

PÉCSI TUDOMÁNYEGYETEM

Kémia Doktori Iskola

Primer alkoholok klasztereinek szerkezete és stabilitása folyadékfázisban, kölsönhatásuk aromás molekulával

PhD értekezés

Matisz Gergely

Témavezető:

Dr. Kunsági-Máté Sándor

egyetemi docens



PÉCS, 2012

Tartalomjegyzék

ABSTRACT	3
KIVONAT.....	4
Jelölések és rövidítések	5
I. BEVEZETÉS ÉS IRODALMI ÁTTEKINTÉS	
A hidrogénkötéses folyadékok szerkezetéről.....	6
I.1. Vizsgálati módszerek	6
I.2. A kooperációs effektus hatása a folyadékszerkezetre; a molekuladinamikai szimulációk problematikája.....	7
I.3. A koordinációs szám (hidrogénkötések száma); a klaszterszerkezet.....	8
I.3.1 QCE modell és egyszerű alkoholok.....	9
I.4. Többkomponensű folyadékok; oldott anyag jelenléte	10
I.5. Intermolekuláris kölcsönhatások folyadékokban – a H-kötés definíciója	11
I.6. Kísérleti előzmény, problémafelvetés.....	12
II. CÉLKITŰZÉS	14
III. ALKALMAZOTT MÓDSZEREK	15
III.1 A QCE (Quantum Cluster Equilibrium) modell.....	15
III.1.1 A modell statisztikus termodinamikai alapjai	15
III.1.2. a_{mf} és b_{xv} paraméterek	19
III.1.3. A program implementációjának bemutatása	24
III.2 ALKALMAZOTT ELMÉLETI KÉMIAI MÓDSZEREK	28
III.2.1. HF és MP2 módszerek; atom-centrál báziskészletek.....	28
III.2.2. DFT sűrűségfunkcionál módszerek.....	31
III.2.3. Counterpoise korrekció és CBS báziskészlet extrapolációs sémák.....	33
III.2.4. Bader AIM (Atoms in Molecules) analízis	34
IV. EREDMÉNYEK	36
IV.1. Metanol folyadékszerkezet, MP2 geometriák.....	36
IV.1.1. Kiindulási geometriák; eredményül kapott klasztereloszlás; klaszterszerkezetek.....	36
IV.1.2. DFTB+ molekuladinamikai szimulációk alacsonyabb hőmérsékleten ..	43
IV.1.3. A QCE modellből származó termodinamikai függvények	46

IV.2. Primer alkoholok szerkezete; metanol, etanol, propan-1-ol, butan-1-ol (B3LYP funkcionál, van der Waals korrekció).....	56
IV.2.1. A preferált solvatáció	56
IV.2.2. Primer alkoholok, kísérleti sűrűségértékek.....	57
IV.2.3. Választott klaszterformák és a modell eredményei.....	59
IV.2.4. van der Waals korrekció és butan-1-ol folyadékszerkezet.....	61
IV.2.5. Termodinamikai függvények; az állandó nyomásra vonatkozó hőkapacitás (C_p)	64
IV.2.6. A kétkomponensű elegyekről.....	64
IV.2.7. A QCE módszer alkalmazhatóságáról és annak korlátairól.....	66
IV.3. Benzol mikroszolvatációja metanolban	68
IV.3.1. Aromás π -elektron rendszer és OH csoport kölcsönhatása.....	68
IV.3.2. Az IR/R2PI lézerspektroszkópia mint kísérleti módszer	68
IV.3.3. DFTB+ geometriaoptimalizációk	70
IV.3.4. $(C_6H_6)(MeOH)_n$ és $(C_6H_6)+(MeOH)_n$ szerkezetek, DFT és MP2 módszerekből	74
IV.3.5. A $(C_6H_6)(MeOH)_n$ klaszterek számított és mért rezgési spektrális tulajdonságai	82
IV.3.6. 2:3 benzol – metanol klaszterszerkezetek	83
ÖSSZEFOGLALÁS.....	86
IRODALOM	89
TUDOMÁNYOS KÖZLEMÉNYEK, ELŐADÁSOK.....	101
I. A PhD értekezés alapjául szolgáló referált tudományos közlemények	101
II. A PhD értekezés témakörében készült nem referált közlemények, konferencia absztraktok, előadások és poszterek.....	102
III. A PhD értekezés témakörén kívül készült egyéb referált tudományos közlemények.....	104
IV. A PhD értekezés témakörén kívül készült nem referált közlemények, konferencia absztraktok, előadások és poszterek.....	105
MELLÉKLET	106
QCE program	106
Köszönetnyilvánítás	127

ABSTRACT

Hydrogen bonded liquids are still under intense investigation, since their own structure has considerable effect on the solvation shell of the solute molecules dissolved in those solvents. This property has significant consequences both on the conformation of the solvated compounds and conversely, the presence of the solute modifies the structure of these liquids stabilized by hydrogen bonds. Due to their importance in wide scale of sensor, pharmaceutical and food chemistry, in this work we focus on solute molecules possessing aromatic moieties. Accordingly, the QCE model, based on statistical thermodynamics and electronic structure calculations is applied to determine the relevant cluster structures of primary alcohols (methanol, ethanol, propan-1-ol and butan-1-ol) in the liquid phase. Furthermore, as a model for microsolvation around molecules possessing aromatic moieties the coordination of methanol clusters towards aromatic benzene molecules is studied at *ab initio* level in the gas phase. A further aim of this work is to give accurate description of the cluster structures in the liquids of the primary alcohols governed by the cooperative effect. This effect is associated with the hydrogen bonded cluster formed as a ring structure. This accuracy, regarding the intracluster interaction, is not possible with any other theoretical methods, although, the intercluster interaction could not be treated in a straightforward way in the model. The works on the pure liquid of the primary alcohols revealed that the five and six membered ring topology cluster structures of methanol becomes slightly less preferred in the higher member of the homologous series of the primary alcohols. In case of the mixed benzene - methanol clusters the ring topology remains important: the methanol can form a ring structure and then make a complex with the benzol, or the methanol chain can close into a ring through the benzene molecule by OH... π and (benzene)C-H...O interactions at the two opposite end of the methanol chain.

KIVONAT

A hidrogénkötéses folyadékok jelenleg is intenzív vizsgálat tárgyát képezik, melynek oka, hogy saját szerkezetük meghatározó a bennük oldott anyag szolvatációs héjára. Tehát a szolvatációs héj hatással van az oldott anyag konformációjára, illetve az oldott anyag megváltoztatja a hidrogénkötéses folyadékok szerkezetét. Jelen munkában az oldott anyag modellvegyületeként a benzol molekulát választottuk, melynek oka, hogy az aromás szegmenst tartalmazó molekulák a szenzor-, gyógyszer-, illetve élelmiszerkémiában fontos szerepet töltenek be. A Quantum Cluster Equilibrium (QCE) modellt alkalmaztuk a különböző primer alkoholok (metanol, etanol, propan-1-ol és butan-1-ol) folyadékfázisában a klaszterszerkezetek meghatározására. Ez a modell kvantumkémiai elektronszerkezeti számításokon és statisztikus termodinamika alkalmazásán alapszik. A primer alkoholok folyadékfázisának vizsgálata után az aromás szegmensnek a primer alkoholok klasztereinek szerkezetére gyakorolt hatását vizsgáltam értekezésemben. Az aromás részt tartalmazó rendszer mikroszolvatációs modelljeként a metanol klasztereknek a benzol molekulához való koordinációját tanulmányoztam *ab initio* elméleti szinten, vákuumban. Az eredmények alapján megállapítható, hogy a primer alkoholok folyadékszerkezetét döntően a kooperációs effektus határozza meg. Ez az effektus a gyűrűs hidrogénkötéses hálózatok képződésével áll kapcsolatban. A kooperációs effektusnak kvantumkémiai módszerekkel való leírásának pontossága nem lehetséges más elméleti módszerekkel (pl. molekulamechanikai erőterek), ugyanakkor a klaszterek közötti kölcsönhatás nem egyértelműen kezelhető a modellben. A QCE modellt a primer alkoholok folyadékfázisára alkalmazva azt találtuk, hogy a metanol esetében az öt- és hattagú gyűrűs klaszterek preferáltak, míg a homológ sor magasabb tagjai esetében a gyűrűt kevesebb alkohol molekula alkotja. A benzol – metanol klaszterek szerkezetét illetően a gyűrű topológia változatlanul fontosnak bizonyult az elvégzett vákuumbeli számítások alapján. Eszerint a metanol molekulák gyűrűs klaszterei nem csak a szerkezetüket megtartva koordinálódhatnak a benzol molekulához, hanem $\text{OH}\dots\pi$ és $(\text{benzol})\text{C-H}\dots\text{O}$ kölcsönhatás révén a benzolmolekulán át is képezhetnek gyűrűt.

Jelölések és rövidítések

RHF, UHF: Restricted (megszorításos), Unrestricted (megszorítás nélküli) Hartree-Fock módszer; a megszorítás azt foglalja magába, hogy megköveteljük: minden térpálya kétszeresen legyen betöltve (az elektronok spinje ellentétes).

MP2: másodrendű Møller-Plesset perturbációs számítás, **FC:** Frozen Core, elektronkorrelációt csak a vegyértékelektronokra számítunk

DFT: Density Functional Theory, sűrűségfüggvény elmélet

AM1: Austin Model 1, **PM3:** Parametric method 3, **RM1** és **PM6** ezen előbbieket újraparaméterezett változatai, valamennyien szemiempirikus NDDO alapú módszerek

AIM: Atoms in Molecules (Atomok a molekulákban, Bader analízis)

CP: Counterpoise korrekció (módszer a báziskészlet szuperpozíciós hiba korrekciójára)

BSSE: basis set superposition error (báziskészlet szuperpozíciós hiba)

CBS: Complete Basis set (teljes bázis)

QCE: Quantum Cluster Equilibrium modell

a_{mf}: mean field paraméter, QCE modellben (interklaszter kölcsönhatási energia figyelembevételére)

b_{ex}: excluded volume, QCE modell (szabad térfogati korrekciós paraméter)

M06-2X, MPWB1K: DFT sűrűségfüggvények gyenge kölcsönhatásokra paraméterezve

DFTB: tight binding DFT módszer

AIMD: *ab initio* molecular dynamics (*ab initio* molekuladinamika)

MD: molecular dynamics (molekuladinamikai szimuláció)

PACKMOL: Packing Optimization for Molecular Dynamics Simulations (program oldatszerkezet előállításához, molekuladinamikai szimulációhoz)

MC: Monte Carlo Simulation (Monte Carlo szimuláció)

RMC: Reversed (fordított) Monte Carlo szimuláció

C_p: Állandó nyomásra vonatkozó hőkapacitás

S_m: moláris entrópia

G: Gibbs függvény, szabadentalpia

E_{tot}: rendszer teljes energiája, elektronenergia és mag-mag tasztás

ΔE_{kh,m}: kölcsönhatási energia, monomerekre vonatkoztatva

Q: kanonikus partíciós függvény (kanonikus sokaság, NVT)

NVT: N részecske, V térfogatban, T hőmérsékleten

ZPVE, ZPE: zero-point vibrational energy (zéruspont rezgési energia)

BCP, r_b, bond critical point (kötés kritikus pont az AIM analízisben)

Klasztereloszlás: jellemezhető a klaszterek, vagy a különböző klasztereket felépítő molekulák egymáshoz viszonyított számával (monomer normalizált klasztereloszlás); jelen munkában minden esetben az utóbbit használtam, a teljes monomerszám pedig 1 mol volt.

I. BEVEZETÉS ÉS IRODALMI ÁTTEKINTÉS

A hidrogénkötéses folyadékok szerkezetéről

1.1. Vizsgálati módszerek

A folyadékok szerkezetét illetően számos elméleti és kísérleti eredmény gyűlt össze mostanáig. Az elméleti módszerek lehetnek a klasszikus erőkkel végzett molekuladinamikai (MD) és Monte-Carlo (MC) szimulációk [1-5], *ab initio* molekuladinamika (AIMD) ahol a potenciál származhat DFT (Car-Parrinello MD) [6] és szemempirikus módszerekből, illetve az előbb említett MD szimulációkon kívül alkalmazható a statisztikus termodinamikán és elektronszerkezeti számításra alapuló Quantum Cluster Equilibrium (QCE) modell (F. Weinhold, 1998) [7-8]. A szerkezetvizsgálatra alkalmazható kísérleti módszerek a diffrakciós és spektroszkópiai módszerek. A Röntgen- és neutrodiffrakció alkalmazható tiszta folyadékok vizsgálatára [9-25], az oldószermolekulák koordinációjának tanulmányozására fémion vagy anion körül [26-33], biner hidrogénkötéses elegyek szerkezetvizsgálatára [34-38], a folyadékszerkezet meghatározására nm nagyságú üregekben [39-40], illetve a folyadékszerkezet tanulmányozására alacsony hőmérsékleten [41-42]. Raman [27, 43] és IR [44-45] spektroszkópiai vizsgálatok – különös tekintettel az OH rezgési frekvenciákra – szintén használatosak és fontosak. Mindezekre az említett módszerekre igaz, hogy egyikük sem ad teljes képet a valós folyadékszerkezetről. A diffrakciós módszereknél a kísérleti adatok nem határozzák meg egyértelműen a háromdimenziós szerkezetet. Több különböző szerkezeti modell egyaránt adhatja ugyanazokat a szimulált diffrakciós adatokat [9]. Az infravörös és Raman spektrumok normálrezgések szerinti dekonvolúciója – Gauss görbéké – [45] lehet nem egyértelmű. A diffrakciós és MC módszer együttes alkalmazására példa a fordított MC módszer (Reversed Monte Carlo, RMC) [9, 46], ahol inter- és intramolekuláris potenciálok helyett a diffrakciós eredményekből származó szerkezeti információk szolgálnak a szimuláció input paramétereiként: a szimuláció során e paramétereknek a szimulált és a kísérleti értékei közötti különbsége minimalizálandó.

I.2. A kooperációs effektus hatása a folyadékszerkezetre; a molekuladinamikai szimulációk problematikája

A folyadék metanolra polarizálható erőtérrel [47], illetve *ab initio* molekuladinamikával [48] a közelmúltban végzett szimulációk világosan megmutatták, hogy a hidrogénkötés a kölcsönhatási energiát illetően nem tekinthető additívnek. A nem additív tulajdonság a kooperációs effektussal [49-50] áll kapcsolatban, mely szerint minél több molekula vesz részt a hidrogénkötéses gyűrűs klaszterben, annál nagyobb lesz az egy molekulára eső kötési energia. A hidrogénkötések révén a klaszterek energiája csökken a különálló molekulákhoz képest. A klaszterek képződése ugyanakkor a rendszer entrópiájának csökkenésével jár együtt. A két hatás együttes eredménye az kell legyen, hogy a rendszer és környezete teljes entrópiája növekedjen. Mindezek azt eredményezik, hogy a hidrogénkötéses folyadékban „közepes” méretű klaszterek lesznek meghatározók, ahogy azt R. Ludwig szépen megmutatta a víz esetében a QCE modell alkalmazása kapcsán [50].

A klasszikus erőkereknek itt említett hiányossága, tehát a párkölcsönhatások additivitásának feltételezése, polarizálható erőtér (soktest potenciál) paraméterezésével korrigálható, mely nem egyszerű feladat – számos tapasztalatot igényel az erőkerek paraméterezése és alkalmazása terén. Az *ab initio* molekuladinamika, bár a kölcsönhatásokat pontosabban írja le mint a klasszikus erőkerekkel végzett szimulációk, csak kevés számú molekulából álló halmaz modellezésére alkalmazható. Tehát nem feltétlenül adja a folyadékfázis valós leírását a túl kicsi vizsgálható folyadék-térfogat miatt és a rövid szimulációs idő is probléma, ezen előbbiek oka a következő. Amennyiben a szimuláció viszonylag kevés molekulát foglal magába, a molekulák között relatívan (a teljes molekulaszámhoz képest) viszonylag sok lesz olyan, mely részben az üres térrésszel érintkezik, ez pedig a szimuláció eredményére számottevő hatással lehet [51]. Ezt a hatást, melyet *él-effektusnak* neveznek, periodikus határfeltétel alkalmazásával lehet elkerülni, mely utóbbi azt jelenti, hogy a rendszert egy egységcellának tekintik, melynek geometriájára azt a kikötést alkalmazzák, hogy a háromdimenziós teret azzal ki lehessen tölteni, a szimuláció során tehát a rendszer önmagával érintkezik a határfelületeken. A méretprobléma természetesen itt is

fennáll: az olyan folyadékbéli szerkezetek, melyek mérete az említett egységcellánál nagyobb, nem lesznek megfigyelhetők, melynek oka végső soron a szimmetria általi megszorítás. A rövid szimulációs idő azért jelent problémát, mert igen valószínű, hogy ekkor a szimuláció ideje nem lesz elég a releváns szerkezetek kialakulására és így azok megfigyelésére.

Előbbieket összegezve, a PhD értekezésben alkalmazott QCE modell figyelembe veszi a kooperációs effektust. Problémát az okozhat, hogy a folyadékban „diszkrét” klasztereket feltételez, amelyek között a kölcsönhatást egy empirikus paraméter tartalmazza. A QCE módszer alkalmazhatóságát, illetve a módszer problémáit az eredmények részben tárgyalom részletesebben (IV.2.7).

1.3. A koordinációs szám (hidrogénkötések száma); a klaszterszerkezet

A szerkezeti (geometriai) kérdésekre térve, a víz esetén [52-59] a hidrogénkötések révén előfordul kettős, hármas és négyes koordináció – az elméleti és kísérleti eredmények alapján egyaránt. Ezeknek a különböző koordinációs számú molekuláknak az egymáshoz viszonyított aránya a hőmérséklet változásával együtt változik, ez nyilvánvaló. A primer alkoholok molekulái a vízmolekula analóg szerkezetei. A primer alkoholoknál, a folyadékfázisban, az alkilcsoportok miatt a maximális koordináció (a hidrogénkötések száma) eggyel kisebb mint a vízmolekula esetében, tehát legfeljebb hármas koordináció lehetséges. Másik aspektusa a szerkezetnek, hogy láncok, egy- vagy többtagú gyűrűk alkotják-e a folyadék-szerkezetet; kérdés továbbá, hogy milyen arányban. A különböző alkoholok és víz esetében egyaránt előforduló egyszerű gyűrűn [50, 60-65] kívül, a víz esetében lehetséges kétgyűrűs szerkezet, továbbá preferált lehet olyan kétgyűrűs szerkezet, melyben a két gyűrűt egyetlen négyes koordinációjú vízmolekula kapcsolja össze. A folyadékklasztert ekkor hozzávetőlegesen 7-13 vízmolekula alkotja, egy közülük négy hidrogénkötésben vesz részt és így kapcsolja össze a két gyűrűt. Ezeknek a kéttagú gyűrűs klasztereknek a lehetősége nemrégiben merült fel, a QCE modellnek vízre való alkalmazása során (B. Kirchner és mtsai.) [66-67]: e szerkezeteket angolul „spiro” klaszterek megnevezéssel illették és a többi szerkezethez képest, a QCE modellen belül preferáltnak találták, melyet a négyes koordinációval indokoltak. Az

alkoholokat illetően, a folyadékszerkezetet, szemben a vízzel, nemcsak hidrogénkötések, de hidrofób kölcsönhatások is meghatározzák; továbbá az alkilszubsztitúció miatt a folyadékszerkezet lényegében lesz más, lévén a négyes koordináció teljes mértékben hiányozni fog. A primer alkoholoknál nem lehetségesek sem többgyűrűs klaszterek, sem spiro klaszterszerkezetek, amelyek pedig a víznél előfordulnak.

A QCE modellt elsősorban vízre és néhány primer alkoholra alkalmazták, úgy is mint modellvegyületekre, ahol a módszer teljesítőképességét is vizsgálták (koordinációs szám – hidrogénkötések száma, az eredmények függése az alkalmazott elméleti kémiai módszertől és báziskészlettől, illetve a klaszterkészlet vizsgálata). A primer alkoholok közül leginkább metanolra, azt követően etanolra található néhány munka [60-62, 64-65]. E munkáknak a többsége mintegy tíz évvel korábbról származik, amiből következik, hogy az alkalmazott elektronszerkezeti számítások kevésbé pontosak. Kiemelendő, hogy a homológ sor magasabb tagjaira (propan-1-ol és butan-1-ol) nem történt szisztematikus vizsgálat. Ezeknek az alkoholokkal kapcsolatos munkáknak egy rövid összefoglaló áttekintése található a következő alfejezetben.

1.3.1 QCE modell és egyszerű alkoholok

Pauling feltételezése, (1960) [68] mely szerint a folyadék metanol döntően hattagú gyűrűs (MeOH)₆ szerkezetből épülhet fel, egyezik a QCE modell (1998) előrejelzésével. Az etanol esetében Borowski és mtsai. [60] főként gyűrűs pentamer szerkezetet kaptak a folyadékfázisban, mely a forrásponthoz közeledve monomerekké alakul; más klaszterszerkezeteket nem eredményezett a modell a vizsgált klaszterkészleten belül. R. Ludwig és mtsai. munkájában [61, 69-70] a számolt klasztereloszlás jelentős báziskészlet függést mutatott az alkalmazott Hartree-Fock szinten. Ez a báziskészlet függés várhatóan más elméleti szinteken is fennállna és a viszonylag kis báziskészletek alkalmazásából származik. Például a HF/6-31G(d) elméleti szint esetén azt találták, hogy a pentamer majd az azt gyakoriságban követő tetramer előfordulásának valószínűsége hasonló, míg a 3-21G báziskészlet esetén a tetramer szerkezet előfordulása jelentéktelen. Az irodalomban található tanulmányok benzil-alkoholra [61] és 2,2-dimetil-3-etil-3-pentanolra [61-62],

ahol a hidrogénkötés létrejötte sztérikusan gátolt. Ennek megfelelően, a benzil-alkohol esetében főként gyűrűs tetramerek, az elágazó alkiláncú tercier pentanolnál pedig egyszerű dimerek adódtak.

I.4. Többkomponensű folyadékok; oldott anyag jelenléte

Az értekezésben a QCE modellt egykomponensű folyadékokra alkalmaztam. A folyadékok ugyanakkor lehetnek több komponensűek, illetve tartalmazhatnak oldott anyagot; bár nem feltétlenül illik a sorba, az irodalomban az elektron szolvatációjának vizsgálatára is található példa [71-73].

Az oldószer hatással van az oldott anyag molekuláira – és viszont, közvetlenül kölcsönhatva azokkal, intermolekuláris erők, mint például hidrogénkötés által. Oldott anyag esetén az oldószer explicit, illetve implicit elméleti leírása lehetséges, az explicit mód mindenképpen előnyben részesítendő hidrogénkötések esetén. Az explicit kezelésnél az oldószer molekulákat ténylegesen figyelembe vesszük; ilyenkor alkalmazhatók molekulamechanikai erőterek vagy szemempirikus közelítésen át az *ab initio* kvantummechanikai leírásig elméleti módszerek. Az oldott anyag molekuláit szintén kezelhetjük e módszerekkel. Amennyiben az oldott anyag és oldószer leírására különböző elméleti szintet használunk, a közelítést ONIOM néven nevezzük; ekkor a módszereket héj szerint alkalmazzuk, a teljes rendszert ilyen módon felosztva [74-76]. Természetesen a rendszer számunkra érdekesebb részét kezeljük magasabb elméleti szinten. Az implicit módszereket az oldószer – vagy másképp szolvatációs – modellek (Self-Consistent Reaction Field, SCRF) [77] jelentik. Az explicit és implicit szolvatáció együttes alkalmazása is lehetséges. Ekkor az implicit oldószermodellt a mikroszolvatált oldott anyag molekulára alkalmazzuk. A mikroszolvatáció az oldószermolekulák részleges de ugyanakkor explicit figyelembevételét jelenti.

1.5. Intermolekuláris kölcsönhatások folyadékokban – a H-kötés definíciója

A folyadékszerkezet mellett fontos az adott folyadékon belüli kölcsönhatások ismerete: melyek azok a kölcsönhatások melyek az illető folyadékszerkezetet létrehozzák. Általánosan ismert, hogy a folyadék halmazállapot sajátos halmazállapot: a molekulák között a kölcsönhatás másodlagos kölcsönhatás, mely elég számottevő ahhoz, hogy a részecskehalmazt összetartsa, ugyanakkor a molekulák egymáshoz képest relatíve gyorsan változtatják helyüket rotáció és transláció révén, így nincs hosszabb távú helyhez kötöttség. A molekuláris folyadékok elsősorban a kölcsönhatások szerint csoportosíthatók, úgymint hidrogénkötéses, dipól-dipól, diszperziós kölcsönhatással jellemezhető folyadékok. Fontos megjegyezni, hogy ezek a kölcsönhatások gyakran egymás mellett léteznek, ekkor a legerősebb kölcsönhatás alapján osztályozhatók.

A legjelentősebb kölcsönhatás mely a folyadék szerkezetet – a kölcsönhatás erőssége révén – meghatározza, a hidrogénkötés. Az oldott anyag és az oldószer közötti kölcsönhatásokat illetően, adott problémától függ, hogy egy hidrogénkötéses oldószer kezelhető-e úgy, mint makroszkópikus kontinuum, amelyet fizikai állandókkal jellemezhetünk, mint például a sűrűség, dielektromos állandó, törésmutató, vagy pedig inkább kezelendő különálló és egymással kölcsönható oldószermolekulákból álló diszkontinuumként [78]. Érdemes kiemelni, hogy az oldószer megnevezés nem a folyadékok speciális csoportjára hanem funkciójára utal. A hidrogénkötés számos definíciója látott napvilágot mostanáig, a legutóbbiakat érdemes itt megemlíteni. A 2005-ös pisai IUPAC konferencia alapján: „Bizonyos körülmények között egy Hidrogén atom (proton) egy elektron-gazdag csoport helyett kettőhöz kötődik vonzó kölcsönhatással, így úgy tekinthető mint a kettő közötti kötés (\equiv bridge)”, illetve, a legutóbb megjelent IUPAC közlemény szerint (2011) [79]: „A hidrogénkötés vonzó kölcsönhatás valamely X-H molekula vagy fragmens (X elektronegatívabb mint a H) és az azonos vagy különböző molekula egy atomja vagy atomcsoportja között, ahol a kötés léte igazolható”. A hidrogénkötés fent említett definíciójába beletartozik mind a vízbeli erős O-H...O hidrogénkötés (megközelítőleg 30 kJ/mol kölcsönhatási energia és 1.7 Å H...O távolság), mind a gyengébb C-H...O, O-H... π , ill. C-H... π típusú kölcsönhatások [80-82]. Fent

nevezett kölcsönhatásoknak egyszerű példája a metanol – benzol elegy, ahol továbbá gyenge π - π típusú és a diszperziós kölcsönhatások is megtalálhatók. A benzol – metanol rendszer a biokémiai rendszerek (DNS bázispárjai, aromás aminosavak) egyszerű modelljének tekinthető.

1.6. Kísérleti előzmény, problémafelvetés

Egyes gyenge másodlagos kölcsönhatásokkal leírható rendszerekben az oldott anyag és oldószer közötti kölcsönhatás ugyanolyan hőmérséklettartományban mutat jelentősebb változást, mint magukban a tiszta folyadékokban vagy azok elegyében (pl. alkoholok, benzol) a klaszterek közötti átalakulások. Példaként említhető kalixarének és szén-nanocsövek kölcsönhatása [83-87] az oldószerrel vagy valamely másik oldott anyaggal. Az elméleti jellegű munka közvetlen kísérleti előzménye az antracén solvatációs héjának vizsgálata, kétkomponensű (biner) alkoholelegyekben, ahol az egyik komponens a butan-1-ol, a másik a metanol, etanol, illetve propan-1-ol volt. Oldószerrelaxációs-idő mérések eredménye [88] szerint a butan-1-ol koncentrációt növelve, 6-12 V/V % tartományban az oldószerrelaxációs idő ugrásszerű növekedése következik be (IV.2.1 alfejezet, 11. ábra). A változás legnagyobb mértékű és egyben leghamarabb következik be a butanol koncentrációt növelve metanol – butan-1-ol elegy esetében, viszonylag kis butan-1-ol koncentrációnál. Az etanol – butan-1-ol, illetve tovább haladva a sorban, propan-1-ol – butan-1-ol elegynél az oldószerrelaxációs időben a változás egyre kisebb mértékű és ezzel párhuzamosan az említett változás valamelyest nagyobb butan-1-ol koncentrációk felé tolódik el. Ezekből az eredményekből arra lehetett következtetni, hogy a solvatációs héjban a hosszabb alkiláncú alkoholmolekulák jelenléte preferált, illetve a metanol klaszterek lecserélődése a különböző alkoholmolekulákból álló metanol – butan-1-ol klaszterekre a leginkább kedvezményezett, majd ezt követi a metanol – propan-1-ol, illetve metanol – etanol klaszterek preferáltsága a solvatációs héjban, a metanol klaszterekhez képest. Tehát a biner oldószer elegyben az oldott anyagot nem egyforma mértékben preferáltan solvatálja valamely komponens.

Ezek az eredmények melyek felvetették a kérdést, hogy milyen klaszterformák határozzák meg a tömbfázist, továbbá a kérdéskörbe tartozik nem csak a tiszta folyadékok, de a biner elegyek szerkezetének illetve az aromás szegmens és a hidrogénkötéses klaszterek kölcsönhatásának kérdése. Szintén fontos annak ismerete, hogyan változik a molekulák eloszlása különböző klaszterformák között a hőmérséklet változásával.

A PhD értekezés két fő témája tehát, a folyadékszerkezet primer alkoholokban (metanol, etanol, propan-1-ol, butan-1-ol) a QCE modellből adódóan, illetve a vákuumbeli metanol – benzol klaszterszerkezetek vizsgálata a kölcsönhatások erősségét illetően – melynek eredménye valószínűsíthetően átvihető a folyadékbeli viszonyok értelmezésére.

Az *elméleti módszerek* részben tárgyalásra kerül a jelen munka során alkalmazott QCE modell, a modell implementációja FORTRAN 77 forrásnyelvű programban, majd az *eredmények* részben e modell alkalmazása a primer alkoholok homológ sorára, a metanoltól a butan-1-ol-ig. Az elektronszerkezeti számításokhoz használt *ab initio* és *DFT* módszerek rövid ismertetése szintén az *elméleti módszerek* részben történik. Bár a QCE modell elviekben alkalmas biner elegyek leírására is, de ennek ellenére mai napig nem történt ilyen alkalmazás, aminek az oka a számítási kapacitás limitált volta (klaszterszerkezetek nagy száma illetve mérete) és a modellen belül használt empirikus, kísérleti adatokra illesztett paraméterek közelítő jellege.

II. CÉLKITŰZÉS

A hidrogénkötéses folyadékok szerkezetét sokat vizsgálták, ennek ellenére nem teljesen konzisztens a kép arról, hogy milyen szerkezettel rendelkeznek, akár a tiszta, akár a többkomponensű folyadékok, mint a víz és a különböző (primer) alkoholok. Éppen így kérdéses, hogy a hidrogénkötéses folyadékok és aromás szegmensek (pl. benzol – metanol, antracén – primer alkoholok elegyei) együttesen milyen meghatározó szerkezeti mintákat adnak a folyadékfázisban. A folyadékszerkezet természetesen a hőmérséklettől is függ.

Jelen munka célja ezeknek a folyadékbeli viszonyoknak elektronszerkezeti számításokon alapuló leírása a primer alkoholok esetén a butan-1-ol-ig, alkalmazva a QCE modellt, illetve a benzol – metanol klaszterszerkezetek esetén a folyadék-szerkezetet valószínűsíthetően meghatározó szerkezetek számbavétele, vákuumbeli kvantumkémiai (*ab initio*, DFT) számítások segítségével.

A QCE modell feltevése, hogy a folyadékfázis leírható adott geometriájú klaszterek „elegyeként”, a klaszterek közötti kölcsönhatást pedig egy átlagos potenciál segítségével vehetjük figyelembe.

Nyitott kérdés marad ugyanakkor, hogy a primer alkoholok esetén a normál 1-butanolt követően az alkilánc hosszának további növekedése hogyan fogja megváltoztatni a folyadékszerkezetet, illetve az itt konkrétan vizsgált metanol – benzol elegy szerkezetének leírásához mennyiben megfelelő és elégséges a gázfázisú metanol – benzol klaszterek szerkezetét tanulmányozni, nem csak mint a folyadékbeli solvatációs héj modelljeként, de más aromás – hidrogénkötéses folyadékok analóg és egyszerűbb modelljeként.

A dolgozatban előforduló klaszterszerkezetek geometriái, illetve a QCE modell alkalmazásához írt program forráskódja megtalálható az értekezés elektronikus mellékletében.

III. ALKALMAZOTT MÓDSZEREK

III.1 A QCE (*Quantum Cluster Equilibrium*) modell

III.1.1 A modell statisztikus termodinamikai alapjai

A QCE modell statisztikus termodinamikai megközelítésen alapszik. A rendszer kanonikus partíciós függvénye (Q) előállítható analitikus formában a molekuláris tulajdonságok és a folyadék egyes mérhető fizikai mennyiségei ismeretében. A kanonikus partíciós függvényből a Helmholtz függvény (A) számítható egyszerűen, melyből származtatható a Gibbs-függvény (G), a moláris entrópia (S_m) és entalpia (H), illetve az állandó nyomásra vonatkozó hőkapacitás (C_p). A modellben az ideális gázra vonatkozó statisztikus termodinamikai összefüggéseket alkalmazzuk a következő módosítással. A partíciós függvény tartalmaz két empirikus paramétert: az egyik a klaszterek közötti kölcsönhatás figyelembevételére alkalmas a_{mf} (mean field) paraméter, míg a másik paraméter (b_{xv}) a translációhoz rendelkezésre álló szabad térfogat figyelembevételére szolgál.

A rendszer térfogata meghatározó a modellben, elsősorban az előbb említett translációs partíciós függvény révén. A van der Waals atomi sugarakból vagy kvantumkémiailag az elektronsűrűségből számolt klaszter-térfogat egyszerű közelítésnek tekinthető a QCE modellben, mert nincs közvetlen kapcsolatban a folyadékbeli szabad térfogattal, pontosabban utóbbi nem is definiálható egyértelműen. Weinhold ezért bevezetett egy korrekciós tényezőt (b_{xv}) a rendelkezésre álló szabad térfogat megadására, melyet a translációs partíciós függvény előállításához használunk fel, a paraméter értékét pedig kísérleti adatokhoz illesztjük. A klaszterek közötti kölcsönhatást egy átlagos potenciál segítségével (a_{mf} paraméter) lehet figyelembe venni, mely az intraklaszter kölcsönhatáson túl tovább csökkenti az adott klaszter energiáját; ez az *inter*klaszter kölcsönhatás, mely az elektronikus partíciós függvényben jelenik meg.

A jelen munkában alkalmazott algoritmus annyiban más a Weinhold által közölthöz képest, hogy kísérleti adatokból származó hőmérsékletfüggő folyadék vagy gőz sűrűségértékek, illetve az ezekkel közvetlen kapcsolatban álló moláris térfogatok, közvetlenül kerültek alkalmazásra a modellben. Így tehát nem volt

szükség a később bemutatandó 13. egyenletnek V értékeire való megoldására; a célkitűzés a klasztereloszlás meghatározása volt, nem pedig annak vizsgálata, hogy a különböző elektronszerkezeti módszerek különböző hőmérsékleteken mennyire adnak jó becslést a folyadéktérfogatokra. Ennek megfelelően a térfogati korrekció (b_{xv}) paramétert minden hőmérsékleten külön illesztettem, vagyis b_{xv} az itt alkalmazott implementációban függ a hőmérséklettől. Tekintetbe véve, hogy a klasztereloszlás jelentős mértékben függ a translációs partíciós függvényről, vagy másképp a rendelkezésre álló szabad térfogattól, a klasztereloszlás pontosabb hőmérsékletfüggését kaphatjuk.

A partíciós függvény előállításához szükséges adatok: a forgási szimmetriacsoport degenerációfoka (σ); a fő tehetetlenségi nyomatékok (I_A, I_B, I_C), harmonikus rezgési frekvenciák (ν_j) illetve a molekula vagy klaszter energiája (E_{tot}). A zéruspont rezgési energiák (ZPVE) összevonhatók az E_{tot} energiával, vagy belefoglalhatók a rezgési partíciós függvénybe [63]; előbbi eljárást alkalmaztam. A számított molekuláris tulajdonságokból a klaszter partíciós függvény (q_i) az i -edik klaszterre megadható a következőként:

$$q_i = q_{i,elec} q_{i,trans} q_{i,rot} q_{i,vib} \quad (1)$$

ahol a jobboldali tagok, az elektronikus partíciós függvény $q_{i,elec}$ (2. egyenlet), a translációs partíciós függvény $q_{i,trans}$ (5. egyenlet), illetve a forgási $q_{i,rot}$ (8. egyenlet) és rezgési partíciós függvény $q_{i,vib}$ (9. egyenlet). Az egyes partíciós függvények kifejezése a következő:

$$q_{i,elec} = e^{-\Delta E_i / k_b T} \quad (2)$$

ahol ΔE_i az i -edik klaszter és a szeparált monomerek közötti counterpoise korrigált energiakülönbség, tehát:

$$\Delta E_i = E_{i,clust} - k(i) a_{mf} / V_m - k(i) E_{ref} \quad (3)$$

$k(i)$ a molekulák száma az i -edik klaszterben; a_{mf} a „mean-field” paraméter a klaszter-klaszter kölcsönhatás figyelembevételére. A jobboldali második tag, mely az a_{mf} paramétert tartalmazza, azt fejezi ki, hogy az interklaszter kölcsönhatás egyenesen arányos a folyadék vagy gőzfázis sűrűségével és a klasztert alkotó molekulák számával. E_{ref} a klasztert alkotó szeparált molekulák energiája. A zéruspont rezgési energia (ZPVE) az E_{tot} energiattal került összevonásra,

$$E_{i,clust} = E_{i,tot} + ZPVE_i \quad (4)$$

Az E_{ref} analóg módon, tartalmazza ezt a tagot. E_{tot} minden esetben CP-korrigált energia.

$$q_{i,trans} = \frac{V - V_{excl}}{\Lambda_i^3} \quad (5)$$

ahol Λ_i a termikus de Broglie hullámhossz (7. egyenlet) az i -edik, m_i molekulatömegű klaszterre. A V_{excl} térfogattartomány az a térfogat, melyet a klaszterek kitöltenek; ez számítható a megfelelő atomi van der Waals rádiuszokból vagy a kvantumkémiailag számolt klasztertérfogatokból. Az utóbbi esetben egy adott elektronsűrűségű burkolófelületet használva számítjuk a térfogatot, majd az így számított klasztertérfogatot b_{xv} paraméterrel korrigálva kapjuk V_{excl} értékét (5. egyenlet); ez utóbbi kifejezése:

$$V_{excl} = b_{xv} \sum_i n_i N_A V_i \quad (6)$$

ahol V_i a klasztertérfogat és V a rendszer teljes térfogata. Amennyiben a rendszer 1 mol monomer egységet vagy másképp molekulát tartalmaz, V a moláris térfogat (V_m). A $V - V_{excl}$ a szabad translációs térfogatot jelenti, mely az előbbieken bemutatott módon függ a b_{xv} paramétertől. A termikus de Broglie hullámhossz kifejezése a következő:

$$\Lambda_i = h / \sqrt{(2\pi m_i k_B T)}. \quad (7)$$

$$q_{i,rot} = \frac{1}{\sigma \hbar^3} \sqrt{8\pi (k_B T)^3 I_{A,i} I_{B,i} I_{C,i}} \quad (8)$$

A σ szimmetria-szám azt adja meg, hogy a molekula vagy klaszter hányféle orientációja egymástól megkülönböztethetetlen. Az I_A , I_B , I_C fő tehetetlenségi nyomatékok i index-szel az i -edik klaszterre vonatkoznak.

$$q_{i,vib} = \prod_{j=1}^{3N-6} (1 - e^{-h\nu_j/k_B T})^{-1} \quad (9)$$

ahol ν_j a j -edik normálrezgés frekvenciája, a harmonikus közelítésből.

A folyadékot alkotó molekulák kémiai potenciáljának (μ_i) egyenlőségét minden egyes i klaszterre megkövetelve (a termodinamikai egyensúlyhoz), és előírva hogy a teljes monomerszám 1 mol,

$$1 = \sum_{i=1}^c k(i) q_i \left(\frac{n_1}{q_1} \right)^{k(i)} N_A^{k(i)-1} \quad (10)$$

ahol N_A az Avogadro-állandó és az összegzés “ c ”-ig történik, ahol “ c ” a klaszterkészletet alkotó klaszterek számát jelenti. A klaszterkészletbe tetszőleges számú klaszter befoglalható. Az i -edik klaszter mólszáma a következőképpen fejezhető ki (11. egyenlet):

$$n_i = q_i \left(\frac{n_1}{q_1} \right)^{k(i)} N_A^{k(i)-1} \quad (11)$$

A $[0,1]$ intervallumon a korábbi 10. egyenlet jobb oldala szigorúan monoton növekvő n_1 függvényében, így n_1 numerikusan könnyen meghatározható, előírva, hogy a 10. egyenlőség szerint a teljes monomerszám 1 mol. Az n_1 érték meghatározza a

transzlációs partíciós függvényt ($q_{i,\text{trans}}$) V_{excl} értékén át (5. egyenlet) a következő iterációban, így, iteratív megoldás révén juthatunk az n_i értékekhez (11. egyenlet) az egyensúlyban. A konvergencia gyors, az egyensúly általában néhány iteráció után elérhető.

A számított klasztereloszlás minden esetben monomer normalizált klasztereloszlás, mely azt fejezi ki, hogy 1 mol monomerból milyen hányad vesz részt valamely klaszterformában.

III.1.2. a_{mf} és b_{xv} paraméterek

A paraméterek (a_{mf} , b_{xv}) meghatározásához két feltétel teljesülését kellett előzetesen előírni. Egyrészt a számított nyomás (12-13. egyenletek) egyenlő kell legyen a standard légköri nyomással (101325 Pa) és a forrási hőmérséklet a kísérleti forrási hőmérséklettel (metanol esetében 337.632 K). A forrásponton teljesül továbbá a gőz és a folyadékfázis szabadentalpia-függvényeinek (14. egyenlet) egyenlősége. E feltételeknek a teljesülése a két empirikus paraméter (a_{mf} és b_{xv}) megfelelő megválasztásával érhető el, továbbá a szabadentalpia függ a klasztereloszlástól is. A nyomás a kanonikus partíciós függvény parciális deriváltjaként számítható.

$$p = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T \quad (12)$$

A q_i értékeket behelyettesítve a 12. egyenletbe és figyelembe véve, hogy a forgási ($q_{i,\text{rot}}$) és rezgési ($q_{i,\text{vib}}$) partíciós függvény nem függ a rendszer térfogatától, a következő kifejezéshez jutunk:

$$\begin{aligned}
p &= kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T = kT \left(\frac{\partial \sum_{i=1}^c N_i [\ln q_{i,elec} + \ln q_{i,trans}]}{\partial V} \right)_T = \\
&= kT \left(\frac{\partial \sum_{i=1}^c N_i \left[\ln e^{-\Delta E_i / kT} + \ln \frac{V - V_{excl}}{\Lambda_i^3} \right]}{\partial V} \right)_T = \\
&= kT \left(\frac{\partial \sum_{i=1}^c N_i \left[\ln e^{-(E_i - a_{mf} k(i) / V - k(i) E_1) / kT} + \ln \frac{V - V_{excl}}{\Lambda_i^3} \right]}{\partial V} \right)_T = \\
&= kT \sum_{i=1}^c N_i \left[\frac{-a_{mf} k(i)}{kT} \frac{1}{V^2} + \frac{1}{V - V_{excl}} \right] = \sum_{i=1}^c N_i \left[-a_{mf} k(i) \frac{1}{V^2} + \frac{kT}{V - V_{excl}} \right]
\end{aligned} \tag{13}$$

A kanonikus partíciós függvény (Q) ismeretében a Gibbs függvény számítható (14. egyenlet) valamely adott p , T és V értékre. A a Helmholtz függvény.

$$G = A + pV = -kT \ln Q + pV \tag{14}$$

ahol

$$Q = \prod_{i=1}^c \frac{q_i^{N_i}}{N_i!} \tag{15}$$

Az alábbiakban, a kanonikus sokaságon a Gibbs szabadentalpia (16. egyenlet), az U belső energia (17. egyenlet), az S entrópia (18. egyenlet) és a H entalpia (19. egyenlet) termodinamikai függvények kifejezése [89] szerepel a kanonikus partíciós (Q) függvényből, illetve az egyes termodinamikai függvények közötti összefüggések, mint az entrópia származtatása a szabadentalpiából (21. egyenlet) illetve az állandó nyomásra vonatkozó hőkapacitás kifejezése az entalpia hőmérsékletfüggéséből (22. egyenlet). Az egyenletekben szereplő N_1 a monomerek száma, mely állandó.

$$G(T, P, N_1) = A(T, V, N_1) + pV = -k_B T \ln Q + V k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{T, N_1} \quad (16)$$

$$U(S, V, N_1) = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{V, N_1} \quad (17)$$

$$S(T, V, N_1) = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{V, N_1} + k_B \ln Q \quad (18)$$

$$H(S, P, N_1) = U(S, V, N_1) + pV = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{V, N_1} + V k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{T, N_1} \quad (19)$$

A 16., 18. és 19. egyenletek a 20. egyenlettel egyezésben állnak.

$$G(T, P, N_1) = H(S, P, N_1) - T \cdot S(T, V, N_1). \quad (20)$$

A 16. és 18. egyenletek alapján, a szabadentalpia T szerinti parciális deriváltja az entrópia -1-szerese plusz a hőtágulási együttható pV-szerese; utóbbi értéke folyadékok esetében elhanyagolható (21. egyenlet).

$$\left(\frac{\partial G(T, P, N_1)}{\partial T} \right)_{p, N_1} = -S(T, V, N_1) + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p, N_1} \quad (21)$$

Az állandó nyomásra vonatkozó hőkapacitás kifejezését tartalmazza a 22. egyenlet, mely a 23. és 24. egyenletek alapján adható meg.

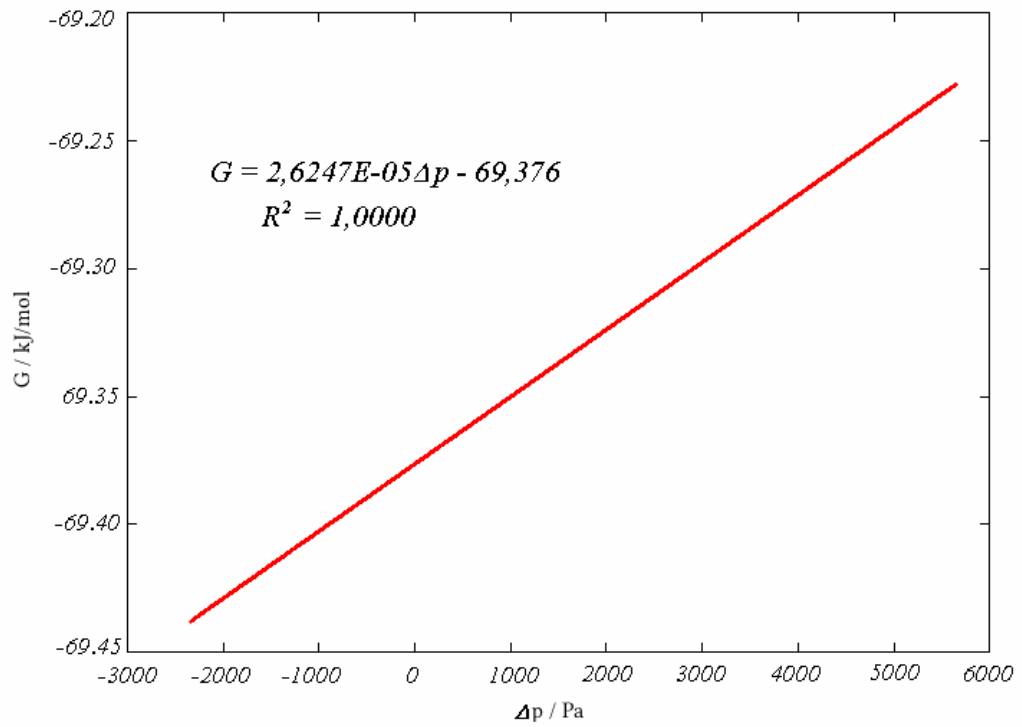
$$\left(\frac{\partial H(S, P, N_1)}{\partial T} \right)_{p, N_1} = C_p. \quad (22)$$

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{p, N_1} + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p, N_1} = \left(\frac{k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{V, N_1}}{\partial T} \right)_{p, N_1} + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p, N_1} = \quad (23)$$

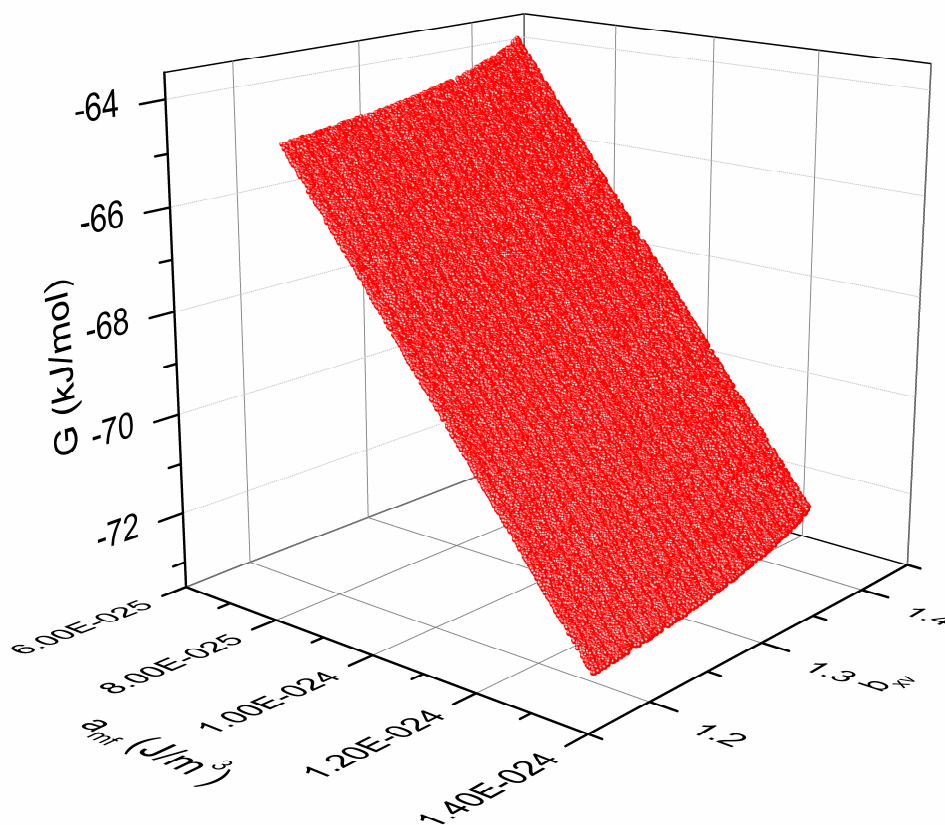
$$2k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{V, N_1} + k_B T^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2} \right)_{V, N_1} + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p, N_1}$$

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial H(S, P, N_1)}{\partial T} \right)_{p, N_1} &= \\
2k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{V, N_1} + k_B T^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2} \right)_{V, N_1} + \left(\frac{V k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{T, N_1}}{\partial T} \right)_{p, N_1} &= \quad (24) \\
2k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{V, N_1} + k_B T^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2} \right)_{V, N_1} + \left(\frac{pV}{\partial T} \right)_{p, N_1} &= \\
2k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{V, N_1} + k_B T^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2} \right)_{V, N_1} + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p, N_1} &=
\end{aligned}$$

A kanonikus partíciós függvény (Q) és a Gibbs függvény előállítására, a rendelkezésre álló molekuláris tulajdonságokból, FORTRAN 77 nyelvű programot írtam. A két empirikus paraméter meghatározására a következő eljárást alkalmaztam. Meghatároztam a szabadentalpia értékét a forrásponton a gőzfázisra (G_{vap}) (1.a ábra), majd ezt a szabadentalpia értéket (tekintve, hogy a forrásponton $G_{\text{liq}} = G_{\text{vap}}$) illesztettem a két paraméterrel a folyadékfázisra, szintén a forráspontra vonatkozóan: ekkor az $a_{\text{mf}} - b_{\text{xv}}$ paraméterpár a szabadentalpia értékekre egy felületet ad (1.b ábra). A 13-as egyenlet teljesülését is megkövetelve, amikor $p = 101325$ Pa, a felület egyetlen pontja fog megfelelni az előírt szabadentalpia értéknek (G_{liq}), mely ponthoz egy meghatározott $a_{\text{mf}} - b_{\text{xv}}$ paraméterpár tartozik. A következőkben, a többi hőmérsékletre a_{mf} értékét konstansnak véve került illesztésre a b_{xv} paraméter.



1.a ábra A szabadentalpia értékek MeOH esetén a gőzfázisra, a nyomás 1atm (0.1MPa) értéktől való eltérésének (Δp) függvényében.
1atm nyomásnál: $G_{\text{folyadék}} = G_{\text{gőz}} = -69,376 \text{ kJ/mol}$.



1.b ábra A G szabadentalpia függése a_{mf} és b_{xv} paraméter értékétől a folyadékfázis esetén. A gőzfázisra a forráspontnál meghatározott szabadentalpia érték (metanol esetében -69.376 kJ/mol) a folyadékfázisra a_{mf} és b_{xv} értékétől függetlennek tekintve egy síkot képez mint konstans érték. E síknak és a folyadékfázisra vonatkozó $a_{mf} - b_{xv}$ pár által meghatározott G értékek képezte felületnek (ábrán) metszésvonala azonos G értékek halmaza, miközben a nyomás (p) változik. Ennek megfelelően a metszésvonal egyetlen pontja szolgál megoldásul a $p = 101325$ Pa értékre, illetve, ehhez a ponthoz egy határozott $a_{mf} - b_{xv}$ paraméter pár tartozik. E paraméterpár pontos meghatározásához e ponthoz közel eső $a_{mf} - b_{xv}$ értékből kiindulva simplex módszert alkalmazva jutottam, ahol a $|\Delta G^* \Delta p|$ értéket minimalizáltam. $\Delta G = G_{\text{folyadék}} - G_{\text{gőz}}$, Δp pedig a 101325 Pa standard légköri nyomástól való eltérés.

III.1.3. A program implementációjának bemutatása

A program inputja két egyszerű felépítésű szövegfájl. Az egyik tartalmazza (*vdwvol.txt*), soronként, a klasztert alkotó molekulák számát és a klasztertér fogatokat, tehát két oszlopot. A második (*qdata.txt*), klaszterenkénti bontásban: egy címsort, következő sorban a forgási szimmetriaszámot és a fő tehetetlenségi nyomatékokat, majd ismét új sorban a zérusponthoz tartozó rezgési energiát, a következő sorokban a rezgési

hullámszámokat - melyek így egy oszlopot adnak, illetve az utolsó sorban a klaszter báziskészlet szuperpozíciós hiba korrigált energiáját; a következő klaszterre ugyanezek a részek ismétlődnek ugyanilyen rendben. A dolgozat MELLÉKLET részében megtalálhatók a QCE modell alkalmazásához írt programkódok. A megfelelő mértékegységek a programból illetve annak komment soraiból kiderülnek. A *QCE-main* program az a_{mf} és b_{xv} paraméterek pontos értékét adja. Ehhez azok közelítő értékeiből indul ki (1.b ábra előállításához is használt *QCE-G* programkód), és a *szimplex algoritmus* [90] segítségével, mely az *ext1* külső függvény segítségével számolja a szükséges függvényértékeket (p , G), optimalizálja a_{mf} és b_{xv} -t. Ehhez a Δp ($p-p_{standard}$) illetve a gőzfázis G_{vap} és folyadékfázis G_{liq} szabadentalpia értékének eltérését minimalizálja egyidejűleg, ahol a G_{vap} értéke már ismert korábbról. A forráspontra vonatkozó a_{mf} és G ismeretében mindössze annyi a teendő, hogy az egyes összetartozó folyadéksűrűség-értékek és hőmérsékletek esetére a b_{xv} paramétert illesztjük (*QCE-bxyfit*) miközben a_{mf} állandó a teljes hőmérséklet-tartományra. Az eredmény a klasztereloszlás (10. és 11. egyenletek) és a G szabadentalpia érték adott hőmérsékletre (14. egyenlet). Az a_{mf} és b_{xv} paraméterek közelítő értékeinek előállításához véletlenszám generátor [91] került felhasználásra.

Az algoritmus egyik fontos része a klaszter partíciós függvény (q_i) előállítása, mely a következő programrészleten követhető, a megfelelő egyenletek alapján; rendre q_{trans} , q_{rot} , q_{vib} , q_{el} számítása történik, majd ezekből q_i .

```

*** *** *** *** *** ***
* Calculations for q
*** *** *** *** *** ***

* -----
*   qtrans
* -----
c calculate Vexcl
  Vexcl=0.0d0
  do i=1,nclust
    Vexcl=v(i)*vdw(i)*AV+Vexcl
  end do
  Vexcl=bxv*Vexcl
c calculate qtrans
  do i=1,nclust
    qtrans(i)=(WM/ro-Vexcl)/

```

```

$      (h/DSQRT(2.0d0*pi*numpc(i)*WM/AV*bk*T))**3
end do
* -----
*      qrot
* -----
do i=1,nclust
  qrot(i)=1.0d0/(isigma(i)*(h/2.0d0/pi)**3)*
$      (sqrt(8.0d0*pi*(bk*T)**3*
$      rIA(i)*rIB(i)*rIC(i)*(1.0d-40*1.0d-3*1.0d-4)**3))
end do
* -----
*      qvib
* -----
do i=1,nclust
  qvib(i)=1.0d0
  do j=1,3*numpc(i)*numat-6
c   in case of imaginary frequency, skip that value
    if (rnu(i,j).lt.0.0d0) goto 73
    qvib(i)=qvib(i)*
c   Barbara Kirchner, theory of comp. liq.: exp(-h*rnu(i,j)/(2.0d0*bk*T))*
$      (1.0d0-exp(-h*rnu(i,j)/(bk*T)))**(-1.0d0)
73  continue
  end do
end do
* -----
*      qel
* -----
do i=1,nclust
  DE=(Ec(i)*hartree/AV+zeroe(i)*sclZPE/AV*4.184*1.0d3)-
$  amf*numpc(i)/(WM/ro)-
$  (Ec(1)*hartree/AV+zeroe(1)*sclZPE/AV*4.184*1.0d3)*dble(numpc(i))
c   if we want to write out the relative energies per monomers:
c   write(*,*) DE*AV/dble(numpc(i))/1000.0d0
  qel(i)=exp(-1.0D0*DE/bk/T)
end do
* -----
*      calculate qi
* -----
do i=1,nclust
  q(i) = qtrans(i)*qrot(i)*qvib(i)*qel(i)
c   write(*,*) q(i)
end do

*** **
* End of calculations of q
*** **

```

A klaszter partíciós függvényből ezt követően Q (15. egyenlet) és G (14. egyenlet) számítása történik, Q esetén a közelítő Stirling-formula alkalmazásával:

```

* Calculation of the G from Q partition function and calculation of the value of A
  rlnQsz=0.0d0
  rlnQn=0.0d0
  do i=1,nclust
    vdb(i)=v(i)*AV
    rlnQsz=rlnQsz+vdb(i)*LOG(q(i))
* by applying the Stirling-formula:
    rlnQn=rlnQn+vdb(i)*LOG(vdb(i))-vdb(i)
  end do
  rlnQ=rlnQsz-rlnQn
  A=-bk*T*rlnQ
  write(*,*) 'A= ',A*1.0d-3,'G= ',(A+p*(WM/ro))*1.0d-3
  write(*,*) rlnQ

```

Egyezésben a QCE módszer korábbi alkalmazásaival, a harmonikus rezgési frekvenciákat használtam, tehát nem skáláztam őket, sem a ZPVE értékeket. A rezgési frekvenciák skálázása a rezgési frekvenciák anharmonicitása miatt lehet szükséges. Lehetséges csak egy skálafaktort használni a teljes (rezgési) spektrumtartományra, vagy részekre osztani az adott tartományt, pl. alacsony frekvenciák, nagy frekvenciák, illetve köztes tartomány, és minden egyes részre külön meghatározni a skálafaktort. Ez utóbbi megoldás várhatóan jobb eredményt adhat mint egyetlen érték használata, mely érték általában a 0.9-0.98 intervallumba esik, de függ a használt módszertől, tehát az elméleti szinttől és a báziskészlettől, illetve a vizsgált rendszertől.

III.2 ALKALMAZOTT ELMÉLETI KÉMIAI MÓDSZEREK

III.2.1. HF és MP2 módszerek; atom-centrált báziskészletek

Az alkalmazott elméleti kémiai vagy kvantumkémiai módszerek [92-94] a nemrelativisztikus, időtől független Schrödinger-egyenlet közelítő megoldásán alapszanak (H az elektronokból és protonokból álló rendszer Hamilton-operátora, Ψ a rendszer hullámfüggvénye).

$$H\Psi = E\Psi$$

A Schrödinger egyenletet analitikus formában nem lehet megoldani, emiatt azt numerikusan oldjuk meg, azonban a numerikus megoldásnál, a függvényértékek nagy száma miatt közelítéseket kell alkalmazni. Az alkalmazott közelítések a következők. A Born-Oppenheimer közelítés során a magok és az elektronok mozgását szétválasztjuk. Ekkor a hullámfüggvény szétesik az elektronok és a magok koordinátáit tartalmazó hullámfüggvények szorzatára, tehát Ψ a következő alakban adható meg.

$$\Psi = \Psi_e \Psi_n$$

A következő közelítés az egyelektronmódszer, mely szerint az elektron hullámfüggvényt (Ψ_e) az elektronok szerint szeparáljuk.

$$\Psi_e(1,2,\dots,n) = \Psi_{e,1}(1)\Psi_{e,2}(2)\dots\Psi_{e,n}(n)$$

Az egyelektronfüggvények az egyelektronos pálya és egyelektronos spinfüggvény szorzataként írhatók fel: $\varphi_i = \Psi_{e,i} \eta_i$. A Slater-determináns alakú hullámfüggvény (Φ) a fent leírt közelítéseknek az eredménye, illetve tartalmazza a Pauli elvet (tehát a hullámfüggvény két elektron felcserélésére antiszimmetrikus).

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \dots & \varphi_1(n) \\ \vdots & & \vdots \\ \varphi_n(1) & & \varphi_n(n) \end{vmatrix}$$

Az egyelektron közelítés alkalmazásakor az elektronok közötti kölcsönhatásokat elhagytuk. Ezt korrigálendő, bevezetünk egy effektív potenciált, melynek jelentése, hogy minden elektron a többi elektron átlagos potenciáletterét érzékeli (ez vezet majd

a szükségszerű iteratív megoldáshoz), azonban így a páronkénti elektron – elektron kölcsönhatást (az elektronkorrelációt) figyelmen kívül hagyjuk.

Az eredmény a Hartree-Fock Self Consistent Field (HF-SCF) módszer [95-96], mely a legegyszerűbb *ab initio* módszer. Az RHF módszer esetében kétszeresen betöltött – azonos energiájú – térbeli pályákat alkalmazunk (egyszer α , egyszer β spinnel), a megoldandó egyenletek száma így a felére csökken. Az egyelektron függvényeket egy térbeli és egy spintől (α és β) függő rész szorzataként adjuk meg, a térbeli részt ismert függvények felhasználásával sorbafejthetjük. A felhasznált függvények rendszerét bázisnak nevezzük. Például a J. A. Pople féle 6-31G(d) bázis [97-99] viszonylag jó minőségű bázis közepes méretű szerves molekulák geometriájának meghatározásához; ugyanakkor gyenge inter- vagy intramolekuláris kölcsönhatások megfelelő leírására elengedhetetlen a diffúz függvények alkalmazása. A diffúz függvények (jelölésük: + jel a bázis nevében) kis mellékkvantumszámú, kis exponensű és nagy térbeli kiterjedésű függvények. A polarizációs függvényekkel az atomok közé helyezett függvények helyettesíthetők, így azok a báziskészlet flexibilitását növelik. A fenti báziskészlet esetében *d* típusú polarizációs függvények kerülnek a nehéz, tehát nem hidrogén atomokra. Annak megfelelően, hogy az egyes atompályákat hány kontrahált Gauss-függvénnyel adjuk meg (amely primitív Gauss-függvények lineárkombinációja), megkülönböztethetünk egyszeres, kétszeres, háromszoros, stb. zéta bázist. Például a fent említett bázis úgynevezett „split-valence” (hasított vegyérték) bázis, melynél a belső héj egyszeres zéta, a vegyértékhéj kétszeres zéta minőségű. A cél természetesen az, hogy a Gauss-függvényekkel a rendszer minél jobb leírását adjuk. A Gauss-függvények lineárkombinációjával a Slater-típusú pályákat [100] közelítjük – melyek közelebb állnak a hidrogénszerű atomi pályákhoz.

Ahogy a fentiekben szerepelt, a Hartree-Fock módszer az elektronkorrelációt nem veszi figyelembe, az elektronok közötti, valódi kételektronos potenciált effektív egyelektronos pontenciállal helyettesítjük, ahol minden egyes elektron a többi elektron átlagos potenciálterében mozog. Az elektronkorreláció közel teljes, a korrelációs energia ~90%-ának figyelembevételére alkalmas a Møller-Plesset perturbációs számítás [101], melynek legkevésbé számításigényes változata a másodrendű Møller-Plesset (MP2) módszer. Ha az összes elektront figyelembe vesszük, MP2(*full*) mód-

szerről beszélünk. Lehetséges csak a vegyértékelektronokra az elektronkorreláció figyelembevétele, ez az MP2(*fc*) módszer, a munka során ez utóbbi került alkalmazásra. A perturbációs módszerek nem variációs módszerek, tehát a számított eredménynek nincs alsó korlátja mint a Hartree-Fock módszernél a HF-limit, ugyanakkor feltételezhető, hogy a magasabbrendű korrekciók esetében jobb eredményeket kapunk. A módszer röviden a következőképpen vezethető be. Amennyiben egy ismert rendszer Schrödinger egyenlete:

$$H^{(0)}\Psi_e^{(0)} = E^{(0)}\Psi_e^{(0)}$$

akkor egy ettől kevésbé különböző ismeretlen rendszerre a felírható Schrödinger egyenlet:

$$H\Psi_e = E\Psi_e \text{ és } H = H^{(0)} + \lambda V$$

ahol a λ a perturbációs paraméter, V pedig a két rendszer közötti eltérést képviselő potenciál. Az egzakt megoldás és a Hartree-Fock megoldás Hamilton operátora közötti különbség (H és $H^{(0)}$):

$$V = H - H^{(0)} = \sum_{i>j}^n \sum_j^n \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_i V_1^{eff}(i),$$

mely az effektív egyelektronos potenciál és a valódi kételektronos potenciál közötti különbség, és így az elektronkorrelációnak felel meg. Aszerint, hogy λ hányadik hatványáig megyünk el, megkülönböztethető első-, másod-, ... stb. rendű perturbáció.

$$\Psi_e = \Psi_e^{(0)} + \lambda\Psi_e^{(1)} + \lambda^2\Psi_e^{(2)} + \dots$$

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots$$

Az energia elsőrendű korrekciójából ($E^{(1)}$) a Hartree-Fock megoldás származtatható,

$$E^{HF} = E^0 + E^{(1)}, \text{ ahol } E^{(1)} = \langle \Phi^{(0)} | V \Phi^{(0)} \rangle$$

míg a keresett **másodrendű korrekció**:

$$E^{(2)} = \langle \Phi^{(0)} | V \Phi^{(1)} \rangle.$$

A magasabbrendű korrekciók pedig:

$$E^{(k)} = \langle \Phi^{(0)} | V \Phi^{(k-1)} \rangle,$$

melyek kifejezése a perturbált hullámfüggvény ($\Phi^{(1)}, \dots, \Phi^{(k-1)}$) kifejezése révén egyre bonyolultabbá válik.

Az *ab initio* kvantumkémiai módszerek rendszerint csak kisebb, néhány 10 atomot tartalmazó rendszerek potenciális energiafelületének számítására használhatók; viszont nincs az a megkötés, mely a molekulamechanikai módszernél, tehát a klasszikus newtoni mechanikán alapuló erők alkalmazása esetén, hogy csak a paraméterezéshez használt molekulákhoz hasonló típusú molekulákra lenne alkalmazható. A Hartree-Fock módszer egyszerűsítése révén jutunk el a szemiempirikus módszerekhez, ahol vagy az elektronok egy jól definiált részét figyelmen kívül hagyjuk, vagy a kiszámítandó integrálok körét csökkentjük: vagy úgy, hogy bizonyos integrálokat elhagyunk, vagy pedig kísérleti adatokkal helyettesítjük azokat. Ilyenek az NDDO (neglect of diatomic differential overlap) [102] alapú szemiempirikus módszerek: pl. AM1 [103], PM3 [104-106], RM1 [107], PM6 [108].

Az *ab initio* számítások a Gamess US 2009 R3 [109], Gaussian 03 Rev.B.05 [110], és NWChem 6.0 [111] programokkal történtek. A szerkezetek megjelenítésére a HyperChem 7.0 [112] és MOLDEN [113] programok voltak használatosak.

III.2.2. DFT sűrűségfunkcionál módszerek

A sűrűségfunkcionál (DFT) módszerek esetében a hullámfüggvényen alapuló számításokat olyan módszerrel váltjuk fel, melyben a hullámfüggvény helyett az elektronsűrűséggel $\rho(r)$ számolunk. A hullámfüggvény változóinak száma a rendszer részecskéinek számától függ, míg $\rho(r)$ mindig csak háromváltozós, továbbá, a hullámfüggvénynek nincs közvetlen fizikai tartalma szemben az elektronsűrűséggel. A DFT számítások CPU ideje a Hartree-Fock számításokéhoz hasonló, de pontosságuk nagyobb, mert a korrelációs energiáról is számot adnak. Különböző funkcionálok állnak rendelkezésre, a módszer használhatósága a kicserélődési-korrelációs funkcionál becslésén múlik, melynek sajnos nem ismert az egzakt alakja. A közelítések hierarchiája a következő: LDA (local density approximation), melyben a kicserélődési funkcionált Dirac által 1930-ban a homogén elektrongázra levezetett formula [114] alapján közelítik. Az elektronsűrűség valójában nem homogén, ezt úgy veszik figyelembe, hogy a funkcionáloknak nemcsak az elektronsűrűségtől, de annak

deriváltjaitól való függését is tekintetbe veszik, ezek a GGA (gradienssel korrigált) funkcionálok. A hibrid módszerekben a Hartree-Fock kicserélődési és a DFT kicserélődési-korrelációs funkcionál kombinációját alkalmazzák. Az egyes funkcionálok empirikus paramétereket is tartalmaznak, melyeket különböző kísérleti adatok alapján határoznak meg.

A B3LYP [115-119] (hibrid-GGA) funkcionál általánosan elterjedt C, N, O, H atomokat tartalmazó rendszerek alapállapotú elektron-sűrűségének és az elektron-sűrűséggel kapcsolatos tulajdonságok (elektronegativitás, ionizációs energia, ...) számítására. A DFT funkcionáloknál ismert a diszperziós kölcsönhatások gyenge figyelembevétele, ennek megoldására két út alkalmazott: empirikus diszperzió korrekció (DFT-D) [120], vagy pedig gyengén kölcsönható rendszerekre (pl. π - π kölcsönhatás) paraméterezett funkcionálok, ezekre példa az MPWB1K [121] és M06-2X [122-123] funkcionál.

A primer alkoholokra végzett munka során a van der Waals korrekciós számításokhoz az ORCA 2.8 programban [124] implementált B3LYP-D funkcionált alkalmaztam, empirikus diszperzió korrekcióval [120]. Az M06-2X funkcionállal történt geometria-optimalizálások (benzol – metanol) a Gamess US 2009 R3 programmal történtek [109].

A DFT módszerek számítástechnikailag való (CPU időt illető) egyszerűsítésének tekinthető a self consistent charge (SCC) tight-binding DFT módszer [125-126], diszperzió (van der Waals) korrekcióval [127] (DFTB+ program) [128]. A DFTB (Tight Binding DFT) módszer a sűrűségfunkcionál elméletbeli Kohn-Sham teljes energia kifejezésének másodrendűig való sorfejtésén alapszik, figyelembe véve a töltésfluktuációt (ez utóbbira utal az SCC – self consistent charge jelölés). Atomokon centrált véges bázis helyett síkhullámokat alkalmaz, emiatt a kölcsönhatási energia számításakor báziskészlet szuperpozíciós hiba nem lép fel. A DFTB+ program az eredeti DFTB implementációhoz képest abban különbözik, hogy a mátrixműveletek esetén hatékonyabb algoritmust alkalmaz [128]. A módszer hozzávetőlegesen kb. legfeljebb néhány ezer atomot tartalmazó rendszerre alkalmazható. A munka során a következő paraméterkészletet használtam: „mio-0-1, SCC files for bio or organic molecules” [125]. Ehhez a paraméterkészlethez jelenleg két módosítás (javítás) érhető el: egyik kifejezetten a H₂ molekulabeli H-H kötés megfelelő leírására, a

másik az sp^3 hibridállapotú N esetén az N-H kötési energiát korrigálandó; ezekre a korrekciókra az itt vizsgált rendszerek esetén (metanol és benzol kölcsönhatása) nincs szükség. A DFTB+ program alkalmas molekuladinamikai szimulációra is, a szimulációk kiindulási szerkezeteit a PACKMOL [129] programmal állítottam elő.

III.2.3. Counterpoise korrekció és CBS báziskészlet extrapolációs sémák

Az elektronszerkezeti számításokban legtöbbször atomokon centrált Gauss-függvényeket alkalmazunk, melyek lévén nem teljesek, a kölcsönhatási energia számításában megjelenik a báziskészlet szuperpozíciós (BSSE) hiba. A hiba korrekciójára Boys és Bernardi adott meg egy eljárást [130] (*counterpoise*, *CP korrekció*), mely szerint a báziskészlet szuperpozíciós hibát (BSSE) megkaphatjuk, ha kiszámítjuk a klasztert alkotó monomerek energiáját a monomer bázisán és a klaszter bázisán, majd e két érték különbségét képezzük; mindkét esetben a monomerek geometriáit a klaszterbeli geometriáikkal egyezőnek választjuk. Ismert ugyanakkor, hogy ez az eljárás nem megfelelő minden esetben [131], előfordul a BSSE hiba túlbecslése (miként az megtörténik az itt alkalmazott MP2 módszer esetében). A báziskészleteket illetően, Dunning korrelációkonzisztens (aug-cc-pVxZ) bázisai [132-133] a vízdimer esetében csaknem mentesek a BSSE hibától ($< 1\text{kJ/mol}$).

A teljes bázis (CBS) közelítésére ismertek extrapolációs sémák. Martin extrapolációs sémája [134], eredetileg *CCSD(T)* energiákhoz és az *aug-cc-pVxZ* ($x = 2-4$) báziskészlethez a következő (25. egyenlőség). N a báziskészlet jelölésében szereplő x-nek felel meg.

$$E_{\text{corr}}(N) = A + B/(N+1/2)^4 + C/(N+1/2)^6 \quad (25)$$

Az $N=5$ értékhez tartozó tag a referenciák alapján viszonylag kicsi [133-134], emiatt a számításokat $N \leq 4$ esetre végeztük. Számos gyengén kölcsönható rendszerre, beleértve a benzol dimert és a hidrogénkötéses benzol – víz klasztert, ismert, hogy előbbivel analóg CBS extrapolációs séma alkalmazható az MP2 energiaszámítások esetén [135]. Az előbb idézett szerzők a kisebb báziskészletekre ($N = 2, 3$) egy módosított formulát is javasoltak:

$$E_{\text{CBS,N}} = \frac{[E_N(N+1/2)^3 - E_{N-1}(N-1/2)^3]}{[(N+1/2)^3 - (N-1/2)^3]} \quad (26)$$

További lehetőség az MP2 CBS limit közelítésére az alábbi formula használata [136-137], ahol x a báziskészletnek megfelelő (D: 2, T: 3, Q: 4, 5, 6, ...); tehát minél nagyobb a bázis, annál kisebb a korrekciós tag.

$$E(\text{MP2, CBS}) = E(\text{MP2, } x) + \text{konst} \times x^{-3} \quad (27)$$

A munka során mindhárom extrapolációs séma felhasználásra került.

III.2.4. Bader AIM (Atoms in Molecules) analízis

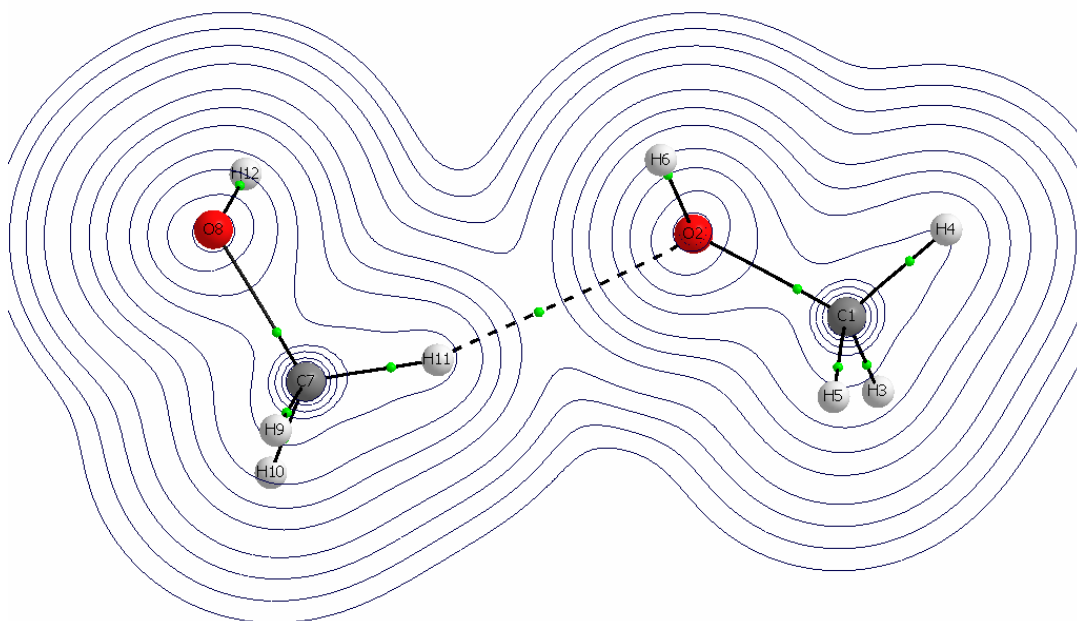
A Bader analízis [138-139] lényege az elektronsűrűség topológiai analízise az elektronsűrűség első és második deriváltjainak meghatározásával, annak érdekében, hogy *a molekuláris rendszerben meglévő kötésekről* (mint valamely gyenge hidrogénkötés) számot tudjunk adni. Olyan rendszereknél merülhet fel ennek a vizsgálatnak az igénye, ahol a geometriából nem állapítható meg egyértelműen, hogy hol van kötés, mint pl. egy benzol molekulának metanol molekulákkal illetve azok által képzett klaszterrel (v. klaszterekkel) való kölcsönhatása esetén.

Az elektronsűrűség gradiensek irányát vizsgálva, gradiensösvények jelölhetők meg. A leggyakoribb típus, mely a tér valamely pontjából kiindulva egy atommagban végződik. Az elektronsűrűség gradiense zérus az úgynevezett kritikus pontokban: a kritikus pontok osztályozhatók a második derivált mátrix, a Hess-mátrix (ez esetben 3x3-as mátrix) rangja szerint, tehát aszerint, hány nem zérus sajátértéke van a mátrixnak, illetve a sajátértékek előjele szerint. Ha mindhárom sajátérték negatív, a kritikus pont az elektronsűrűség lokális maximuma, mely az atommagok koordinátáinak felel meg. Egy pozitív sajátérték esetén, a kérdéses kritikus pont egy térirányból minimum, a másik két merőleges térirányból maximum. Ezt a kritikus pontot kötés kritikus pontnak (BCP vagy r_b , a következő oldali 2. ábrán) nevezzük: a két atom közötti minimális elektronsűrűséget képviseli a közöttük található maximális elektronsűrűségű úton, tehát az út egy gradiensösvénnyel esik egybe. Lehetségesek további kritikus pontok: két pozitív sajátérték esetén a kritikus pont gyűrű kritikus pont, míg három pozitív sajátérték esetében a pontot kalitka kritikus pontnak

nevezük. Az elektronsűrűség topológiai analízise analóg a potenciális-energiafelületek esetén használttal [140-141].

A végtelenből a kötés kritikus pontba tartó ösvények az atomok közötti határokat jelölik ki, a megfelelő térrész az atom medencéje, melyen belül valamennyi gradiens-ösvény az adott atommagba tart, tehát így a módszer az atomokat is definiálja az elektronsűrűség analízise révén valamely molekulában, és ezek az atomok így igen szokatlan alakúak.

A munka során az AIMAll programcsomagot [142] használtam.



2. ábra Az egyes kötések a kötés kritikus pontokkal (zöld színnel jelölve), illetve az elektronsűrűség szintvonalas térképe az oxigén- és szénatomok (tehát négy atom által meghatározott) síkjában. Az ábra alapján az is látható, hogy a két metanolmolekula elektronsűrűségei „átfednek” ott, ahol a hidrogénkötés kialakul. A kötés kritikus pontok helyzetéből látszik továbbá, hogy a kötésben lévő atomok közül melyik atomhoz tartozik a kisebb elektronsűrűség, vagy másképp, melyiknek kisebb az elektronegativitása.

IV. EREDMÉNYEK

IV.1. Metanol folyadékszerkezet, MP2 geometriák

IV.1.1. Kiindulási geometriák; eredményül kapott klasztereloszlás; klaszterszerkezetek

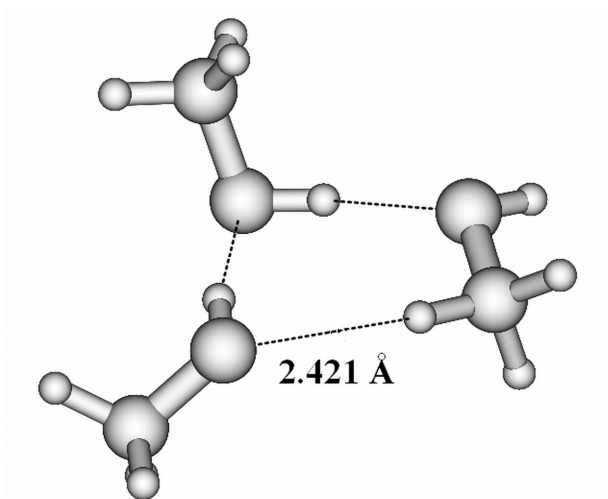
Az MP2(fc)/6-31+G(d,p) elméleti szinten és bázissal való geometria optimalizációk kiindulási geometriáiként a már rendelkezésre álló B3LYP/6-31G(d) optimalizált metanol-klaszter geometriák [49] kerültek felhasználásra. A B3LYP/6-31G(d) optimalizált $(\text{CH}_3\text{OH})_n$, $n = 2-12$ szerkezetekből a geometriákat $n = 8$ klaszterméretig választottam ki, úgy, hogy a klaszterkészletet fokozatosan növeltem: hat, hét, majd nyolctagú klasztereket is belefoglalva. Így végül 81 különböző szerkezetet tartalmazott a klaszterkészlet. A korábbi munkák egyike sem adott a hattagú gyűrűs klasztereknél nagyobb méretűeket számottevő mennyiségben. Jelen munka eredménye ezzel egyezett: a hét és nyolctagú klasztereket is hozzávéve a klaszterkészlethez, azok nem mutatkoztak jelentősnek – hatos tagszám fölött az itt figyelembevett klasztereknek nincs lényeges hozzájárulásuk a folyadékszerkezethez. Ezt igazolja az is, hogy a termodinamikai függvények QCE modell általi leírása kielégítőnek bizonyult.

Folyadék halmazállapotról lévén szó, a klaszterek nem vákuumban vannak, hanem további molekulák veszik körül az adott klasztert, tehát felmerülhet implicit oldószermodellek alkalmazása a klaszterek geometriájának optimalizálásánál. A QCE modellben mindeddig vákuumban optimalizált klaszterszerkezeteket használtak, ettől jelen munka sem tér el, a következő okokból. A klaszterek optimalizációja SCRF (PCM) implicit oldószermodell alkalmazása mellett számos esetben konvergenciaproblémához vezetett. Amennyiben implicit oldószermodell alkalmazásával határozzuk meg a geometriát, a frekvenciaanalízist is az úgy optimalizált geometriára kellene elvégezni az oldószermodell egyidejű alkalmazásával. Előbbieket értékelve, át kellett gondolni, mennyire lehet fontos az implicit oldószermodell alkalmazása mellett optimalizált geometria, magában a QCE modellben. Mivel végső soron az OH hálózat a meghatározó a klaszter szerkezetét és

energiáját illetően, valószínűsíthető, hogy a kétféle (vákuum vagy pedig implicit oldószermodell) esetben az optimalizált szerkezetek geometriája nem tér el jelentősen, illetve a két szerkezetre vákuumban számított kölcsönhatási energia (E_{kh}) egymástól nem tér el lényegesen. Ugyanakkor elképzelhető oldószermodell alkalmazásával számítani a klaszter energiáját, ez azt jelentené, hogy az a_{mf} paraméter, mely a modellben jelenleg teljes mértékben magába foglalja a klaszter kölcsönhatását a környezetével, kisebb korrekciót jelentene. Különösen fontos kiemelni, hogy olyan folyadékoknál, ahol a hidrogénkötés a meghatározó kölcsönhatás, az implicit oldószermodellek nem adnak elégséges leírást a szolvatált rész szolvatáció miatt bekövetkező energiacsökkenéséről. Például, a metanol esetében a szobahőmérsékleten leggyakoribb gyűrűs (MeOH)₆ klaszter esetén, a vákuumban vagy pedig PCM implicit oldószermodellel számolt energia közötti különbség mindössze 16.8 kJ/mol (a klaszterre vonatkozó energiaérték természetesen az oldószermodell alkalmazása esetén az alacsonyabb). Ez az érték lényegesen kisebb az a_{mf} empirikus paraméter által adódó, ugyanerre a klaszterre vonatkozó, tehát a klaszter környezete által okozott 96 kJ/mol energiacsökkenésnél.

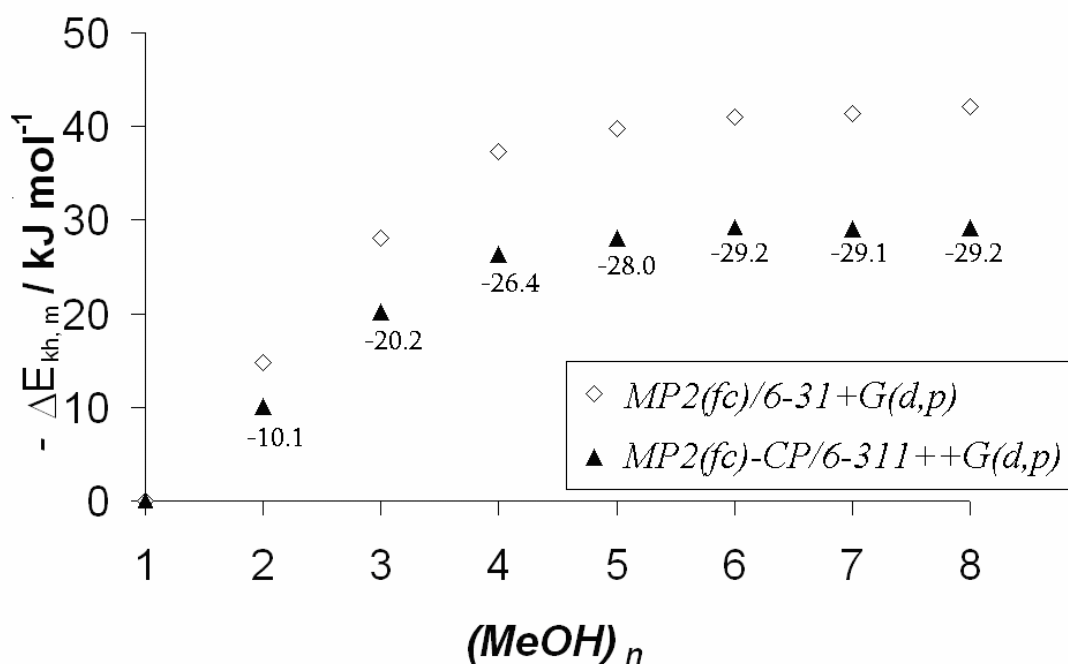
Előbbihez tartozó problémafelvetés a következő: Jelenleg a klaszter környezetével való kölcsönhatása a modellben a klaszterméret lineáris függvénye. Elképzelhető más, nem lineáris összefüggés alkalmazása, melyre Borowski és munkatársai révén [60] egy példa található a QCE módszer irodalmában.

A klaszterméreten kívül érdekes kérdés a gyenge C-H...O hidrogénkötések szerepe a gyűrűképzésben. Az alkalmazott MP2 elméleti szinten, a gyenge hidrogénkötés által gyűrűvé záródott szerkezetek (3. ábra) nem mutatkoztak jelentősnek, a B3LYP funkcionál alkalmazása esetén ezek még kevésbé valószínűsíthetők.



3. ábra A CH...O gyenge hidrogénkötéses metanol trimer, *due(CH...O)1* szimbolikus jelöléssel, (jelölés magyarázata a szövegben).

Az MP2 és B3LYP elméleti szintek alkalmazásából származó eredményeket összevetve, az MP2(fc)/6-31+G(d,p) módszerrel történt geometria-optimalizáció inkább a kisebb klaszterek esetén eredményezett a kiindulási B3LYP/6-31G(d) klaszterektől valamelyest eltérő geometriát; nagyobb klasztereknél, a B3LYP és MP2(fc) geometriák közel estek egymáshoz. Az energia számítása MP2 elméleti szinten és 6-311++G(d,p) bázissal történt, a báziskészlet szuperpozíciós hiba kiküszöbölésére counterpoise korrekciót (CP) alkalmazva. A 4. ábrán szerepel a CP korrigált illetve korrigálatlan kölcsönhatási energiák összehasonlítása. A 6-311++G(d,p) bázis alkalmazása esetén, bár háromszoros zéta bázisról van szó, diffúz függvényekkel mind a nehéz atomokon, mind a hidrogénatomokon, a BSSE hiba jelentősnek adódott.

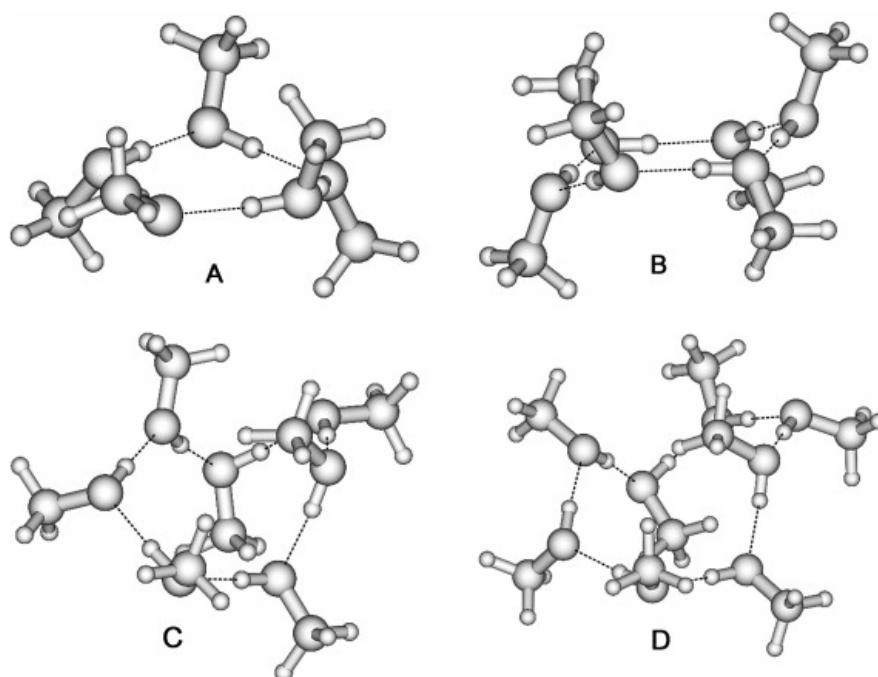


4. ábra MP2(fc)/6-311++G(d,p) counterpoise korrigált kölcsönhatási energia monomeregységre vonatkoztatva.

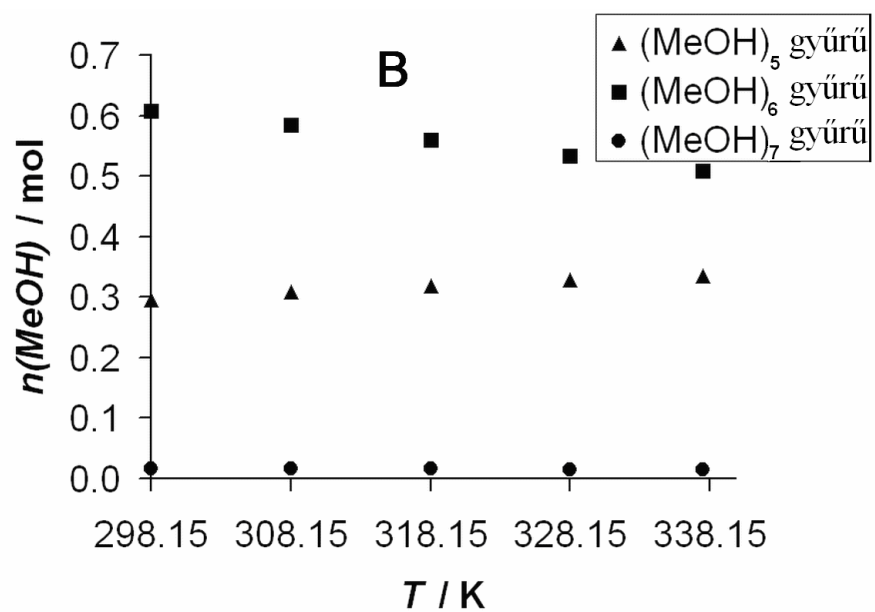
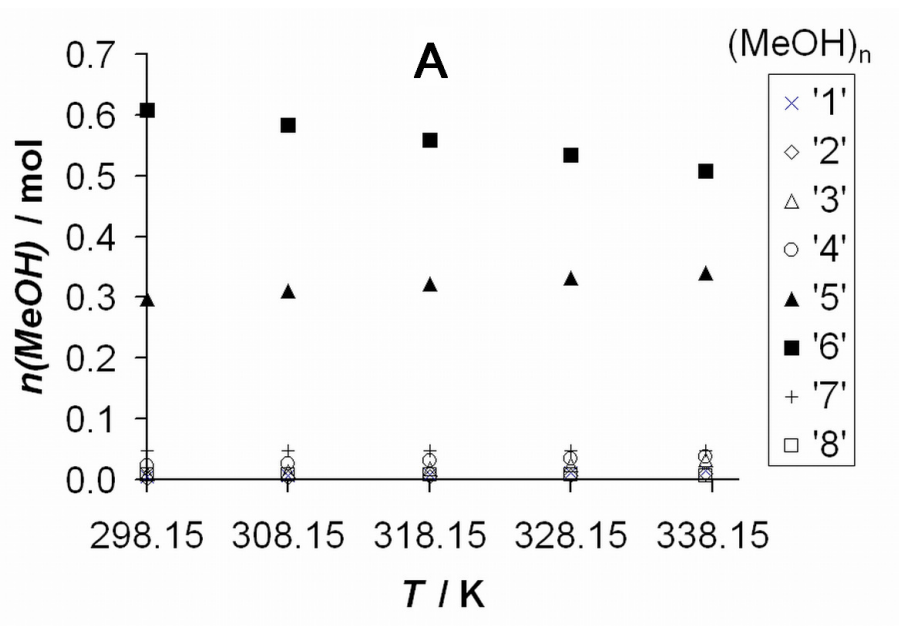
Az ábrán megadott $\Delta E_{kh,m} = 1/n * [E(klaszter) - nE(monomer)]$ érték minden esetben az azonos méretű de különböző geometriájú szerkezetek közül a legalacsonyabb energiájúra vonatkozik. A szerkezetek az $n \geq 3$ esetekben gyűrűsek.

Folyadék metanol esetében a következő eredményeket kaptam a klasztereloszlásra. Szobahőmérséklet közelében főként a hidrogénkötéses hálózat által képzett gyűrűs szerkezeteket, pentamereket és hexamereket (5. ábra, A és B szerkezet) jelez a modell; azok a gyűrűs szerkezetek, ahol a gyűrűs OH...O hálózat inkább hajlott és nem pedig síkbeli, tehát a heptamerek és oktamerek esetében, kevésbé valószínűek (5. ábra, C és D szerkezetek). A számított hőmérsékletfüggő klasztereloszlások a 6.A és 6.B ábrákon láthatóak. Ezek alapján, a QCE modellen belül a folyadékfázisra az (MeOH)₃ és (MeOH)₄ illetve az (MeOH)₇ és (MeOH)₈ szerkezetek kevésbé jellemzőek, utóbbiakról elmondható, hogy a gyenge C-H...O kölcsönhatások nem elég erősek ahhoz, hogy jelentősen módosítsák a klaszterek egymáshoz viszonyított energiáját. A lasszó – ahol gyűrűhöz kapcsolódik lánc –, vagy pedig a láncszerkezetek szintén elhanyagolhatóak. A QCE modell alkalmazásából származó, a molekulák különböző klaszterformák közötti hőmérsékletfüggő és számszerű eloszlása az 3.a és 3.b táblázatokban található (a IV.1. alfejezet végén):

az alkalmazott jelölésrendszert érdemes itt áttekinteni, így képet kaphatunk milyen típusú klaszterek kerültek a klaszterkészletbe – amelyekre aztán a QCE modell alkalmazása történt. Boyd és Boyd fent idézett munkájával analóg, „u” és „d” a metil csoport „fel” illetve „le” pozícióját mutatja. További bevezetett jelölések: A zárójeles tag gyűrűt jelöl. Amennyiben a gyűrűhöz lánc kapcsolódik, a zárójel után „u” vagy „d” jelöli annak térhelyzetét és közvetlenül a betű után álló szám jelzi a gyűrűhöz való csatlakozás pozícióját. Ha ez a gyűrűhöz kapcsolódó lánc több molekulából áll, „uc” illetve „dc” jelölés használt, ahol „c” mint „chain” szerepel. Az „u” vagy „d” pozíció az OH hálózat által kijelölt síkhoz viszonyítva értendő. A számozást az határozza meg, hogy az O-H...O szekvencia az óramutató járásával megegyező vagy ellentétes irányú. A (CH...O) jelölés melyet egy szám követ, a gyűrűhöz gyenge hidrogénkötéssel visszacsatlakozó láncot jelöl, ahol a gyűrű kérdéses pozícióját jelzi a szám. Az „e” jelölés „u” és „d” jelölésekkel ekvivalens pozícióban arra utal, hogy nem állapítható meg az „u” vagy „d” térállás, ez tehát az ekvatoriális helyzetet jelöli. Az „e” jelzés a szimbolikus jelölés legelején, enantiomer formát jelöl. Terjedelmi okok miatt, minden egyes klaszter geometriája, Descartes-koordinátákban, a folyadék metanolról szóló publikáció [143] „Supporting information” anyagában, illetve az értekezés elektronikus mellékleteként érhető el.



5. ábra Minimális energiájú $(\text{MeOH})_n$ klaszterszerkezetek, $n = 5-8$, (A–D). Az $n = 7,8$ esetben (C,D) az OH hálózat nem tekinthető síkbelinek.



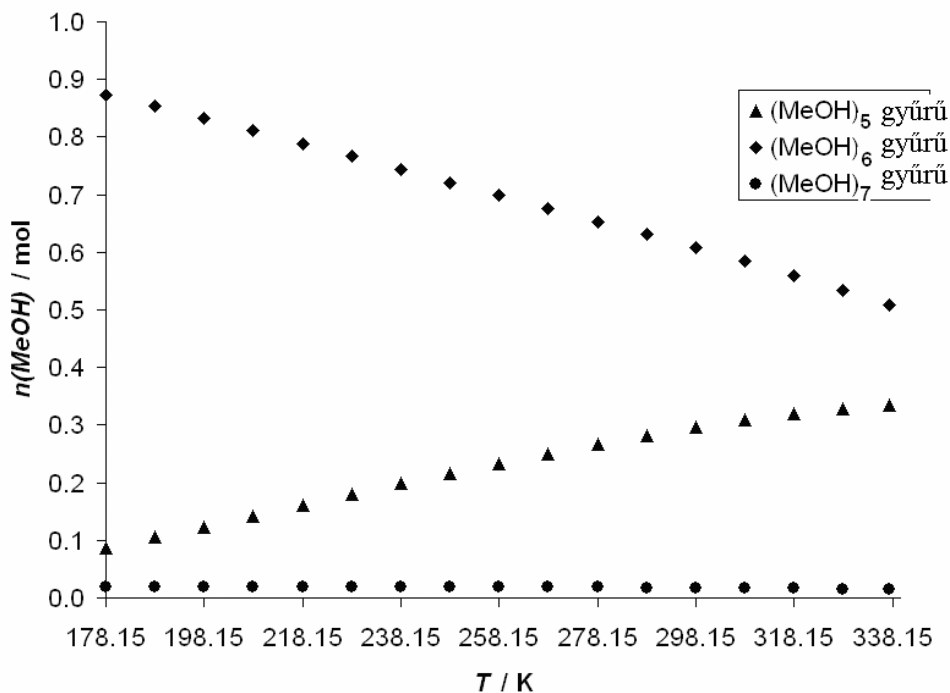
6. ábra A metanolmolekulák hőmérsékletfüggő eloszlása a különböző klaszterformák között:

(A) különböző méretű klaszterek – függetlenül a térszerkezetüktől;

(B) gyűrűs pentamer (▲), hexamer (■) és heptamer (●) szerkezetek.

Az eddigi munkák, mind Hartree-Fock elméleti szinten, mind B3LYP DFT funkcionállal, a QCE modellen belül az itt, MP2(*fc*)-CP/6-311++G(d,p)//MP2(*fc*)/6-31+G(d,p) elméleti kémiai módszerrel kapott eredménnyel egyező eredményt adtak [60, 64-65]. A metanolra végzett munka alapján, egyrészt igazoltuk, hogy a modell alkalmazott programimplementációja helyes, másrészt megmutattuk, hogy a B3LYP és MP2 módszer egyaránt helyesen írja le a hidrogénkötéses hálózat szerkezetét és a kölcsönhatás energiáját; a metilcsoportok közötti illetve metilcsoport és oxigénatomok közötti kölcsönhatás a metanolnál – a magasabb homológokhoz képest – még kis jelentőségűnek bizonyult, harmadrészt a viszonylag nagy klaszterkészlet alkalmazásával megerősítését adtuk annak, hogy a *modellben* csak a gyűrűs hexamer és pentamer forma jelentős, más topológiájú szerkezet nem (ezt igazolja a 3.a táblázat nem zárójelezett, tehát nem gyűrűs szerkezeteinek kis valószínűsége).

Ami a klaszterek geometriáját illeti, a 7-es klasztermérettől a gyűrűs OH hálózat nem tekinthető síkbelinek (5. ábra, C és D szerkezet), amint a 6 metanolt tartalmazó méretig megfigyelhető, hanem a szerkezet hajlott. Ez összhangban van nagyobb klaszterekre ONIOM módszerrel végzett vákumbeli számításokkal [144]: a konkrét munkában az OH-hálózatot *ab initio* módszerrel kezelték, a metilcsoportokat pedig szemiempirikus PM3 módszerrel. Tehát a nagyobb méretű, gyűrűs klaszterek esetén, a gyűrű közepén képződött üres térrész minimalizálására való törekvés során további, gyenge C–H...O típusú hidrogénkötések alakulnak ki. Ezek a szerkezetek, a QCE modellen belül, kevésbé mutatkoztak jelentősnek: a hatos klaszterméret (MeOH)₆ után következő (MeOH)₇ klaszter már kevésbé jelentős, csupán a metanol molekulák néhány százaléka vesz részt hetes gyűrű képzésében. Szemben ezzel, a hatos klaszterméret, a folyadék teljes hőmérséklettartományában meghatározó, Pauling korábban említett feltételezésével egyezésben. A fagyáspont közelében, a metanol molekulák ~90%-a hattagú gyűrűt képez, a forráspontig ez a szám ~50%-ra csökken, ami még mindig jelentősnek tekinthető (7. ábra). Felvetődhet a kérdés, van-e kapcsolat az olvadási hőmérséklet, illetve a hattagú gyűrűk e hőmérsékleten, ~178K –en adódó ~90% részesedése között.

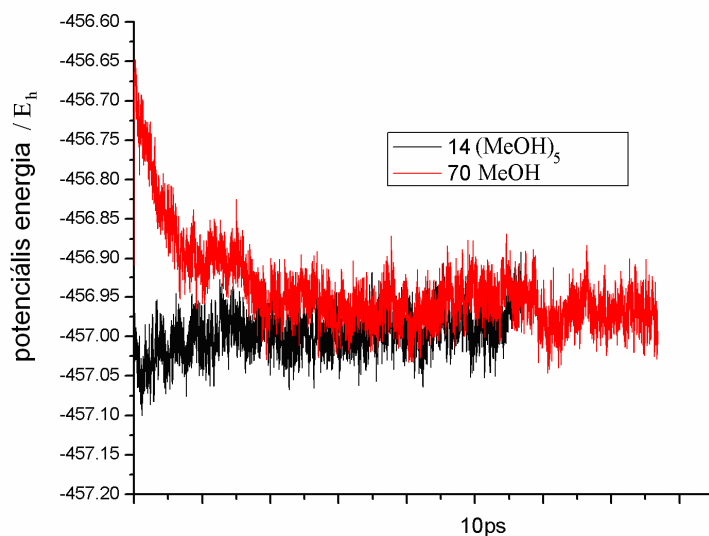


7. ábra A metanol molekulák eloszlása gyűrűs klaszter-formákban, a fagyási és forrási hőmérséklet-tartományban.

IV.1.2. DFTB+ molekuladinamikai szimulációk alacsonyabb hőmérsékleten

Érdekes eredményre vezet a QCE modell szerint kapott klasztereloszlás és a DFTB+ programmal végzett molekuladinamikai (MD) szimuláció adta folyadék-szerkezet összevetése. A metanol molekulákra végzett DFTB+ számítások során van der Waals korrekció [127] nem került alkalmazásra. A számítások során az derült ki, hogy az MP2 kölcsönhatási energiákra egy hozzávetőlegesen 0.6-es szorzót alkalmazva, mind a DFTB+, mind más szemiempirikus módszerekkel (AM1, RM1, PM3, PM6) számolt kölcsönhatási energia igen jó közelítéssel megkapható. Ez azt jelenti, hogy a DFTB+ és a szemiempirikus módszerekkel számolt kölcsönhatási energiák jelentősen alulbecsültek, éspedig egy közel azonos nagyságú szorzóval. Ez igaz valamennyi vizsgált gyűrűs klaszterre, egészen a hatos klaszterméretig és valószínűsíthetően tovább is. Amennyiben, a QCE modellen belül az MP2 szinten számolt kölcsönhatási energiákra alkalmazzuk az előbbi szorzót, majd az így eredményül kapott kölcsönhatási energiákkal számítjuk a klasztereloszlást, az eloszlás lényegesen megvál-

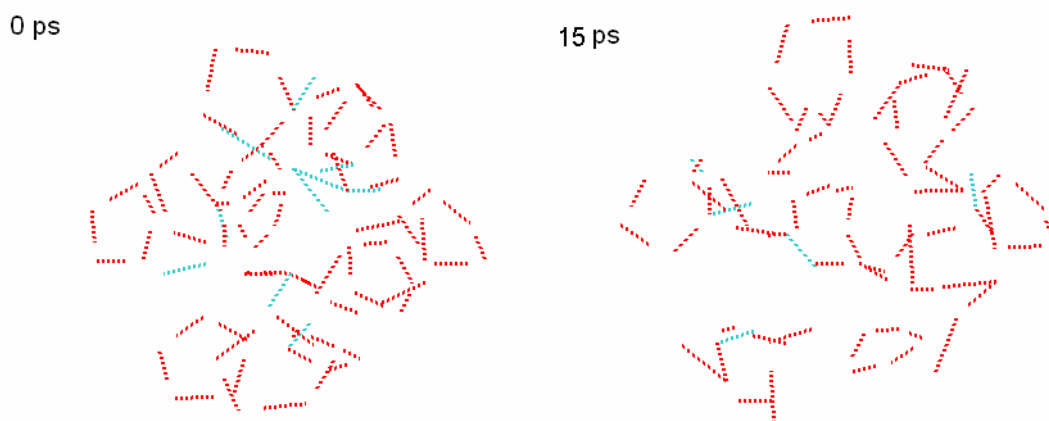
tozik: főként monomerek, kevesebb dimer, és szórványosan trimerek adódnak; a DFTB+ programmal 298.15K-en végzett molekuladinamikai szimuláció ehhez hasonló képet eredményez. Az elvégzett MD szimuláció fontosabb paraméterei a következők voltak. A szimulációs doboz 16.794 Å élhosszúságú kocka volt és 70 metanol molekulát tartalmazott, a szimulációhoz periodikus határfeltételt alkalmaztam. A két különböző kiindulási geometria közül az egyik 14 öttagú gyűrűs (MeOH)₅ klaszterből állt, a másik pedig véletlenszerűen elhelyezett metanol molekulákból, mindkét szerkezetet a PACKMOL programmal állítottam elő. A szimuláció ideje alatt az állandó hőmérséklet feltételt alkalmaztam (NVT sokaság), a szimulációs idő hozzávetőlegesen 15 ps volt – mely az alkalmazott módszerhez képest hosszúnak tekinthető, a szimuláció CPU ideje néhány hét volt. A C-H vegyértékrezgések időskálája miatt a lépésköz 0.1 fs nagyságúnak lett megválasztva. A két párhuzamosan végzett szimulációnál, a potenciálisenergia-értékek összevetéséből (8. ábra) lehetett következtetni arra, hogy a szimuláció ideje megközelítőleg elégséges volt.



8. ábra DFTB+ molekuladinamikai szimuláció (T=298.15K, NVT sokaság) (energia mértékegysége: Hartree, E_h), kiindulási geometria 14 (MeOH)₅ gyűrűs klaszter (fekete), illetve 70 véletlenszerűen elhelyezett metanolmolekula (piros jelzéssel). A kiindulási szerkezet generálására az elméleti módszerek részben említett PACKMOL program került alkalmazásra. A szimuláció részletei a szövegben találhatóak. A szimuláció 10 ps ideje után a kétféle szerkezet potenciálisenergia különbsége összevethető a potenciális energia időbeni oszcillációjával. Az ábra alapján következtethetünk az öttagú gyűrűs szerkezetek részleges felbomlására. Ez előbbi szerkezetből vagy pedig a generált rendezetlen szerkezetből kiindulva, a szimuláció 10 ps ideje utáni oldatszerkezetet megvizsgálva dimerek, illetve kisebb mennyiségben trimerek alakulnak ki.

Felmerül természetesen a kérdés, milyen eredményre vezetne a molekuladinamikai szimuláció a vákuumbeli $(\text{MeOH})_n$ $n=2-6$ klaszterekre az MP2 elméleti szinten meghatározott kölcsönhatási energiák esetén. A DFTB+ adta kölcsönhatási energia, mely a módszer által alulbecsült, nem korrigálható, a rendelkezésre álló Slater – Koster paraméterfájloktól is függ, így a legkézenfekvőbb megoldást választva, alacsonyabb hőmérsékleten végeztem molekuladinamikai szimulációt. Az entrópia a $G = H - TS$ összefüggés szerint alacsonyabb hőmérsékleten kevésbé van hatással a szabadentalpia értékére. Figyelembe véve, hogy a klaszterképződéshez társítható entrópiaváltozás negatív, várható, hogy a klaszterképződés inkább megfigyelhető alacsonyabb hőmérséklet értéken. 173.15K hőmérsékleten a QCE modell a 0.6-es szorzó alkalmazása mellett hozzávetőlegesen olyan klasztereloszlást ad, mint 298.15K-en a módosítatlan MP2 energiák esetén. A molekuladinamikai szimulációt ennek megfelelően 173.15K hőmérsékleten is elvégeztem a DFTB+ programmal. A legfőbb kérdés az volt, lehetséges-e a gyűrűs klaszterek vagy ahhoz közelálló szerkezetek létét molekuladinamikai szimulációval igazolni. A kérdésfelvetés onnan származik, hogy a QCE modellben korlátozott számú molekulából álló klaszterre számoljuk a kölcsönhatási energiát, míg a környezettel való interakciót teljes egészében az *empirikus* a_{mf} paraméter tartalmazza, amely viszont változatlanul hagyja a klaszter geometriáját. Ez egy fontos kérdés és „problémája” a modellnek.

A hidrogénkötésre előírva a következő (önkéntes) geometriai kritériumokat, tehát legfeljebb 3.5\AA oxigén-oxigén távolságot és az O-H...O szögre maximum 30° -ot, található többé-kevésbé gyűrűvé záródott négyes, ötös és hatos klaszterszerkezetek (9. ábra). A hidrogénkötés e geometriai definíciója ugyanakkor nem feltétlen a legjobb közelítés, lehetséges a molekuladinamikai szimulációk értékelése során a hidrogénkötéses asszociátumok azonosításához más definíció mint a geometriai, pl. párkölcsönhatási energiák alapján, vagy a Bader AIM analízis felhasználásával - analóg módon alkalmazva azt a benzol – metanol klaszterek esetéhez. A molekuladinamikai szimulációból adódott szerkezet mélyebb elemzése nem történt meg, lévén a kiindulási feltételezések is közelítések voltak.



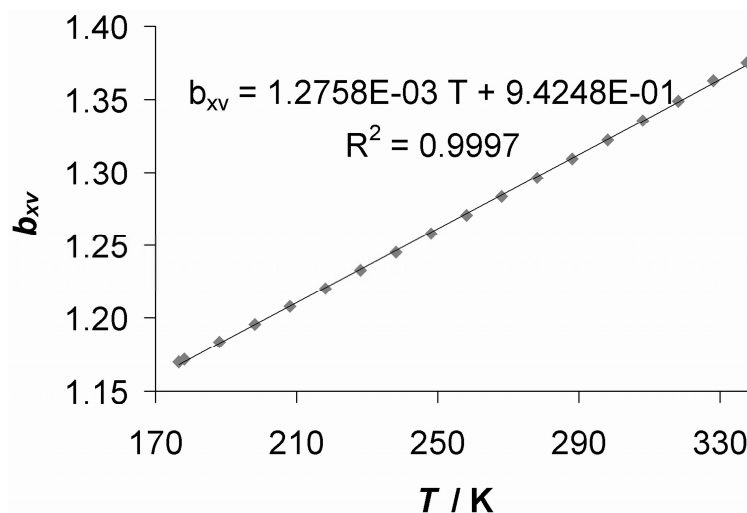
9. ábra A DFTB+ molekuladinamikai szimuláció (173.15K, NVT sokaság); a kiindulási 14 (MeOH)₅ klaszter és a 15 ps szimulációs idő után adódott folyadékszerkezet. A hidrogénkötéses hálózat megjelenítéséhez a VMD 1.8.7 [145] programot alkalmaztam.

IV.1.3. A QCE modellből származó termodinamikai függvények

A klaszterek geometriájának optimalizációja, az energiaszámítások, a normálrezgések frekvenciájának számítása a harmonikus közelítés alkalmazásával, illetve a klasztertérfogatok számítása, a Gaussian 03 programmal [146] történtek. Az egyes klasztertérfogatok számításánál a burkolófelület egy 0.001 e/Bohr³ elektron-sűrűségű felület volt.

A 1. táblázat tartalmazza a folyadékra (298.15K – 337.632K), illetve a gőzfázisra (337.632K – 373.15K) meghatározott a_{mf} és b_{xv} illesztett paramétereket, a szabadentalpia értékeket, az illesztésnél a nyomás eltérését az előírt 1 atm-től, a hőmérséklet és sűrűség értékeket, végül pedig az a_{mf} paraméterből számolt klaszter-klaszter (interklaszter) kölcsönhatás energiáját. A folyadékfázisra a b_{xv} értékek hőmérséklettől való függése lineárisnak bizonyult (10. ábra), ennek okát nem vizsgáltuk, ugyanakkor a többi alkohol esetében a $b_{xv} - T$ függvény maximumgörbe, mely alacsonyabb hőmérsékletek esetén egyenessel közelíthető, mely egyezésben áll a metanol esetén talált lineáris összefüggéssel. A 2. táblázat tartalmazza a folyadékfázisra, különböző hőmérsékleteken, a moláris entrópia (S_m) és az állandó nyomásra vonatkozó hőkapacitás (C_p) értékeket. Az a_{mf} paramétert konstansnak -

tehát a hőmérséklettől függetlennek - választva és a b_{xv} paramétert optimalizálva az egyes hőmérsékletekre, a kísérletivel jól egyező hőkapacitás értékek adódtak, és ez az érték a korábbi B3LYP adta eredménytől [64-65] nem különbözött lényegesen. A számított moláris entrópia is viszonylag jól egyezett a kísérleti értékekkel.



10. ábra A b_{xv} paraméter hőmérsékletfüggése a metanol esetében, folyadékfázisra

1. táblázat A QCE modell alkalmazása során meghatározott empirikus paraméterek (a_{mf} konstans minden hőmérsékleten, b_{xv} a különböző hőmérséklet értékek esetén optimalizált), illetve a számított szabadentalpia értékek (G), és a monomeregységre vonatkozó interklaszter kölcsönhatási energiák (ΔE_i): az az energiamennyiség, mellyel a klasztert felépítő egyes molekulák energiája csökken a környezettel való kölcsönhatás révén.

T / K	$\rho / \text{kg m}^{-3}$	b_{xv}	$a_{mf} / 10^{-24} \text{ J m}^3$	$G / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta p / \text{Pa}$	$\Delta E_i / \text{J mol}^{-1}$
298.15	786.327	1.32249295	1.08003512	-64.9152	-0.4	15961
308.15	776.911	1.33572471	1.08003512	-66.0101	-0.3	15770
318.15	767.395	1.34907807	1.08003512	-67.1283	0.4	15577
328.15	757.725	1.36254939	1.08003512	-68.2704	0.0	15381
337.632	748.359	1.37541310	1.08003512	-69.3763	0.77	15191
337.632	1.22079	1.372656	6.4703	-69.3764	-0.38	148.5
343.15	1.18534	10.041455	6.4703	-70.6908	0.37	144.1
353.15	1.13815	17.336376	6.4703	-73.1124	-0.29	138.4
363.15	1.10016	20.521826	6.4703	-75.5621	0.52	133.8
373.15	1.06600	22.673828	6.4703	-78.0292	-0.52	129.6

2. táblázat Elméletileg számolt és kísérleti moláris entrópia [147], illetve állandó nyomásra vonatkozó moláris hőkapacitás értékek [147-148]. Mértékegység: $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$.

T/K	C_p	C_p (kísérleti)
298.15	71.5	81.4 (81.1)
308.15	73.8	83.4 (83.2)
318.15	76.2	85.4 (85.4)
328.15	78.6	87.3 (87.9)
337.632	80.9	89.2 (90.5)

	S_m	S_m (kísérleti)
298.15	108.3	127.2
308.15	110.7	129.9
318.15	113.0	132.6
328.15	115.4	135.3
337.632	117.7	137.9

3.a táblázat A hőmérséklettől függő (T / K), a folyadékfázisra vonatkozó monomer normalizált klasztereloszlások. A negyedik oszlopbeli sorszámozás a [49]-es közlemény “Supporting information” anyagában szereplővel megegyezik.

n	szerkezet jelölése	szimm.	DFT geometria.	T / K						
				176.61	208.15	238.15	268.15	298.15	328.15	337.632
1	Monomer	C _s	001_1	4.68E-06	5.88E-05	3.52E-04	1.42E-03	4.38E-03	1.13E-02	1.49E-02
2	Dim	C ₁	002_1	7.77E-08	2.58E-06	3.07E-05	2.10E-04	9.84E-04	3.54E-03	5.10E-03
2	Dim	C ₁	e(002_1)	7.77E-08	2.58E-06	3.07E-05	2.10E-04	9.84E-04	3.54E-03	5.10E-03
3	(uud)	C ₁	003_1	1.37E-06	1.75E-05	1.04E-04	4.12E-04	1.24E-03	3.04E-03	3.91E-03
3	(ddu)	C ₁	e(003_1)	1.37E-06	1.75E-05	1.04E-04	4.12E-04	1.24E-03	3.04E-03	3.91E-03
3	(uuu)	C ₃	003_2	1.81E-06	2.99E-05	2.15E-04	9.86E-04	3.33E-03	9.03E-03	1.19E-02
3	(ddd)	C ₃	e(003_2)	1.81E-06	2.99E-05	2.15E-04	9.86E-04	3.33E-03	9.03E-03	1.19E-02
3	due(CH...O)1	C ₁	003_3	1.43E-08	4.58E-07	5.28E-06	3.52E-05	1.61E-04	5.60E-04	7.94E-04
3	ude(CH...O)1	C ₁	e(003_3)	1.43E-08	4.58E-07	5.28E-06	3.52E-05	1.61E-04	5.60E-04	7.94E-04
3	dd(u)	C ₁	003_4	8.00E-12	9.43E-10	2.65E-08	3.54E-07	2.83E-06	1.56E-05	2.52E-05
3	uu(d)	C ₁	e(003_4)	8.00E-12	9.43E-10	2.65E-08	3.54E-07	2.83E-06	1.56E-05	2.52E-05
4	(udud) (dudu)	S ₄	004_1	5.55E-04	1.62E-03	3.37E-03	5.85E-03	8.94E-03	1.24E-02	1.36E-02
4	(uddu) (duud)	C _i	004_2	4.02E-04	1.56E-03	3.98E-03	8.08E-03	1.40E-02	2.17E-02	2.44E-02
4	udue(CH...O)1	C ₁	004_5	6.96E-09	1.75E-07	1.69E-06	9.75E-06	3.93E-05	1.22E-04	1.67E-04
4	dude(CH...O)1	C ₁	e(004_5)	6.96E-09	1.75E-07	1.69E-06	9.75E-06	3.93E-05	1.22E-04	1.67E-04
4	(uud)d2	C ₁	004_7	7.89E-10	2.13E-08	2.15E-07	1.28E-06	5.30E-06	1.68E-05	2.31E-05
4	(ddu)u2	C ₁	e(004_7)	7.89E-10	2.13E-08	2.15E-07	1.28E-06	5.30E-06	1.68E-05	2.31E-05
4	eeud(CH...O)1	C ₁	004_12	2.40E-09	7.07E-08	7.62E-07	4.79E-06	2.07E-05	6.79E-05	9.43E-05
4	eedu(CH...O)1	C ₁	e(004_12)	2.40E-09	7.07E-08	7.62E-07	4.79E-06	2.07E-05	6.79E-05	9.43E-05
5	(uudud)	C ₁	005_1	4.24E-02	7.09E-02	9.91E-02	1.25E-01	1.48E-01	1.64E-01	1.68E-01
5	(ddudu)	C ₁	e(005_1)	4.24E-02	7.09E-02	9.91E-02	1.25E-01	1.48E-01	1.64E-01	1.68E-01
5	(dudu)u1	C ₁	005_4	4.78E-06	2.42E-05	7.43E-05	1.74E-04	3.37E-04	5.63E-04	6.45E-04
5	(udud)d1	C ₁	e(005_4)	4.78E-06	2.42E-05	7.43E-05	1.74E-04	3.37E-04	5.63E-04	6.45E-04

n	szerkezet jelölése	szimm.	DFT geom	176.61	208.15	238.15	268.15	298.15	328.15	337.632
5	(dudu)u1(CH...O)3	C ₁	005_5	1.08E-06	5.27E-06	1.58E-05	3.63E-05	6.92E-05	1.14E-04	1.31E-04
5	(udud)d1(CH...O)3	C ₁	e(005_5)	1.08E-06	5.27E-06	1.58E-05	3.63E-05	6.92E-05	1.14E-04	1.31E-04
5	(udud)d1	C ₁	005_6	4.21E-06	2.35E-05	7.69E-05	1.90E-04	3.82E-04	6.61E-04	7.64E-04
5	(dudu)u1	C ₁	e(005_6)	4.21E-06	2.35E-05	7.69E-05	1.90E-04	3.82E-04	6.61E-04	7.64E-04
5	(uddd)d1(CH...O)3	C ₁	005_7	3.15E-07	1.95E-06	6.88E-06	1.80E-05	3.83E-05	6.92E-05	8.10E-05
5	(duuu)u1(CH...O)3	C ₁	e(005_7)	3.15E-07	1.95E-06	6.88E-06	1.80E-05	3.83E-05	6.92E-05	8.10E-05
5	(dduu)u1(CH...O)2	C ₁	005_8	1.72E-07	8.94E-07	2.79E-06	6.62E-06	1.30E-05	2.19E-05	2.51E-05
5	(uudd)d1(CH...O)2	C ₁	e(005_8)	1.72E-07	8.94E-07	2.79E-06	6.62E-06	1.30E-05	2.19E-05	2.51E-05
5	(ddud)u1(CH...O)4	C ₁	005_10	5.41E-07	4.54E-06	2.00E-05	6.20E-05	1.51E-04	3.04E-04	3.67E-04
5	(uudu)d1(CH...O)4	C ₁	e(005_10)	5.41E-07	4.54E-06	2.00E-05	6.20E-05	1.51E-04	3.04E-04	3.67E-04
5	(udu)dc1	C ₁	005_11	1.53E-09	4.07E-08	4.06E-07	2.39E-06	9.68E-06	2.98E-05	4.04E-05
5	(dud)dc1	C ₁	e(005_11)	1.53E-09	4.07E-08	4.06E-07	2.39E-06	9.68E-06	2.98E-05	4.04E-05
5	edude	C ₁	005_13	6.70E-11	3.07E-09	4.51E-08	3.59E-07	1.86E-06	7.00E-06	1.01E-05
5	eudue	C ₁	e(005_13)	6.70E-11	3.07E-09	4.51E-08	3.59E-07	1.86E-06	7.00E-06	1.01E-05
5	(uddu)d1(CH...O)4	C ₁	005_14	5.10E-08	3.04E-07	1.04E-06	2.67E-06	5.54E-06	9.81E-06	1.14E-05
5	(duud)u1(CH...O)4	C ₁	e(005_14)	5.10E-08	3.04E-07	1.04E-06	2.67E-06	5.54E-06	9.81E-06	1.14E-05
6	(ududud) (dududu)	S ₆	006_1	8.76E-01	8.11E-01	7.44E-01	6.76E-01	6.07E-01	5.34E-01	5.08E-01
6	(ududu)d1(CH...O)5	C ₁	006_2	2.88E-06	7.96E-06	1.58E-05	2.62E-05	3.82E-05	4.98E-05	5.30E-05
6	(dudud)u1(CH...O)5	C ₁	e(006_2)	2.88E-06	7.96E-06	1.58E-05	2.62E-05	3.82E-05	4.98E-05	5.30E-05
6	(udud)dc1	C ₁	006_3	9.06E-09	5.13E-08	1.70E-07	4.19E-07	8.39E-07	1.43E-06	1.64E-06
6	(dudu)uc1	C ₁	e(006_3)	9.06E-09	5.13E-08	1.70E-07	4.19E-07	8.39E-07	1.43E-06	1.64E-06
6	(dudu)u1d2	C ₁	006_4	2.19E-08	1.96E-07	8.99E-07	2.87E-06	7.09E-06	1.43E-05	1.72E-05
6	(udud)d1u2	C ₁	e(006_4)	2.19E-08	1.96E-07	8.99E-07	2.87E-06	7.09E-06	1.43E-05	1.72E-05
6	(dduu)uc1	C ₁	006_5	6.41E-09	5.87E-08	2.72E-07	8.73E-07	2.16E-06	4.34E-06	5.22E-06
6	(uudd)dc1	C ₁	e(006_5)	6.41E-09	5.87E-08	2.72E-07	8.73E-07	2.16E-06	4.34E-06	5.22E-06
6	ududdu	C ₁	006_6	2.00E-12	8.60E-11	1.32E-09	1.08E-08	5.71E-08	2.15E-07	3.07E-07
6	duduud	C ₁	e(006_6)	2.00E-12	8.60E-11	1.32E-09	1.08E-08	5.71E-08	2.15E-07	3.07E-07

n	szerkezet jelölése	szimm.	DFT geom	176.61	208.15	238.15	268.15	298.15	328.15	337.632
6	(uddu)d1u2	C ₁	006_7	1.19E-10	9.59E-10	4.08E-09	1.23E-08	2.89E-08	5.60E-08	6.66E-08
6	(duud)u1d2	C ₁	e(006_7)	1.19E-10	9.59E-10	4.08E-09	1.23E-08	2.89E-08	5.60E-08	6.66E-08
7	(deudueu)	C ₁	007_1	9.51E-03	9.83E-03	9.70E-03	9.28E-03	8.63E-03	7.70E-03	7.33E-03
7	(ueduded)	C ₁	e(007_1)	9.51E-03	9.83E-03	9.70E-03	9.28E-03	8.63E-03	7.70E-03	7.33E-03
7	(ududud)d1	C ₁	007_2	3.66E-03	6.49E-03	9.41E-03	1.22E-02	1.45E-02	1.58E-02	1.59E-02
7	(dududu)u1	C ₁	e(007_2)	3.66E-03	6.49E-03	9.41E-03	1.22E-02	1.45E-02	1.58E-02	1.59E-02
7	(ududud)d1(CH...O)3,5	C ₁	007_3	9.70E-05	1.50E-04	1.98E-04	2.38E-04	2.65E-04	2.76E-04	2.74E-04
7	(dududu)u1(CH...O)3,5	C ₁	e(007_3)	9.70E-05	1.50E-04	1.98E-04	2.38E-04	2.65E-04	2.76E-04	2.74E-04
7	(duudu)uc1	C ₁	007_4	3.41E-06	1.43E-05	3.79E-05	7.87E-05	1.36E-04	2.02E-04	2.22E-04
7	(uddud)dc1	C ₁	e(007_4)	3.41E-06	1.43E-05	3.79E-05	7.87E-05	1.36E-04	2.02E-04	2.22E-04
7	(duudu)u1d3	C ₁	007_5	4.40E-08	1.80E-07	4.70E-07	9.65E-07	1.66E-06	2.45E-06	2.69E-06
7	(uddud)d1u3	C ₁	e(007_5)	4.40E-08	1.80E-07	4.70E-07	9.65E-07	1.66E-06	2.45E-06	2.69E-06
7	(udud)dc1	C ₁	007_6	3.21E-08	1.98E-07	6.92E-07	1.78E-06	3.66E-06	6.26E-06	7.16E-06
7	(dudu)uc1	C ₁	e(007_6)	3.21E-08	1.98E-07	6.92E-07	1.78E-06	3.66E-06	6.26E-06	7.16E-06
7	(udud)d1u2(CH...O)4d3	C ₁	007_7	0.00E+00	1.00E-12	8.00E-12	4.10E-11	1.46E-10	3.93E-10	5.10E-10
7	(dudu)u1d2(CH...O)4u3	C ₁	e(007_7)	0.00E+00	1.00E-12	8.00E-12	4.10E-11	1.46E-10	3.93E-10	5.10E-10
7	uedeudu	C ₁	007_8	2.00E-12	5.10E-11	5.50E-10	3.42E-09	1.43E-08	4.41E-08	5.94E-08
7	deuedud	C ₁	e(007_8)	2.00E-12	5.10E-11	5.50E-10	3.42E-09	1.43E-08	4.41E-08	5.94E-08
8	(udududud)2(CH...O)	C ₁	008_1	5.50E-03	5.26E-03	4.90E-03	4.47E-03	3.97E-03	3.37E-03	3.15E-03
8	(dudududu)2(CH...O)	C ₁	e(008_1)	5.50E-03	5.26E-03	4.90E-03	4.47E-03	3.97E-03	3.37E-03	3.15E-03
8	(euududed)2(CH...O)	C ₁	008_2	2.63E-05	2.88E-05	2.96E-05	2.90E-05	2.72E-05	2.42E-05	2.30E-05
8	(eddudueu)2(CH...O)	C ₁	e(008_2)	2.63E-05	2.88E-05	2.96E-05	2.90E-05	2.72E-05	2.42E-05	2.30E-05
8	(deududu)u1	C ₁	008_3	1.60E-04	2.40E-04	3.07E-04	3.60E-04	3.91E-04	3.92E-04	3.85E-04
8	(uedudud)d1	C ₁	e(008_3)	1.60E-04	2.40E-04	3.07E-04	3.60E-04	3.91E-04	3.92E-04	3.85E-04
8	(udedud)d1d3	C ₁	008_4	5.78E-08	1.87E-07	4.16E-07	7.47E-07	1.15E-06	1.53E-06	1.62E-06
8	(dueudu)u1u3	C ₁	e(008_4)	5.78E-08	1.87E-07	4.16E-07	7.47E-07	1.15E-06	1.53E-06	1.62E-06
8	(udued)d1u1d4	C ₁	008_5	3.30E-11	2.70E-10	1.15E-09	3.43E-09	7.90E-09	1.47E-08	1.72E-08

n	szerkezet jelölése	szimm.	DFT geom	176.61	208.15	238.15	268.15	298.15	328.15	337.632
8	(dudeu)u1d1u4	C ₁	e(008_5)	3.30E-11	2.70E-10	1.15E-09	3.43E-09	7.90E-09	1.47E-08	1.72E-08
8	(udud)d1u2d3u4 (dudu)u1d2u3d4	C _{2v}	008_6	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.00E-12	2.00E-12	6.00E-12	8.00E-12
8	chain(8)	C ₁	008_7	0.00E+00	3.00E-12	3.50E-11	2.57E-10	1.22E-09	4.11E-09	5.66E-09
8	e_chain(8)	C ₁	e(008_7)	0.00E+00	3.00E-12	3.50E-11	2.57E-10	1.22E-09	4.11E-09	5.66E-09

3.b táblázat A hőmérséklettől függő (T / K), a gőzfázisra vonatkozó monomer normalizált klasztereloszlások; klasztertérfogatok: V; az adott klaszter energiája ($E_{\text{tot}} / E_{\text{h}}$) ahol az elektronenergia counterpoise (CP) korrigált; illetve a CP-korrigált kölcsönhatási energiák ($E_{\text{kh}} / \text{kJ mol}^{-1}$)

n	szerkezet jelölése	szimm.	DFT geom	337.632/K	343.15/K	353.15/K	V / Å ³	$E_{\text{tot}} / E_{\text{h}}$	$E_{\text{kh}} / \text{kJ mol}^{-1}$
1	monomer	C _s	001_1	9.97E-01	9.97E-01	9.98E-01	52.34	-115.44508968	0.00
2	dim	C ₁	002_1	1.38E-03	1.27E-03	1.11E-03	102.71	-230.89790942	-20.30
2	dim	C ₁	e(002_1)	1.38E-03	1.27E-03	1.11E-03	102.71	-230.89790942	-20.30
3	(uud)	C ₁	003_1	4.30E-06	3.24E-06	2.03E-06	150.00	-346.35834095	-60.58
3	(ddu)	C ₁	e(003_1)	4.30E-06	3.24E-06	2.03E-06	150.00	-346.35834095	-60.58
3	(uuu)	C ₃	003_2	1.32E-05	1.01E-05	6.48E-06	149.99	-346.35715876	-57.47
3	(ddd)	C ₃	e(003_2)	1.32E-05	1.01E-05	6.48E-06	149.99	-346.35715876	-57.47
3	due(CH...O)1	C ₁	003_3	8.74E-07	6.96E-07	4.79E-07	151.69	-346.35444708	-50.35
3	ude(CH...O)1	C ₁	e(003_3)	8.74E-07	6.96E-07	4.79E-07	151.69	-346.35444708	-50.35
3	dd(u)	C ₁	003_4	2.77E-08	2.37E-08	1.85E-08	154.22	-346.34943451	-37.19
3	uu(d)	C ₁	e(003_4)	2.77E-08	2.37E-08	1.85E-08	154.22	-346.34943451	-37.19
4	(udud) (dudu)	S ₄	004_1	6.08E-08	3.65E-08	1.56E-08	198.48	-461.82057638	-105.59
4	(uddu) (duud)	C _i	004_2	1.09E-07	6.67E-08	2.94E-08	199.09	-461.81934527	-102.36
4	udue(CH...O)1	C ₁	004_5	7.47E-10	5.09E-10	2.71E-10	201.67	-461.81184028	-82.65
4	dude(CH...O)1	C ₁	e(004_5)	7.47E-10	5.09E-10	2.71E-10	201.67	-461.81184028	-82.65
4	(uud)d2	C ₁	004_7	1.03E-10	7.00E-11	3.80E-11	199.75	-461.81173300	-82.37
4	(ddu)u2	C ₁	e(004_7)	1.03E-10	7.00E-11	3.80E-11	199.75	-461.81173300	-82.37
4	eeud(CH...O)1	C ₁	004_12	4.22E-10	2.90E-10	1.57E-10	201.67	-461.81122649	-81.04
4	eedu(CH...O)1	C ₁	e(004_12)	4.22E-10	2.90E-10	1.57E-10	201.67	-461.81122649	-81.04
5	(uudud)	C ₁	005_1	3.05E-09	1.54E-09	4.94E-10	248.92	-577.27886636	-140.25
5	(ddudu)	C ₁	e(005_1)	3.05E-09	1.54E-09	4.94E-10	248.92	-577.27886636	-140.25
5	(dudu)u1	C ₁	005_4	1.20E-11	6.00E-12	2.00E-12	249.39	-577.27454243	-128.90
5	(udud)d1	C ₁	e(005_4)	1.20E-11	6.00E-12	2.00E-12	249.39	-577.27454243	-128.90
5	(dudu)u1(CH...O)3	C ₁	005_5	2.00E-12	1.00E-12	0.00E+00	248.97	-577.27462440	-129.11
5	(udud)d1(CH...O)3	C ₁	e(005_5)	2.00E-12	1.00E-12	0.00E+00	248.97	-577.27462440	-129.11

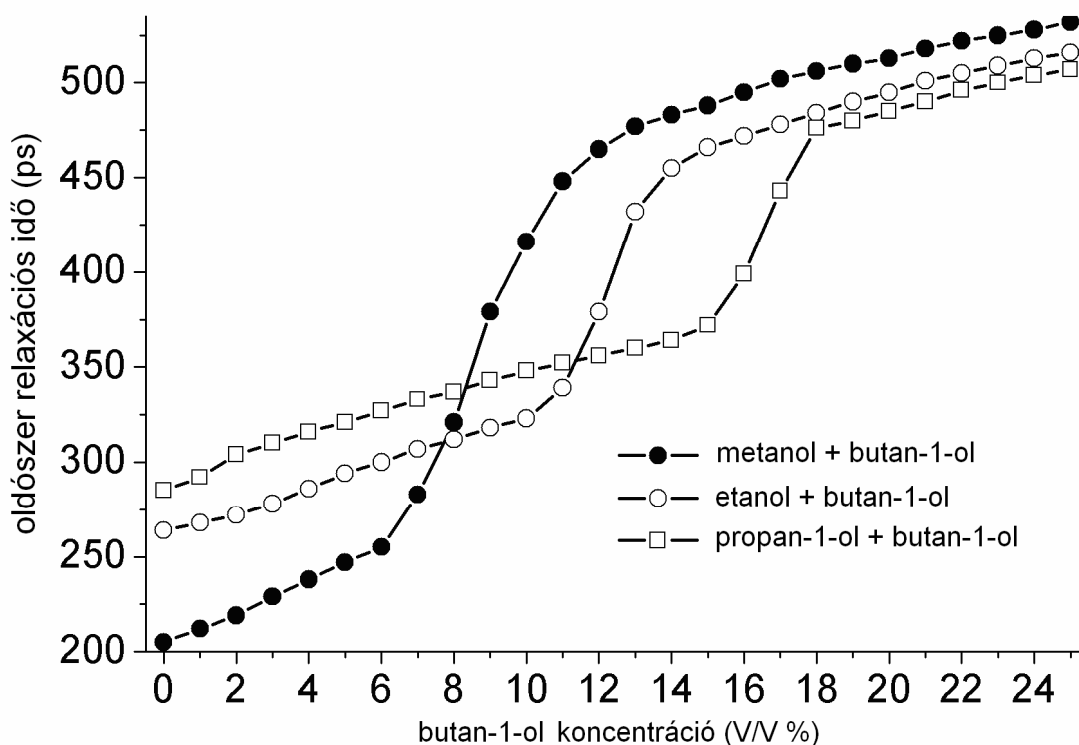
n	szerkezet jelölése	szimm.	DFT geom	337.632/K	343.15/K	353.15/K	V / Å ³	E _{tot} / E _h	E _{kh} / kJ mol ⁻¹
5	(udud)d1	C ₁	005_6	1.40E-11	8.00E-12	3.00E-12	248.62	-577.27416971	-127.92
5	(dudu)u1	C ₁	e(005_6)	1.40E-11	8.00E-12	3.00E-12	248.62	-577.27416971	-127.92
5	(uddd)d1(CH...O)3	C ₁	005_7	1.00E-12	1.00E-12	0.00E+00	248.74	-577.27355602	-126.31
5	(duuu)u1(CH...O)3	C ₁	e(005_7)	1.00E-12	1.00E-12	0.00E+00	248.74	-577.27355602	-126.31
5	(dduu)u1(CH...O)2	C ₁	005_8	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	247.74	-577.27443487	-128.61
5	(uudd)d1(CH...O)2	C ₁	e(005_8)	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	247.74	-577.27443487	-128.61
5	(ddud)u1(CH...O)4	C ₁	005_10	7.00E-12	4.00E-12	1.00E-12	250.31	-577.27242863	-123.35
5	(uudu)d1(CH...O)4	C ₁	e(005_10)	7.00E-12	4.00E-12	1.00E-12	250.31	-577.27242863	-123.35
5	(udu)dc1	C ₁	005_11	1.00E-12	0.00E+00	0.00E+00	250.42	-577.26812662	-112.05
5	(dud)dc1	C ₁	e(005_11)	1.00E-12	0.00E+00	0.00E+00	250.42	-577.26812662	-112.05
5	edude	C ₁	005_13	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	253.27	-577.26591867	-106.25
5	eudue	C ₁	e(005_13)	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	253.27	-577.26591867	-106.25
5	(uddu)d1(CH...O)4	C ₁	005_14	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	247.67	-577.27387280	-127.14
5	(duud)u1(CH...O)4	C ₁	e(005_14)	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	247.67	-577.27387280	-127.14
6	(ududud) (dududu)	S ₆	006_1	3.70E-11	1.60E-11	4.00E-12	297.80	-692.73727523	-175.22
6	(ududu)d1(CH...O)5	C ₁	006_2	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	298.43	-692.73311800	-164.30
6	(dudud)u1(CH...O)5	C ₁	e(006_2)	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	298.43	-692.73311800	-164.30
6	(udud)dc1	C ₁	006_3	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	295.99	-692.73028287	-156.86
6	(dudu)uc1	C ₁	e(006_3)	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	295.99	-692.73028287	-156.86
6	(dudu)u1d2	C ₁	006_4	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	298.65	-692.72857456	-152.37
6	(udud)d1u2	C ₁	e(006_4)	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	298.65	-692.72857456	-152.37
6	(dduu)uc1	C ₁	006_5	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	298.05	-692.72868076	-152.65
6	(uudd)dc1	C ₁	e(006_5)	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	298.05	-692.72868076	-152.65
6	ududdu	C ₁	006_6	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	301.14	-692.72220312	-135.65
6	uuduud	C ₁	e(006_6)	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	301.14	-692.72220312	-135.65
6	(uddu)d1u2	C ₁	006_7	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	297.94	-692.72908256	-153.71
6	(duud)u1d2	C ₁	e(006_7)	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	297.94	-692.72908256	-153.71
7	(deudueu)	C ₁	007_1	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	350.07	-808.19313584	-203.50

n szerkezet jelölése	szimm.	DFT geom	337.632/K	343.15/K	353.15/K	V / Å ³	E _{tot} / E _h	E _{kh} / kJ mol ⁻¹
7 (ueduded)	C ₁	e(007_1)	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	350.07	-808.19313584	-203.50
7 (ududud)d1	C ₁	007_2	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	348.18	-808.19089055	-197.60
7 (dududu)u1	C ₁	e(007_2)	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	348.18	-808.19089055	-197.60
7 (ududud)d1(CH...O)3,5	C ₁	007_3	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	348.56	-808.19133311	-198.76
7 (dududu)u1(CH...O)3,5	C ₁	e(007_3)	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	348.56	-808.19133311	-198.76
7 (duudu)uc1	C ₁	007_4	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	350.07	-808.18782578	-189.56
7 (uddud)dc1	C ₁	e(007_4)	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	350.07	-808.18782578	-189.56
7 (duudu)u1d3	C ₁	007_5	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	348.63	-808.18771746	-189.27
7 (uddud)d1u3	C ₁	e(007_5)	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	348.63	-808.18771746	-189.27
7 (udud)dc1	C ₁	007_6	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	348.41	-808.18656797	-186.25
7 (dudu)uc1	C ₁	e(007_6)	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	348.41	-808.18656797	-186.25
7 (udud)d1u2(CH...O)4d3	C ₁	007_7	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	348.62	-808.18159648	-173.20
7 (dudu)u1d2(CH...O)4u3	C ₁	e(007_7)	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	348.62	-808.18159648	-173.20
7 uedeudu	C ₁	007_8	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	351.80	-808.18009718	-169.26
7 ueuedud	C ₁	e(007_8)	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	351.80	-808.18009718	-169.26
8 (udududud)2(CH...O)	C ₁	008_1	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	399.65	-923.64957388	-233.29
8 (dudududu)2(CH...O)	C ₁	e(008_1)	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	399.65	-923.64957388	-233.29
8 (euududed)2(CH...O)	C ₁	008_2	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	398.42	-923.64923598	-232.41
8 (eddudueu)2(CH...O)	C ₁	e(008_2)	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	398.42	-923.64923598	-232.41
8 (deududu)u1	C ₁	008_3	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	399.21	-923.64765101	-228.24
8 (uedudud)d1	C ₁	e(008_3)	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	399.21	-923.64765101	-228.24
8 (udedud)d1d3	C ₁	008_4	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	397.98	-923.64458956	-220.21
8 (dueudu)u1u3	C ₁	e(008_4)	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	397.98	-923.64458956	-220.21
8 (udued)d1u1d4	C ₁	008_5	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	399.46	-923.64125169	-211.44
8 (dudeu)u1d1u4	C ₁	e(008_5)	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	399.46	-923.64125169	-211.44
8 (udud)d1u2d3u4 (dudu)u1d2u3d4	C _{2v}	008_6	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	397.81	-923.63801363	-202.94
8 chain(8)	C ₁	008_7	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	402.60	-923.63523955	-195.66
8 e_chain(8)	C ₁	e(008_7)	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	402.60	-923.63523955	-195.66

IV.2. Primer alkoholok szerkezete; metanol, etanol, propan-1-ol, butan-1-ol (B3LYP funkcionál, van der Waals korrekció)

IV.2.1. A preferált szolvatáció

Biner alkoholelegekben (metanol – butan-1-ol, etanol – butan-1-ol, propan-1-ol – butan-1-ol) az oldott anyag (antracén) szolvatációs héjában az oldószermolekulák relaxációja egy bizonyos butanolkoncentrációnál jelentős változást mutat, amiként az a 11. ábrán látható. Ez az eredmény vezetett el a jelen munkában tárgyalt hidrogénkötéses folyadékok szerkezetének vizsgálatához a metanoltól a butan-1-ol-ig, illetve kapcsolatba hozható a metanol – benzol folyadékelegybéli viszonyok vizsgálatával [88] is – hiszen az antracén az alkoholegységben oldva analóg rendszernek tekinthető az egyszerűbb benzol – metanol rendszerhez képest.

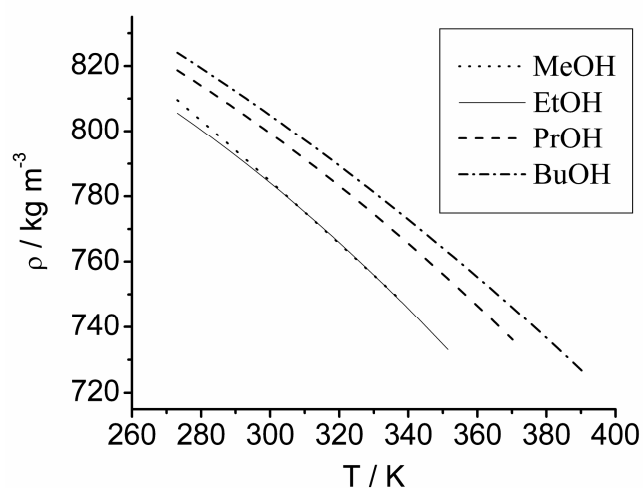


11. ábra Oldószerezaxációs idők az antracénmolekula körül: metanol, etanol illetve propan-1-ol primer alkoholoknak butan-1-ol-lal képzett biner elegyeiben (S. Kunsági-Máté és Koichi Iwata) [88].

IV.2.2. Primer alkoholok, kísérleti sűrűségértékek

A primer alkoholok folyadékszerkezetének tömbfázisbeli vizsgálatára, a korábban metanolra alkalmazott QCE modellt szisztematikusan alkalmaztuk a homológ sor magasabb tagjaira, a butan-1-ol primer alkohollal bezárólag. A bevezető részben ismertettem a QCE modell különböző alkoholokra vonatkozó, az irodalomban fellelhető alkalmazásait (I.3.1). A primer alkoholok homológ sorára nem történt vizsgálat egyféle és ugyanakkor magasabb szintű kvantumkémiai módszerrel, mely azt célozta volna feltárni, hogy a homológ soron belül hogyan változik a klaszterek mérete illetve azok eloszlása a hőmérséklet függvényében.

A metanol, etanol, propan-1-ol és butan-1-ol folyadékállapotára a hőmérséklettől függő sűrűségértékeket a Beilstein adatbázisból vettük a [149]-ben közölt referenciáknak megfelelően, majd ezekre az értékekre másodfokú polinomot illesztve (12. ábra, 4. és 5. táblázat) kaptam eredményül a sűrűség hőmérsékletfüggését, melyet a jelen munkában alkalmaztam a QCE modellben.



12. ábra A folyadék állapotú metanol, etanol, propan-1-ol, butan-1-ol sűrűsége a hőmérséklet függvényében, 0°C-tól a forrási hőmérsékletig (1 atm nyomás esetén).

4. táblázat A másodfokú polinom együtthatói, $\rho = aT^2 + bT + c$.

	metanol	etanol	propan-1-ol	butan-1-ol
a	-5.104796E-07	-2.453441E-06	-1.857354E-06	-1.306011E-06
b	-6.371037E-04	6.074904E-04	3.441944E-04	3.489500E-05
c	1.021707E+00	8.226660E-01	8.632430E-01	9.119571E-01

5. táblázat Folyadék metanol, etanol, propan-1-ol és butan-1-ol sűrűségértékei, kísérleti adatokból. A nyomás 1 atm, a sűrűség mértékegysége kg m^{-3} . A standard nyomásra vonatkozó forrási hőmérsékletek a NIST adatbázisából [150] származnak.

T / K	$\rho(\text{MeOH})$	$\rho(\text{EtOH})$	$\rho(\text{PrOH})$	$\rho(\text{BuOH})$
273.15	809.59	805.55	818.68	824.05
278.15	805.00	801.82	815.28	820.62
283.15	800.38	797.97	811.79	817.13
288.15	795.74	794.00	808.21	813.57
293.15	791.07	789.91	804.53	809.95
298.15	786.38	785.69	800.76	806.27
303.15	781.66	781.36	796.89	802.51
308.15	776.91	776.89	792.94	798.70
313.15	772.14	772.31	788.89	794.81
318.15	767.34	767.60	784.75	790.87
323.15	762.52	762.77	780.51	786.85
328.15	757.67	757.82	776.19	782.77
333.15	752.80	752.75	771.77	778.63
337.80	748.24	747.92	767.57	774.72
338.15	-	747.55	767.25	774.42
343.15	-	742.23	762.65	770.15
348.15	-	736.79	757.95	765.81
351.50	-	733.07	754.75	762.86
353.15	-	-	753.16	761.40
358.15	-	-	748.27	756.93
363.15	-	-	743.29	752.40
368.15	-	-	738.22	747.79
370.30	-	-	736.01	745.80
373.15	-	-	-	743.13
378.15	-	-	-	738.40
383.15	-	-	-	733.60
388.15	-	-	-	728.74
390.60	-	-	-	726.33

A gőzfázisra vonatkozó sűrűségértékek a 6. táblázatban találhatóak, melyeket a gőzfázisra vonatkozó G szabadentalpia és az a_{mf} paraméter meghatározásánál használtam fel. A gőzfázis esetén a szabadentalpia nem függ számottevően a b_{xv} paramétertől, hanem inkább az a_{mf} paraméter értékétől (3. egyenlet).

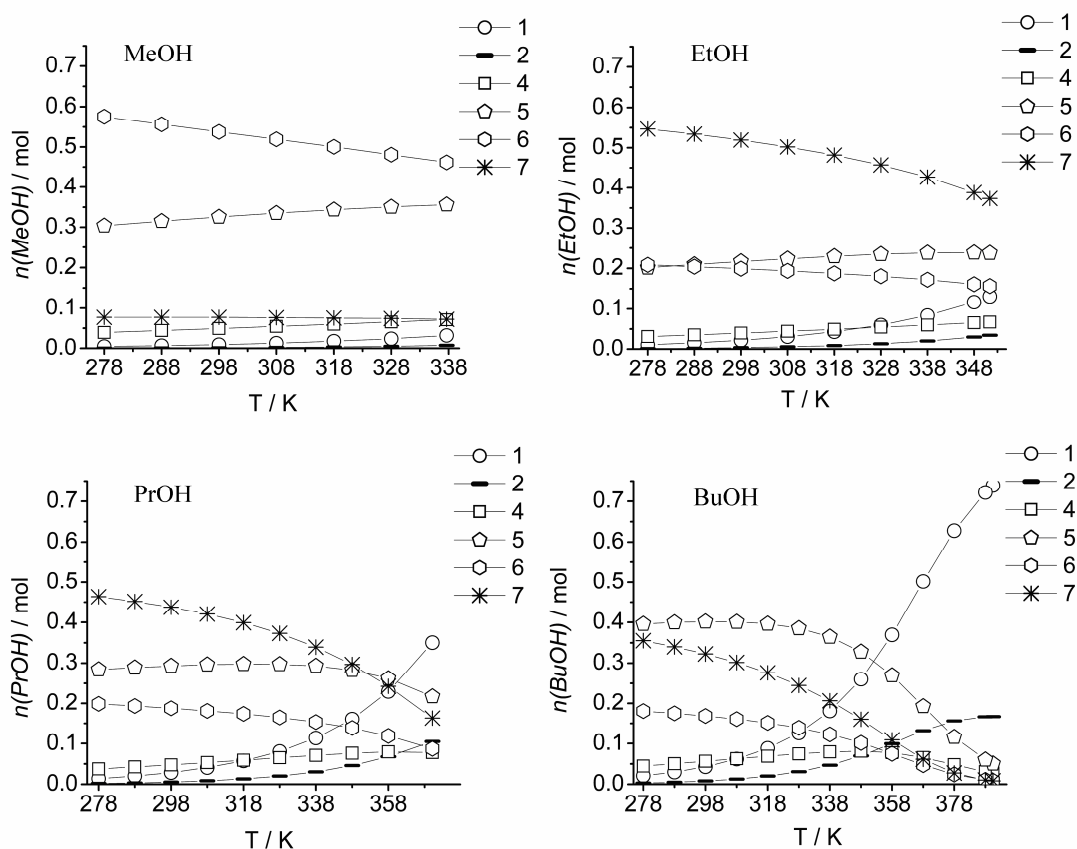
6. táblázat A van der Waals állandók alapján [151] a gőzfázisra számított sűrűségértékek. A hőmérséklet a forrási hőmérséklet.

	metanol	etanol	propan-1-ol	butan-1-ol
$a / \text{kPa dm}^6 \text{ mol}^{-2}$	947	1256	1626	2090
$b / \text{dm}^3 \text{ mol}^{-1}$	0.0658	0.0871	0.1080	0.1323
$M / \text{g mol}^{-1}$	32.0419	46.0684	60.0950	74.1216
$\rho / \text{kg m}^{-3}$	1.1676	1.6165	2.0054	2.3498

IV.2.3. Választott klaszterformák és a modell eredményei

A metanol esetében azt találtuk, hogy a folyadékot hidrogénkötéses gyűrűs pentamerek és hexamerek alkotják, a QCE modellen belül. Emiatt, első közelítésként feltételeztük, hogy az etanol, propan-1-ol és butan-1-ol esetében egyaránt a gyűrűs klaszterformák a meghatározók, az OH...O hidrogénkötések révén – amelyek a legerősebb kölcsönhatásokat képviselik ezekben a rendszerekben. Megmutattuk azt is, hogy a B3LYP funkcionál a hidrogénkötésekről kielégítő módon számot ad. E megfontolás alapján a teljes homológ sorra a B3LYP funkcionált alkalmaztuk, mind a gyűrűs szerkezetű geometriák optimalizálására [6-31+G(d,p)] mind a BSSE korrigált energiák számítására [6-311++G(2d,2p)]. Eredményeink alapján az utóbbi bázis az energiaviszonyok lényegesen jobb leírását adja, mint amikor csak egy d és egy p polarizációs függvényt alkalmazunk. A metanolnál nyert korábbi tapasztalatokra alapozva, csak a monomer formát, a dimert, és a négy – hétagú gyűrűs formákat vettük figyelembe. A háromtagú gyűrűs klaszterről feltételezhető, hogy a gyűrűfeszülés miatt kevésbé lesz kedvezményezett [143, 152]. Eredményül (13. ábra) a következő tendenciákat kaptuk. Metanolnál az ötös és hatos gyűrűs klaszterforma kedvezményezett, a hetes kevésbé jelentős. Ellenben az etanol,

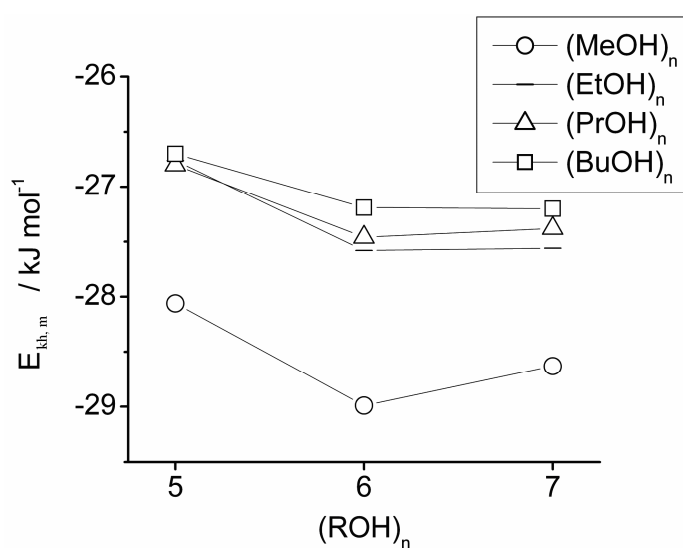
propanol, butanol sorban, az alkilánc hosszának növekedésével, szobahőmérsékleten, a hetes gyűrűs formát alkotó monomerek a következőképpen változnak részességüket tekintve: ~50%, ~45%, ~32%. Tehát egyrészt csökkenő tendencia figyelhető meg, másrészt az etanol esetében a hetes gyűrűs klasztert különösen preferáltak találtuk. A klaszterben részt nem vevő monomer előfordulása az alkilánc hosszának növekedésével a következőképpen változott. A hőmérséklet emelkedésével minden esetben nőtt a monomer gyakorisága, alacsonyabb hőmérsékleten (kb. 320K-ig) ez a növekedés nem volt igazán számottevő, majd, tekintve, hogy az egyes alkoholok forrási hőmérséklete 1 atm nyomáson növekedést mutat az alkilánc-hossz növekedésével, a monomer gyakoriságban úgyszintén növekedés volt megfigyelhető a forrási hőmérsékleteken: metanolnál a monomer gyakorisága kb. 2-3%, etanolnál ~14%, propanolnál ~ 38%, butanolnál ~70%. Érdekes, hogy az ötös és hatos gyűrűs klaszter mind a négy primer alkohol esetén számottevő.



13. ábra A monomerek eloszlása különböző klaszterformák között, $p = 1$ atm. B3LYP/6-311++G(2d,2p)//6-31+G(d,p) energiák és klasztergeometriák.

IV.2.4. van der Waals korrekció és butan-1-ol folyadékszerkezet

A butan-1-ol esetében vizsgáltuk az alkilánccok közötti diszperziós kölcsönhatás szerepét a QCE modell adta folyadékszerkezetre. Az eredmény azt mutatta, hogy a diszperziós kölcsönhatás nagysága, mely néhány kJ/mol, összemérhető a különböző gyűrűs (5-7) klaszterek intraklaszter kölcsönhatási energiájának különbségével (14. ábra). Ez azt jelzi, hogy nem elég csak a különböző méretű hidrogénkötéses klasztereket vizsgálni, az alkilánckonformáció is épp oly számottevő lehet valamely klaszter preferáltságát tekintve.

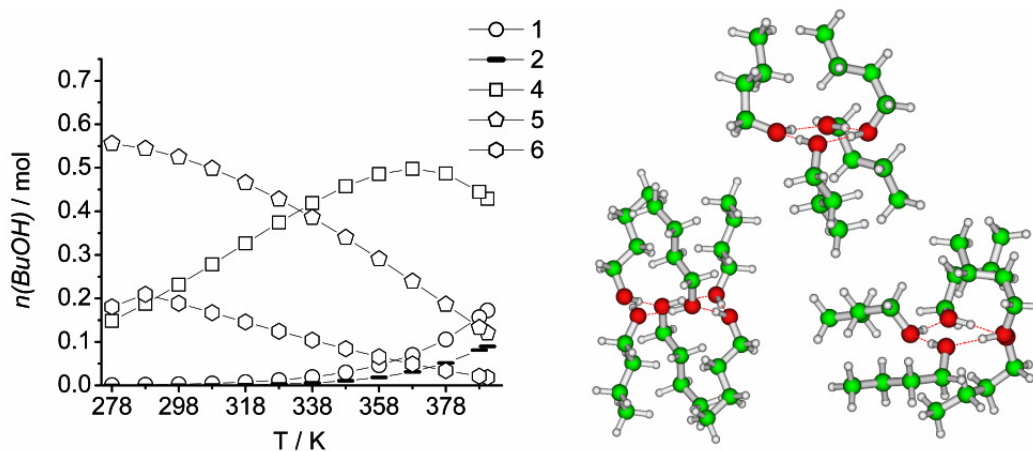


14. ábra B3LYP/6-311++G(2d,2p) counterpoise korigált kölcsönhatási energiák monomeregységre vonatkoztatva, $n = 5-7$.

Ezek alapján jó okkal feltételezhető, hogy nem csak a hidrogénkötéses klaszter mérete, de a diszperziós kölcsönhatás és az alkilánckonformáció figyelembevétele is befolyással van a klasztereloszlásra, ez pedig különösen hosszabb alkilánc esetében igaz. A butan-1-ol esetében ezért a diszperzió korigált B3LYP-D funkcionált alkalmaztam a modellben szükséges molekuláris tulajdonságok számítására, mint egyensúlyi geometria, elektronenergia, normálrezgések frekvenciája, stb., majd alkalmaztam a butan-1-ol folyadékfázisának leírására a QCE modellt. A diszperziós kölcsönhatást tehát empirikus van der Waals (vdW) korrekcióval vettem figyelembe [153]. A diszperzió (vdW) korigált számításokhoz az ORCA programot

használtam [124]. Referenciaként a *tg-t* monomert választottam (a diédes szögek jelölése az alábbiakban szerepel), mely a globális minimumnak bizonyult az egyedi molekula konformációs potenciálisenergia-felületén. Érdekes, hogy az alkánoknál a globális minimum az *all-transz* konformáció [154-156], míg a primer alkoholoknál [157] az figyelhető meg általánosan, hogy az O-C-C-C diédes szög kedvezményezett konformációja a *gauche* konformáció (*g+* ill. *g-*, abszolút értékben $\sim 60^\circ$). A H-O-C-C diédes szög pedig nem befolyásolja számottevően a molekula energiáját attól függően hogy *transz* ($t \sim 180^\circ$) vagy *gauche* ($g \sim 60^\circ$) konformációjú-e. Ebből következik az is, hogy a *tg-t* globális minimumbeli konformáció energiája a *g+g-t* konformációéhoz közeli.

A modell (B3LYP-D, QCE) alkalmazásából származó eredmény: a gyűrűs $(\text{BuOH})_4$ és $(\text{BuOH})_5$ klaszterforma adódott meghatározónak. A monomerek részesezése ezekben a klaszterformákban a hőmérséklet növekedésével nő a $(\text{BuOH})_4$ esetén, illetve csökken a $(\text{BuOH})_5$ klaszter esetében. Alacsonyabb hőmérsékleten, szobahőmérséklet közelében, kevés $(\text{BuOH})_6$ gyűrűs klaszter is előfordul (15. ábra, 7. táblázat).



15. ábra Klasztereloszlás primer butanolban, illetve a fontos klaszterformák geometriái (QCE modell, B3LYP-D módszer empirikus diszperzió korrekcióval). A monomer (1) *tg-t* konformációjú, a dimer (2) *g-tt* és *g+tt* monomer egységeket tartalmaz; a négy (4) és öttagú (5) gyűrűs klaszterek *g+g-t* (*g-g+t*) monomeregységekből épülnek fel, a hattagú (6) gyűrűs klaszter *g+tt* és *g-tt* monomerekből áll. A nem vdW korrigált esethez képest (13. ábra, BuOH) a fő különbség: a négytagú gyűrűs klaszter válik jelentőssé az egyéb klaszterformák helyett, míg az öttagú részesezése nem változik számottevően.

7. táblázat Diszperzió (vdW) korrigált eredmények a butan-1-ol folyadékfázisára. A butanol molekulák eloszlása %-ban a különböző klaszterformák között és különböző (390.6K – 278.0K) hőmérsékleteken; az alkalmazott módszer: B3LYP-D. A legjelentősebb klaszterek vastagon jelölve, az „alt.” rövidítés a + és – előjelek kölcsönös felcserélhetőségét jelenti a klaszterszerkezetben. Az „u” illetve „d” az alkillánc „le” illetve „felfelé” pozícióját jelöli (zárójelzve pedig annak konformációját).

Klaszter szerkezet		T / K						
		390.6	378	358	338	318	298	278
(BuOH) ₁	tgt	17	11	5	2	1	0	0
(BuOH) ₂	g–tt, g+tt	9	5	2	1	0	0	0
(BuOH) ₂	g–g+t, g+g–t	1	1	0	0	0	0	0
(BuOH) ₂	ttt, ttt	0	0	0	0	0	0	0
(BuOH) ₂	g+g–t, tg+t	4	3	1	0	0	0	0
(BuOH) ₂	tg–t, tg+t	3	2	1	0	0	0	0
(BuOH) ₃	uuu (g–tt, ttt, g–tt)	2	1	1	0	0	0	0
(BuOH) ₃	uud (g–tt, ttt, g–tt)	1	1	0	0	0	0	0
(BuOH) ₄	udud (g–tt alt.)	6	6	5	4	3	2	1
(BuOH) ₄	dddu (g+tt alt.)	0	0	0	0	0	0	0
(BuOH) ₄	dudu (g+g–t; g–tt alt.)	0	0	0	0	0	0	0
(BuOH)₄	udud (g–g+t alt.)	43	49	49	42	33	23	15
(BuOH) ₅	uddud (g–tt alt.)	0	0	0	0	0	0	0
(BuOH)₅	duudu (g–g+t alt.)	12	19	29	39	47	52	56
(BuOH)₆	ududud (g–tt alt.)	2	3	7	10	15	19	23
(BuOH) ₆	ududud (g–g+t alt.)	0	0	1	1	2	2	3
(BuOH) ₇	uuuduud (g–tt alt.)	0	0	0	0	0	0	0
(BuOH) ₇	udududd (g–g+t alt.)	0	0	0	0	0	1	2

IV.2.5. Termodinamikai függvények; az állandó nyomásra vonatkozó hőkapacitás (C_p)

Az állandó nyomásra vonatkozó hőkapacitás (C_p) értékei B3LYP és B3LYP-D funkcionálokkal, illetve C_p kísérleti értékei egyaránt a 8. táblázatban található. A kísérleti és számított értékek a metanol illetve az etanol esetében esnek egymáshoz a legközelebb. A butan-1-olnál csak a diszperzió-korrigált számítások során adódott viszonylag elfogadható egyezés. A szám adatok alapján feltételezhető, hogy a propan-1-ol esetében is szükséges lenne van der Waals korrekciót alkalmazni.

8. táblázat Az állandó nyomásra vonatkozó hőkapacitás (C_p) kísérleti [158] és számított értékei. A mértékegység $\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

	C_p (kísérleti.)	C_p (elméleti, B3LYP)	C_p (elméleti, B3LYP-D)
metanol	81.56	72.3	
etanol	112.68	119.0	
propan-1-ol	143.96	237.3	
butan-1-ol	176.69	380.6	222.9

IV.2.6. A kétkomponensű elegyekről

A QCE modell alkalmazható olyan elegyekre, melyekben a hidrogénkötés a meghatározó kölcsönhatás. Ilyen alkalmazásra lehet példa a víz – metanol elegy, annak teljes összetétel-tartományában. Ekkor, amennyiben például 10% vizet tartalmaz az elegy, kézenfekvőnek tűnhet a $(\text{MeOH})_5(\text{H}_2\text{O})_1$ klaszter figyelembevétele, amely hattagú gyűrűt jelent és a vízmolekulák száma a legkisebb. Természetesen a helyzet bonyolultabb, az összes lehetséges klaszterszerkezet figyelembeveendő a modell által meghatározható végső klasztereloszlás előállításánál, annak érdekében, hogy ne hagyjunk figyelmen kívül fontos klaszterformát. Lehet tehát $(\text{MeOH})_5(\text{H}_2\text{O})_1$, $(\text{MeOH})_5(\text{H}_2\text{O})_2$ összetétel szerint, növekvő számú vízmolekula a klaszterben, vagy képezhetők klaszterek a klaszterbeli teljes molekulaszámot nem változtatva, tehát $(\text{MeOH})_5(\text{H}_2\text{O})_1$, $(\text{MeOH})_4(\text{H}_2\text{O})_2$,

(MeOH)₃(H₂O)₃, stb. szerint. A QCE módszer, alkalmazása során, kiválogatja majd a releváns geometriákat. Ezekben a szerkezetekben az egyik alkotó komponens víz, emiatt mind többtagú gyűrűk, mind négyes koordináció (vagy másképp, négy hidrogénkötés esik egyetlen molekulára) előfordulhat. A nem gyűrűs klaszterek léte nem zárható ki teljesen. A tiszta metanol esetéhez képest különbség, hogy metanolnál az ötös és hatos klaszter volt meghatározó, tehát különböző számú molekulát tartalmazott a két gyakori klasztertípus, míg a vegyes klasztereknél, azonos monomerszám mellett az adott gyűrűs klaszter különböző lehet, mind az összetételt, mind a szerkezetet tekintve. A kooperációs effektus révén a metanol ötös és hatos gyűrűs klasztereinél a monomerekre vonatkoztatott *kölcsönhatási energiák összegének* különbsége hozzávetőlegesen 7 kJ/mol. A vegyes klaszterek esetén, például az 5-1 klasztercsoportba tartozó (pl. 5 metanolmolekula és 1 vízmolekula) klaszterek energiakülönbsége ennél igen valószínű, hogy kisebb, mivel az OH-hálózat nem változik, csak az, hogy H- vagy metil-csoport csatlakozik-e hozzá. Tehát elképzelhető, hogy a klaszterek energia szerinti sorrendje függeni fog a használt módszertől. Emiatt, szükséges lehet annak vizsgálata, hogy melyik elméleti szint az, ahonnan kezdve az energiasorrend nem változik a számítás szintjének további növelésével. A metilcsoportok jelenléte a kooperációs effektusból származó stabilizációhoz valószínűleg hozzájárul. A harmonikus rezgési frekvenciák - a rezgési entrópiájárulék (S_{vib}) értékében -, illetve a gázfázisra vonatkozó rotációs entrópia (S_{rot}) használata a modellben lehetséges hibaforrások. Az egyensúlyban fennálló viszonyok leírásához az alkotó molekulák kémiai potenciálját kell egyenlővé tenni az egyes klaszterformák között, hasonlóan, mint a tiszta folyadékok esetén; a két empirikus paraméter (a_{mf} és b_{xv}) kezelése úgyszintén a tiszta folyadékok esetéhez hasonló [7]. Érdekes, hogy bár a több komponensű elegyekre alkalmazandó egyenletek sorát F. Weinhold már 1998-ban publikálta, illetve implementálta is működő programban (melynek publikációja nem ismert), majd később egy másik független csoport (B. Kirchner és mtsai., PEACEMAKER program [89]), ennek ellenére biner vagy több komponensű elegyekre a modell alkalmazása nem történt meg.

IV.2.7. A QCE módszer alkalmazhatóságáról és annak korlátairól

A releváns irodalmat áttekintve, a QCE módszert hidrogénkötéses folyadékokra alkalmazták. Az alfejezet következő részében a modellt a H-kötéses folyadékokra való alkalmazhatóság szerint tárgyalom. Hidrogénkötésnél gyengébb kölcsönhatások esetében azért megkérdőjelezhető a módszer alkalmazhatósága (pl. [61]-beli 9. hivatkozás), mert míg az erősebb kölcsönhatások (mint amilyen a hidrogénkötés) által meghatározott klaszterszerkezetek/geometriák esetén a kölcsönhatási energiák lényegesen nagyobbak lesznek a szobahőmérsékleti kT kinetikus energiához képest, illetve, ezzel együtt a harmonikus közelítésből származó rezgési frekvenciák is viszonylag jó közelítésnek számítanak, gyengébb kölcsönhatások esetén e fentiek nem, vagy kevésbé teljesülnek.

A QCE modell vákuumban és 0K-en optimalizált, statikus klaszterszerkezetek segítségével ad leírást a folyadék szerkezetéről. A leírás helyessége (pontossága), függ attól, hogy milyen klaszterszerkezeteket veszünk figyelembe. A modellel foglalkozó irodalomban van olyan felvetés, hogy minél többféle klasztert veszünk számításba, annál jobb eredményt adhat a modell, ez éppen F. Weinholdtól származik [7]. Ezzel szemben a klaszterkészlet mindenképp limitált: ezzel kapcsolatban, található olyan munka az irodalomban, mely a modell alkalmazása során megmutatja, hogy a klaszterkészlet optimalizálható. Ez azt jelenti, hogy bizonyos klasztereket elhagyva, pontosabb eredményt kaphatunk a számolt termodinamikai függvényekre (a kísérleti értékekkel összehasonlítva), illetve a számított izobárok is jobb egyezést mutatnak a kísérleti adatokkal. Ez utóbbi munka Barbara Kirchner csoportjéé és a vízre vonatkozik [66-67]. Érdekes módon a kitüntetett klaszterek nem a kisebbek, hanem olyan két gyűrűből álló klaszterek, melyeknek gyűrűit egy négyes koordinációjú vízmolekula kapcsolja össze, tehát nem elsősorban a klaszter mérete számít. A fontos következtetés ebből az, hogy minél jobban egyeznek szerkezetileg a számításba vett klaszterek a folyadékbeli szerkezetekkel (pl. négyes koordináció), a modell annál jobb leírását adja a folyadékfázisnak, illetve annak tulajdonságaira (mint a termodinamikai függvények) is jobb eredményt szolgáltat.

A vákuumbeli és a folyadékfázisbeli klaszterek kapcsolatáról a következőket mondhatjuk: A modell egyik jelentős közelítése az, hogy a modellben felhasznált, vákuumban *ab initio* vagy DFT módszerrel optimalizált klaszterek szerkezete nem változik meg a folyadék-környezettel való kölcsönhatás révén, pedig ez a folyadékban, valós esetben biztosan megtörténik. A klaszterhez tartozó és a klaszteren kívüli molekulapárok kölcsönhatási energiája közötti különbség a következőképpen jellemezhető kvantitatívan: Az interklaszter kölcsönhatási energia metanolnál hozzávetőlegesen 16 kJ/mol monomerenként (1. táblázat utolsó oszlopa), az intraklaszter kölcsönhatási energia, a modell adta leggyakoribb öt és hattagú gyűrűs klaszterek esetében ~30 kJ/mol monomer egységenként (4. ábra). Az interklaszter kölcsönhatás energiája az intraklaszter kölcsönhatást nem foglalja magába és ez fordítva is igaz, tehát az interklaszter kölcsönhatás a klaszteren belüli molekulák energiáját a metanolnál átlagosan további 16 kJ/mol értékkel csökkenti.

A QCE módszernek, a használt klaszterkészleten túli egyéb közelítései: a rotációs partíciós függvényben nem szerepel a környezettel való kölcsönhatás, illetve a számított rezgési frekvenciák a harmonikus oszcillátor közelítés alapján kerülnek meghatározásra. Az eredmények ugyanakkor azt mutatják, hogy a legjelentősebb entrópiajárulék a translációs partíciós függvényből származik. A módszer kritikus részének tekinthető a két empirikus paraméter meghatározása is, vagyis azok kísérleti adatokra való illesztése.

A módszer biner elegyekre is alkalmazható, ugyanakkor mostanáig csaknem kizárólag tiszta folyadékokra alkalmazták, ahogy ezt az előző alfejezetben (IV.2.6) már említettem.

IV.3. Benzol mikroszolvatációja metanolban

IV.3.1. Aromás π -elektron rendszer és OH csoport kölcsönhatása

A víz- vagy alkohol-klaszterekben megtalálható OH...O hidrogénkötéseken túl a gyengébb O-H... π , C-H... π és C-H...O hidrogénkötések fontosak molekuláris szenzorok működésében, szupramolekuláris kémiában, biológiai makromolekulák három dimenziós szerkezetében és aromás molekulák víz vagy alkoholok általi mikroszolvatációjában.

A mikroszolvatáció megnevezést használjuk, ha az oldott anyag és az oldószer molekulája gyengén kölcsönható molekuláris klasztert képez. Annak ismeretében, hogy a hidrogénkötésre képes molekulák (mint metanol, etanol, stb.) egymással hidrogénkötéses láncot alkotva gyűrűs formájú klasztereket képesek létrehozni, felmerül a kérdés, hogy aromás szegmensek, ahol az OH... π kölcsönhatás lehetséges, hogyan befolyásolják a klaszterek szerkezetét. További kérdés, hogy az aromás szegmenssel rendelkező molekula hogyan létesíthet kötést a hidrogénkötésre képes molekulákkal illetőleg klaszterekkel. Az utóbbi időben nagy érdeklődést váltott ki ez a téma, lévén szó funkcionizált illetve nem funkcionizált aromás molekulákról vagy aromás szegmensekről [159-161]. B. Brutschy a 2000-ben publikált áttekintő cikkében [159] összefoglalást ad az addigi, mind elméleti, mind kísérleti úton végzett, aromás molekulák és hidrogénkötéses rendszerek kölcsönhatásaira vonatkozó vizsgálatokról.

IV.3.2. Az IR/R2PI lézerspektroszkópia mint kísérleti módszer

Tekintetbe véve, hogy ebben a munkában a benzol – metanol klaszterekre a szerkezetmeghatározás kvantumkémiai módszerekkel történt, tehát 0K-en és vákuumban, érdemes az összehasonlításban szerepet kapó kísérleti módszert (IR/R2PI - Resonant Two-Photon Ionization - spektroszkópia) [159, 162-163] röviden áttekinteni. A kísérleti eljárás során, első lépésben gáznyalámban

„kifagyasztják” a klasztereket, ehhez, magas nyomáson vékony fúvókán át a kísérő gázzal együtt nagyvákuumba engedik a megfelelő molekulákat. A nyalábban a molekulák azon kívül, hogy az adiabatikus expanzió során néhány Kelvin hőmérsékletre lehűlnek, klasztereket képeznek. A klaszterek, a kísérleti körülményeknek megfelelően különböznek mind méretben, szerkezetben és összetételben, de szerkezetüket és konformációjukat tekintve a legalacsonyabb energiájú állapotban találhatók - ez teszi lehetővé, hogy összevethetők legyenek az elméletileg, kvantumkémiai módszerekkel meghatározott szerkezetekkel. Az alkalmazott lézerspektroszkópiai módszer elve:

Két különböző hullámhosszú lézert alkalmaznak, az egyik elektronátmenetet eredményez, UV-, a másik, a rezgési átmeneteket gerjeszti, IR-lézer. Az UV lézer tehát csak azokat az „oldott” anyag molekulákat ionizálja (R2PI), melyeknek egy bizonyos „oldószer” környezete van, míg ugyanazt a molekulát más „oldószer” környezetben nem „látja” a lézer. Az ionizált klaszter time of flight (TOF) tömegspektrometriával detektálható. Előzetesen, tehát az UV gerjesztés előtt az IR lézerrel besugározva a mintát, meghatározott rezgések gerjeszthetők, mely a klaszter részleges (pre)disszociációját eredményezi, így az a klaszter az R2PI spektrumban nem lesz jelen. A rezgések nagyon érzékenyek a szerkezetre, így ezek vizsgálatával meghatározható indirekt módon a klaszter konformációja vagy másképp szerkezete. A szolvát molekulák adta rezgési szerkezetből a klaszterszerkezetre sokszor közvetlenül következtethetünk, például ha a spektrum csak egyetlen OH rezgési frekvencia jelenlétét mutatja, az azt jelzi hogy minden OH csoport ugyanazon környezetben található.

A benzol – metanol rendszer IR/R2PI spektrumai alapján az derül ki, hogy a négy metanolt tartalmazó, 1:4 klaszter más szerkezettel jellemezhető mint a kisebbek, illetve az 1:4, 1:5 és 1:6 klaszterek egymáshoz hasonlóak [163].

IV.3.3. DFTB+ geometriaoptimalizációk

A DFTB+ programot alkalmaztam a benzol – metanol klaszterek optimalizációjára, abból a célból, hogy elfogadható közelítő szerkezeteket kapjak a klaszterek további, magasabb elméleti kémiai szinteken történő vizsgálatára. A DFTB+ geometriaoptimalizációkhoz a kiindulási szerkezeteket a PACKMOL [129] programmal állítottam elő: egy 10 Ångstrom sugarú gömb középpontjába helyezett benzolmolekulát a gömbbe helyezett egy, kettő, illetve három metanol molekulával optimalizáltam, mindhárom esetben 2000 kiindulási szerkezetet véve. Ehhez az F77 forráskódú PACKMOL programot módosítottam, mely egyébként egy futásnál egyszerre csak egy szerkezetet állít elő, konkrétan molekuladinamikai szimulációkhoz kiindulási oldatszerkezetet. Az 1-3 metanolmolekulával képzett szerkezetek találhatóak a 16. A, B és C ábrákon, a 9. táblázatban pedig a DFTB+ optimalizált geometriák kölcsönhatási energiái. Számos esetben a további, MPWB1K, M06-2X vagy MP2 módszerekkel végzett optimalizáció azonos szerkezetekben végződött, ahogyan azt a 9 táblázatban jeleztem.

A $(C_6H_6)(MeOH)_n$ rendszerekre, a 9. táblázatban a DFTB módszernél megadott kölcsönhatási energia értékek a többi módszerhez képest kisebbek. Ennek egyik oka, hogy a DFTB módszer esetén, mivel a módszer síkhullámokat alkalmaz, báziskészlet szuperpozíciós hiba nem lép fel. Emiatt a DFTB+ kölcsönhatási energiára abszolút értékben kisebb érték várható, mint a többi módszer esetén, melyek atomokon centrált és véges bázist használnak, így a kölcsönhatási energiát túlbecsülik. Az eltérésben szerepe van a DFTB módszer közelítő („félempirikus”) jellegének is. Ezt mutatja a 9. táblázatban feltüntetett DFTB+ értékeknek a 10. táblázatbeli MP2 szinten számított értékekkel való összevetése, ahol az utóbbi módszer a teljes-bázis extrapolációs sémák alkalmazása miatt már mentes a báziskészlet szuperpozíciós hibától (a DFTB+ értékek kb. 55-60% -át adják az MP2(*fc*)/CBS értékeknek, hasonlóan, mint azt a metanol klaszterek esetében meg lehetett figyelni). Érdekes, hogy az M06-2X-CP/6-311++G(d,p) kölcsönhatási energiák (10. táblázat) nagyon jól egyeznek az MP2(*fc*)/CBS kölcsönhatási energia értékekkel, ennek oka az M06-2X funkcionál jó paraméterezése. Ez a módszer hozzávetőlegesen 25 illetett paramétert tartalmaz. Az MPWB1K funkcionál valóban nem különösebben

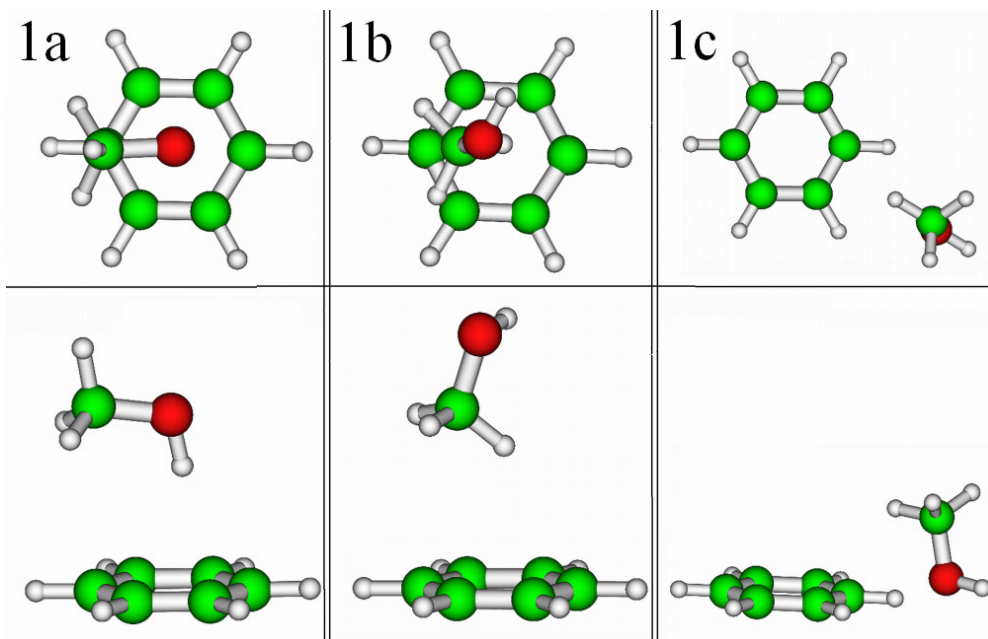
megbízható, annak ellenére, hogy gyenge kölcsönhatásokra paraméterezték. Ez igaz lehet más, hasonló rendszerek esetén is, mind a módszer alkalmazásával kapott szerkezetekre, mind a kölcsönhatási energiákra: a kölcsönhatási energiát a módszer láthatóan alulbecsli (pl. a π - π kölcsönhatási energia esetében a tapasztalat hasonló [164], továbbá, olyan rendszerre mint grafén – benzol szintén az várható, hogy a kölcsönhatási energiát a módszer igencsak alulbecsli). Az M05 és M06 funkcionálok szintén Truhlar csoportjától származnak; ahogy az eredményekből látható, gyengén kölcsönható rendszerek esetében ezek a funkcionálok az MPWB1K módszernél lényegesen jobb eredményt adnak a kölcsönhatási energiákra, illetve a geometriákra. A diszperzió korrigált GGA (tehát nem hibrid) funkcionálok alkalmazására nem történt kísérlet, de további vizsgálatok esetén, azok lényegesen kisebb számításigénye miatt, alkalmazhatóságuk figyelembe veendő

A fenti módszerek alkalmazásával eredményül kapott szerkezetek a következőképpen jellemezhetők. A $C_6H_6(MeOH)_1$ szerkezetek közül a legalacsonyabb energiájú, mely a benzol molekulával O-H... π kölcsönhatást létesít (16.a ábra, 1a szerkezet). A szerkezetek a $C_6H_6(MeOH)_2$ klaszter esetén szintén a DFTB+ kölcsönhatási energiák alapján rendezettek. A számítási módtól függetlenül, a **2g** szerkezet a legkevésbé stabil, mivel a metanol molekulák között nincs hidrogénkötés, hanem külön koordinálódnak a benzolhoz gyenge O-H... π és (benzol)C-H...O hidrogénkötésekkel. A **2f** szerkezetben az egyik metanol molekula nemcsak akceptora egy (benzol)C-H...O hidrogénkötésnek, de egy O-H...O hidrogénkötésben is akceptorként szerepel, ennek megfelelően hiányzik az O-H... π kötés és így a metanol lánc (itt dimer) a benzol molekula részvételével nem záródik gyűrűvé. A többi szerkezet két fő típusba sorolható (16.b ábra, **2b** és **2e**), egyik esetben OH... π , másik esetben H₂C-H... π kölcsönhatás található, utóbbi szerkezet kevésbé kedvező energetikailag. A három metanolmolekulát tartalmazó klaszterek közül **3e** és **3k** szerepel a 16.c ábrán, ezek energiája közeli, a különbség köztük az, hogy egyik esetben a gyűrűképződés a benzolmolekulán át történik.

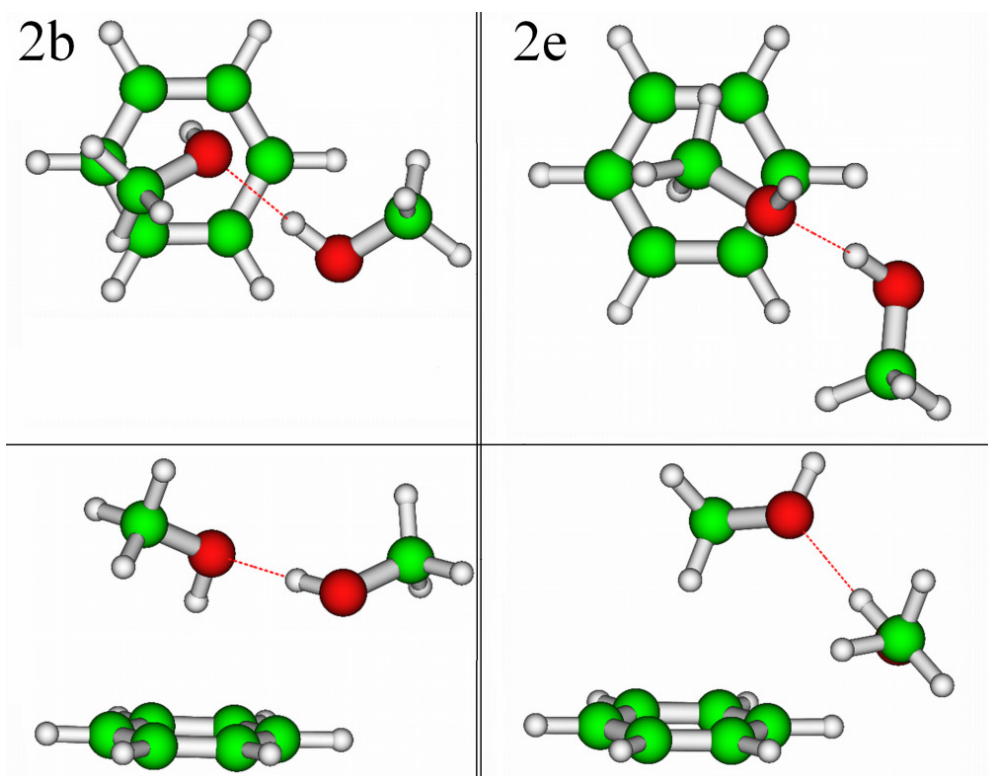
9. táblázat Kölcsönhatási energiák (kJ mol⁻¹) a C₆H₆(MeOH)_n, n = 1 – 3 klaszterekre.^a

	DFTB+	MPWB1K	M06-2X	MP2(<i>fc</i>)		DFTB+	M06-2X	MP2(<i>fc</i>)
1a	-11.1	-14.0	-20.0	-21.5	3a	-59.5	-98.4	-111.5
1b	-7.1	-6.3	-10.9	1a^b	3b	-58.8	-108.5	-111.7
1c	-6.0	-7.0	-13.6	-14.8	3c	-58.7	-109.9 ^d	3a^b
2a	-31.6	-43.6	-59.9	-60.6	3d	-58.7	3b^b	3b^b
2b	-31.1	-46.1	-59.1	-62.6	3e	-58.6	-109.1	-113.7
2c	-28.0	2b^b	-56.4	2a^b	3f	-58.3	-105.7	-109.8
2d	-26.8	-43.6	-52.5	-53.4	3g	-58.2	3c^{b,c}	3a^b
2e	-25.8	-32.5	-44.3	-53.7	3h	-58.2	3c^{b,c}	3a^b
2f	-24.5	-32.1	-48.3	-49.0	3i	-58.2	-109.0	3e^b
2g	-23.0	-26.9	-43.8	-44.1	3j	-58.1	-105.5	3e^b
					3k	-57.4	-109.9 ^d	-113.0
					3l	-56.8	-108.9	-112.6

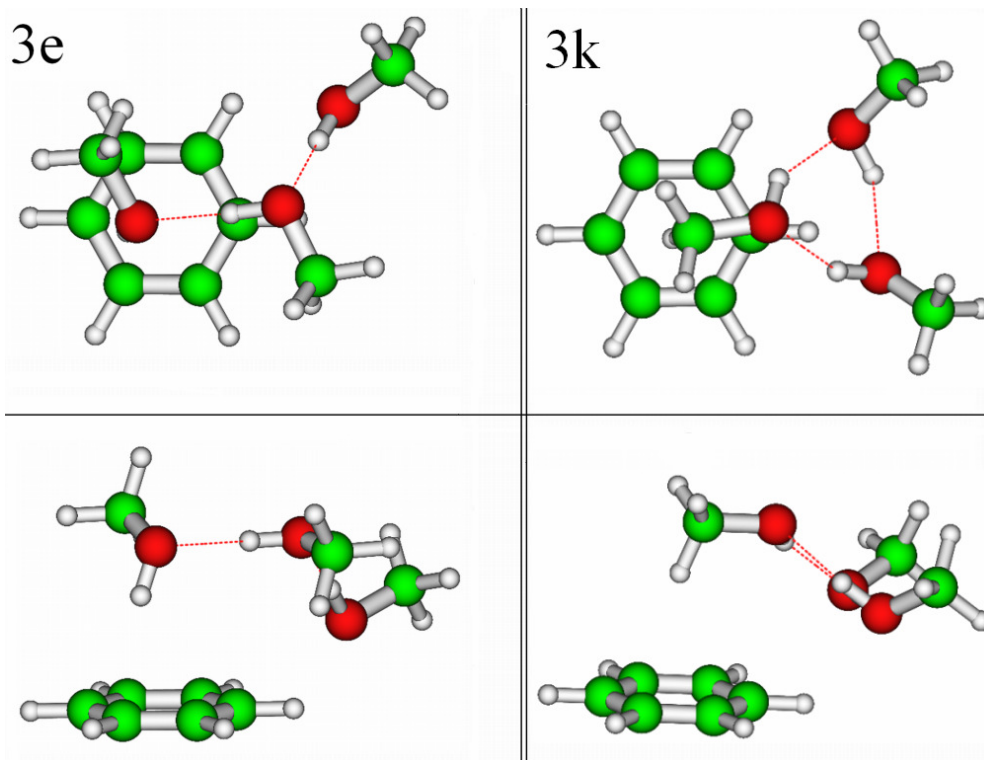
^aKölcsönhatási energiák a 6-31+G(d,p) báziskészlettel. ^bOptimalizáció során a jelzett szerkezetbe megy át. ^cTükörképi párok. ^dMetil pozíció különböző, az elrendeződés ezt leszámítva hasonló.



16.a ábra M06-2X/6-31+G(d,p) optimalizált $C_6H_6(MeOH)_1$ szerkezetek, O-H ... π (1a), H_2C-H ... π (1b) és O ... H-C(benzol) (1c) hidrogénkötésekkel.



16.b ábra MP2(*f*c)/6-31+G(d,p) optimalizált $C_6H_6(MeOH)_2$ szerkezetek.



16.c ábra MP2(*fc*)/6-31+G(d,p) optimalizált $C_6H_6(MeOH)_3$ szerkezetek.

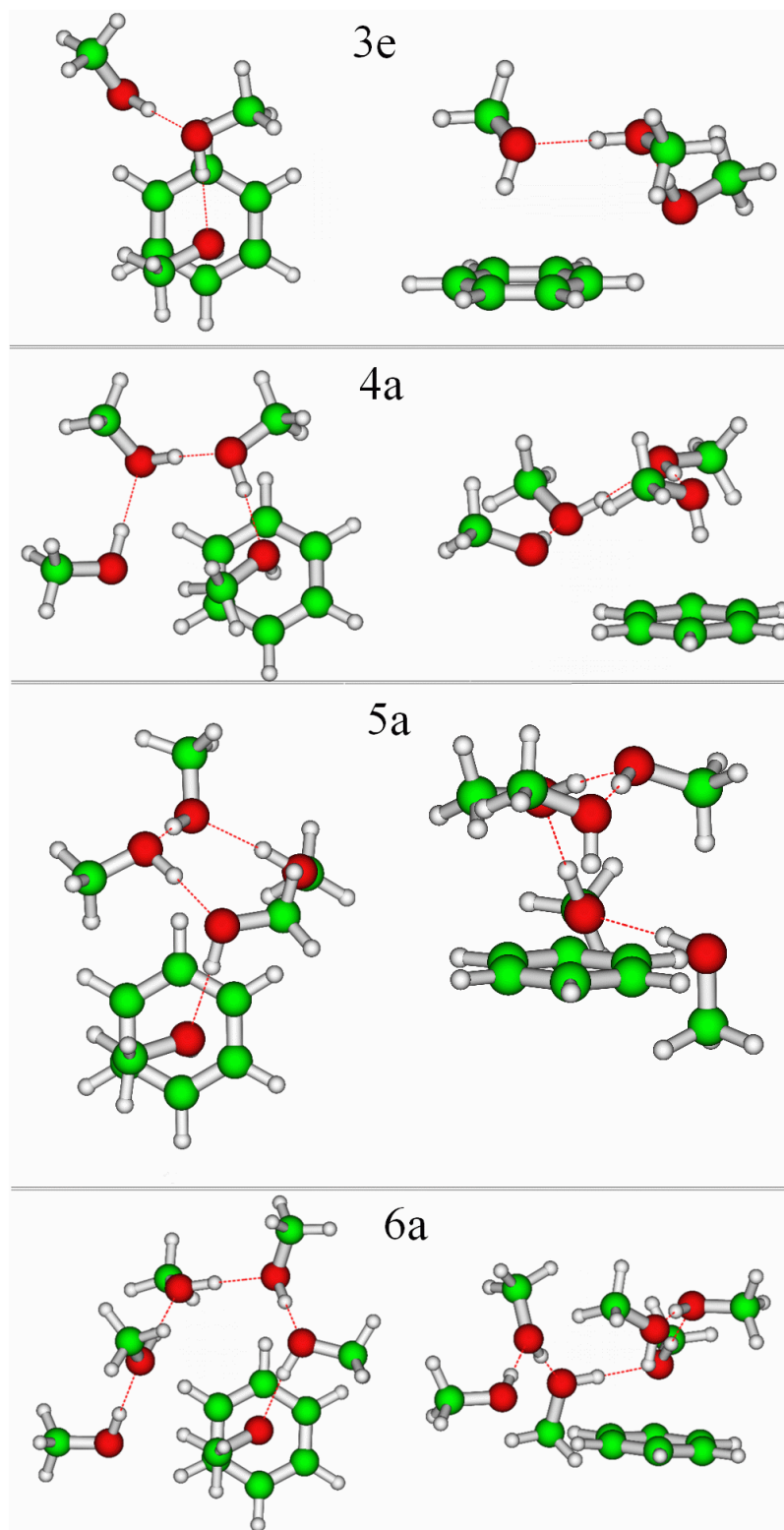
IV.3.4. $(C_6H_6)(MeOH)_n$ és $(C_6H_6)+(MeOH)_n$ szerkezetek, DFT és MP2 módszerekből

Az 1-3 metanol molekulát tartalmazó, DFTB+ optimalizált szerkezeteket MPWB1K, M06-2X, MP2(*fc*) módszerekkel a 6-31+G(d,p) bázis alkalmazásával tovább optimalizálva a következő megfigyelések tehetők: az M06-2X és MP2(*fc*) módszer közelítőleg azonos geometriákat ad, míg az MPWB1K és DFTB+ előbbiektől valamelyest eltérőt. Az optimalizáció során kétféle szerkezet típus adódott, ez mindegyik módszer esetén megfigyelhető volt. Az egyik típus, ahol a metanolmolekulák gyűrűt alkotnak, és így kapcsolódnak gyenge kölcsönhatással a benzolgyűrűhöz, a másik esetben egy metanol molekula OH... π (benzol) kötéssel a benzol molekulához kötődik, majd ehhez a metanol molekulához kapcsolódik a többi, láncot alkotva; a lánc utolsó metanol molekulája a következőképpen kapcsolódik a benzolhoz: (benzol)C-H...O, ahol a gyenge hidrogénkötéshez a benzol

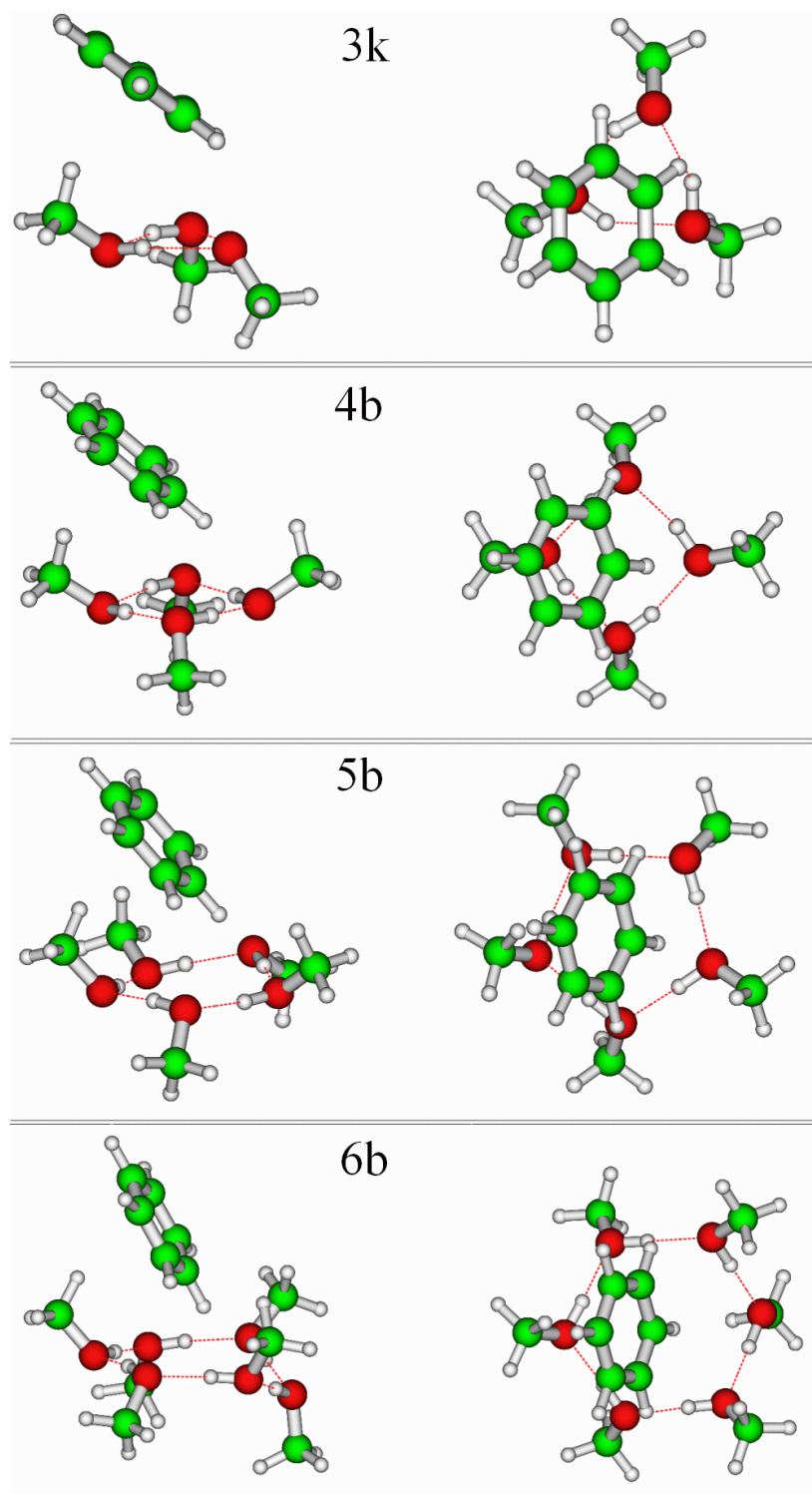
donálja a H-atomot. Tehát gyűrű képződik itt is, melynek itt a benzol molekula is része.

E két szerkezetípust a $(C_6H_6)(MeOH)_n$, $n=6$ esetig vizsgáltuk a későbbiekben (17.a és 17.b ábra, következő két oldal) M06-2X/6-31+G(d,p) és MP2(fc)/6-31+G(d,p) sűrűségfunkcionál módszerekkel. A kötések elektronsűrűség alapján való vizsgálatára Bader AIM analízisét alkalmaztam, a módszerek részben már említett AIMAll programcsomag segítségével. A kétféle szerkezetípusból egy-egy szerkezetet választottam ki, annak igazolására, hogy a gyenge hidrogénkötések valóban kötések, tehát kötés kritikus pontok az elektronsűrűség térképen. A két kiválasztott szerkezet a $(C_6H_6)(MeOH)_3$ és a $(C_6H_6)+(MeOH)_4$ klaszterszerkezet volt. Első esetben mind az O-H... π , mind a benzol-2H...O közötti kritikus pont kötés kritikus pontnak (BCP) adódott, mely eredmény alátámasztja a tárgyalt gyűrűs szerkezetek „létét”. A második esetben az egyik metilcsoport hidrogén atomja és a benzol egy szén atomja, illetve a benzol hidrogénatomjai és a metanol oxigénatomjai között fordultak elő kötés kritikus pontok; ezek a kölcsönhatások a 17.b ábra geometriái alapján is felismerhetők; előfordult továbbá a benzol szénatomja és a metanol oxigénatomja között is kötés kritikus pont. Ezek az eredmények a benzol molekula és a gyűrűs metanol klaszter közötti kölcsönhatás jellegéről adnak pontosabb képet.

Természetesen lehetségesek további vizsgálatok, melyekre jelen munka során nem került sor, pl. a kötésútvonalak grafikus feltüntetése az itt vizsgált benzol – metanol klaszterszerkezetek esetében, illetve annak meghatározása, hogy a kölcsönhatási energia miként függ össze a hidrogénkötéseket jellemző paraméterekkel (az elektronsűrűség értékével a kötéskritikus pontban, valamint a delokalizációs indexszel, mely az aromaticitás mértékét jellemzi). Azt is érdemes lehet tanulmányozni, hogy a metanolmolekulákkal való klaszterképződés következtében a benzolmolekula milyen szerkezeti torzulásokon megy keresztül, és ezek a szerkezeti torzulások hogyan viszonyulnak egymáshoz a kétféle szerkezet típus esetében.

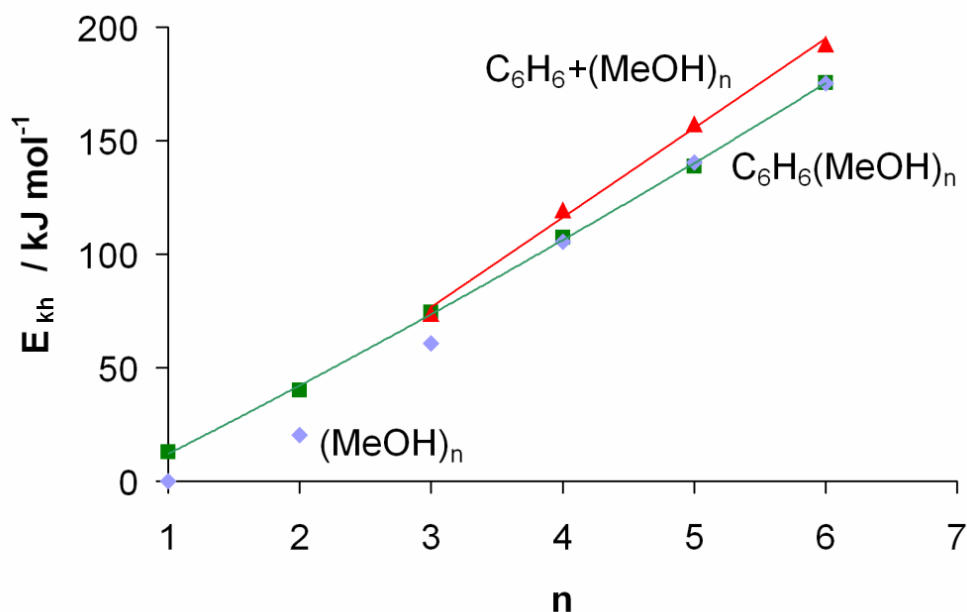


17.a ábra MP2/6-31+G(d,p) lokális minimumok a $C_6H_6(MeOH)_n$, $n = 3 - 6$ klaszterszerkezetek esetében, O-H ... π hidrogénkötésekkel (3e, 4a – 6a).



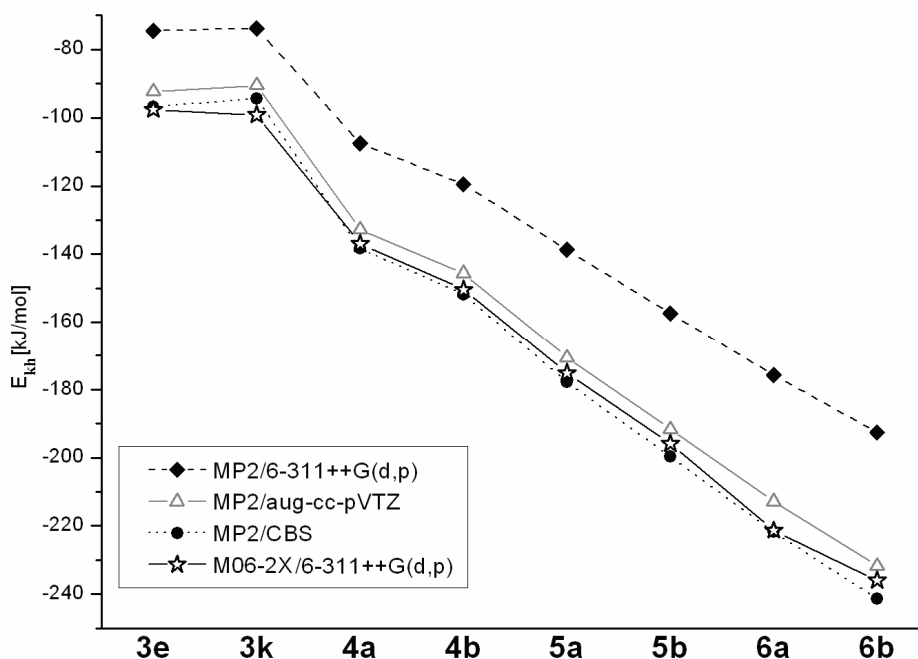
17.b ábra MP2(*f*c)/6-31+G(d,p) lokális minimumok a $C_6H_6 + (MeOH)_n$, $n = 3 - 6$ klaszterszerkezetekre, a benzol és $(MeOH)_n$ klaszterek (3k, 4b – 6b) között $-H_2C-H \dots \pi$ kölcsönhatások találhatók.

A 17.a és 17.b ábrán szereplő két szerkeztípust a kölcsönhatási energia szerint is összehasonlítottam, ezek az eredmények a 18. ábrán találhatóak.



18. ábra A különböző MeOH – C₆H₆ klaszterszerkezetek összehasonlítása, MP2(*fc*)-CP/6-311++G(d,p) energiák alapján. A négyes klasztermérettől kezdve egyértelműen a C₆H₆+(MeOH)_n klaszter kedvezményezett, ahol a benzol molekulához a metanol gyűrűs klaszter koordinálódik. A gyűrűs metanol (MeOH)_n klaszterek hasonló kölcsönhatási energiával rendelkeznek, mint a vegyes benzol-metanol C₆H₆(MeOH)_n klaszterek, ahol a metanol lánc a benzol molekulán át záródik gyűrűvé.

Tekintettel arra, hogy a báziskészlet szuperpozíciós hiba (BSSE) jelentősnek bizonyult az MP2(*fc*)/6-311++G(d,p) módszer esetén, illetve valószínűsíthető, hogy ez a BSSE érték túlbecsült és így a kölcsönhatási energia abszolút értékben alulbecsült, a CBS (teljes bázis, complete basis set) értékek becslésére báziskészlet-extrapolációs sémákat alkalmaztunk, az egyes klaszterekre számítandó a kölcsönhatási energiák értékét. Az eredmények a 19. ábrán láthatók grafikusán, a megfelelő szám szerinti értékek a 10. táblázatban találhatóak.



19. ábra A BSSE korrigált illetve MP2(*fc*)/CBS (26. egyenlet, N=3) kölcsönhatási energiák. A $C_6H_6(MeOH)_n$, $n = 3 - 6$ klaszterek O-H ... π hidrogénkötésekkel a 3e és 4a – 6a jelölésekkel szerepelnek a grafikonon. A $C_6H_6 + (MeOH)_n$, $n = 3 - 6$ klaszterek, melyek a benzol és a gyűrűs $(MeOH)_n$ klaszterek közötti $H_2C-H ... \pi$ hidrogénkötésekkel jellemezhetők, a 3k és 4b – 6b jelölésekkel szerepelnek.

Fentiek eredménye szerint, az MP2(*fc*) módszer az alkalmazott bázissal [6-311++G(d,p)] túlbecsli a BSSE hibát és így alulbecsli a kölcsönhatási energiát, azonban a 18. és 19. ábra összehasonlítása után látható, hogy legalább a klaszterek relatív energiasorrendje megegyezik.

Ami a CBS extrapolációk eredményét illeti, az M06-2X funkcionál esetén a korrigálatlan kölcsönhatási energia nagyon közel esik a M06-2X-CP/6-311++G(d,p) és MP2(*fc*)/CBS energiákhoz, melynek oka valószínűsíthetően az, hogy az M06-2X funkcionált gyengén kölcsönható rendszerekre paraméterezték.

A munka fontos eredménye: $n=3$ -ig a benzol-metanol klaszter kedvezményezett (16.a ábra **1a**, 16.b ábra **2b**, 16.c ábra **3e** szerkezetek), míg $n=4$ -től a különálló gyűrűs metanol klaszterek (11. táblázat, illetve 17.b ábra **4b-6b** szerkezetek), melyek gyenge kölcsönhatással kapcsolódnak a benzolgyűrűhöz. Pribble és mtsai. kísérletileg [163], gázfázisú, alacsony hőmérsékletű – IR/R2PI spektroszkópiai vizsgálatból kapott eredményével a benzol – metanol klaszterekre végzett számítások eredménye egyezik, tehát a szerkezeti változás $n = 4$ esetről ugyanúgy megfigyelhető.

10. táblázat BSSE korrigált M06-2X és MP2(*f_c*)/6-311++G(d,p) kölcsönhatási energiák, illetve a teljes bázisra extrapolált (CBS, Complete Basis Set) MP2 eredmények, különböző extrapolációs sémák alkalmazása esetén.

	M06-2X	MP2(<i>f_c</i>)							
$E_{\text{WW+BSSE}}$	6-311++G(d,p)	6-311++G(d,p)	aug-cc-pVNZ			I ^a	II ^b		III ^c
			N=2	N=3	N=4	N=2-4	N=3	N=4	N=2-4
víz-benzol	-16.5	-10.3	-12.7	-14.1	-14.5	-14.7	-14.9	-14.8	-14.7
1a	-19.0	-12.8	-16.7	-18.8	-19.3	-19.6	-19.9	-19.8	-19.6
1c	-12.1	-7.9	-10.0	-10.9	-11.2	-11.4	-11.4	-11.5	-11.3
2b	-53.5	-40.2	-47.6	-51.7	-53.1	-54.0	-54.0	-54.3	-53.7
2e	-39.8	-33.9	-39.3	-42.6			-44.5		
3e	-97.6	-74.5	-85.7	-92.7	-95.1	-96.7	-96.8	-97.2	-96.2
3k	-99.2	-73.8	-83.8	-90.5	-92.9	-94.7	-94.4	-95.1	-93.9
4a	-137.0	-107.5	-122.8	-132.7			-138.4		
4b	-150.4	-119.5	-134.9	-145.6			-151.8		
5a	-175.1	-138.7	-157.8	-170.5			-177.8		
5b	-195.9	-157.4	-177.4	-191.6			-199.7		
6a	-221.3	-175.7	-197.1	-212.8			-221.8		
6b	-236.0	-192.6	-214.9	-231.7			-241.4		
7a		-92.0	-108.8	-118.0			-123.3		
7d		-89.5	-106.0	-114.7			-119.3		

^aCBS extrapoláció, 25. egyenlet; ^bCBS extrapoláció, 26. egyenlet: N=3 és N=4; ^cCBS extrapoláció, 27. egyenlet

11. táblázat Egy hidrogénkötésre eső BSSE korrigált kooperatív kölcsönhatás energiája, $\Delta E_{\text{kooperációs}} / \text{hidrogénkötés}$ (kJ mol⁻¹).

(MeOH) _n $\Delta E_{\text{kooperációs}} / \text{hidrogénkötés}$			C ₆ H ₆ (MeOH) _n $\Delta E_{\text{kooperációs}} / \text{hidrogénkötés}$				
N	I ^a	II ^b	III ^c	N	I ^a	II ^b	III ^c
2	0.0	0.0	0.0	2	0.3	0.4	0.4
3	0.1	-0.1	-0.3	3	-3.3	-4.3	-4.5
4	-6.1	-7.9	-8.1	4	-5.3		-7.1
5	-7.8	-9.9	-9.5	5	-6.2		-8.6
6	-8.9	-11.0	-11.3	6	-7.6		-10.2

^aMP2(*fc*)-CP/6-311++G(d,p). ^bMP2(*fc*)/CBS, 25. egyenlet ^cMP2(*fc*)/CBS, 26. egyenlet, N=3.

IV.3.5. A $(C_6H_6)(MeOH)_n$ klaszterek számított és mért rezgési spektrális tulajdonságai

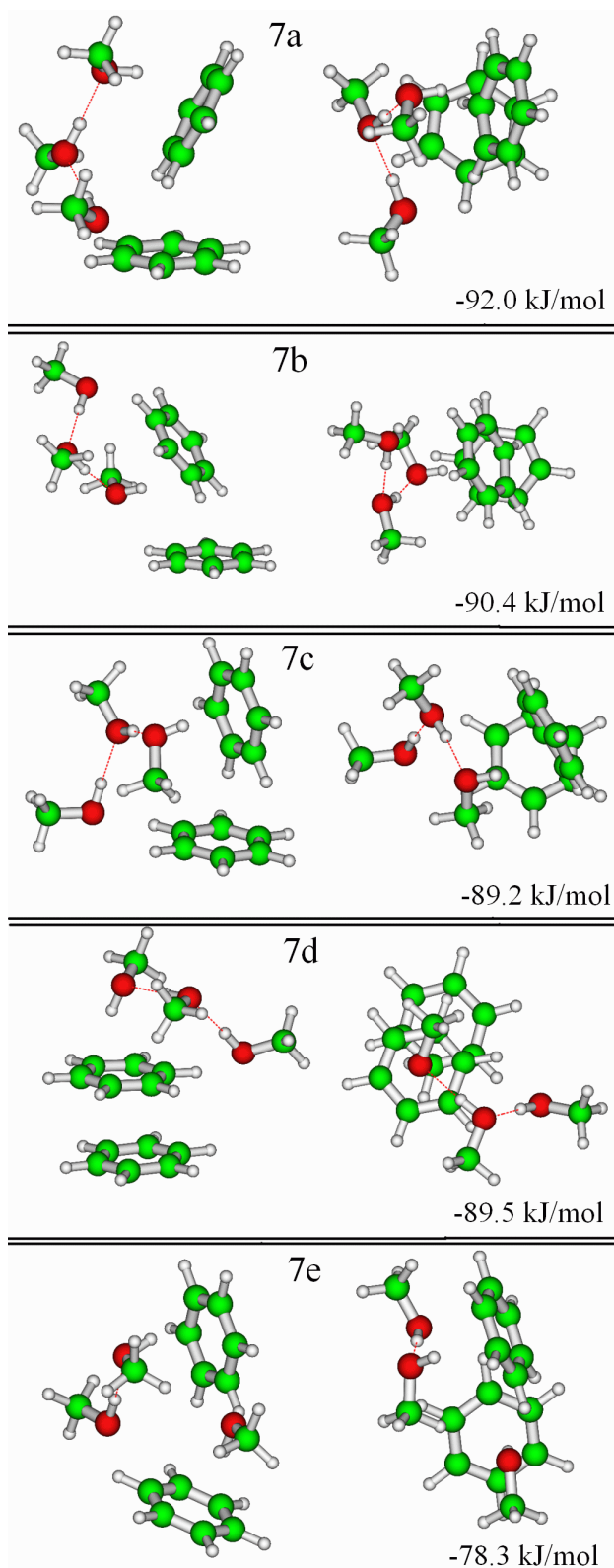
A számított rezgési frekvenciáknak a kísérleti értékekkel való összevetése elsősorban a korábban említett IR/R2PI eredmények értelmezése végett fontos, de kétségtelenül érdekes maguknak a számításos kvantumkémiai módszereknek egymáshoz való összehasonlításában is. A $C_6H_6(MeOH)_1$ klaszter esetén, a kísérletileg nyert vöröseltolódás értéke $\Delta\nu = -43 \text{ cm}^{-1}$, mely kisebb a gázfázisú metanol dimer esetén adódó $\Delta\nu = -107 \text{ cm}^{-1}$ értéknél, de még jelentősnek mondható. A számított spektrális eltolódások közel esnek a kísérleti értékhez: $\Delta\nu = -33 \text{ cm}^{-1}$ [B3LYP/6-31+G(d)] [163], -10 cm^{-1} [MP2/6-31+G(d)] [165] és -24 cm^{-1} [MP2/6-31+G(d,p)]. A $C_6H_6(MeOH)_2$ klaszternél a $\pi\dots H-O$ kötésre kísérletileg $\Delta\nu = -76 \text{ cm}^{-1}$, míg az $O\dots H-O$ hidrogénkötésre $\Delta\nu = -175 \text{ cm}^{-1}$ vöröseltolódás adódott, mely mindkét [163] hidrogénkötés kooperációs effektus általi erősödésének tulajdonítható. A számítások hasonló eredményt adnak, $\Delta\nu = -57 \text{ cm}^{-1}$ (B3LYP [163]) és $\Delta\nu = -72 \text{ cm}^{-1}$ [MP2/6-31+G(d,p)] a $\pi\dots H-O$ kölcsönhatásra; $\Delta\nu = -189 \text{ cm}^{-1}$ (B3LYP [163]) és $\Delta\nu = -207 \text{ cm}^{-1}$ [MP2/6-31+G(d,p)] a $O\dots H-O$ hidrogénkötésre. Három metanol molekula esetén, a $C_6H_6(MeOH)_3$ összetételnél, a H-kötések további erősödése tapasztalható, ahogy azt a kísérleti (-92 , -246 és -292 cm^{-1}) értékek [163] és az MP2/6-31+G(d,p) számítások eredményei mutatják ($\Delta\nu = -84$, -277 és -292 cm^{-1}). A szabad metanol trimerben, a metanolmolekulák gyűrűs elrendeződésére lehet következtetni az egyetlen detektált OH rezgési frekvenciából (a vöröseltolódás a monomerhez képest $\Delta\nu = -219 \text{ cm}^{-1}$) [166]. Ezzel szemben a kísérleti eredmények világosan mutatják, hogy a $C_6H_6(MeOH)_3$ klaszter esetén a metanolmolekulák lineárisan lánccá rendeződnek. A benzol C-H rezgési frekvencia $\Delta\nu = -5 \text{ cm}^{-1}$ vöröseltolódása hasonlóan adódott a számított -9 cm^{-1} értékhez, mely eltolódás a metanol láncot záró molekula oxigén atomjának a benzol C-H kötéseivel való kölcsönhatásával [167] hozható összefüggésbe. A $C_6H_6(MeOH)_n$ $n \geq 4$ klasztereknél, kizárólag egyetlen rezgési frekvencia detektálható mely az erős $O-H\dots O$ hidrogénkötésekhez rendelhető, tehát a képződő metanol klaszterek gyűrűsek és így kötődnek a benzolmolekulához.

IV.3.6. 2:3 benzol – metanol klaszterszerkezetek

A benzol-metanol rendszer 2:3 mólarányánál minimális forráspontú azeotróp elegyet képez. Egy közelmúltban megjelent közlemény [168] $([C_6H_6]_2)_4([MeOH]_4)_3$ összetételű klaszterszerkezettel kísérletet végez a folyadékelegy 2:3 összetételénél az azeotróp tulajdonságra (55,76 °C-on és 678 Hgmm nyomáson). Az említett publikáció kiindulási – ugyanakkor nem kellően megalapozott – feltételezése az, hogy a benzolban az azeotróp összetételnél gyűrűs metanol tetramerek találhatóak. Annak ellenére, hogy a szerzők ezt nem tudják kellőképpen alátámasztani, ezt a feltételezést megtartva tovább vizsgálták és az azeotróp elegybeli szerkezetet három gyűrűs metanol tetramerből és négy benzol dimerből álló ($T=56$ °C) klaszterrel próbálják leírni, ahogyan ők nevezik, „proposed unit structure”. A szerkezet viszonylagos nagy mérete és rendezettsége szintén nem támasztja alá annak folyadékfázisbeli létét. A szerzők ennek a szerkezetnek az igazolására FT-IR, FT-Raman és 1H -NMR méréseket végeztek, melyek fő eredménye, hogy a folyadék metanolhoz képest az azeotróp elegyben az O-H és metil C-H vegyértékrezgések vöröseltolódása, az OH szögdeformációs rezgések kékeltoadása, továbbá az OH csoport H-je kémiai eltolódásának növekedése (0.01 ppm) tapasztalható. A fentiek oka, rendre, a H-kötés miatt nagyobb tömeg rezeg együtt, a C-H kötés gyengülése (tehát mindkét esetben csökken a vegyértékrezgési frekvencia), a proton erősebb kötöttsége (a szögdeformációs rezgés kékeltoadása), illetve az NMR spektrumban a hidroxilcsoport hidrogénjének csökkent árnyékoltsága. A benzol C-H vegyértékrezgésének kísérletileg kapott kékeltoadását a szerzők azzal magyarázzák, hogy a benzolmolekulák közötti kölcsönhatás csökken a metanol molekulák jelenléte miatt. Ezek a kísérleti eredmények mindenképpen hasznosak, és a cikkbeli leírás szerint meglehetősen pontosak, azonban ezeknek az eredményeknek az értelmezésével nem feltétlenül ért egyet az olvasó, hiszen egyértelmű, hogy a 2:3 mólarányban más szerkezetek is feltételezhetők és kísérleti eredmények más szerkezetek létét sem zárják ki, továbbá nem igazolt az a feltételezés sem, hogy az azeotróp tulajdonság folyadékbeli klaszterekkel leírható lenne. A mérési eredményekhez megjegyzendő, hogy a mért spektrális eltolódások nagyon kicsik, a $0.5 - 3.9\text{ cm}^{-1}$ tartományba esnek, a kémiai eltolódásnál pedig $0.006 - 0.101\text{ ppm}$ -ről

van szó (rendre CH₃ ill. benzol C-H). Ezek az értékek azt mutatják, hogy a tiszta metanolhoz képest az azeotróp elegyben a kölcsönhatások – erősségüket tekintve – csak kis mértékben lesznek mások. Ezt az értekezésbeli 18. ábra alátámasztja: az ábra alapján a benzol jelenléte nem csökkenti a teljes kölcsönhatás energiáját, hanem kis mértékben növeli, mégpedig a 4-, 5- vagy 6-tagú gyűrűs metanol klaszter esetében egyaránt. Érdeemes megjegyezni, hogy a benzol dimerekre végzett vákuumbeli és magasszintű kvantumkémiai számítások alapján [169] azok "parallel displaced" vagy pedig T-alakú szerkezettel rendelkeznek, tehát nem teljesen fedő helyzetben találhatók.

Az elképzelést megtartva, miszerint lehetséges, hogy az azeotróp elegyet 2:3 összetételű klaszterek leírhatják, alacsony hőmérsékletű, gázfázisú kísérletek (IR/R2PI) eredményére [162] alapozva került sor a (C₆H₆)₂(MeOH)₃ klaszterek vizsgálatára: a gázfázisban az ilyen összetételű szerkezetet találták meghatározónak, viszont a térszerkezet kérdéses maradt. A térszerkezet meghatározásához a (C₆H₆)₂(MeOH)₃ klaszterek lokális minimumbeli szerkezetét és energiáját határoztuk meg. A geometriák optimalizálását a MP2(*fc*)/6-31+G(d,p) módszerrel végeztem. Az eredményül kapott szerkezeteket a dolgozatban a 20. ábrán mutatom be (**7a-7d** és **7e** szerkezetek) a kvantumkémiailag meghatározott kölcsönhatási energiájuk feltüntetésével. A **7e** szerkezetenél a metanol molekulák nem háromtagú láncot alkotnak mint a **7a-7d** esetekben, hanem legfeljebb kettőt. Ez a különbség az energiában is észrevehető, ugyanakkor a **7e** szerkezet kevésbé tűnik rendezettnak és feltételezhető, hogy valószínűbb a folyadékfázisban mint a **7a-7d** szerkezetek. Ugyanakkor egyértelmű, hogy az azeotróp folyadékelegy leírására további kísérleti és elméleti vizsgálatok szükségesek.



20. ábra $(C_6H_6)_2(MeOH)_3$ klaszterek MP2(*fc*)/6-31+G(d,p) szinten meghatározott lokális minimumai.

ÖSSZEFOGLALÁS

A hidrogénkötéses folyadékok közül mind az elméleti mind a kísérleti vizsgálatokat illetően a leggyakrabban tárgyalt folyadék a víz, illetve a rövidebb alkiláncú alkoholok. Primer alkoholok elegyében oldott antracén esetén (mely aromás molekula és ennek következtében fluoreszcenciát mutat) az oldószerrelaxációs-idő mérések eredményének értelmezése vetette fel a tömbfázis vizsgálatának igényét; meghatározandó azt, hogy milyen a tömbfázis vagy másképp a tiszta folyadék szerkezete. Az oldószer – oldott anyag kölcsönhatást illetően a legfontosabb kérdés az volt, individuális oldószermolekulák kötődnek-e az aromás oldott molekulához, vagy molekuláris klaszterek; ha klaszterek, milyen azok szerkezete.

Munkám során primer alkoholok (metanol, etanol, propan-1-ol, butan-1-ol) folyadék-szerkezetét a QCE modellt alkalmazva vizsgáltam. Az említett módszer kvantumkémiailag számítások alkalmazásával (OK-en és vákuumban) meghatározott klaszterszerkezetekkel ad leírást a folyadékfázisról, a statisztikus termodinamika egyidejű alkalmazásával. Ezt követően vizsgáltam a metanol molekulák illetve metanol klaszterek benzolmolekulával, mint aromás molekulával való kölcsönhatását. Az eredményeket a következőkben foglalom össze:

1. A metanol esetében a modell legvalószínűbb szerkezetként öt- és hattagú gyűrűs klaszterek kialakulását mutatta. Ez alapján a következő megállapítások tehetők: A klaszterek geometriájának és az intraklaszter kölcsönhatási energiák meghatározása a másodrendű Møller-Plesset perturbációszámítás (MP2) alkalmazásával nem ad számottevően különböző eredményt a B3LYP funkcionál alkalmazásához képest. A B3LYP funkcionált korábban már alkalmazták a folyadék metanolra a QCE módszerrel együttesen. Mindezek alapján, a B3LYP geometriák és kölcsönhatási energiák a metanol klaszterek esetében elfogadhatónak mondhatók. Másképpen fogalmazva, a diszperziós és a gyenge C-H...O kölcsönhatások, melyeket az MP2 módszer figyelembe vesz, míg a B3LYP módszer nem vagy pedig kevésbé, nem módosítják észrevehetően a QCE modell eredményezte klasztereloszlást a folyadék metanol esetében.

2. Az MP2 módszer és a QCE modell együttes alkalmazása elhanyagolható számban eredményezett lánc (tehát nem gyűrűs), illetve lasszó szerkezeteket. A lasszó szerkezet az, ahol gyűrűhöz kapcsolódik hosszabb vagy rövidebb lánc. Az MP2 módszer figyelembe veszi a klasztereken belüli gyenge kölcsönhatásokat, ez alapján azt lehet mondani, hogy a kapott eredmény a QCE modell jelenlegi implementációjához rendelhető. Úgy is lehetne fogalmazni, hogy a klaszterek közötti kölcsönhatások QCE modellen belüli kezelése (empirikus, kísérleti adatokhoz illesztett paraméterrel, mely révén az interklaszter kölcsönhatás az intraklaszter kölcsönhatáshoz képest gyengébb) vezet ahhoz az eredményhez, hogy a folyadékszerkezet strukturáltabbnak látszik, mint amilyen valójában.

3. A homológ sor magasabb tagjainál, tehát etanol, propan-1-ol és butan-1-ol esetében a QCE modellt a B3LYP funkcionállal alkalmaztam. Míg a metanol esetében a QCE modellen belüli folyadékszerkezetet döntően a klasztereken belüli O-H...O gyűrűs hidrogénkötéses hálózat határozza meg (melyre a B3LYP funkcionál megfelelő leírást ad, az előbbi pontoknak megfelelően), a homológ sor hosszabb alkilánccal rendelkező tagjai esetében, a számított termodinamikai függvények (állandó nyomásra vonatkozó hőkapacitás, C_p) kevésbé lesznek jók, különösen propan-1-ol és butan-1-ol esetében. Ennek megfelelően, butan-1-ol esetében alkalmaztam a B3LYP funkcionált diszperzió (van der Waals) korrekcióval, illetve az alkilánc konformációjának szerepét kiemelten vizsgáltam.

4. A butan-1-ol esetében, a diszperzió korrigált B3LYP funkcionál (B3LYP-D) a kísérleti és számított C_p értékek jelentősen jobb egyezését adta, mint korrekció nélkül.

5. A modellt a butan-1-ol esetére alkalmazva a QCE/B3LYP-D eredmények olyan klasztereket mutatnak kedvezményezettnek, melyeket kevesebb alkoholmolekula képez, tehát ebben a közelítésben a négy- és öttagú gyűrűs klaszterek kialakulása a legvalószínűbb. Ezzel szemben, korrekció nélkül mind a butan-1-ol, mind az etanol és propan-1-ol esetében héttagú gyűrűs klaszterek is számottevőnek adódtak a modellben. Ez a tulajdonság különösen kifejezett az etanol esetében.

6. A benzol – metanol klaszterek szerkezetét vizsgálva azt az eredményt kaptam, hogy kétféle szerkezet típus lehet jelentős. Az egyik esetben a metanol molekulák

három-, négy-, öt-, vagy hattagú gyűrűt képeznek, és így kapcsolódnak a benzol molekulához gyenge $H_2C-H...π$ és $(benzol)C-H...O$ kötések révén. A másik esetben a metanol molekulák láncot képeznek, a lánc egyik végén lévő O-H csoport kapcsolódik a benzolhoz $O-H...π$ kölcsönhatás révén. A lánc másik végén a metanolmolekula oxigénatomja a benzolmolekula H-atomjához kapcsolódik, tehát $(benzol)C-H...O$ kötés jön létre. Ennek eredményeképp a metanol lánc a benzolmolekula részvételével gyűrűt képez.

7. Gyakorlati szempontból fontos, hogy a benzol a metanollal 2:3 molarányú minimális forráspontú azeotróp elegyet képez. Tekintettel arra, hogy a gázfázisú, alacsony hőmérsékletű IR/R2PI vizsgálatok során Pribble és mtsai. $(C_6H_6)_2(MeOH)_3$ összetételű klasztereket találtak, megvizsgáltam e klaszterek szerkezetét, illetve kölcsönhatási energiáját. Eredményeim hozzájárulhatnak a benzol mikro-szolvatációjának megértésére irányuló vizsgálatokhoz.

IRODALOM

1. B.J. Alder, D.M. Ceperley, and E.L. Pollock, *Quantum-Mechanical Simulation of Liquids*. Accounts of Chemical Research, 1985. **18**(9): p. 268-273.
2. M.P. Allen and D.J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*. 1987: Oxford University Press.
3. D.L. Cheung, L. Anton, M.P. Allen, and A.J. Masters, *Computer simulation of liquids and liquid crystals*. Computer Physics Communications, 2008. **179**(1-3): p. 61-65.
4. M. Sprik, *Ab initio molecular dynamics simulation of liquids and solutions*. Journal of Physics-Condensed Matter, 2000. **12**(8A): p. A161-A163.
5. B.D. Todd and D.J. Searles, *Simulation of Liquids*, in *Chemical Modelling: Applications and Theory*, A. Hinchliffe, Editor. 2006. p. 324-404.
6. R. Car and M. Parrinello, *Unified Approach for Molecular-Dynamics and Density-Functional Theory*. Physical Review Letters, 1985. **55**(22): p. 2471-2474.
7. F. Weinhold, *Quantum cluster equilibrium theory of liquids: General theory and computer implementation*. Journal of Chemical Physics, 1998. **109**(2): p. 367-372.
8. F. Weinhold, *Quantum cluster equilibrium theory of liquids: Illustrative application to water*. Journal of Chemical Physics, 1998. **109**(2): p. 373-384.
9. I. Bako, P. Jedlovszky, and G. Palinkas, *Molecular clusters in liquid methanol: a Reverse Monte Carlo study*. Journal of Molecular Liquids, 2000. **87**(2-3): p. 243-254.
10. L. Temleitner, G. Meszaros, L. Pusztai, and E. Svab, *Neutron diffraction studies of molecular liquids using the new detector system of the PSD diffractometer at the Budapest Research Reactor*. Physica B-Condensed Matter, 2004. **350**(1-3): p. E865-E867.
11. S. Sarkar and R.N. Joarder, *Molecular Clusters and Correlations in Liquid Methanol at Room-Temperature*. Journal of Chemical Physics, 1993. **99**(3): p. 2032-2039.
12. S. Sarkar and R.N. Joarder, *Molecular Clusters in Liquid Ethanol at Room-Temperature*. Journal of Chemical Physics, 1994. **100**(7): p. 5118-5122.
13. A.K. Karmakar, S. Sarkar, and R.N. Joarder, *Molecular Clusters in Liquid Tert-Butyl Alcohol at Room-Temperature*. Journal of Physical Chemistry, 1995. **99**(45): p. 16501-16503.
14. S. Sarkar and R.N. Joarder, *The partial distribution functions and effective pair potentials of some H-bonded liquids from diffraction data*. Pramana-Journal of Physics, 1996. **47**(6): p. 419-433.
15. S. Sarkar and R.N. Joarder, *Intermolecular ordering of hydrogen-bonded liquid glycerol*. Physics Letters A, 1996. **222**(3): p. 195-198.
16. S. Sarkar and R.N. Joarder, *Computation of some typical thermodynamic properties of H-bonded liquids based on Wertheim-Gubbins approach*. Indian Journal of Pure & Applied Physics, 1997. **35**(2): p. 93-99.

17. S. Sarkar, A.K. Karmakar, and R.N. Joarder, *Molecular clusters and correlations in liquid ammonia*. Journal of Physical Chemistry A, 1997. **101**(20): p. 3702-3706.
18. S. Sarkar, P.P. Nath, and R.N. Joarder, *Orientation correlation versus cluster correlation in molecular liquids-signature through diffraction data*. Physics Letters A, 2000. **275**(1-2): p. 138-141.
19. P.P. Nath, S. Sarkar, P.S.R. Krishna, and R.N. Joarder, *Molecular conformation and structural correlations of liquid D-tert-butanol at room temperature by neutron diffraction*. Zeitschrift Für Naturforschung Section a-a Journal of Physical Sciences, 2001. **56**(12): p. 825-831.
20. S. Sarkar, P.P. Nath, and R.N. Joarder, *Orientation correlation of neopentane molecules in liquid state through available diffraction data*. Chemical Physics, 2001. **270**(1): p. 197-203.
21. P.P. Nath, S. Sarkar, P.S.R. Krishna, and R.N. Joarder, *Intermolecular structure of liquid D-tert-butanol by neutron-diffraction data*. Applied Physics a-Materials Science & Processing, 2002. **74**: p. S348-S351.
22. A. Sahoo, S. Sarkar, P.S.R. Krishna, and R.N. Joarder, *Temperature effects on the structure of liquid D-methanol through neutron diffraction*. Pramana-Journal of Physics, 2004. **63**(2): p. 183-188.
23. A. Sahoo, S. Sarkar, P.S.R. Krishna, V. Bhagat, and R.N. Joarder, *Molecular conformation and structural correlations of liquid D-1-propanol through neutron diffraction*. Pramana-Journal of Physics, 2008. **71**(1): p. 133-141.
24. A. Sahoo, S. Sarkar, V. Bhagat, and R.N. Joarder, *The Probable Molecular Association in Liquid D-1-Propanol through Neutron Diffraction*. Journal of Physical Chemistry A, 2009. **113**(17): p. 5160-5162.
25. A. Sahoo, S. Sarkar, P.S.R. Krishna, and R.N. Joarder, *Molecular conformation and liquid structure of 2-propanol through neutron diffraction*. Pramana-Journal of Physics, 2010. **74**(5): p. 765-779.
26. T. Megyes, S. Balint, I. Bako, T. Grosz, T. Radnai, and G. Palinkas, *Solvation of calcium ion in methanol: Comparison of diffraction studies and molecular dynamics simulation*. Chemical Physics, 2006. **327**(2-3): p. 415-426.
27. T. Takamuku, K. Nakamura, M. Ihara, H. Wakita, and T. Yamaguchi, *Raman-Scattering and X-Ray-Diffraction Studies on Zinc(II) Bromide Solutions in Methanol and N,N-Dimethylformamide in the Temperature-Range 77-333 K*. Zeitschrift Fur Naturforschung Section a-a Journal of Physical Sciences, 1994. **49**(12): p. 1119-1130.
28. T. Megyes, T. Radnai, T. Grosz, and G. Palinkas, *X-ray diffraction study of lithium halides in methanol*. Journal of Molecular Liquids, 2002. **101**(1-3): p. 3-18.
29. T. Kosztolanyi, I. Bako, and G. Palinkas, *Molecular dynamics study of CaCl₂ in liquid methanol*. Journal of Molecular Liquids, 2006. **126**(1-3): p. 1-8.
30. T. Radnai, G. Palinkas, and R. Caminiti, *X-Ray-Diffraction Study on Hydration and Ion-Pairing in Aqueous ZnSO₄ Solution*. Zeitschrift Für Naturforschung Section a-a Journal of Physical Sciences, 1982. **37**(11): p. 1247-1252.
31. T. Radnai, E. Kalman, and K. Pollmer, *X-Ray-Diffraction Study of MgCl₂ in Methanol*. Zeitschrift Für Naturforschung Section a-a Journal of Physical Sciences, 1984. **39**(5): p. 464-470.

32. T. Megyes, T. Grosz, T. Radnai, I. Bako, and G. Palinkas, *Solvation of calcium ion in polar solvents: An X-ray diffraction and ab initio study*. Journal of Physical Chemistry A, 2004. **108**(35): p. 7261-7271.
33. T. Yamaguchi, M. Yamagami, H. Ohzono, H. Wakita, and K. Yamanaka, *Chloride-ion hydration in supercritical water by neutron diffraction*. Chemical Physics Letters, 1996. **252**(5-6): p. 317-321.
34. T. Takamuku, K. Saisho, S. Nozawa, and T. Yamaguchi, *X-ray diffraction studies on methanol-water, ethanol-water, and 2-propanol-water mixtures at low temperatures*. Journal of Molecular Liquids, 2005. **119**(1-3): p. 133-146.
35. T. Takamuku, T. Yamaguchi, M. Asato, M. Matsumoto, and N. Nishi, *Structure of clusters in methanol-water binary solutions studied by mass spectrometry and X-ray diffraction*. Zeitschrift Für Naturforschung Section a-a Journal of Physical Sciences, 2000. **55**(5): p. 513-525.
36. M. Matsumoto, N. Nishi, T. Furusawa, M. Saita, T. Takamuku, M. Yamagami, and T. Yamaguchi, *Structure of Clusters in Ethanol-Water Binary-Solutions Studied by Mass-Spectrometry and X-Ray-Diffraction*. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1995. **68**(7): p. 1775-1783.
37. N. Nishi, S. Takahashi, M. Matsumoto, A. Tanaka, K. Muraya, T. Takamuku, and T. Yamaguchi, *Hydrogen-Bonding Cluster Formation and Hydrophobic Solute Association in Aqueous-Solution of Ethanol*. Journal of Physical Chemistry, 1995. **99**(1): p. 462-468.
38. T. Takamuku, H. Maruyama, K. Watanabe, and T. Yamaguchi, *Structure of 1-propanol-water mixtures investigated by large-angle X-ray scattering technique*. Journal of Solution Chemistry, 2004. **33**(6-7): p. 641-660.
39. T. Ohkubo, T. Iiyama, and K. Kaneko, *Organized structures of methanol in carbon nanopores at 303 K studies with in situ X-ray diffraction*. Chemical Physics Letters, 1999. **312**(2-4): p. 191-195.
40. T. Ohkubo, T. Iiyama, T. Suzuki, and K. Kaneko, *Confined state of alcohol in carbon micropores as revealed by in situ X-ray diffraction*. Characterization of Porous Solids V, 2000. **128**: p. 411-419.
41. A.D. Fortes, *The crystal structure of methanol monohydrate (CD₃OD · D₂O) at 160 K from powder neutron diffraction*. Chemical Physics Letters, 2006. **431**(4-6): p. 283-288.
42. B.H. Torrie, O.S. Binbrek, M. Strauss, and I.P. Swainson, *Phase transitions in solid methanol*. Journal of Solid State Chemistry, 2002. **166**(2): p. 415-420.
43. R.H. Li, Z.P. Jiang, F.G. Chen, H.W. Yang, and Y.T. Guan, *Hydrogen bonded structure of water and aqueous solutions of sodium halides: a Raman spectroscopic study*. Journal of Molecular Structure, 2004. **707**(1-3): p. 83-88.
44. D.S. Bulgarevich, Y. Horikawa, and T. Sako, *ATR FT-IR studies of supercritical methanol*. Journal of Supercritical Fluids, 2008. **46**(2): p. 206-210.
45. M.R. Matin, Y. Katsumoto, H. Matsuura, and K. Ohno, *Hydration of short-chain poly(oxyethylene) in carbon tetrachloride: An infrared spectroscopic study*. Journal of Physical Chemistry B, 2005. **109**(42): p. 19704-19710.

46. R.L. McGreevy and L. Pusztai, *RMC modelling methods for polymers and polymer electrolytes: progress, problems and prospects*. *Electrochimica Acta*, 1998. **43**(10-11): p. 1349-1354.
47. M. Valdez-Gonzales, H. Sanit-Martin, J. Hernandez-Cobos, R. Ayala, E. Sanchez-Marcos, and I. Ortega-Blake, *Liquid methanol Monte Carlo simulations with a refined potential which includes polarizability, nonadditivity, and intramolecular relaxation*. *Journal of Chemical Physics*, 2007. **127**(22).
48. J.W. Handgraaf, T.S. van Erp, and E.J. Meijer, *Ab initio molecular dynamics study of liquid methanol*. *Chemical Physics Letters*, 2003. **367**(5-6): p. 617-624.
49. S.L. Boyd and R.J. Boyd, *A density functional study of methanol clusters*. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2007. **3**(1): p. 54-61.
50. R. Ludwig, *Water: From clusters to the bulk*. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2001. **40**(10): p. 1808-1827.
51. H. Bekker, J.P. Van den Berg, and T.A. Wassenaar, *A method to obtain a near-minimal-volume molecular simulation of a macromolecule, using periodic boundary conditions and rotational constraints*. *Journal of Computational Chemistry*, 2004. **25**(8): p. 1037-1046.
52. T. Tokushima, Y. Harada, O. Takahashi, Y. Senba, H. Ohashi, L.G.M. Pettersson, A. Nilsson, and S. Shin, *High resolution X-ray emission spectroscopy of liquid water: The observation of two structural motifs*. *Chemical Physics Letters*, 2008. **460**(4-6): p. 387-400.
53. A.D. Buckingham, J.E. Del Bene, and S.A.C. McDowell, *The hydrogen bond*. *Chemical Physics Letters*, 2008. **463**(1-3): p. 1-10.
54. F. Paesani and G.A. Voth, *The Properties of Water: Insights from Quantum Simulations*. *Journal of Physical Chemistry B*, 2009. **113**(17): p. 5702-5719.
55. P. Wernet, D. Nordlund, U. Bergmann, M. Cavalleri, M. Odellius, H. Ogasawara, L.A. Naslund, T.K. Hirsch, L. Ojamae, P. Glatzel, L.G.M. Pettersson, and A. Nilsson, *The structure of the first coordination shell in liquid water*. *Science*, 2004. **304**(5673): p. 995-999.
56. S. Woutersen, U. Emmerichs, and H.J. Bakker, *Femtosecond mid-IR pump-probe spectroscopy of liquid water: Evidence for a two-component structure*. *Science*, 1997. **278**(5338): p. 658-660.
57. G. Malenkov, *Liquid water and ices: understanding the structure and physical properties*. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 2009. **21**(28).
58. G.G. Malenkov, *Structure and dynamics of liquid water*. *Journal of Structural Chemistry*, 2006. **47**: p. S1-S31.
59. S. Myneni, Y. Luo, L.A. Naslund, M. Cavalleri, L. Ojamae, H. Ogasawara, A. Pelmenschikov, P. Wernet, P. Vaterlein, C. Heske, Z. Hussain, L.G.M. Pettersson, and A. Nilsson, *Spectroscopic probing of local hydrogen-bonding structures in liquid water*. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 2002. **14**(8): p. L213-L219.
60. P. Borowski, J. Jaroniec, T. Janowski, and K. Wolinski, *Quantum cluster equilibrium theory treatment of hydrogen-bonded liquids: water, methanol and ethanol*. *Molecular Physics*, 2003. **101**(10): p. 1413-1421.

61. M. Huelsekopf and R. Ludwig, *Temperature dependence of hydrogen bonding in alcohols*. Journal of Molecular Liquids, 2000. **85**(1-2): p. 105-125.
62. M. Huelsekopf and R. Ludwig, *Hydrogen Bonding in a sterically hindered alcohol*. Journal of Molecular Liquids, 2002. **98-9**: p. 163-171.
63. B. Kirchner, *Theory of complicated liquids - Investigation of liquids, solvents and solvent effects with modern theoretical methods*. Physics Reports-Review Section of Physics Letters, 2007. **440**(1-3): p. 1-111.
64. R. Ludwig, *The structure of liquid methanol*. Chemphyschem, 2005. **6**(7): p. 1369-1375.
65. R. Ludwig, *Isotopic quantum effects in liquid methanol*. Chemphyschem, 2005. **6**(7): p. 1376-1380.
66. S.B.C. Lehmann, C. Spickermann, and B. Kirchner, *Quantum Cluster Equilibrium Theory Applied in Hydrogen Bond Number Studies of Water. 1. Assessment of the Quantum Cluster Equilibrium Model for Liquid Water*. Journal of Chemical Theory and Computation, 2009. **5**(6): p. 1640-1649.
67. S.B.C. Lehmann, C. Spickermann, and B. Kirchner, *Quantum Cluster Equilibrium Theory Applied in Hydrogen Bond Number Studies of Water. 2. Icebergs in a Two-Dimensional Water Continuum?* Journal of Chemical Theory and Computation, 2009. **5**(6): p. 1650-1656.
68. L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*. 1960: Cornell University Press, Ithaca, NY.
69. R. Ludwig, F. Weinhold, and T.C. Farrar, *Quantum cluster equilibrium theory of liquids: molecular clusters and thermodynamics of liquid ethanol*. Molecular Physics, 1999. **97**(4): p. 465-477.
70. R. Ludwig, F. Weinhold, and T.C. Farrar, *Quantum cluster equilibrium theory of liquids: temperature dependent chemical shifts, quadrupole coupling constants and vibrational frequencies in liquid ethanol*. Molecular Physics, 1999. **97**(4): p. 479-486.
71. L. Mones, P.J. Rossky, and L. Turi, *Analysis of localization sites for an excess electron in neutral methanol clusters using approximate pseudopotential quantum-mechanical calculations*. Journal of Chemical Physics, 2010. **133**(14).
72. L. Mones and L. Turi, *A new electron-methanol molecule pseudopotential and its application for the solvated electron in methanol*. Journal of Chemical Physics, 2010. **132**(15).
73. L. Turi and A. Madarasz, *Comment on "Does the Hydrated Electron Occupy a Cavity?"*. Science, 2011. **331**(6023): p. 1387-1387.
74. S. Dapprich, I. Komaromi, K.S. Byun, K. Morokuma, and M.J. Frisch, *A new ONIOM implementation in Gaussian98. Part I. The calculation of energies, gradients, vibrational frequencies and electric field derivatives*. Journal of Molecular Structure-Theochem, 1999. **461**: p. 1-21.
75. S. Humbel, S. Sieber, and K. Morokuma, *The IMOMO method: Integration of different levels of molecular orbital approximations for geometry optimization of large systems: Test for n-butane conformation and S(N)2 reaction: RCl+Cl-*. Journal of Chemical Physics, 1996. **105**(5): p. 1959-1967.
76. M. Svensson, S. Humbel, R.D.J. Froese, T. Matsubara, S. Sieber, and K. Morokuma, *ONIOM: A multilayered integrated MO+MM method for*

- geometry optimizations and single point energy predictions. A test for Diels-Alder reactions and Pt(P(t-Bu)₃)₂ + H₂ Oxidative Addition.* Journal of Physical Chemistry, 1996. **100**(50): p. 19357-19363.
77. J. Tomasi, B. Mennucci, and R. Cammi, *Quantum mechanical continuum solvation models.* Chemical Reviews, 2005. **105**(8): p. 2999-3093.
 78. C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry, third ed.* 2003: Wiley-VCH, Weinheim.
 79. E. Arunan, G.R. Desiraju, R.A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D.C. Clary, R.H. Crabtree, J.J. Dannenberg, P. Hobza, H.G. Kjaergaard, A.C. Legon, B. Mennucci, and D.J. Nesbitt, *Definition of the hydrogen bond.* Pure and Applied Chemistry, 2011. **83**: p. 1637-1641.
 80. G.R. Desiraju and T. Steiner, *The weak hydrogen bond in structural chemistry and biology.* 1999: Oxford University Press: Oxford.
 81. G.A. Jeffrey, *An introduction to hydrogen bonding.* 1997: Oxford University Press: Oxford.
 82. M. Nishio, M. Hirota, and Y. Umezawa, *The CH/π interaction: evidence, nature, and consequences.* 1998: Wiley-VCH: New York.
 83. S. Kunsagi-Mate, S. Bakonyi, L. Kollar, and B. Desbat, *Temperature-dependent solvent effect on the kinetic energy distribution on p-cresol molecule as building block of calixarene capsules.* Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, 2009. **64**(3-4): p. 283-288.
 84. B. Lemli, J. Peles, L. Kollar, G. Nagy, and S. Kunsagi-Mate, *The rate of host-guest complex formation of some calixarene derivatives towards neutral aromatic guests.* Supramolecular Chemistry, 2006. **18**(3): p. 251-256.
 85. S. Kunsagi-Mate, K. Szabo, B. Lemli, I. Bitter, G. Nagy, and L. Kollar, *Host-guest interaction between water-soluble calix[6]arene hexasulfonate and p-nitrophenol.* Thermochimica Acta, 2005. **425**(1-2): p. 121-126.
 86. S. Kunsagi-Mate, K. Szabo, B. Lemli, I. Bitter, G. Nagy, and L. Kollar, *Increased complexation ability of water-soluble calix[4]resorcinarene octacarboxylate toward phenol by the assistance of Fe(II) ions.* Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(40): p. 15519-15522.
 87. B. Peles-Lemli, L. Kollar, and S. Kunsagi-Mate, *Thermodynamics of the Solvation of Carbon Nanotubes: Exchange of Aniline to Primary Alcohols on the Surface of Carbon Nanotubes.* Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures, 2010. **18**(3): p. 207-215.
 88. S. Kunsagi-Mate and K. Iwata, *Effect of cluster formation of solvent molecules on the preferential solvation of anthracene in binary alcoholic solutions.* Chemical Physics Letters, 2009. **473**(4-6): p. 284-287.
 89. B. Kirchner, C. Spickermann, S.B.C. Lehmann, E. Perlt, J. Langner, M. von Domaros, P. Reuther, F. Uhlig, M. Kohagen, and M. Brussel, *What can clusters tell us about the bulk? PEACEMAKER: Extended quantum cluster equilibrium calculations.* Computer Physics Communications, 2011. **182**(7): p. 1428-1446.
 90. G. Tasi, *Számítógépes Kémia.* 2010, Szeged: JATEPress Kiadó.
 91. S.K. Park and K.W. Miller, *Random Number Generators - Good Ones Are Hard to Find.* Communications of the Acm, 1988. **31**(10): p. 1192-1201.
 92. A. Szabo and N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry.* 1989: McGraw-Hill, New York.

93. T. Veszpremi and M. Feher, *Molecules, energy hypersurfaces and the Born-Oppenheimer approximation*. *Ach-Models in Chemistry*, 1996. **133**(1-2): p. 193-207.
94. T. Veszprémi and M. Fehér, *Kvantumkémia alapjai és alkalmazása*: Műszaki Könyvkiadó Kft.
95. P.-O. Löwdin, *Quantum theory of many-particle systems. II. Study of ordinary Hartree-Fock approximation*. *Physical Review*, 1955. **97**: p. 1490-1508.
96. P.-O. Löwdin, *Quantum theory of many-particle systems. III. Extension of the Hartree-Fock scheme to include degenerate systems and correlation effects*. *Physical Review*, 1955. **97**: p. 1509–1520.
97. P.C. Hariharan and J.A. Pople, *The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies*. *Theoretica Chimica Acta*, 1973. **28**: p. 213-222.
98. W.J. Hehre, R. Ditchfield, and J.A. Pople, *Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules*. *J. Chem. Phys.*, 1972. **56**: p. 2257-2261.
99. R. Krishnan, J.S. Binkley, R. Seeger, and J.A. Pople, *Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. XX. Basis Set for Correlated Wave-Functions*. *Journal of Chemical Physics*, 1980. **72**(1): p. 650-654.
100. J.C. Slater, *Atomic Shielding Constants*. *Phys. Rev.*, 1930. **36**: p. 57-64.
101. C. Møller and M.S. Plesset, *Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems*. *Physical Review*, 1934. **46**: p. 618-622.
102. H.J. Hofmann, *Nddo Calculations for Determination of Molecular-Structure of Conjugated Compounds*. *Zeitschrift Für Chemie*, 1975. **15**(1): p. 23-24.
103. M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy, and J.J.P. Stewart, *The Development and Use of Quantum-Mechanical Molecular-Models .76. Am1 - a New General-Purpose Quantum-Mechanical Molecular-Model*. *Journal of the American Chemical Society*, 1985. **107**(13): p. 3902-3909.
104. J.J.P. Stewart, *Optimization of Parameters for Semiempirical Methods .1. Method*. *Journal of Computational Chemistry*, 1989. **10**(2): p. 209-220.
105. J.J.P. Stewart, *Optimization of Parameters for Semiempirical Methods .2. Applications*. *Journal of Computational Chemistry*, 1989. **10**(2): p. 221-264.
106. J.J.P. Stewart, *Optimization of Parameters for Semiempirical Methods .3. Extension of Pm3 to Be, Mg, Zn, Ga, Ge, as, Se, Cd, in, Sn, Sb, Te, Hg, Tl, Pb, and Bi*. *Journal of Computational Chemistry*, 1991. **12**(3): p. 320-341.
107. G.B. Rocha, R.O. Freire, A.M. Simas, and J.J.P. Stewart, *RM1: A reparameterization of AM1 for H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br, and I*. *Journal of Computational Chemistry*, 2006. **27**(10): p. 1101-1111.
108. J.J.P. Stewart, *Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements*. *Journal of Molecular Modeling*, 2007. **13**(12): p. 1173-1213.
109. M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, and J.A. Montgomery, *General atomic and molecular electronic structure system*. *Journal of Computational Chemistry*, 1993. **14**(11): p. 1347–1363.

110. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J. Montgomery, J. A., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, and J.A. Pople, *Gaussian 03, Revision B.05*. 2004, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
111. M. Valiev, E.J. Bylaska, N. Govind, K. Kowalski, T.P. Straatsma, H.J.J. Van Dam, D. Wang, J. Nieplocha, E. Apra, T.L. Windus, and W.A. de Jong, *NWChem: a comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations*. *Comput. Phys. Commun.*, 2010. **181**.
112. *Hyperchem (TM) Professional 7.0*, Hypercube, Inc.: Gainesville, Florida.
113. G. Schaftenaar and J.H. Noordik, *MOLDEN: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures*. *J. Comput.-Aided Mol. Design*, 2000. **14**: p. 123-134.
114. P.A.M. Dirac, *Note on exchange phenomena in the Thomas-Fermi atom*. *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.*, 1930. **26**: p. 376-385.
115. A.D. Becke, *Density-Functional Thermochemistry .3. The Role of Exact Exchange*. *Journal of Chemical Physics*, 1993. **98**(7): p. 5648-5652.
116. A.D. Becke, *A New Mixing of Hartree-Fock and Local Density-Functional Theories*. *Journal of Chemical Physics*, 1993. **98**(2): p. 1372-1377.
117. C.T. Lee, W.T. Yang, and R.G. Parr, *Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron-Density*. *Physical Review B*, 1988. **37**(2): p. 785-789.
118. S.H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Accurate Spin-Dependent Electron Liquid Correlation Energies for Local Spin-Density Calculations - a Critical Analysis*. *Canadian Journal of Physics*, 1980. **58**(8): p. 1200-1211.
119. P.J. Stephens, F.J. Devlin, C.F. Chabalowski, and M.J. Frisch, *Ab-Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular-Dichroism Spectra Using Density-Functional Force-Fields*. *Journal of Physical Chemistry*, 1994. **98**(45): p. 11623-11627.
120. S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg, *A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu*. *Journal of Chemical Physics*, 2010. **132**(15): p. 154104.
121. Y. Zhao and D.G. Truhlar, *Hybrid meta density functional theory methods for thermochemistry, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions: The MPW1B95 and MPWB1K models and comparative assessments for hydrogen*

- bonding and van der Waals interactions*. Journal of Physical Chemistry A, 2004. **108**(33): p. 6908-6918.
122. Y. Zhao and D.G. Truhlar, *The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals*. Theoretical Chemistry Accounts, 2008. **120**(1-3): p. 215-241.
 123. Y. Zhao and D.G. Truhlar, *Density functionals with broad applicability in chemistry*. Accounts of Chemical Research, 2008. **41**(2): p. 157-167.
 124. F. Neese, *ORCA - an ab initio, Density Functional and Semiempirical program package, Version 2.8*. 2010, University of Bonn.
 125. M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, T. Frauenheim, S. Suhai, and G. Seifert, *Self-consistent-charge density-functional tight-binding method for simulations of complex materials properties*. Physical Review B, 1998. **58**(11): p. 7260-7268.
 126. L. Xu, W.S. Cai, and X.G. Shao, *Performance of the semiempirical AM1, PM3, MNDO, and tight-binding methods in comparison with DFT method for the large fullerenes C₁₁₆-C₁₂₀*. Journal of Molecular Structure-Theochem, 2007. **817**(1-3): p. 35-41.
 127. M. Elstner, P. Hobza, T. Frauenheim, S. Suhai, and E. Kaxiras, *Hydrogen bonding and stacking interactions of nucleic acid base pairs: A density-functional-theory based treatment*. Journal of Chemical Physics, 2001. **114**(12): p. 5149-5155.
 128. B. Aradi, B. Hourahine, and T. Frauenheim, *DFTB+, a sparse matrix-based implementation of the DFTB method*. Journal of Physical Chemistry A, 2007. **111**(26): p. 5678-5684.
 129. J.M. Martinez and L. Martinez, *Packing optimization for automated generation of complex system's initial configurations for molecular dynamics and docking*. Journal of Computational Chemistry, 2003. **24**(7): p. 819-825.
 130. S.F. Boys and F. Bernardi, *The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors (Reprinted from Molecular Physics, vol 19, pg 553-566, 1970)*. Molecular Physics, 2002. **100**(1): p. 65-73.
 131. H. Valdes and J.A. Sordo, *Trimethylene Sulfide... $(HCl)_n$ ($n = 1, 2$) Complexes: A Theoretical Study*. Journal of Physical Chemistry A, 2003. **107**(6): p. 899-907.
 132. T.H. Dunning, *Gaussian-Basis Sets for Use in Correlated Molecular Calculations .1. The Atoms Boron through Neon and Hydrogen*. Journal of Chemical Physics, 1989. **90**(2): p. 1007-1023.
 133. R.A. Kendall, T.H. Dunning, and R.J. Harrison, *Electron-Affinities of the 1st-Row Atoms Revisited - Systematic Basis-Sets and Wave-Functions*. Journal of Chemical Physics, 1992. **96**(9): p. 6796-6806.
 134. J.M.L. Martin, *Ab initio total atomization energies of small molecules - Towards the basis set limit*. Chemical Physics Letters, 1996. **259**(5-6): p. 669-678.
 135. S.K. Min, E.C. Lee, H.M. Lee, D.Y. Kim, D. Kim, and K.S. Kim, *Complete basis set limit of ab initio binding energies and geometrical parameters for*

- various typical types of complexes*. Journal of Computational Chemistry, 2008. **29**(8): p. 1208-1221.
136. L.F. Molnar, X. He, B. Wang, and K.M. Merz, *Further analysis and comparative study of intermolecular interactions using dimers from the S22 database*. Journal of Chemical Physics, 2009. **131**(6).
 137. A. Halkier, T. Helgaker, P. Jorgensen, W. Klopper, H. Koch, J. Olsen, and A.K. Wilson, *Basis-set convergence in correlated calculations on Ne, N₂, and H₂O*. Chemical Physics Letters, 1998. **286**(3-4): p. 243-252.
 138. R.F.W. Bader, *Molecular Fragments or Chemical Bonds*. Accounts of Chemical Research, 1975. **8**(1): p. 34-40.
 139. R.F.W. Bader, *Bond Paths Are Not Chemical Bonds*. Journal of Physical Chemistry A, 2009. **113**(38): p. 10391-10396.
 140. P.G. Mezey, *Topology of Energy Hypersurfaces*. Theoretica Chimica Acta, 1982. **62**(2): p. 133-161.
 141. G. Tasi, B. Nagy, G. Matisz, and T.S. Tasi, *Similarity analysis of the conformational potential energy surface of n-pentane*. Computational and Theoretical Chemistry, 2011. **963**(2-3): p. 378-383.
 142. T.A. Keith, *AIMAll (Version 11.05.16) (aim.tkgristmill.com)*. 2011, TK Gristmill Software: Overland Park KS, USA.
 143. G. Matisz, W.M.F. Fabian, A.M. Kelterer, and S. Kunsagi-Mate, *Weinhold's QCE model - A modified parameter fit. Model study of liquid methanol based on MP2 cluster geometries*. Journal of Molecular Structure-Theochem, 2010. **956**(1-3): p. 103-109.
 144. M.M. Pires and V.F. DeTuri, *Structural, energetic, and infrared spectra insights into methanol clusters (CH₃OH)_n, for n=2-12, 16, 20. ONIOM as an efficient method of modeling large methanol clusters*. Journal of Chemical Theory and Computation, 2007. **3**(3): p. 1073-1082.
 145. W. Humphrey, A. Dalke, and K. Schulten, *VMD: Visual molecular dynamics*. Journal of Molecular Graphics, 1996. **14**(1): p. 33-&.
 146. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J. Montgomery, J. A., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, and J.A. Pople, *Gaussian 09, Revision B.01*. 2009, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
 147. H.G. Carlson and E.F.J. Westrum, *Methanol: Heat Capacity, Enthalpies of Transition and Melting, and Thermodynamic Properties from 5–300°K*. Journal of Chemical Physics, 1971. **54**: p. 1464-1471.

148. T.S. Khasanshin and T.B. Zykova, *Specific heat of saturated monatomic alcohols*. Inzh. -Fiz. Zhur., 1989. **56**: p. 991-994.
149. G. Matisz, A.M. Kelterer, W.M.F. Fabian, and S. Kunsagi-Mate, *Application of the Quantum Cluster Equilibrium (QCE) Model for the Liquid Phase of Primary Alcohols Using B3LYP and B3LYP-D DFT Methods*. Journal of Physical Chemistry B, 2011. **115**(14): p. 3936-3941.
150. E.W. Lemmon, M.O. McLinden, and D.G. Friend, *Thermophysical Properties of Fluid Systems*. retrieved January 7, 2010, National Institute of Standards and Technology (NIST), Gaithersburg MD, 20899.
151. J.G. Speight, *Lange's Handbook of Chemistry*. 16th ed ed. 2004: McGraw-Hill: New York.
152. G. Matisz, A.M. Kelterer, W.M.F. Fabian, and S. Kunsagi-Mate, *Coordination of Methanol Clusters to Benzene: A Computational Study*. Journal of Physical Chemistry A, 2011. **115**(38): p. 10556-10564.
153. S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg, *A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu*. Journal of Chemical Physics, 2010. **132**(15).
154. G. Tasi and F. Mizukami, *Quantum algebraic-combinatoric study of the conformational properties of n-alkanes. I*. Journal of Mathematical Chemistry, 1999. **25**(1): p. 55-64.
155. G. Tasi, F. Mizukami, J. Csontos, W. Gyorffy, and I. Palinko, *Quantum algebraic-combinatoric study of the conformational properties of n-alkanes. II*. Journal of Mathematical Chemistry, 2000. **27**(3): p. 191-199.
156. G. Tasi, F. Mizukami, I. Palinko, J. Csontos, W. Gyorffy, P. Nair, K. Maeda, M. Toba, S. Niwa, Y. Kiyozumi, and I. Kiricsi, *Enumeration of the conformers of unbranched aliphatic alkanes*. Journal of Physical Chemistry A, 1998. **102**(39): p. 7698-7703.
157. P. Vansteenkiste, E. Pauwels, V. Van Speybroeck, and M. Waroquier, *Rules for generating conformers and their relative energies in n-alkanes with a heteroelement O or S: Ethers and alcohols, or sulfides and thiols*. Journal of Physical Chemistry A, 2005. **109**(42): p. 9617-9626.
158. R. Tanaka, S. Toyama, and S. Murakami, *Heat-Capacities of $\{xC_nH_{2n}+lOH+(1-x)C_7H_{16}\}$ for $n = 1$ to 6 at 298.15 K*. Journal of Chemical Thermodynamics, 1986. **18**(1): p. 63-73.
159. B. Brutschy, *The structure of microsolvated benzene derivatives and the role of aromatic substituents*. Chemical Reviews, 2000. **100**(11): p. 3891-3920.
160. K.S. Kim, P. Tarakeshwar, and J.Y. Lee, *Molecular clusters of π -systems: Theoretical studies of structures, spectra, and origin of interaction energies*. Chemical Reviews, 2000. **100**(11): p. 4145-4185.
161. M.A. Suhm, *Hydrogen Bond Dynamics in Alcohol Clusters*. Advances in Chemical Physics, Vol 142, 2009. **142**: p. 1-57.
162. R.N. Pribble, C. Gruenloh, and T.S. Zwier, *The ultraviolet and infrared spectroscopy of (benzene)₂(CH₃OH)₃ isomeric clusters*. Chemical Physics Letters, 1996. **262**(5): p. 627-632.
163. R.N. Pribble, F.C. Hagemester, and T.S. Zwier, *Resonant ion-dip infrared spectroscopy of (benzene)(methanol)_m clusters with $m=1-6$* . Journal of Chemical Physics, 1997. **106**(6): p. 2145-2157.

164. B. Peles-Lemli, G. Matisz, A.M. Kelterer, W.M.F. Fabian, and S. Kunsagi-Mate, *Noncovalent Interaction between Aniline and Carbon Nanotubes: Effect of Nanotube Diameter and the Hydrogen-Bonded Solvent Methanol on the Adsorption Energy and the Photophysics*. Journal of Physical Chemistry C, 2010. **114**(13): p. 5898-5905.
165. K. Buchhold, B. Reimann, S. Djafari, H.D. Barth, B. Brutschy, P. Tarakeswar, and K.S. Kim, *Fluorobenzene and p-difluorobenzene microsolvated by methanol: An infrared spectroscopic and ab initio theoretical investigation*. Journal of Chemical Physics, 2000. **112**(4): p. 1844-1858.
166. F. Huisken, A. Kulcke, C. Laush, and J.M. Lisy, *Dissociation of Small Methanol Clusters after Excitation of the O-H Stretch Vibration at 2.7 μ J*. Journal of Chemical Physics, 1991. **95**(6): p. 3924-3929.
167. C.J. Gruenloh, G.M. Florio, J.R. Carney, F.C. Hagemeister, and T.S. Zwier, *C-H stretch modes as a probe of H-bonding in methanol-containing clusters*. Journal of Physical Chemistry A, 1999. **103**(4): p. 496-502.
168. M.R. Jalilian and S.F. Tayyari, *Spectra and structure of binary azeotropes VI-benzene-methanol*. Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2009. **73**(5): p. 828-832.
169. T. Janowski and P. Pulay, *High accuracy benchmark calculations on the benzene dimer potential energy surface*. Chemical Physics Letters, 2007. **447**(1-3): p. 27-32.

TUDOMÁNYOS KÖZLEMÉNYEK, ELŐADÁSOK

I. A PhD értekezés alapjául szolgáló referált tudományos közlemények

1. **G. Matisz**, A-M. Kelterer, W.M.F. Fabian, S. Kunsági-Máté:
Coordination of Methanol Clusters to Benzene: A Computational Study
Journal of Physical Chemistry A, 115 (2011) 10556-10564. **IF: 2,732** (2010)

2. **G. Matisz**, A-M. Kelterer, W.M.F. Fabian, S. Kunsági-Máté:
Application of the Quantum Cluster Equilibrium (QCE) Model for the Liquid Phase
of Primary Alcohols Using B3LYP and B3LYP-D DFT Methods
Journal of Physical Chemistry B, 115 (2011) 3936-3941. **IF: 3,603** (2010)

3. **G. Matisz**, W.M.F. Fabian, A-M. Kelterer, S. Kunsági-Máté:
Weinhold's QCE model – A modified parameter fit. Model study of liquid methanol
based on MP2 cluster geometries
Journal of Molecular Structure –THEOCHEM, 956 (2010) 103-109. **IF: 1.288**
(2010)

II. A PhD értekezés témakörében készült nem referált közlemények, konferencia absztraktok, előadások és poszterek

1. **G. Matisz**, S. Kunsági-Máté:

Molecular clusters in liquid methanol

Molecular Modeling in Chemistry and Biochemistry (MOLMOD 2009), Cluj-Napoca, Romania, April 2-4, 2009.

2. **G. Matisz**, S. Kunsági-Máté:

Thermodynamic properties of liquid methanol calculated by the quantum cluster equilibrium theory

The 8th Central European Symposium on Theoretical Chemistry, Dobogókő, Hungary, September 25-28, 2009.

3. **G. Matisz**, W. M. F. Fabian, S. Kunsági-Máté:

Hydrogen bonded clusters around aromatic π -systems

The 9th Central European Symposium on Theoretical Chemistry, Novy Smokovec, Slovakia, September 12-15, 2010.

4. **G. Matisz**, W. M. F. Fabian, S. Kunsági-Máté:

Liquid structure of the primary alcohols (methanol, ethanol, 1-propanol, 1-butanol) within the QCE theory

The 9th Central European Symposium on Theoretical Chemistry, Novy Smokovec, Slovakia, September 12-15, 2010.

5. **G. Matisz**, W. M. F. Fabian, S. Kunsági-Máté:

Methanol clusters around the aromatic ring of benzene

Molecular Modeling in Chemistry and Biochemistry (MOLMOD 2010), Cluj-Napoca, Romania, May 25, 2010.

6. **G. Matisz**, W. M. F. Fabian, S. Kunsági-Máté:
Primer alkoholok szerkezete folyadékfázisban, benzol mikroszolvatációja metanolban
XXXIII. Kémiai Előadói Napok (Chemistry Lectures), Szeged, Hungary, October 24-27, 2010.

7. **G. Matisz**, A-M. Kelterer, W. M. F. Fabian, S. Kunsági-Máté:
A Quantum Cluster Equilibrium (QCE) modell alkalmazása primer alkoholok folyadékszerkezetének modellezésére
MKE 1. Nemzeti Konferencia, Sopron, Hungary, May 22-25, 2011.

8. **G. Matisz**, A-M. Kelterer, W. M. F. Fabian, S. Kunsági-Máté:
The Structure of Benzene – Methanol Clusters
MKE 1. Nemzeti Konferencia, Sopron, Hungary, May 22-25, 2011.

9. **G. Matisz**, Á Eördög, S. Kunsági-Máté:
Rayleigh Scattering Study of Hydrogen-bonded Liquids – Connection with the Liquid Structure
Advanced Spectroscopies on Biomedical and Nanostructured Systems - BioNanoSpec 2011., Cluj-Napoca, Romania, September 4-7, 2011.

III. A PhD értekezés témakörén kívül készült egyéb referált tudományos közlemények

1. G. Tasi, B. Nagy, **G. Matisz**, T. S. Tasi:
Similarity analysis of the conformational potential energy surface of n-pentane
Journal of Molecular Structure -THEOCHEM 963 (2011) 378-383. **IF: 1.288** (2010)
2. B. Peles-Lemli, **G. Matisz**, A-M. Kelterer, W. M. F. Fabian, S. Kunsági-Máté:
Noncovalent Interaction between Aniline and Carbon Nanotubes: Effect of Nanotube
Diameter and the Hydrogen-Bonded Solvent Methanol on the Adsorption Energy
and the Photophysics
Journal of Physical Chemistry C, 114 (2010) 5898-5905. **IF: 4.520** (2010)
3. G. Tasi, R. Izsák, **G. Matisz**, A. G. Császár, M. Kállay, B. Ruscic, J. F.
Stanton:
The Origin of Systematic Error in the Standard Enthalpies of Formation of Alkanes
Computed via Atomization Schemes
ChemPhysChem, 7 (2006) 1664-1667. **IF: 3.449** (2006)

IV. A PhD értekezés témakörén kívül készült nem referált közlemények, konferencia absztraktok, előadások és poszterek

1. G. Tasi, **G. Matisz**, B. Nagy, I. Hannus, I. Kiricsi:

Exploring the Full Conformational Potential Energy Surface of n-Pentane

An International Conference in Honor of Professor Peter Pulay, Budapest, Hungary,
May 29 – June 3, 2007.

2. B. Peles-Lemli, A-M. Kelterer, **G. Matisz**, S. Kunsági-Máté and W. M. F.

Fabian:

π - π Interactions between Single-walled Carbon Nanotubes and Aniline: a
Photophysical Study

The 8th Central European Symposium on Theoretical Chemistry, Dobogókő,
Hungary, September 25-28, 2009.

MELLÉKLET

QCE program

```

PROGRAM QCE-main
IMPLICIT INTEGER*4 (I-N)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
PARAMETER(tol=1.0D-14,tolf=1.0d-8,mclust=100,maxpc=40)
* maxpc is the maximum number of molecules in a cluster
PARAMETER(h=6.62608D-34,pi=3.14159265358979d0)
PARAMETER(e=2.7182818284590452353602874713527d0)
PARAMETER(AV=6.02214D23,c=2.99792000d8,eV=1.6021765D-19)
PARAMETER(eVtoEh=0.036749309d0)
PARAMETER(bk=1.3806504D-23)
PARAMETER(hartree=2625.5d3)

* number of atoms in the molecule
PARAMETER(numat=6)

* Scale factor for Electronic Energy
PARAMETER(sclE=1.0d0)

* Numerical value (should be changed for different cases) of the G of vapor is at the end of the external EXT1 function

* from database of ZPE scaling factors:
*for MP2(fc)/6-31+G**
c PARAMETER(sclZPE=0.97d0)
*for any other case (different scale factors for different regions of the spectrum)
PARAMETER(sclZPE=1.0d0)
PARAMETER(f1scl=1.0d0,f2scl=1.0d0,f3scl=1.0d0)
c PARAMETER(sclZPE=0.982d0)
c PARAMETER(f1scl=0.84d0,f2scl=0.97d0,f3scl=0.95d0)

* temperature
PARAMETER(T=337.80d0)
* pressure
PARAMETER(p=101325.0d0)
* density
PARAMETER(ro=748.243d0)
* molar weight
PARAMETER(WM=0.0320419d0)

* bxv
* amf
* : determined through the simplex method

PARAMETER (MAXPAR=20,FTOL=1.0d-6)
DIMENSION PAR(MAXPAR)

* definition of the name of the external function
EXTERNAL EXT1

* density notices (methanol)
c 298.15K 786.327kg/m3
c 298.15K 1.38245kg/m3

dimension q(mclust), qtrans(mclust), qrot(mclust)
dimension qvib(mclust), qel(mclust)
dimension numpc(mclust)
dimension vdw(mclust), isigma(mclust)
dimension rIA(mclust), rIB(mclust), rIC(mclust)
dimension rnuh(mclust,3*numat*maxpc-6)
dimension rnu(mclust,3*numat*maxpc-6)
dimension zeroe(mclust)
dimension Ec(mclust),Escr(mclust)
* vm: for monomers in the cluster; v: mole of cluster
dimension vm(mclust),v(mclust),vdb(mclust)
character dummy*20
COMMON /DATA1/ nclust,numpc,vdw,v,qtrans,qrot,qvib,qel,
& isigma,rIA,rIB,rIC,rnu,zeroe,EC

*** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** *
set the number of clusters
c nclust=81

```

```

    read(*,*) nclust
  c   sclZPE=1.0d0
  c   f1scl=1.0d0
  c   f2scl=1.0d0
  c   f3scl=1.0d0
  c   amf=0.0d0
  c   read(*,*) T
  c   read(*,*) ro
* initial number of the random number generator:
  iseed=-1
*** ** *

```

* read in the Vdw(A3) cluster volumes (and numpc - monomer per cluster - values)

```

Open(unit=10,file='vdwvol.txt',status='old')
do i=1,nclust
  read(10,*,END=11) numpc(i), Vdw(i)
end do
* convert A3 to m3
11 do i=1,nclust
  Vdw(i)=Vdw(i)/1.0D30
end do

```

* set the initial cluster distribution (vmon=1.0d0); requires the numpc() array

```

Do i=1,nclust
  vm(i)=1.0d0/dbl(nclust)
  v(i)=vm(i)/dbl(numpc(i))
END DO

```

*** ** *
* read in all data
*** ** *

```

open(unit=20,file='qdata.txt',status='old')
Do i=1,nclust

```

*** read titles

```

read(20,'(A20)',END=14) dummy

```

*** read values for qtrans

* Vdw(i) volumes have been already read

*** read values for qrot

* unit: 10**(-40)g*cm**2

```

read(20,*,END=14) isigma(i), rIA(i),rIB(i),rIC(i)

```

*** read values for qvib

* read zero point vib. E in kcal/mol

```

read(20,*,END=14) zeroe(i)
do j=1,(3*numpc(i)*numat)-6
  read(20,*,END=14) rnuh(i,j)

```

* scale the wavenumbers:

```

if (rnuh(i,j).lt.1000) then
  rnuh(i,j)=f1scl*rnuh(i,j)
else if (rnuh(i,j).gt.1800) then
  rnuh(i,j)=f3scl*rnuh(i,j)
else
  rnuh(i,j)=f2scl*rnuh(i,j)

```

c write(*,*) rnuh(i,j)

end if

c convert wavenumber to frequency

```

rnu(i,j)=c*rnuh(i,j)*100.0d0

```

end do

*** read values for qel (in Hartree)

```

read(20,*,END=14) Ec(i)
Escr(i)=0.0d0
*** ** * make a conversion in case of eV unit.
c Ec(i)=Ec(i)*eVtoEh

```

```

*** *** ***
    EC(i)=(Ec(i)*sclE+Escrf(i))
    end do

14  continue

* initial value of the amf and bxv parameter for the simplex routine
44  amf=1.23d-24+ran1(iseed)*0.03d-24
    bxv=1.37d0+ran1(iseed)*0.006d0

    par(1)=amf
    par(2)=bxv
    NDIM=2

    call SMPLX(PAR,NDIM,ITER,FOPT,FTOL,NFEVAL,NDATA,EXT1)

    write(*,*)
* repeat the search with a different amf – bxv parameter pair
    goto 44

    amf=par(1)
    bxv=par(2)
c   write(*,*) amf,bxv

    end

FUNCTION RAN1(IDUM)
INTEGER IDUM,IA,IM,IQ,IR,NTAB,NDIV
REAL RAN1,AM,EPS,RNMX
PARAMETER (IA=16807,IM=2147483647,AM=1./IM,IQ=127773,IR=2836,
$NTAB=32,NDIV=1+(IM-1)/NTAB,EPS=1.2E-7,RNMX=1.-EPS)
* Minimal random number generator of Park and Miller with
* Bays-Durham shuffle and added safeguards. Returns a uniform
* random deviate between 0.0 and 1.0 (exclusive of the endpoint
* values). Call with idum a negative integer to initialize;
* thereafter, do not alter idum between successive deviates in a
* sequence. RNMX should approximate the largest floating value
* that is less than 1.
    INTEGER J,K,IV(NTAB),IY
    SAVE IV,IY
    DATA IV /NTAB*0/, IY /0/
    IF (IDUM.LE.0.OR.IY.EQ.0) THEN
        IDUM=MAX(-IDUM,1)
        DO J=NTAB+8,1,-1
            K=IDUM/IQ
            IDUM=IA*(IDUM-K*IQ)-IR*K
            IF (IDUM.LT.0) IDUM=IDUM+IM
            IF (J.LE.NTAB) IV(J)=IDUM
        END DO
        IY=IV(1)
    END IF
    K=IDUM/IQ
    IDUM=IA*(IDUM-K*IQ)-IR*K
    IF (IDUM.LT.0) IDUM=IDUM+IM
    J=1+IY/NDIV
    IY=IV(J)
    IV(J)=IDUM
    RAN1=MIN(AM*IY,RNMX)
    RETURN
END

FUNCTION EXT1(PAR)
IMPLICIT INTEGER*4 (I-N)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
PARAMETER (tol=1.0D-14,tolf=1.0d-8,mclust=100,maxpc=40)
* maxpc is the maximum number of molecules in a cluster
PARAMETER(h=6.62608D-34,pi=3.14159265358979d0)
PARAMETER(e=2.7182818284590452353602874713527d0)
PARAMETER(AV=6.02214D23,c=2.99792000d8,eV=1.6021765D-19)
PARAMETER(eVtoEh=0.036749309d0)
PARAMETER(bk=1.3806504D-23)

```

```

PARAMETER(hartree=2625.5d3)

* number of atoms in the molecule
PARAMETER(numat=6)

* Scale factor for Electronic Energy
PARAMETER(sclE=1.0d0)
* from database of ZPE scaling factors:
*for MP2(fc)/6-31+G**
c PARAMETER(sclZPE=0.97d0)
PARAMETER(sclZPE=1.0d0)
PARAMETER(f1scl=1.0d0,f2scl=1.0d0,f3scl=1.0d0)
c PARAMETER(sclZPE=0.982d0)
c PARAMETER(f1scl=0.84d0,f2scl=0.97d0,f3scl=0.95d0)

* temperature
PARAMETER(T=337.80d0)
* pressure
PARAMETER(p=101325.0d0)
* density
PARAMETER(ro=748.243d0)
* molar weight
PARAMETER(WM=0.0320419d0)

* bxv
* amf
* for liquid
PARAMETER (MAXPAR=20)
DIMENSION PAR(MAXPAR)

* density notices
c 298.15K 786.327kg/m3
c 298.15K 1.38245kg/m3

dimension q(mclust), qtrans(mclust), qrot(mclust)
dimension qvib(mclust), qel(mclust)
dimension numpc(mclust)
dimension vdw(mclust), isigma(mclust)
dimension rIA(mclust), rIB(mclust), rIC(mclust)
dimension rnuh(mclust,3*numat*maxpc-6)
dimension rnu(mclust,3*numat*maxpc-6)
dimension zeroe(mclust)
dimension Ec(mclust),Escrf(mclust)
* vm: for monomers in the cluster; v: mole of cluster
dimension vm(mclust),v(mclust),vdb(mclust)
character dummy*20
COMMON /DATA1/ nclust,numpc,vdw,v,qtrans,qrot,qvib,qel,
& isigma,rIA,rIB,rIC,rnu,zeroe,EC

v1p=0.0d0

amf=par(1)
bxv=par(2)
c bxv=1.4d0
Do i=1,nclust
vm(i)=1.0d0/dble(nclust)
v(i)=vm(i)/dble(numpc(i))
END DO

12 continue
c write(*,*) 'continue to calculations'
*** **
* Calculations for q
*** **

*** qtrans
* calculate Vexcl
Vexcl=0.0d0
DO i=1,nclust

```

```

    Vexcl=v(i)*Vdw(i)*AV+Vexcl
end do
Vexcl=bxv*Vexcl
* calculate qtrans
DO i=1,nclust
  qtrans(i)=(WM/ro-Vexcl)/
  $ (h/DSQRT(2.0d0*pi*numpc(i)*WM/AV*bk*T))**3
c   write(*,*) WM/ro,vexcl,qtrans(i)
end do
* calculate qrot
DO i=1,nclust
  qrot(i)=1.0d0/(isigma(i)*(h/2.0d0/pi)**3)*
  $ (sqrt(8.0d0*pi*(bk*T)**3*
  $ rIA(i)*rIB(i)*rIC(i)*(1.0d-40*1.0d-3*1.0d-4)**3))
c   write(*,*) qrot(i)
end do
* calculate qvib
do i=1,nclust
  qvib(i)=1.0d0
  do j=1,3*numpc(i)*numat-6
    if (rnu(i,j).lt.0.0d0) goto 73
    qvib(i)=qvib(i)*
c: Barbara Kirchner, theory of comp. liq.: exp(-h*rnu(i,j)/(2.0d0*bk*T))*
  $ (1.0d0-exp(-h*rnu(i,j)/(bk*T)))**(-1.0d0)
73 continue
  end do
c   write(*,(e24.10)) qvib(i)
end do
* calculate qel
do i=1,nclust
c   zeroe(i)=0.0d0
c   zeroe(1)=0.0d0
  DE=(Ec(i)*hartree/AV+zeroe(i)*sclZPE/AV*4.184*1.0d3)-
  $ amf*numpc(i)/(WM/ro)-
  $ (Ec(1)*hartree/AV+zeroe(1)*sclZPE/AV*4.184*1.0d3)*dble(numpc(i))
* if we want to write out the relative energies per monomers:
* write(*,*) DE*AV/dble(numpc(i))/1000.0d0

    qel(i)=exp(-1.0D0*DE/bk/T)
c   write(*,*) DE,bk,T
c   write(*,*) qel(i)
end do

* calculate qi
do i=1,nclust
  q(i) = qtrans(i)*qrot(i)*qvib(i)*qel(i)
c   write(*,*) q(i)
end do

*** --- *** --- End of calculations of q

fnp2=-10.0d0
fnp1=-10.0d0
dunit=1.0d0

IPREC=10**6
v0=0.0d0
30 I=0
10 I=I+1
  v1=dunit/DBLE(IPREC)*DBLE(I)+v0

* calculate fn
fn=-1.0d0
do j=1,nclust
  fn=fn+(numpc(j)*q(j)*AV**(numpc(j)-1)/q(1)**numpc(j))*v1**numpc(j)
end do
c   write(*,*) I,v1,fn

```



```

fnp2=fnp1
fnp1=fn
* when the function value change from negative to positive value.
if (fn.gt.0.0d0.and.fnp2.lt.0.0d0.and.fnp2.ne.-10.0d0) then
  v0=v1-dunit/DBLE(IPREC)
  dunit=dunit/1000.0d0
c   write(*,'(2f27.19)') fn,v1
  goto 30
end if
if (fn.gt.0.0d0) goto 20
goto 10
20 continue
c   write(*,'(A4,3f27.19)') 'FN: ',fn,fnp1,v1

do j=1,nclust
vm(j)=numpc(j)*q(j)*AV**(numpc(j)-1)/
$   q(1)**(numpc(j))*v1**numpc(j)
v(j)=vm(j)/dble(numpc(j))
end do

vms=0.0d0
do j=1,nclust
c   write(*,'(i7,f20.12)') numpc(j),vm(j)
  vms=vm(j)+vms
end do
c   write(*,'(8f27.19)') vms
c   write(*,*) v1p, v1

if (abs(v1p-v1).lt.tolf) then
c   write(*,*) v1p,v1
  goto 13
else
  v1p=v1
  goto 12
13 end if

VOLUME=WM/ro

do i=1,nclust
  vdb(i)=v(i)*AV
end do

sump=0.0d0
do i=1,nclust
  sump=sump+vdb(i)*(-1.0d0*amf**numpc(i)/VOLUME**2+
$   1.0d0*bk*T/
$   (VOLUME-vexcl))
end do
sump=sump-p

* Calculation of the G from Q partition function and calculation of the value of A
rlnQsz=0.0d0
rlnQn=0.0d0
do i=1,nclust
  vdb(i)=v(i)*AV
  rlnQsz=rlnQsz+vdb(i)*LOG(q(i))
* by applying the Stirling-formula
  rlnQn=rlnQn+vdb(i)*LOG(vdb(i))-vdb(i)
end do
rlnQ=rlnQsz-rlnQn
A=-bk*T*rlnQ
c   write(*,*) 'A= ',A*1.0d-3,'G= ',(A+p*(WM/ro))*1.0d-3
c   write(*,*) rlnQ, Volume,Vexcl

* last section to write out the partition functions for each cluster type

```

```

do i=1,nclust
c   write(*,'(i4,5g16.8)') i,q(i),qel(i),qtrans(i),qrot(i),qvib(i)

end do

if (DABS(DABS((A+p*(WM/ro))*1.0d-3)-69.37634d0).lt.0.01d0.and.
& dabs(sump).lt.20) then
c   write(*,'(4g20.14,A3)') amf,bxv,(A+p*(WM/ro))*1.0d-3,sump,*'
end if
if (DABS(DABS((A+p*(WM/ro))*1.0d-3)-69.51d0).lt.0.3d0.and.
& dabs(sump).lt.100000) then
c   write(*,*) amf,bxv,(A+p*(WM/ro))*1.0d-3,sump
end if
if (dabs(sump).lt.100000000) then

end if
write(*,*) amf,bxv,(A+p*(WM/ro))*1.0d-3,sump
G=(A+p*(WM/ro))*1.0d-3

c   write(*,*) '*',sump,G,qel,qrot,qvib,qtrans

ext1=ABS(sump)*ABS(G+71.3021d0)
c   write(*,*) '*',sump,G,sump*G,ext1,amf,bxv
end

*****
subroutine smplx(par,ndim,iter,fopt,ftol,nfeval,ndata,fn)
*****
c
c A FORTRAN subroutine to minimize a function with several variables
c via the SIMPLEX procedure
c
c (C) G. Tasi
c
c References:
c   J.A. Nelder, R. Mead: Computer J., 7, 308 (1965);
c
c   implicit real*8(a-h,o-z)
c   implicit integer*4(i-n)
c   parameter (maxpar=20,alpha=1.d0,beta=0.5d0,gamma=2.d0,itmax=5000)
c   dimension par(maxpar),p(maxpar+1,maxpar),y(maxpar+1),pr(maxpar)
c   dimension prr(maxpar),pbar(maxpar),st(maxpar)
c   data del/0.01d0/
c ***
c fn: dummy name of external function
c   (the call statement contains the real name)
c par(): on input it contains the first point of the initial simplex;
c   on output it contains the coordinates of the best point;
c fopt: on output it contains the function value at the best point;
c iter: on output it contains the number of steps performed;
c nfeval: number of function evaluations performed;
c maxpar: maximum dimension of the problem (function);
c ndim: actual dimension of the problem;
c itmax: maximum number of the steps in the procedure;
c alpha: factor of reflection;
c beta: factor of contraction;
c gamma: factor of expansion;
c ftol: tolerance for terminating the procedure;
c del: factor for generating the step vector;
c npts: number of the vertices of the actual simplex.
c ***
c   nfeval=0
c   npts=ndim+1
c   do i=1,ndim
c     st(i)=del*par(i)
c   gives the step size for a coordinate to a given point
c   st(i)=0.05d0
c   end do
c ***
c generation of the initial simplex
c ***

```

```

do j=1,ndim
do i=1,npts
c p(i,j) gives all coords(second) of one point(first) of the simplex
p(i,j)=par(j)
end do
p(j+1,j)=par(j)+st(j)
end do
do j=1,npts
do i=1,ndim
c gives the given points two coordinates
pr(i)=p(j,i)
cc write(*,*) pr(i)
end do
c gives the function value to the given point
y(j)=fn(pr)
cc write(*,*) y(j)
end do
nfeval=nfeval+npts
iter=0
c ***
c let's start the procedure
c ***
1 ibest=1
if(y(1).gt.y(2)) then
ibad=1
ibad2=2
else
ibad=2
ibad2=1
endif
c ***
c indices of the points of the simplex
c ibest: the best point
c ibad: the worst point
c ibad2: the 2nd worst point
c ***
do i=1,npts
if(y(i).lt.y(ibest)) ibest=i
if(y(i).gt.y(ibad)) then
ibad2=ibad
ibad=i
elseif((y(i).gt.y(ibad2)).and.(i.ne.ibad)) then
ibad2=i
endif
end do
c ***
c calculation of the centroid of the simplex
c ***
do j=1,ndim
tmp=0.d0
do i=1,npts
tmp=tmp+p(i,j)
end do
par(j)=tmp/npts
end do
c ***
c yc: the function value at the centroid of the simplex
c ***
yc=fn(par)
nfeval=nfeval+1
dvar=0.d0
do i=1,npts
tmp=y(i)-yc
dvar=dvar+tmp*tmp
end do
c ***
c dvar: standard deviation of the function values at the vertices of
c the simplex around the function value calculated at the centroid
c ***
dvar=dsqrt(dvar/npts)
c write(*, '(5x,a,i5,2(2x,f20.16))')
c & Iteration #,iter,y(ibest),dvar
if(dvar.le.ftol) then

```

```

c ***
c termination of the procedure
c ***
      fopt=y(ibest)
c   write(*,*) fopt
      do j=1,ndim
         par(j)=p(ibest,j)
      end do
      return
endif
if(iter.eq.itmax) then
  write*,'(10x,a)')
  &   'Too many iterations in the simplex routine.'
  return
endif
iter=iter+1
do j=1,ndim
  pbar(j)=0.d0
end do
do i=1,npts
  if(i.ne.ibad) then
    do j=1,ndim
      pbar(j)=pbar(j)+p(i,j)
    end do
  endif
end do
c ***
c reflection of the simplex
c ***
      do j=1,ndim
         pbar(j)=pbar(j)/ndim
         pr(j)=(1.d0+alpha)*pbar(j)-alpha*p(ibad,j)
      end do
      ypr=fn(pr)
      nfeval=nfeval+1
      if(ypr.le.y(ibest)) then
c ***
c expansion of the simplex
c ***
         do j=1,ndim
            prr(j)=gamma*pr(j)+(1.d0-gamma)*pbar(j)
         end do
         yprr=fn(prr)
         nfeval=nfeval+1
         if(yprr.lt.y(ibest)) then
            do j=1,ndim
               p(ibad,j)=prr(j)
            end do
            y(ibad)=yprr
c   write*,'(10x,a)') 'expansion'
         else
            do j=1,ndim
               p(ibad,j)=pr(j)
            end do
            y(ibad)=ypr
c   write*,'(10x,a)') 'reflection'
         endif
         elseif(ypr.ge.y(ibad2)) then
            if(ypr.lt.y(ibad)) then
               do j=1,ndim
                  p(ibad,j)=pr(j)
               end do
               y(ibad)=ypr
            endif
c ***
c contraction of the simplex
c ***
            do j=1,ndim
               prr(j)=beta*p(ibad,j)+(1.d0-beta)*pbar(j)
            end do
            yprr=fn(prr)
            nfeval=nfeval+1
            if(yprr.lt.y(ibad)) then

```

```

        do j=1,ndim
            p(ibad,j)=pr(j)
        end do
        y(ibad)=ypr
c       write(*,'(10x,a)') 'contraction'
    else
        do i=1,npts
            if(i.ne.ibest) then
c ***
c contraction of the simplex around its best point
c ***
                do j=1,ndim
                    pr(j)=0.5d0*(p(i,j)+p(ibest,j))
                    p(i,j)=pr(j)
                end do
                y(i)=fn(pr)
                nfeval=nfeval+1
c       write(*,'(10x,a)') 'contraction'
            endif
        end do
    endif
else
    do j=1,ndim
        p(ibad,j)=pr(j)
    end do
    y(ibad)=ypr
c   write(*,'(10x,a)') 'reflection'
endif
goto 1
end

```

```

PROGRAM QCE-G
  IMPLICIT INTEGER*4 (I-N)
  IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
  PARAMETER(tol=1.0D-14,tolf=1.0d-8,mclust=100,maxpc=40)
  * maxpc is the maximum number of molecules in a cluster
  PARAMETER(h=6.62608D-34,pi=3.14159265358979d0)
  PARAMETER(e=2.7182818284590452353602874713527d0)
  PARAMETER(AV=6.02214D23,c=2.99792000d8,eV=1.6021765D-19)
  PARAMETER(eVtoEh=0.036749309d0)
  PARAMETER(bk=1.3806504D-23)
  PARAMETER(hartree=2625.5d3)

  * number of atoms in the molecule
  PARAMETER(numat=6)

  * Scale factor for Electronic Energy
  PARAMETER(sclE=1.0d0)
  * from database of ZPE scaling factors:
  *for MP2(fc)/6-31+G**
  c PARAMETER(sclZPE=0.97d0)
  *for any other case
  PARAMETER(sclZPE=1.0d0)
  PARAMETER(f1scl=1.0d0,f2scl=1.0d0,f3scl=1.0d0)
  c PARAMETER(sclZPE=0.982d0)
  c PARAMETER(f1scl=0.84d0,f2scl=0.97d0,f3scl=0.95d0)

  * temperature
  PARAMETER(T=337.632d0)
  * pressure
  PARAMETER(p=101325.0d0)
  * density
  PARAMETER(ro=1.22079d0)
  * molar weight
  PARAMETER(WM=0.0320419d0)

  * bxv
  * amf

  dimension q(mclust), qtrans(mclust), qrot(mclust)
  dimension qvib(mclust), qel(mclust)
  dimension numpc(mclust)
  dimension vdw(mclust), isigma(mclust)
  dimension rIA(mclust), rIB(mclust), rIC(mclust)
  dimension rnuh(mclust,3*numat*maxpc-6)
  dimension rnu(mclust,3*numat*maxpc-6)
  dimension zeroe(mclust)
  dimension Ec(mclust),Escrff(mclust)
  * vm: for monomers in the cluster; v: mole of cluster
  dimension vm(mclust),v(mclust),vdb(mclust)
  character dummy*20

  *** **
  * set the number of clusters
  c nclust=9
  read(*,*) nclust
  iseed=-101
  *** **

  * read in the Vdw(A3) cluster volumes (and numpc (monomer per cluster) values)
  Open(unit=10,file='vdwvol_mp2.txt',status='old')
  do i=1,nclust
    read(10,*,END=11) numpc(i), Vdw(i)
  end do
  * convert A3 to m3
  11 do i=1,nclust
    Vdw(i)=Vdw(i)/1.0D30
  end do

```

```

* set the initial cluster distribution (vmon=1.0d0); requires the numpc() array
Do i=1,nclust
  vm(i)=1.0d0/dble(nclust)
  v(i)=vm(i)/dble(numpc(i))
END DO

*** **
* read in all data
*** **
  open(unit=20,file='qdata_mp2.txt',status='old')
  Do i=1,nclust

*** read titles
  read(20,'(A20)',END=14) dummy

*** read values for qtrans
*   Vdw(i) volumes have been already read

*** read values for qrot
*   unit: 10**(-40)g*cm**2
  read(20,*,END=14) isigma(i), rIA(i),rIB(i),rIC(i)

*** read values for qvib
*   read zero point vib. E in kcal/mol
  read(20,*,END=14) zeroe(i)
  do j=1,(3*numpc(i)*numat)-6
    read(20,*,END=14) rnuh(i,j)

*   scale the wavenumbers:
  if (rnuh(i,j).lt.1000) then
    rnuh(i,j)=f1scl*rnuh(i,j)
  else if (rnuh(i,j).gt.1800) then
    rnuh(i,j)=f3scl*rnuh(i,j)
  else
    rnuh(i,j)=f2scl*rnuh(i,j)
c   write(*,*) rnuh(i,j)
  end if
c   convert wavenumber to frequency
  rnu(i,j)=c*rnuh(i,j)*100.0d0

  end do

*** read values for qel (in Hartree)
  Escrf(i)=0.0d0
  read(20,*,END=14) Ec(i)
c   ,Escrf(i)
  Escrf(i)=0.0d0
*** ** make a conversion in case of eV unit.
c   Ec(i)=Ec(i)*eVtoEh
*** **
  EC(i)=(Ec(i)*sclE+Escrf(i))
  end do

14  continue

  iseed=-104
19  v1p=0.0d0

  amf=1.0d-25+ran1(iseed)*9.0d-24
  bxv=1.0d0+ran1(iseed)*1.0d0
  Do i=1,nclust
    vm(i)=1.0d0/dble(nclust)
    v(i)=vm(i)/dble(numpc(i))
  END DO

12  continue
c   write(*,*) 'continue to calculations'
*** **
* Calculations for q
*** **

```

```

*** qtrans
* calculate Vexcl
Vexcl=0.0d0
DO i=1,nclust
  Vexcl=v(i)*Vdw(i)*AV+Vexcl
end do
Vexcl=bxv*Vexcl
* calculate qtrans
DO i=1,nclust
  qtrans(i)=(WM/ro-Vexcl)/
$ (h/DSQRT(2.0d0*pi*numpc(i)*WM/AV*bk*T))**3
c write(*,*) WM/ro,vexcl,qtrans(i)
end do
* calculate qrot
DO i=1,nclust
  qrot(i)=1.0d0/(isigma(i)*(h/2.0d0/pi)**3)*
$ (sqrt(8.0d0*pi*(bk*T)**3*
$ rIA(i)*rIB(i)*rIC(i)*(1.0d-40*1.0d-3*1.0d-4)**3))
c write(*,*) qrot(i)
end do
* calculate qvib
do i=1,nclust
  qvib(i)=1.0d0
  do j=1,3*numpc(i)*numat-6
    if (rnu(i,j).lt.0.0d0) goto 73
    qvib(i)=qvib(i)*
c: Barbara Kirchner, theory of comp. liq.: exp(-h*rnu(i,j)/(2.0d0*bk*T))*
$ (1.0d0-exp(-h*rnu(i,j)/(bk*T)))**(-1.0d0)
73 continue
end do
c write(*,(e24.10)) qvib(i)
end do
* calculate qel
do i=1,nclust
c zeroe(i)=0.0d0
c zeroe(1)=0.0d0
DE=(Ec(i)*hartree/AV+zeroe(i)*sclZPE/AV*4.184*1.0d3)-
$ amf*numpc(i)/(WM/ro)-
$(Ec(1)*hartree/AV+zeroe(1)*sclZPE/AV*4.184*1.0d3)*dble(numpc(i))
* if we want to write out the relative energies per monomers:
* write(*,*) DE*AV/dble(numpc(i))/1000.0d0

  qel(i)=exp(-1.0D0*DE/bk/T)
c write(*,*) DE,bk,T
c write(*,*) qel(i)
end do

* calculate qi
do i=1,nclust
  q(i) = qtrans(i)*qrot(i)*qvib(i)*qel(i)
c write(*,*) q(i)
end do

*** --- *** --- End of calculations of q

fnp2=-10.0d0
fnp1=-10.0d0
dunit=1.0d0

IPREC=10**6
v0=0.0d0
30 I=0
10 I=I+1
v1=dunit/DBLE(IPREC)*DBLE(I)+v0

* calculate fn
fn=-1.0d0
do j=1,nclust
  fn=fn+(numpc(j)*q(j)*AV**(numpc(j)-1)/q(1)**numpc(j))*v1**numpc(j)

```



```

end do
c  write(*,*) I,v1,fn

fnp2=fnp1
fnp1=fn
* when the function value change from negative to positive value.
if (fn.gt.0.0d0.and.fnp2.lt.0.0d0.and.fnp2.ne.-10.0d0) then
  v0=v1-dunit/DBLE(IPREC)
  dunit=dunit/1000.0d0
c  write(*,'(2f27.19)') fn,v1
  goto 30
end if
if (fn.gt.0.0d0) goto 20
goto 10
20 continue
c  write(*,'(A4,3f27.19)') 'FN: ',fn,fnp1,v1

do j=1,nclust
vm(j)=numpc(j)*q(j)*AV**(numpc(j)-1)/
$  q(1)**(numpc(j))*v1**numpc(j)
v(j)=vm(j)/dble(numpc(j))
end do

vms=0.0d0
do j=1,nclust
c  write(*,'(i7,f20.12)') numpc(j),vm(j)
vms=vm(j)+vms
end do
c  write(*,'(8f27.19)') vms
c  write(*,*) v1p, v1

if (abs(v1p-v1).lt.tolf) then
c  write(*,*) v1p,v1
  goto 13
else
  v1p=v1
  goto 12
13 end if

c  do k=-10**6,10**6
c  amfm=1.0d-1*dble(k)/10**6

c  ft1=-1.0d0*p
c  ft2=0.0d0
c  do i=1,nclust
c  ft2=ft2+AV*bk*T*v(i)
c  end do
c  ft2=ft2+p*vexcl
c  ft3=0.0d0
c  do i=1,nclust
c  ft3=ft3+numpc(i)*v(i)*amfm
c  end do
c  ft4=ft3

VOLUME=W/ro

do i=1,nclust
  vdb(i)=v(i)*AV
end do

sump=0.0d0
do i=1,nclust
  sump=sump+vdb(i)*(-1.0d0*amf*numpc(i)/VOLUME**2+
$  1.0d0*bk*T/
$  (VOLUME-vexcl))
end do
sump=sump-p

```

```

* Calculation of the G from Q partition function and calculation of the value of A
  rlnQsz=0.0d0
  rlnQn=0.0d0
  do i=1,nclust
    vdb(i)=v(i)*AV
    rlnQsz=rlnQsz+vdb(i)*LOG(q(i))
* by applying the Stirling-formula
    rlnQn=rlnQn+vdb(i)*LOG(vdb(i))-vdb(i)
  end do
  rlnQ=rlnQsz-rlnQn
  A=-bk*T*rlnQ
c   write(*,*) 'A= ',A*1.0d-3,'G= ',(A+p*(WM/ro))*1.0d-3
c   write(*,*) rlnQ, Volume,Vexcl

* last section to write out the partition functions for each cluster type
do i=1,nclust
c   write(*,'(i4,5g16.8)') i,q(i),qel(i),qtrans(i),qrot(i),qvib(i)

  end do

  if (DABS(DABS((A+p*(WM/ro))*1.0d-3)-69.37634d0).lt.0.01d0.and.
& dabs(sump).lt.20) then
c   write(*,'(4g20.14,A3)') amf,bxv,(A+p*(WM/ro))*1.0d-3,sump,*'
  end if
  if (DABS(DABS((A+p*(WM/ro))*1.0d-3)-69.51d0).lt.0.3d0.and.
& dabs(sump).lt.100000) then
c   write(*,*) amf,bxv,(A+p*(WM/ro))*1.0d-3,sump
  end if
  if (dabs(sump).lt.100000000) then
    write(*,*) amf,bxv,(A+p*(WM/ro))*1.0d-3,sump
  end if

  goto 19

end

FUNCTION RAN1(IDUM)
INTEGER IDUM,IA,IM,IQ,IR,NTAB,NDIV
REAL RAN1,AM,EPS,RNMX
PARAMETER (IA=16807,IM=2147483647,AM=1./IM,IQ=127773,IR=2836,
$NTAB=32,NDIV=1+(IM-1)/NTAB,EPS=1.2E-7,RNMX=1.-EPS)
* Minimal random number generator of Park and Miller with
* Bays-Durham shuffle and added safeguards. Returns a uniform
* random deviate between 0.0 and 1.0 (exclusive of the endpoint
* values). Call with idum a negative integer to initialize;
* thereafter, do not alter idum between successive deviates in a
* sequence. RNMX should approximate the largest floating value
* that is less than 1.
  INTEGER J,K,IV(NTAB),IY
  SAVE IV,IY
  DATA IV /NTAB*0/, IY /0/
  IF (IDUM.LE.0.OR.IY.EQ.0) THEN
    IDUM=MAX(-IDUM,1)
    DO J=NTAB+8,1,-1
      K=IDUM/IQ
      IDUM=IA*(IDUM-K*IQ)-IR*K
      IF (IDUM.LT.0) IDUM=IDUM+IM
      IF (J.LE.NTAB) IV(J)=IDUM
    END DO
    IY=IV(1)
  END IF
  K=IDUM/IQ
  IDUM=IA*(IDUM-K*IQ)-IR*K
  IF (IDUM.LT.0) IDUM=IDUM+IM
  J=1+IY/NDIV
  IY=IV(J)
  IV(J)=IDUM
  RAN1=MIN(AM*IY,RNMX)
  RETURN
END

```

```

PROGRAM QCE-bxvfit
IMPLICIT INTEGER*4 (I-N)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
PARAMETER(tol=1.0D-14,tolf=1.0d-8,mclust=100,maxpc=40)
* maxpc is the maximum number of molecules in a cluster
PARAMETER(h=6.62608D-34,pi=3.14159265358979d0)
PARAMETER(e=2.7182818284590452353602874713527d0)
PARAMETER(AV=6.02214D23,c=2.99792000d8,eV=1.6021765D-19)
PARAMETER(eVtoEh=0.036749309d0)
PARAMETER(bk=1.3806504D-23)
PARAMETER(hartree=2625.5d3)

* number of atoms in the molecule
PARAMETER(numat=6)

* Scale factor for Electronic Energy
PARAMETER(sclE=1.0d0)
* from database of ZPE scaling factors:
*for MP2(fc)/6-31+G**
c PARAMETER(sclZPE=0.97d0)
*for any other case
PARAMETER(sclZPE=1.0d0)
PARAMETER(f1scl=1.0d0,f2scl=1.0d0,f3scl=1.0d0)
c PARAMETER(sclZPE=0.982d0)
c PARAMETER(f1scl=0.84d0,f2scl=0.97d0,f3scl=0.95d0)

* temperature
PARAMETER(T=373.15d0)
* pressure
PARAMETER(p=101325.0d0)
* density
PARAMETER(ro=1.06600d0)
* molar weight
PARAMETER(WM=0.0320419d0)

* amf
* for liquid
PARAMETER(amf=6.4703d-24)

* density notices
c 298.15K 786.327kg/m3
c 298.15K 1.38245kg/m3

dimension q(mclust), qtrans(mclust), qrot(mclust)
dimension qvib(mclust), qel(mclust)
dimension numpc(mclust)
dimension vdw(mclust), isigma(mclust)
dimension rIA(mclust), rIB(mclust), rIC(mclust)
dimension rnuh(mclust,3*numat*maxpc-6)
dimension rnu(mclust,3*numat*maxpc-6)
dimension zeroe(mclust)
dimension Ec(mclust),Escrif(mclust)
* vm: for monomers in the cluster; v: mole of cluster
dimension vm(mclust),v(mclust),vdb(mclust)
character dummy*20

*** **
* set the number of clusters
c nclust=9
read(*,*) nclust
*** **

* bxv
bxv1=0.4d0
bxv2=100d0

* read in the Vdw(A3) cluster volumes (and numpc (monomer per cluster) values)
Open(unit=10,file='vdwvol_mp2.txt',status='old')
do i=1,nclust
read(10,*,END=11) numpc(i), Vdw(i)
end do

```

```

* convert A3 to m3
11 do i=1,nclust
    Vdw(i)=Vdw(i)/1.0D30
end do

* set the initial cluster distribution (vmon=1.0d0); requires the numpc() array
Do i=1,nclust
    vm(i)=1.0d0/dbl(nclust)
    v(i)=vm(i)/dbl(numpc(i))
END DO

*** **
* read in all data
*** **
    open(unit=20,file='qdata_mp2.txt',status='old')
    Do i=1,nclust

*** read titles
    read(20,'(A20)',END=14) dummy

*** read values for qtrans
* Vdw(i) volumes have been already read

*** read values for qrot
* unit: 10**(-40)g*cm**2
    read(20,*,END=14) isigma(i), rIA(i),rIB(i),rIC(i)
* make a change in the I(a,b,c) values:
    rIA(i)=rIA(i)*1.0d0
    rIB(i)=rIB(i)*1.0d0
    rIC(i)=rIC(i)*1.0d0

*** read values for qvib
* read zero point vib. E in kcal/mol
    read(20,*,END=14) zeroe(i)
    do j=1,(3*numpc(i)*numat)-6
        read(20,*,END=14) rnuh(i,j)

* scale the wavenumbers:
    if (rnuh(i,j).lt.1000) then
        rnuh(i,j)=f1scl*rnuh(i,j)
    else if (rnuh(i,j).gt.1800) then
        rnuh(i,j)=f3scl*rnuh(i,j)
    else
        rnuh(i,j)=f2scl*rnuh(i,j)
c    write(*,*) rnuh(i,j)
    end if
c    convert wavenumber to frequency
    rnu(i,j)=c*rnuh(i,j)*100.0d0

    end do

*** read values for qel (in Hartree!!)
    Escr(i)=0.0d0
    read(20,*,END=14) Ec(i)
c    ,Escr(i)
        Escr(i)=0.0d0
*** ** make a conversion in case of eV unit.
c    Ec(i)=Ec(i)*eVtoEh
*** **
        EC(i)=(Ec(i)*sclE+Escr(i))
    end do

14    write(*,*)

    do iii=1,40
        if (iii.ne.1.and.sump.lt.0.9d0.and.sump.gt.-0.9d0) goto 43
        bxv=(bxv1+bxv2)/2.0d0
        v1p=0.0d0
12    write(*,*) 'continue to calculations'

```

```

*** ** *
* Calculations for q
*** ** *

*** qtrans
* calculate Vexcl
Vexcl=0.0d0
do i=1,nclust
  Vexcl=v(i)*Vdw(i)*AV+Vexcl
end do
Vexcl=bxv*Vexcl
* calculate qtrans
do i=1,nclust
  qtrans(i)=(WM/ro-Vexcl)/
$ (h/DSQRT(2.0d0*pi*numpc(i)*WM/AV*bk*T))**3
c write(*,*) WM/ro,vexcl,qtrans(i)
end do
* calculate qrot
do i=1,nclust
  qrot(i)=1.0d0/(isigma(i)*(h/2.0d0/pi)**3)*
$ (sqrt(8.0d0*pi*(bk*T)**3*
$ rIA(i)*rIB(i)*rIC(i)*(1.0d-40*1.0d-3*1.0d-4)**3))
c write(*,*) qrot(i)
c qrot(i)=1.0d0
end do
* calculate qvib
do i=1,nclust
  qvib(i)=1.0d0
  do j=1,3*numpc(i)*numat-6
    if (rnu(i,j).lt.0.0d0) goto 73
    qvib(i)=qvib(i)*
c: Barbara Kirchner, theory of comp. liq.: exp(-h*rnu(i,j)/(2.0d0*bk*T))*
$ (1.0d0-exp(-h*rnu(i,j)/(bk*T)))*(-1.0d0)
73 continue
end do
c write(*,(e24.10)) qvib(i)
end do
* calculate qel
do i=1,nclust
c zeroe(i)=0.0d0
c zeroe(1)=0.0d0
DE=(Ec(i)*hartree/AV+zeroe(i)*sclZPE/AV*4.184*1.0d3)-
$ amf*numpc(i)/(WM/ro)-
$(Ec(1)*hartree/AV+zeroe(1)*sclZPE/AV*4.184*1.0d3)*dble(numpc(i))
* if we want to write out the relative energies per monomers:
* write(*,*) DE*AV/dble(numpc(i))/1000.0d0

  qel(i)=exp(-1.0D0*DE/bk/T)
c write(*,*) DE,bk,T
c write(*,*) qel(i)
end do

* calculate qi
do i=1,nclust
  q(i) = qtrans(i)*qrot(i)*qvib(i)*qel(i)
c write(*,*) q(i)
end do

*** --- ** * --- End of calculations of q

fnp2=-10.0d0
fnp1=-10.0d0
dunit=1.0d0

IPREC=10**6
v0=0.0d0
30 I=0
10 I=I+1
v1=dunit/DBLE(IPREC)*DBLE(I)+v0

* calculate fn
fn=-1.0d0

```

```

do j=1,nclust
fn=fn+(numpc(j)*q(j)*AV**(numpc(j)-1)/q(1)**numpc(j))*v1**numpc(j)
end do
c  write(*,*) v1,fn

fnp2=fnp1
fnp1=fn
* when the function value change from negative to positive value.
if (fn.gt.0.0d0.and.fnp2.lt.0.0d0.and.fnp2.ne.-10.0d0) then
v0=v1-dunit/DBLE(IPREC)
dunit=dunit/1000.0d0
c  write(*,(2f27.19)) fn,v1
goto 30
end if
if (fn.gt.0.0d0) goto 20
goto 10
20 continue
c  write(*,(A4,3f27.19)) 'FN: ',fn,fnp1,v1

do j=1,nclust
vm(j)=numpc(j)*q(j)*AV**(numpc(j)-1)/
$  q(1)**(numpc(j))*v1**numpc(j)
v(j)=vm(j)/db1e(numpc(j))
end do

vms=0.0d0
do j=1,nclust
write(*,(i7,f20.12)) numpc(j),vm(j)
vms=vm(j)+vms
end do
write(*,(8f27.19)) vms
c  write(*,*) v1p, v1

if (abs(v1p-v1).lt.tolf) then
c  write(*,*) v1p,v1
goto 13
else
v1p=v1
goto 12
13 end if

VOLUME=WM/ro

do i=1,nclust
vdb(i)=v(i)*AV
end do

c  do k=1,10**8
c  amf=4.8842d-24+1.0d-25*dble(k)/10**8

sump=0.0d0
do i=1,nclust
sump=sump+vdb(i)*(-1.0d0*amf*numpc(i)/VOLUME**2+
$  1.0d0*bk*T/
$  (VOLUME-vexcl))
end do
sump=sump-p
write(*,*) 'amf= ', amf, bxv, 'p(calc)-101325.0= ', sump
if (sump.lt.0.0d0) bxv1=bxv
if (sump.gt.0.0d0) bxv2=bxv

* Calculation of the G from Q partition function and calculation of the value of A
rlnQsz=0.0d0
rlnQn=0.0d0
do i=1,nclust
vdb(i)=v(i)*AV
rlnQsz=rlnQsz+vdb(i)*LOG(q(i))
* by applying the Stirling-formula

```

```

    rlnQn=rlnQn+vdb(i)*LOG(vdb(i))-vdb(i)
end do
rlnQ=rlnQsz-rlnQn
A=-bk*T*rlnQ
write(*,*) 'A= ',A*1.0d-3,'G= ',(A+p*(WM/ro))*1.0d-3
write(*,*) rlnQ, Volume,Vexcl

* last section to write out the partition functions for each cluster type
do i=1,nclust
write(*,'(i4.5g16.8)') i,q(i),qel(i),qtrans(i),qrot(i),qvib(i)

end do

* calculate the intercluster interaction for one methanol
rinter=0.0d0
do i=1,nclust
rinter=v(i)*numpc(i)*amf/(WM/ro)*AV+rinter
end do
write(*,*) rinter
* calculate the same - but differently
rinter=0.0d0
do i=1,nclust
rinter=v(i)*(Ec(i)-numpc(i)*Ec(1))*AV+rinter
end do
write(*,*) rinter*hartree/AV

end do
43 end

```

Köszönetnyilvánítás

Köszönöm témavezetőmnek, Dr. Kunsági-Máté Sándor egyetemi docens úrnak munkám során nyújtott segítségét.

Köszönöm Dr. Walter M.F. Fabian professzor úrnak (Karl-Franzens Universitaet Graz, Institute für Chemie) és Dr. Anne-Marie Kelterer professzor asszonynak (Technische Universitaet Graz, Institute für Physikalische und Theoretische Chemie) az elméleti munka során nyújtott segítségüket, továbbá a fent említett intézetek rendelkezésre bocsátott számítógépidejét.

A kvantumkémiai számítások egy része a Nemzeti Információs Infrastruktúra Fejlesztési Iroda (NIIF) SunFire 15000 szuperszámítógépén történt.