

Zárójelentés a „Nagy pontosságú számítások az elméleti kémiában: módszerfejlesztés és alkalmazás” című, D048583-as számú OTKA szerződéshez

Kállay Mihály

1. A kutatás eredményei

Kutatásaink legfontosabb eredménye olyan nagy pontosságú elméleti módszerek kifejlesztése, amelyek alacsonyabb számításigénnyel rendelkeznek, mint a korábban használt módszerek és így alkalmazási területük szélesebb [1-2]. Kutatásaink nyomán lehetőségessé vált kvantumkémiai számítások végzése benzolméretű molekulákra 1 kJ/mol-nál nagyobb pontossággal. A pályázat keretében számos molekuláris tulajdonság – pl. polarizálhatóságok, mágneses tulajdonságok – nagy pontosságú számítását is lehetővé tettük [3,7,10-14]. Emellett a kifejlesztett és más kvantumkémiai módszereket kiterjedten alkalmaztuk kémiai problémák megoldására [4-6,8,9,15-19].

Eredményeinket az alábbiakban foglalhatjuk össze:

1. A közelítő coupled-cluster módszereket általánosítottuk tetszőleges gerjesztési szintre. Kidolgoztunk egy olyan automatizált string-alapú algoritmust, amely tetszőleges közelítő coupled-cluster modell egyenleteinek a megoldására képes. Az algoritmust felhasználtuk perturbatív és iteratív közelítő coupled-cluster módszerek implementálására. A kifejlesztett módszereket termokémiai problémák megoldására alkalmaztuk. Megmutattuk, hogy a kidolgozott eljárással benzol méretű molekulákra is kémiai pontosságú számítások végezhetőek [1].
2. Közelítő módszereket dolgoztunk ki a négyszeres gerjesztések hatásának a számítására. A modell a CCSDT (coupled-cluster singles, doubles and triples) módszeren alapul, a négyszeres gerjesztéseket perturbatív úton kezeli. Eredményeink azt bizonyítják, hogy az eljárás a négyszeres gerjesztések hatásának több, mint 90%-át leírja. Módszerünkkel számos kisebb molekula képződési entalpiáját határoztuk meg és megmutattuk, hogy a módszer gazdaságos megoldás a magasabb rendű korrelációs járulékok számítására [2].
3. A kutatómunka keretein belül kifejlesztettünk olyan coupled-cluster módszereket, amelyek alkalmasak molekulák gerjesztett állapotainak pontos leírására és a háromszoros gerjesztéseket is figyelembe veszik. A kidolgozott módszereket a „kontinuum-pálya” modell segítségével molekulák ionizált állapotainak a vizsgálatára alkalmaztuk [3].
4. Kísérleti kollégákkal együttműködve nagy pontossággal meghatároztuk az NH_2 gyök első adiabatikus ionizációs potenciálját és szingulett-triplett felhasadását. Megmutattuk, hogy a nagy pontosságú kvantumkémiai számítások jelentősen megkönnyítik a nagy felbontású spektroszkópiai kísérleteket, mivel a méréseket elegendő csupán az elméleti értékhez közeli hullámhossz-tartományban elvégezni és így a mérések időtartama és költségei jelentősen csökkennek [4].
5. Femtoszekundumos lézerspektroszkópiai mérésekhez kapcsolódva tanulmányoztuk egy nitropiridin-N-oxid származék abszorpciós és emissziós spektrumát. Lokalizáltuk a stabilis konformereket az alap és a gerjesztett állapotban. Vizsgálataink alapján a molekula gerjesztése után az alapállapotban stabilis izomer ultragyors intramolekuláris protontranszfer reakcióval alakul át egy másik izomerré, amelyből az emisszió történik. A javasolt mechanizmus jól magyarázza a kísérleti spektrumokat [5].

6. Számításokat végeztünk az asztrofizikai szempontból rendkívül fontos H_2 -CO komplexre. Megvizsgáltuk a magasabb gerjesztések és egyéb korrekciók hatását a H_2 -CO komplex potenciálfelületének néhány pontjában. Tapasztalataink szerint a háromszoros és négyszeres gerjesztések hatása jelentős, az egyéb korrekciók (törzselektronok korrelációja, diagonális Born-Oppenheimer korrekció, relativisztikus effektusok) elhanyagolhatók [6].
7. Megvizsgáltuk a geometria optimalásnál alkalmazott egyelektron bázis méretéből adódó hibákat. A hibák kiküszöbölésére egy módszert ajánlottunk. Az eljárás lényege, hogy a geometria optimalás során a teljes energia gradiensét az energiaszámításokban már korábban is alkalmazott extrapolációs formulákkal extrapolált energia deriváltjaként állítjuk elő. Így a bázis méretéből adódó hiba jelentősen csökkenthető. Megvizsgáltuk más járulékok (pl. magasabb gerjesztések) hatását is. A különböző járulékok additivitását feltételezve egy „fekete doboz”-jellegű eljárást javasoltunk molekulageometriák nagy pontosságú számítására [7].
8. Megvizsgáltuk a szénhidrogének elméleti úton számított képződéshőjében tapasztalható szisztematikus hiba okát. Arra a következtetésre jutottunk, hogy a hiba a gázhalmazállapotú szén pontatlan képződéshőjéből származik. A képződéshőre nagy pontosságú *ab initio* számításokat végeztünk és új értéket javasoltunk, amely kb. 0.3 kJ/mol-lal különbözik a régi, kísérleti értéktől [8].
9. Továbbfejlesztettük a korábban javasolt „HEAT” termokémiai eljárást. Megvizsgáltuk, hogy a négyszeres gerjesztések hatásának a számítására alkalmazott CCSDTQ módszer helyettesíthető-e az általunk javasolt közelítő CCSDTQ modellek valamelyikével. Eredményeink azt mutatják, hogy a négyszeres gerjesztések hatása jól közelíthető a jóval olcsóbb CCSDT(Q) módszerrel. Így nagy pontosságú termokémiai számítások végezhetőek az eddigieknél jóval nagyobb rendszerekre is. A CCSDT(Q) modellre építve új „fekete doboz”-jellegű termokémiai eljárásokat javasoltunk [9].
10. Eljárást javasoltunk a diagonális Born-Oppenheimer korrekció számítására tetszőleges coupled-cluster és konfigurációs kölcsönhatás módszerrel. Tesztszámításokat végeztünk a korrekciónak az elektronkorreláció szintjétől és a bázis méretétől való függésére. Eredményeink szerint az elektronkorreláció járuléka akár 50% is lehet, így a korrekció – az általánosan elfogadott nézettel ellentétben – nem számítható pontosan a korreláció figyelembevétele nélkül [10].
11. Implementáltunk egy eljárást frekvenciafüggő polarizálhatóság analitikus számítására tetszőleges coupled-cluster és konfigurációs kölcsönhatás módszerre. Tesztszámításokat végeztünk a CH^+ és CN rendszerekre. Eredményeink szerint a polarizálhatóság gyorsan konvergál a korreláció szintjével. A négyszeres gerjesztések hatása nem jelentős, kivéve, ha a frekvencia közel esik egy gerjesztési frekvenciához [11].
12. Mágnesezhetőségeket (mágneses szuszceptibilitás) és forgási g-tenzorokat implementáltunk tetszőleges coupled-cluster és konfigurációs kölcsönhatás hullámfüggvények esetében. Az implementálást analitikus második deriváltak segítségével végeztük el. A mágnesezhetőséget az energia mágneses tér szerinti második deriváltjaként állítottuk elő, míg a g-tenzort az energia mágneses tér és a forgási impulzusmomentum szerinti vegyes második deriváltjaként számítottuk. Az eredményeknek az elektromágneses mértéktől való függetlenségét London-pályák használatával értük el. Megvizsgáltuk az implementált tulajdonságok bázismérettől és a korreláció szintjétől való függését [12].
13. Implementáltuk az elektromos polarizálhatóság helykoordináta szerinti első deriváltját tetszőleges coupled-cluster és konfigurációs kölcsönhatás hullámfüggvények esetében. Így lehetővé vált Raman intenzitások számítása analitikus deriváltak segítségével a fenti módszerek esetében. Az analitikus harmadik derivált program módosításával négyzetes válaszfüggvényeket és segítségükkel frekvenciafüggő Raman intenzitásokat implementáltunk. Megvizsgáltuk az statikus és dinamikus Raman intenzitások bázismérettől és a korreláció szintjétől való függését. Tapasztalataink szerint – ellentétben az első illetve másodrendű tulajdonságokkal – a Raman intenzitások kevésbé érzékenyek a korreláció szintjére. A kifejlesztett programok segítségével

- elkezdtek a geometria szerinti analitikus harmadik deriváltak és anharmonikus erők implementálását [13].
14. A kifejlesztett analitikus harmadik deriváltakra valamint a négyzetes válaszfüggvényekre építve statikus és frekvenciafüggő első hiperpolarizálhatóságokat (második harmonikus generálás, optikai rektifikáció) implementáltunk tetszőleges coupled-cluster és konfigurációs kölcsönhatás módszerekre. Megvizsgáltuk a statikus és dinamikus hiperpolarizálhatóságok bázismérettől és a korreláció szintjétől való függését. Itt is arra a megállapításra jutottunk, hogy az eredmények gyengébben függenek a korreláció szintjétől, a gyakorlatban háromszoros gerjesztések elegendőek a hiperpolarizálhatóság pontos számításához [14].
 15. Kiszámítottuk a *transz*-kalkon-epoxid valamint az *orto*-helyzetben metil és alkoxi szubsztituált származékainak cirkuláris dikroizmus (CD) spektrumát. A mért és a számított spektrumok alapján elvégeztük a spektrumsávok hozzárendelését és meghatároztuk a molekulák abszolút konfigurációját. Tanulmányoztuk a molekulák spektrumában megjelenő „exciton couplet” intenzitásának függését a szubsztituensektől. Rámutattunk, hogy hasonló molekuláknál az abszolút konfiguráció meghatározása az exciton couplet előjele alapján is elvégezhető, ha a karbonilcsoport jele nem megfelelő minőségű [15].
 16. Megvizsgáltuk az indolin és három származékának, az N-metilindolinnak, az 5-cianoindolinnak és az 5-ciano-N-metilindolinnak a fotofizikai tulajdonságait. Elméleti számításaink segítségével magyarázatot adtunk a protikus oldószerben észlelhető fluoreszcencia kioltásra. Megállapítottuk, hogy a ciano-szubsztituált származékok esetében hidrogén kötés alakul ki az oldószermolekulák és a ciano-csoport nitrogénje között. A komplex gerjesztett állapotban is stabilis és a komplex alacsony frekvenciájú normálrezgései felelősek a fluoreszcencia kioltásáért. Megállapítottuk azt is, hogy a gyűrű-nitrogénen nem jöhet létre hasonló stabilis komplex és így a ciano-csoport jelenléte az előfeltétele az észlelt fluoreszcencia lecsengésnek. Eredményeink alapján könnyen tervezhetők fluoreszcens próbák víz kimutatására [16].
 17. Nagy pontosságú számításokat végeztünk az $F + H_2$ reakció átmeneti állapotára. Meghatároztuk az átmeneti állapot szerkezetét és az eddigieknél jóval pontosabban, kb. 0,1 kcal/mol-os hibával kiszámítottuk a reakció aktiválási gátját. Az új érték kb. 0,3 kcal/mol-lal alacsonyabb, mint a korábbi eredmények. Számításaink alapján multireferencia konfigurációs kölcsönhatás módszereket kalibráltunk be, amelyekkel a rendszer teljes potenciálfelülete kiszámítható molekuladinamikai szimulációk céljára [17].
 18. Megvizsgáltuk egy új ciklohexán-alapú királis anionos receptormolekula komplexképzési reakcióit. Asszignáltuk a vegyület abszorpciós és CD spektrumát és meghatároztuk az abszolút konfigurációját. Eredményeink alapján a származék alkalmas fluoreszcens detektálású királis kemoszenzor céljára [18].
 19. Teljes konfigurációs kölcsönhatás (full CI) számításokat végeztünk több kisebb molekula egyensúlyi geometriájára. Az eredményeket összevetettük multireferencia konfigurációs kölcsönhatás és más közelítő multireferencia módszer segítségével számított geometriával. Megállapítottuk, hogy a multireferencia módszerekkel kapott értékek hibája hasonló vagy alacsonyabb, mint az egy determinánusra épülő módszerek esetében. Rámutattunk, hogy a statikus korreláció jelentős szerepet játszik a molekulák teljes potenciálfelületén, még az egyensúlyi geometria körül is [19].
 20. Implementáltunk egy új multireferencia CC módszert. A közelítés az egyes referencia determinánsokhoz külön klaszteroperátort rendel, de a klaszteramplitúdók redundanciájának kérdését az azonos virtuális determinánshoz tartozó gerjesztések kombinálásával kezeli. Így a módszer kisebb számításigényű, mint a korábbi változatok és elméleti szempontból is kielégítő. Tesztszámításaink alapján a módszer teljesítménye nem marad el a korábban kidolgozott módszerektől [20].

21. Programunkat alkalmassá tettük komplex integrálok és hullámfüggvény-paraméterek kezelésére. A módosított program segítségével számos relativisztikus coupled-cluster közelítés könnyen implementálható. Megkezdtük kettő- és négykomponensű relativisztikus valamint kvázirelativisztikus coupled-cluster modellek implementálását. Az eredmények publikálása később várható.

2. Publikációk

Az elért eredményeket 19 közleményben publikáltuk nemzetközi folyóiratokban [1-19], a pályázat témájában hatszor tartottunk előadást meghívott előadóként nemzetközi konferenciákon [21-26].

Közlemények nemzetközi folyóiratokban

1. Mihály Kállay and Jürgen Gauss: Approximate treatment of higher excitations in coupled-cluster theory, *J. Chem. Phys.* **123**, 184103 (2005).
2. Yannick J. Bomble, Mihály Kállay, John F. Stanton and Jürgen Gauss: Coupled cluster methods including non-iterative approximate quadruple excitation corrections. A new alternative for thermochemistry, *J. Chem. Phys.* **123**, 054101 (2005).
3. Yannick J. Bomble, Jamal C. Saeh, John F. Stanton, Péter G. Szalay, Mihály Kállay and Jürgen Gauss: Equation-of-motion coupled-cluster methods for ionized states with an approximate treatment of triple excitations, *J. Chem. Phys.* **122**, 154107 (2005).
4. Stefan Willitsch, Frédéric Merkt, Mihály Kállay, and Jürgen Gauss: Thermochemical properties of small open-shell systems: Experimental and high-level *ab initio* results for NH_2 and NH_2^+ , *Mol. Phys.* **104**, 1457 (2006).
5. Benedek Poór, Natalia Michniewicz, Mihály Kállay, Wybren Jan Buma, Miklós Kubinyi, Anna Szemik-Hojniak, and Hong Zhang: Femtosecond excited state dynamics of 2-amino-6-methyl-4-nitropyridine N-oxide, *J. Phys. Chem. A* **110**, 7086 (2006).
6. Jozef Noga, Mihály Kállay, and Pierre Valiron: On the role of high excitations in the intermolecular potential of H_2 -CO, *Mol. Phys.* **104**, 2337 (2006).
7. Miriam Heckert, Mihály Kállay, David P. Tew, Wim Klopper, and Jürgen Gauss: Basis-set extrapolation techniques for the accurate calculation of molecular equilibrium geometries using coupled-cluster theory, *J. Chem. Phys.* **125**, 044108 (2006).
8. Gyula Tasi, Róbert Izsák, Gergely Matisz, Attila G. Császár, Mihály Kállay, Branko Ruscic, and John F. Stanton: The origin of systematic error in the standard enthalpies of formation of hydrocarbons computed via atomization schemes, *ChemPhysChem* **7**, 1664 (2006).
9. Yannick J. Bomble, Juana Vazquez, Mihály Kállay, Christine Michauk, Péter G. Szalay, Attila G. Császár, Jürgen Gauss, and John F. Stanton: HEAT: High accuracy Extrapolated Ab initio Thermochemistry. II. Minor improvements to the protocol and a vital simplification, *J. Chem. Phys.* **125**, 064108 (2006).
10. Jürgen Gauss, Attila Tajti, Mihály Kállay, John F. Stanton, and Péter G. Szalay: Analytic calculation of the diagonal Born-Oppenheimer correction within configuration-interaction and coupled-cluster theory, *J. Chem. Phys.* **125**, 144111 (2006).

11. Mihály Kállay and Jürgen Gauss: Calculation of frequency-dependent polarizabilities using general coupled-cluster models, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **768**, 71 (2006).
12. Jürgen Gauss, Kenneth Ruud, and Mihály Kállay: Gauge-origin independent calculation of magnetizabilities and rotational g-tensors at the coupled-cluster level, *J. Chem. Phys.* **127**, 074101 (2007).
13. Darragh P. O'Neill, Mihály Kállay, and Jürgen Gauss: Analytic evaluation of Raman intensities in coupled-cluster theory, *Mol. Phys.*, **105**, 2447 (2007).
14. Darragh P. O'Neill, Mihály Kállay, and Jürgen Gauss: Calculation of frequency-dependent hyperpolarizabilities using general coupled-cluster models, *J. Chem. Phys.* **127**, 134109 (2007).
15. Krisztina Pál, Mihály Kállay, Miklós Kubinyi, Péter Bakó, and Attila Makó: Circular dichroism spectra of trans-chalcone epoxides, *Tetrahedron Asym.* **18**, 1521 (2007).
16. Krisztina Pál, Mihály Kállay, Gottfried Köhler, Hong Zhang, István Bitter, Miklós Kubinyi, Tamás Vidóczy, and Gottfried Grabner: Efficient singlet state deactivation of cyano-substituted indolines in protic solvents via CN-HO hydrogen bonds, *ChemPhysChem* **8**, 2627 (2007).
17. Hans-Joachim Werner, Mihály Kállay, and Jürgen Gauss: The barrier height of the F + H₂ reaction revisited: Coupled-cluster and multireference configuration-interaction benchmark calculations, *J. Chem. Phys.* **128**, 034305 (2008).
18. Ana M. Costero, Manuel Colera, Pablo Gavina, Salvador Gil, Miklós Kubinyi, Krisztina Pál, and Mihály Kállay: Chiral cyclohexane based fluorescent chemosensors for enantiomeric discrimination of aspartate, *Tetrahedron*, **64**, 3217 (2008).
19. Ron Shepard, Gary S. Kedziora, Hans Lischka, Isaiah Shavitt, Thomas Müller, Péter G. Szalay, Mihály Kállay, and Michael Seth: The accuracy of molecular bond lengths computed by multireference electronic structure methods, *Chem. Phys.* **349**, 37 (2008).
20. Mihály Kállay, Sanghamitra Das, Debashis Mukherjee, in preparation (2008).

Meghívott előadások nemzetközi konferenciákon

21. Mihály Kállay: Approximations to higher excitations in coupled-cluster theory, *45st Sanibel Symposium, St. Simons Island, GA, USA*, 2005.
22. Mihály Kállay: Perturbative treatment of higher excitations in coupled-cluster theory, *European Seminar on Computational Methods in Quantum Chemistry, Smolenice, Slovak Republic*, 2005.
23. Mihály Kállay, Miriam Heckert, Jürgen Gauss, and Wim Klopper: Accurate calculation of molecular equilibrium geometries, *Central European Symposium on Theoretical Chemistry, Zakopane, Poland*, 2006.
24. Mihály Kállay: Calculation of coupled-cluster response properties by string-based methods, *Recent Trends in Many Body Methods for Electronic Structure and Properties of Atoms and Molecules, Puri, India*, 2007.
25. Mihály Kállay: High-accuracy calculation of molecular response properties, *Highly Accurate Calculations of Molecular Electronic Structure, Bad Herrenalb, Germany*, 2007.
26. Mihály Kállay and Jürgen Gauss: Coupled-cluster gradients and beyond, *Molecular Quantum*

Mechanics - Analytic Gradients and Beyond, Budapest, Hungary, 2007

Budapest, 2008. június 25.

Kállay Mihály
témavezető