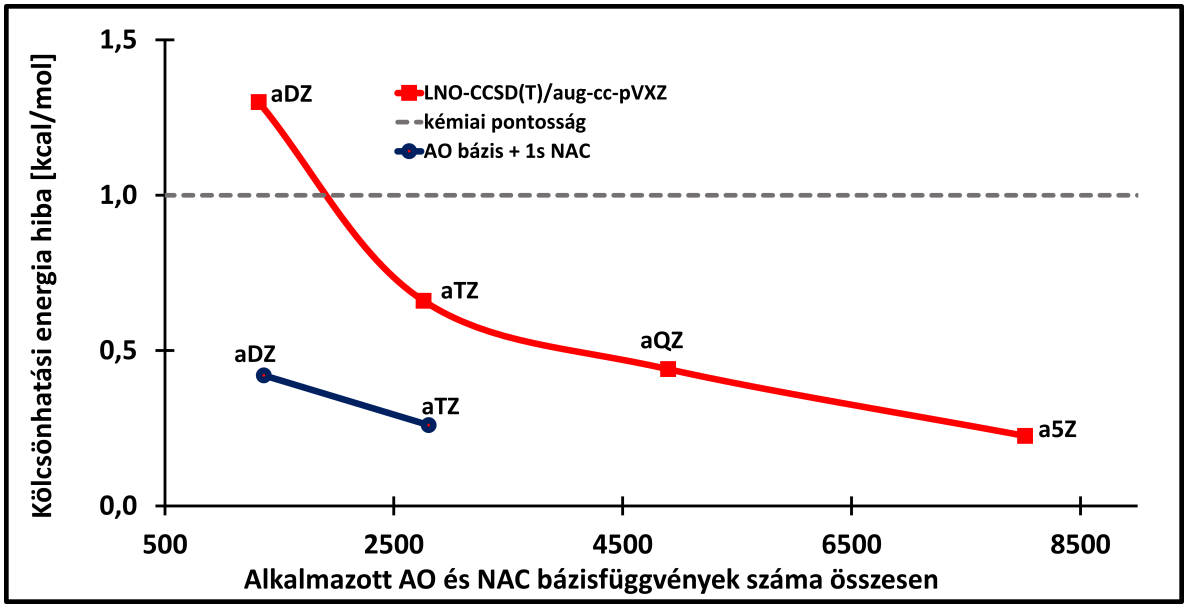
5.21. ábra. Az uNAC módszerrel kapott centrumok (narancssárga gömbök) a párhuzamosan eltolt koronén dimerre. Az uNAC centrumok száma: 44.

Ezt követően (aug-)cc-pVXZ (X = D és T) AO bázissal, valamint 1s NAC bázissal kiegészített AO bázissal is összevetettem az LNO-CCSD(T) eredményeket. Ehhez referenciaként a NAC bázis nélkül számított, CP korrigált aug-cc-pVQZ és aug-cc-pV5Z eredményekből extrapolált LNO-CCSD(T) kölcsönhatási energiát használtam.[5] A 5.8 táblázat a teljes bázis határhoz közeli referenciájához viszonyított hiba értékei alapján a CP korrigált HF eredmények már a NAC bázis nélkül is nagyon pontosak, míg CP korrekció nélkül még csak aug-cc-pVQZ bázison közelítjük meg ugyanennyire a bázishatárt. Ehhez képest a jóval lassabban konvergáló korrelációs energia járulék hibáit jelentősen csökkenti az uNAC bázis használata. Például (aug-)cc-pVDZ bázisokkal és CP korrekcióval az uNAC bázissal kapott hibák 3–5-ször kisebbek, mint a csak CP korrigált eredmények. Figyelemre méltó, hogy a 0,42 kcal/mol-os aug-cc-pVDZ+uNAC hiba 0,2 kcal/mol-lal kisebb, mint a CP korrigált aug-cc-pVTZ vagy a CP korrekció nélküli aug-cc-pV5Z eredmények hibái. A két nagyobb bázisos számításhoz rendre 2-szer és 5-ször annyi bázisfüggvényt kellett használni, mint az aug-cc-pVDZ+uNAC esetben, ami számítási időben hatalmas megtakarítást jelent. Ezen tapasztalatok az 5.22 ábrán

is jól láthatók. Figyelemre méltó továbbá, hogy az uNAC módszerrel kiegészített AO bázisos számításkor a báziskonvergencia jelentősen felgyorsult, az eredmények minden esetben a kémiai pontosságon jelentősen belül találhatók. Az uNAC módszer + kétszeres zéta minőségű AO bázissal legalább olyan közel kerültünk a bázishatárhoz, mint a csak AO bázist hasznosító módszer esetén a négyszeres zéta minőségű bázissal. A számítási idők szempontjából is jelentős megtakarítást jelent mindez: az uNAC módszer alkalmazásával nagyjából 10-szer gyorsabbak lettek a számítások, azaz kb. 8 nap az aug-cc-pVQZ és 19 óra az uNAC + aug-cc-pVDZ bázissal egy 8 magos processzorral.

5.8. táblázat. A párhuzamosan eltolt koronén dimer HF és LNO-CCSD(T) kölcsönhatási energia hibái az aug-cc-pVQZ és aug-cc-pV5Z extrapolált LNO-CCSD(T) referenciához képest. Jelölések: HF [CCSD(T)] - A Hartree–Fock [LNO-CCSD(T)] kölcsönhatási energia hiba [kölcsönhatási energia hiba korrelációs energia része]. CP: counterpoise korrekció használata (+ : igen; - : nem).

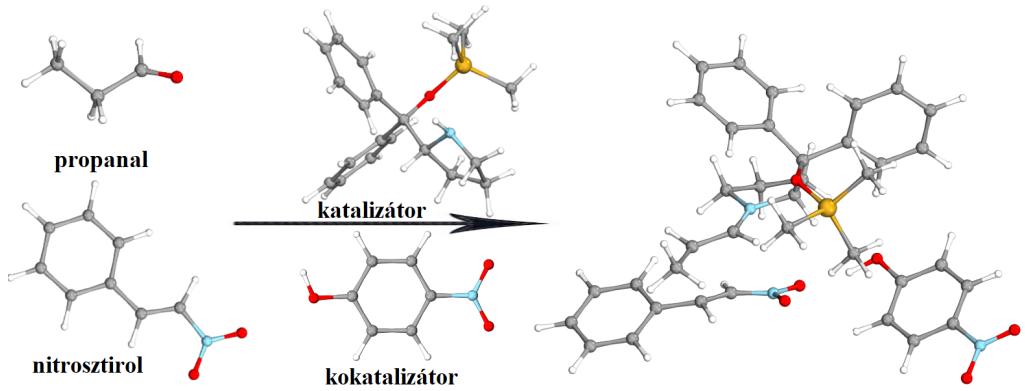
AO bázis	NAC bázis	Össz. bázisfv. szám	CP	HF [kcal/mol]	CCSD(T)[kcal/mol]
cc-pVDZ	-	792	+	-0,30	9,70
	1s	836	+	0,48	1,66
aug-cc-pVDZ	-	1320	+	0,19	1,30
	1s	1364	+	0,10	0,42
cc-pVTZ	-	1776	+	0,11	1,73
	1s	1820	+	0,11	0,26
aug-cc-pVTZ	-	2760	+	0,01	0,63
	-	2760	-	-1,13	-7,11
	1s	2804	+	0,01	-0,26
aug-cc-pVQZ	-	4944	-	-0,25	-1,74
aug-cc-pV5Z	-	8016	-	-0,03	-0,61



5.22. ábra. Az LNO-CCSD(T) kölcsönhatási energia hiba korrelációs energia rész abszolút értékének változása a bázisfüggvények számának növelésével csak AO bázis, illetve 1s uNAC módszerrel kiegészített AO bázis esetén a párhuzamosan eltolt koronén dimeren.

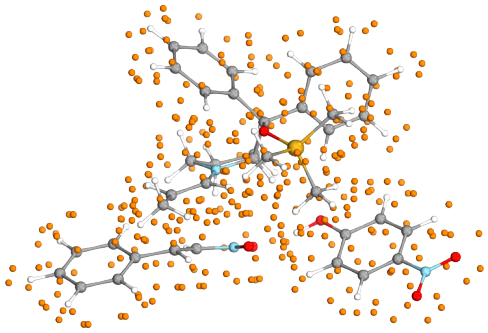
A másik nagy méretű alkalmazáshoz egy organokatalitikus Michael-addíció átmeneti állapotához tartozó gátmagasságot vizsgáltam (5.23 ábra). A reakció során a propanal

és β-nitrosztirol reakciója megy végbe difenilprolinol-szilil-éter katalizátor és *para*-nitrofenol kokatalizátor jelenlétében.[56] A vizsgált átmeneti állapotban a propanal addícionálódott a katalizátor nitrogénatomjára, mely egy enamin szerkezet kialakulásához vezet. Ezzel az enaminnal az átmeneti álltapotban a β-nitrosztirol és a *para*-nitrofenol alakít ki intermolekuláris kölcsönhatásokat, miközben megkezdődik a két telítetlen kötésből kialakuló új szén-szén kötés keletkezése.

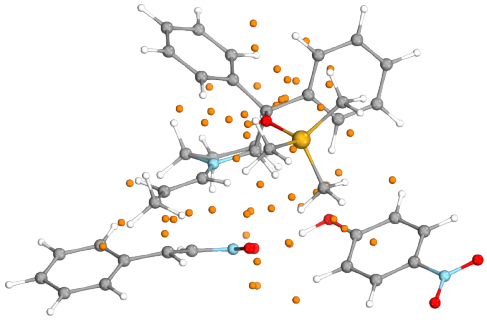


5.23. ábra. Az organokatalitikus Michael-addíció egyik átmeneti állapotát eredményező reakciólépés. (TS^{RS}_{CC} jelű szerkezet az [56]-os referencia szerint.)

A gátmagasságot itt a relaxált propanal, β-nitrosztirol, *para*-nitrofenol és a katalizátor szeparált szerkezeteivel definiáljuk a korábbi tanulmányoknak megfelelően.[4, 56] Emiatt fontos megemlíteni, hogy a CP korrekciót 4.6 képlet szerint az átmeneti állapot trimerizációs energiáján lehet végrehajtani, ami része a teljes gátmagasságnak. Az átmeneti állapotra alkalmazva a Neogrády-féle sűrű háló módszert 335 db NAC centrum keletkezik, melyet az uNAC algoritmus segítségével nagyjából hatodára, 52 db centrumra lehetett csökkenteni (vö. az 5.24 és az 5.25 ábrákat).

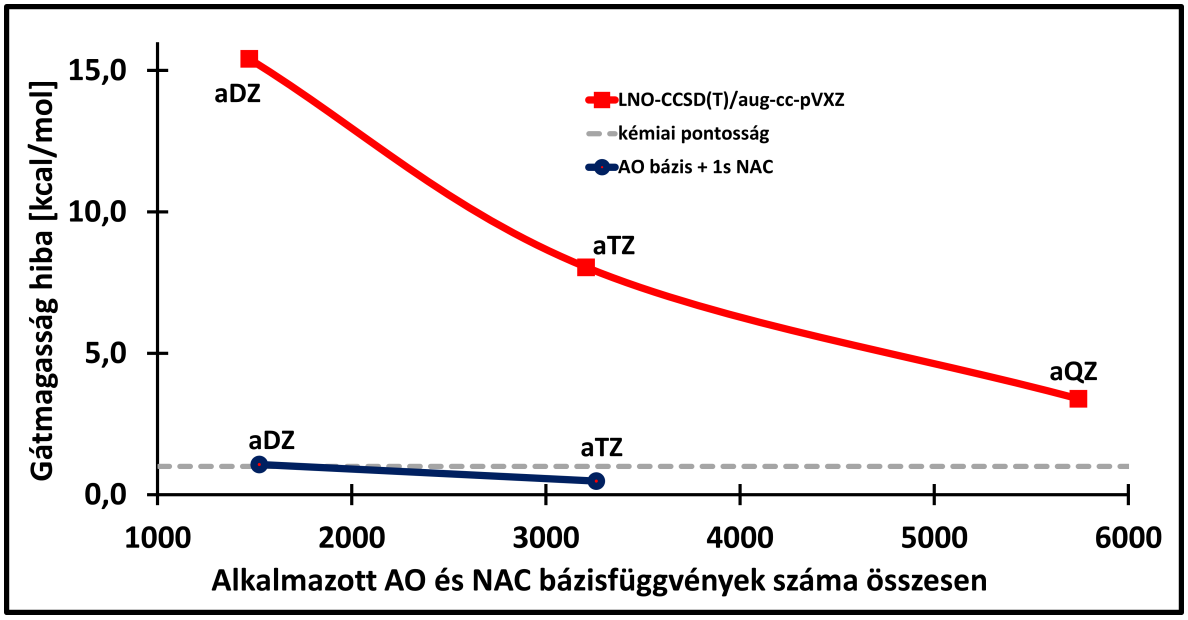


5.24. ábra. Sűrű háló centrumok (narancssárga gömbök) a Michael-addíció átmeneti állapotára. NAC centrumok száma: 335



5.25. ábra. Az uNAC módszerrel kapott centrumok (narancssárga gömbök) a Michael-addíció átmeneti állapotára. Az uNAC centrumok száma: 52

Az 5.9 táblázat foglalja össze az így kapott AO és az AO+uNAC bázissal számolt LNO-CCSD(T) gátmagasság hibákat az aug-cc-pVTZ és aug-cc-pVQZ bázisokkal extrapolált, CP korrekció mentes referenciához[4] képest. Ebben az esetben az uNAC módszer használatával már a HF gátmagasság hibák is jelentősen, majd negyedére csökkennek mind az aug-cc-pVDZ, mind az aug-cc-pVTZ bázisokkal. A korrelációs energiák



5.26. ábra. Az LNO-CCSD(T) gátmagasság hiba korrelációs energia rész abszolút értékének változása a bázisfüggvények számának növelésével csak AO bázis, illetve 1s uNAC módszerrel kiegészített AO bázis esetén az organokatalitikus Michael-addíció egyik átmeneti állapot trimerén.

tekintetében ez a javulás még markánsabb, kb. 15-ödére csökkennek az aug-cc-pVDZ és aug-cc-pVTZ szintű hibák. Jelentős eredmény, hogy már az aug-cc-pVDZ és uNAC szintű korrelációs energia járulék hiba is eléri a kémiai pontosságot, míg a hagyományos aug-cc-pVQZ eredmény ettől még nagyon messze van. Ez a trend megfigyelhető az 5.26 ábrán is: az uNAC módszerrel jelentősen gyorsítható a báziskonvergencia, miközben a számítások nagyjából 7-szer gyorsabbak lettek (azaz kb. 5 nap az aug-cc-pVQZ és nagyjából 18 óra az uNAC + aug-cc-pVDZ bázissal egy 8 magos processzorral).

5.9. táblázat. A Michael-addíció reakció gátmagasságának HF és LNO-CCSD(T) kölcsönhatási energia hibái az aug-cc-pVTZ/aug-cc-pVQZ extrapolált LNO-CCSD(T) referenciához képest. Jelölések: HF [CCSD(T)] - A Hartree–Fock [LNO-CCSD(T)] gátmagasság hiba [gátmagasság hiba korrelációs energia része]CP: counterpoise korrekció (+ : igen; - : nem).

AO bázis	NAC bázis	Össz. bázisfv. szám	CP	HF [kcal/mol]	CCSD(T)[kcal/mol]
aug-cc-pVDZ	-	1472	-	-9,25	-15,41
	1s	1524	+	-2,42	1,07
aug-cc-pVTZ	-	3207	-	-1,75	-8,04
	1s	3259	+	-0,31	-0,48
aug-cc-pVQZ	-	5742	-	-0,38	-3,39

Végül érdemes összehasonlítani a Neogrády-féle sűrű háló és az uNAC módszer hatékonyságát. Az 5.10 táblázatban látható, hogy az uNAC módszerrel 6–7-szer kevesebb NAC centrum keletkezik. Ez az arány még markánsabb az 1023 atomból álló fehérje-ligandum komplex esetén, ott nagyjából 17-szer kevesebb centrum figyelembe vétele is elegendő. Ennek oka, hogy a nem kölcsönható régióbeli NAC pályákat leválasztó 1. algoritmus a kisebbik alrendszer méretétől függően tart meg centrumokat. Mivel a ligandum mindössze 79 atomos, így csak nagyon kevés, 79 uNAC centrum marad a

ligandum körül (6.4 ábra). Továbbá még nagy, 100 atomos komplexek esetén is csak meglehetősen kevés, 40–80 NAC bázisfüggvénnyel kell számolni, ami szinte elhanyagolható az ekkora rendszereket jellemző néhány ezer AO-t tartalmazó bázisok méretéhez képest.

5.10. táblázat. A Neogrády-féle sűrű háló és az uNAC módszer által generált NAC centrumok számának összehasonlítása.

Molekulakomplex	Atomszám	sűrű háló pontok száma	uNAC centrumok száma
Benzol dimer	24	117	17
Koronén dimer	72	302	44
Átmeneti állapot	90	335	52
C_{60} a gyűrűben	132	360	59
Fehérje-ligandum	1023	1354	79

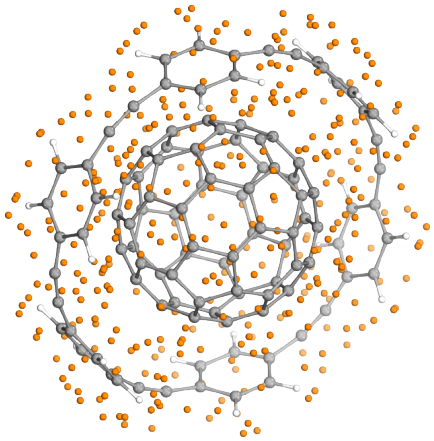
6. fejezet

Összegzés és kitekintés

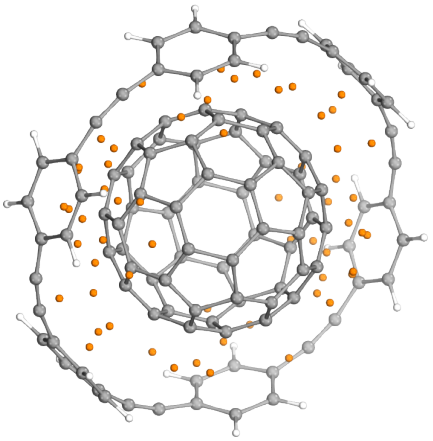
A dolgozatban kiterjedt, 100 atomot is meghaladó méretű molekuláris rendszerek közötti kölcsönhatások hullámfüggvény alapú modellezésével foglalkoztam. Ezen nem kovalens kölcsönhatást nagy számban tartalmazó molekulakomplexek pontos hullámfüggvény alapú vizsgálata a hagyományos módszerekkel rendkívül számításigényes a rendkívül lassú báziskonvergencia miatt. A közelmúlt fejlesztései közé tartozó lokális CC és az ún. fixed-node közelítést alkalmazó diffúziós kvantum Monte Carlo (FN-DMC) módszerek révén ez a számításigény számottevően csökkent. Azonban egy 2021-ben készült tanulmány megmutatta, hogy a két referenciának tekintett módszerrel kapott intermolekuláris kölcsönhatási energiák néhány bonyolult esetben nincsenek összhangban, pl. már a párhuzamosan eltolt benzol dimerre (24 atom) is 0,3 kcal/mol-os különbség adódott [5]. Ez az eltérés egyfelől származhat abból, hogy a kölcsönhatások vizsgálatára alkalmazott CCSD(T) módszer hullámfüggvénye nem kellően konvergált. Másfelől megvizsgálandó, hogy elegendő-e a hagyományos, csak atomcentrált bázisfüggvények használata, melyek alkalmazásával a kölcsönható monomerek közti, a kölcsönhatás szempontjából fontosnak vélt térrészben nincsenek bázisfüggvény centrumok. Az irodalomban elérhető néhány tanulmány szerint javít a nemkovalens kölcsönhatások leírásában a kölcsönható régióba helyezett nem atomcentrált (NAC) bázisfüggvények alkalamzása, azonban ezek hatásait csak kisebb méretű, kevésbé általános esetekre vizsgálták.[7, 47–49]

A dolgozatban az irodalmi NAC módszereket továbbfejlesztve optimalizáltam a kölcsönható régióba helyezett NAC bázisfüggvények szabad paramétereit: pozíció, darabszám, exponens és maximális mellékkvantumszám. Az így optimalizált NAC bázisokkal kis AO bázisokat kiegíszítve CCSDT(Q) számításokkal igazoltam, hogy a CCSD(T) és az FN-DMC referencia módszerek közötti eltérés nem származhat csupán a CCSD(T) hullámfüggvény pontatlanságából. Az iteratív háromszoros és a perturbatív négyszeres gerjesztésekkel kapott energia korrekció a párhuzamosan eltolt benzol dimeren mindössze 0,05 kcal/mol-nak adódott, mely a 0,3 kcal/mol-os CCSD(T) és FN-DMC közti eltéréshez képest elhanyagolható.

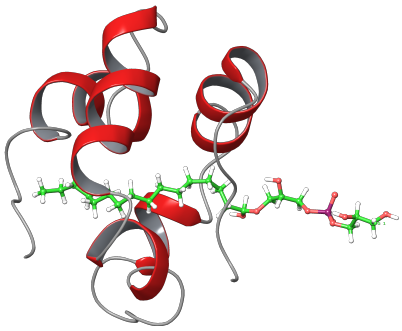
A NAC módszerek egy másik alkamazásaképpen megmutattam, hogy az AO bázisok NAC bázissal történő kiegészítése nem változtatja meg a kölcsönhatási energia bázislimit értékét, ha már a bázis konvergenciát az AO bázisokkal is elértük. Azonban a NAC módszerek számottevően gyorsítják a báziskonvergenciát. Továbbá az irodalmi NAC módszereket továbbfejlesztve alkalmassá tettem kiterjedt, akár 100 atomot is



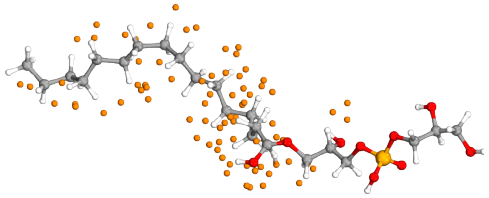
6.1. ábra. A sűrű háló centrumok (narancssárga gömbök) a fullerén a gyűrűben komplexen. NAC centrumok száma: 360.



6.2. ábra. Az AO bázis kiegészítése az uNAC sűrű háló báziscentrumokkal (narancssárga gömbök) a kölcsönhatási régiókban a fullerén komplexen. uNAC centrumok száma: 59.



6.3. ábra. 1023 atomból álló lipid transzfer fehérje ligandumjával alkotott komplexe.



6.4. ábra. Az AO bázis kiegészítése az uNAC sűrű háló báziscentrumokkal (narancssárga gömbök) a kölcsönhatási régiókban a fehérje-ligandum komplexen. A jobb átláthatóság miatt az ábrán csak az uNAC centrumokat és a ligandumot tüntettem fel, a fehérje molekulát nem. uNAC centrumok száma: 79.

meghaladó méretű komplexek pontos vizsgálatára, melyre az irodalomban alkalmazott módszerekkel eddig nem volt lehetőség. Az általános NAC módszert pl. a koronén dimerre (72 atom), illetve egy organokatalitikus Michael-addíció gátmagasságára (90 atom) alkalmazva megmutattam, hogy a kölcsönható régióba helyezett NAC bázissal már kétszeres zéta minőségű AO bázison is pontosabb eredményt érhetünk el, mint NAC bázis nélküli négyszeres zéta esetben. Ehhez a koronén dimer esetében kb. feleannyi, a Michael-addíció átmeneti komplexe esetében pedig csaknem negyedannyi bázisfüggvényt kellett mindösszesen alkalmazni, mely a gyakorlatban igen jelentős, rendre 10-szeres és 7-szeres számításigény csökkentést eredményez.

A dolgozatban kifejlesztett NAC módszer tehát rendkívül ígéretes, így tervben van a további alkalmazása, pl. a 2. fejezetben említett, még bonyolultabb szerkezetű fullerén a gyűrűben komplexre (132 atom)[5], illetve a 6.3 ábrán látható lipid transzfer fehérje 1023 atomból álló fehérje-ligandum komplexére, melyekre már előállítottam a NAC centrum listákat (6.1, 6.2 és 6.4 ábrák). Ez utóbbi fehérje-ligandum komplex vizsgálata azért is ígéretes, mert erre a rendszerre közölte a kutatócsoportunk az irodalomban eddig elérhető legnagyobb bázislimithez közeli lokális CCSD(T) számítást.[4]

Irodalomjegyzék

[1] S. Grimme, A. Hansen, J. G. Brandenburg, and C. Bannwarth, *Chem. Rev.* **116**, 5105 (2016).

[2] J. Řezáč and P. Hobza, *Chem. Rev.* **116**, 5038 (2016).

[3] P. R. Nagy, G. Samu, and M. Kállay, *J. Chem. Theory Comput.* **14**, 4193 (2018).

[4] P. R. Nagy and M. Kállay, *J. Chem. Theory Comput.* **15**, 5275 (2019).

[5] Y. S. Al-Hamdani, P. R. Nagy, D. Barton, M. Kállay, J. G. Brandenburg, and A. Tkatchenko, *Nat. Commun.* **12**, 3927 (2021).

[6] M. Melicherčík, D. Suchá, P. Neogrády, and M. Pitoňák, *Int. J. Quantum Chem.* **118**, e25580 (2018).

[7] R. Matveeva, M. Falck Erichsen, H. Koch, and I.-M. Høyvik, *J. Comput. Chem.* **43**, 121 (2022).

[8] A. J. Stone, *The Theory of Intermolecular Forces*, International Series of Monographs on Chemistry, Clarendon Press, 1997.

[9] Y. S. Al-Hamdani and A. Tkatchenko, *J. Chem. Phys.* **150**, 010901 (2019).

[10] T. Helgaker, P. Jørgensen, and J. Olsen, *Molecular Electronic Structure Theory*, Wiley, Chichester, 2000.

[11] I. Shavitt and R. J. Bartlett, *Many-Body Methods in Chemistry and Physics: MBPT and Coupled-Cluster Theory*, Cambridge Molecular Science, Cambridge University Press, 2009.

[12] M. Dubecký, L. Mitas, and P. Jurečka, *Chem. Rev.* **116**, 5188 (2016).

[13] M. Dubecký, P. Jurečka, R. Derian, P. Hobza, M. Otyepka, and L. Mitas, *J. Chem. Theory Comput.* **9**, 4287 (2013).

[14] C. Møller and M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934).

[15] L. Gyevi-Nagy, M. Kállay, and P. R. Nagy, *J. Chem. Theory Comput.* **16**, 366 (2020).

[16] Á. Ganyecz, M. Kállay, and J. Csontos, *J. Phys. Chem. A* **123**, 4057 (2019).

[17] A. Tajti, P. G. Szalay, A. G. Császár, M. Kállay, J. Gauss, E. F. Valeev, B. A. Flowers, J. Vázquez, and J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **121**, 11599 (2004).

[18] K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, and M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **157**, 479 (1989).

[19] M. Kállay and J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **123**, 214105 (2005).

[20] J. L. Whitten, *J. Chem. Phys.* **58**, 4496 (1973).

[21] F. R. Manby, *J. Chem. Phys.* **119**, 4607 (2003).

[22] P.-O. Löwdin, *Phys. Rev.* **97**, 1474 (1955).

[23] A. G. Taube and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **128**, 164101 (2008).

[24] L. Gyevi-Nagy, M. Kállay, and P. R. Nagy, *J. Chem. Theory Comput.* **17**, 860 (2021).

[25] W. Klopper, F. R. Manby, S.Ten-no, and E. F. Valeev, *Int. Rev. Phys. Chem.* **25**, 427 (2006).

[26] C. Hättig, W. Klopper, A. Köhn, and D. P. Tew, *Chem. Rev.* **112**, 4 (2012).

[27] R. A. Bachorz, F. A. Bischoff, A. Glöss, C. Hättig, S. Höfener, W. Klopper, and D. P. Tew, *J. Comput. Chem.* **32**, 2492 (2011).

[28] C. Hättig, D. P. Tew, and A. Köhn, *J. Chem. Phys.* **132**, 231102 (2010).

[29] M. Kállay, R. A. Horváth, L. Gyevi-Nagy, and P. R. Nagy, *J. Chem. Phys.* **155**, 034107 (2021).

[30] P. R. Nagy, G. Samu, and M. Kállay, *J. Chem. Theory Comput.* **12**, 4897 (2016).

[31] C. Riplinger, P. Pinski, U. Becker, E. F. Valeev, and F. Neese, *J. Chem. Phys.* **144**, 024109 (2016).

[32] Q. Ma and H.-J. Werner, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **8**, e1371 (2018).

[33] P. R. Nagy and M. Kállay, *J. Chem. Phys.* **146**, 214106 (2017).

[34] E. Paulechka and A. Kazakov, *J. Chem. Theory Comput.* **14**, 5920 (2018).

[35] E. Semidalas and J. M. L. Martin, *arXiv e-prints* , arXiv:2111.04777 (2021).

[36] I. Sandler, S. Sharma, B. Chan, and J. Ho, *J. Phys. Chem. A* **125**, 9838 (2021).

[37] A. Karton and B. Chan, *Comput. Theor. Chem.* **1217**, 113874 (2022).

[38] P. R. Nagy, L. Gyevi-Nagy, B. D. Lőrincz, and M. Kállay, *Mol. Phys.* **120**, e2109526 (2022).

[39] M. Kállay, P. R. Nagy, D. Mester, Z. Rolik, G. Samu, J. Csontos, J. Csóka, P. B. Szabó, L. Gyevi-Nagy, B. Hégely, I. Ladjánszki, L. Szegedy, B. Ladóczki, K. Petrov, M. Farkas, P. D. Mezei, Á. Ganyecz, and R. A. Horváth, MRCC, *a quantum chemical program suite. See https://www.mrcc.hu/* (Accessed November 1, 2021).

[40] M. Kállay, P. R. Nagy, D. Mester, Z. Rolik, G. Samu, J. Csontos, J. Csóka, P. B. Szabó, L. Gyevi-Nagy, B. Hégely, I. Ladjánszki, L. Szegedy, B. Ladóczki, K. Petrov, M. Farkas, P. D. Mezei, and Á. Ganyecz, *J. Chem. Phys.* **152**, 074107 (2020).

[41] P. C. Hariharan and J. A. Pople, *Theor. Chem. Acc.* **28**, 213 (1973).

[42] T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).

[43] R. A. Kendall, T. H. Dunning Jr., and R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **96**, 6796 (1992).

[44] F. Weigend, *J. Comput. Chem.* **29**, 167 (2008).

[45] F. Weigend, A. Köhn, and C. Hättig, *J. Chem. Phys.* **116**, 3175 (2002).

[46] F. Tao and Y. Pan, *J. Chem. Phys.* **97**, 4989 (1992).

[47] K. Patkowski, *J. Chem. Phys.* **138**, 154101 (2013).

[48] D. Mester, J. Csontos, and M. Kállay, *Theor. Chem. Acc.* **134**, 74 (2015).

[49] M. Melicherčík, M. Pitoňák, V. Kellö, P. Hobza, and P. Neogrády, *J. Chem. Theory Comput.* **9**, 5296 (2013).

[50] S. F. Boys and F. Bernardi, *Mol. Phys.* **19**, 553 (1970).

[51] A. Karton and J. M. L. Martin, *Theor. Chem. Acc.* **115**, 330 (2006).

[52] T. Helgaker, W. Klopper, H. Koch, and J. Noga, *J. Chem. Phys.* **106**, 9639 (1997).

[53] A. Karton and J. M. L. Martin, *J. Chem. Phys.* **154**, 124117 (2021).

[54] B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverria, E. Cremades, F. Barragán, and S. Alvarez, *Dalton Trans.* **10**, 2832 (2008).

[55] I. Y. Chernyshov, I. V. Ananyev, and E. A. Pidko, *Chem. Phys. Chem* **21**, 370 (2020).

[56] T. Földes, Á. Madarász, Á. Révész, Z. Dobi, S. Varga, A. Hamza, P. R. Nagy, P. M. Pihko, and I. Pápai, *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 17052 (2017).