

Ammóniában oldott elektron elméleti vizsgálata

Szakdolgozat
Kémia Alapszak

BARANYI BENCE

Témavezető: Dr Túri László

Fizikai Kémiai Tanszék



Eötvös Loránd Tudományegyetem, Budapest
Természettudományi Kar
Kémiai Intézet
A védés helye: Fizikai Kémiai Tanszék
2016

Köszönetnyilvánítás

Szeretném megköszönni témavezetőmnek, Túri Lászlónak, hogy nála írhattam meg a szakdolgozatomat. köszönöm a végtelen türelmét és minden segítségét.

Köszönet illeti Pohl Gábort, aki nélkül ez a dolgozat nem születhetett volna meg. Köszönöm, hogy bármikor fordulhattam hozzá és a sok jó tanácsot, amit kaptam.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés
 2. Irodalmi összefoglaló
 - 2.1 Kísérletek
 - 2.2 Elméleti leírás
 - 2.3 Hidratált elektron
 3. Célkitűzés
 4. Saját munka ismertetése
 - 4.1 Elméleti leírás
 - 4.2 Számolások ismertetése
 - 4.3 Eredmények
 5. Szakdolgozat összefoglaló
 6. Summary
- Irodalomjegyzék

1. Bevezetés

A témához tartozó alapvető kísérlet a kémiában nem jártasak számára is ismerős lehet. Ha folyékony ammóniába nátrium darabot ejtünk, az ammónia kékre színeződik. A Davy által már több mint 200 éve feljegyzett jelenségről csak 19. század elején derült ki, hogy a színváltozást a nátriumról leszakadó, oldódó elektronok okozzák. Maga a kísérlet egyszerűsége és látványossága miatt ma már minden alapszintű kémiai laborgyakorlat része, a jelenség elméleti magyarázata azonban a még mindig hiányos. Ez különösen érdekesnek tűnhet, ha megnézzük, hogy az ehhez hasonló témájú, vízben oldott elektron jelenségnek számtalan publikációja született, és a mai napig folytatódik az írásuk. Ez a dolgozat beszámol pár a témában publikált eredményekről és új, alapszintű számolásokat mutat be, amelyek rámutatnak a téma hiányosságaira, valamint alkalmasak lehetnek arra, hogy belőlük kiindulva, a vízben oldott elektron mellett, ez a jelenség is megkapja a jövőben a megérdemelt figyelmet.

2. Irodalmi összefoglaló

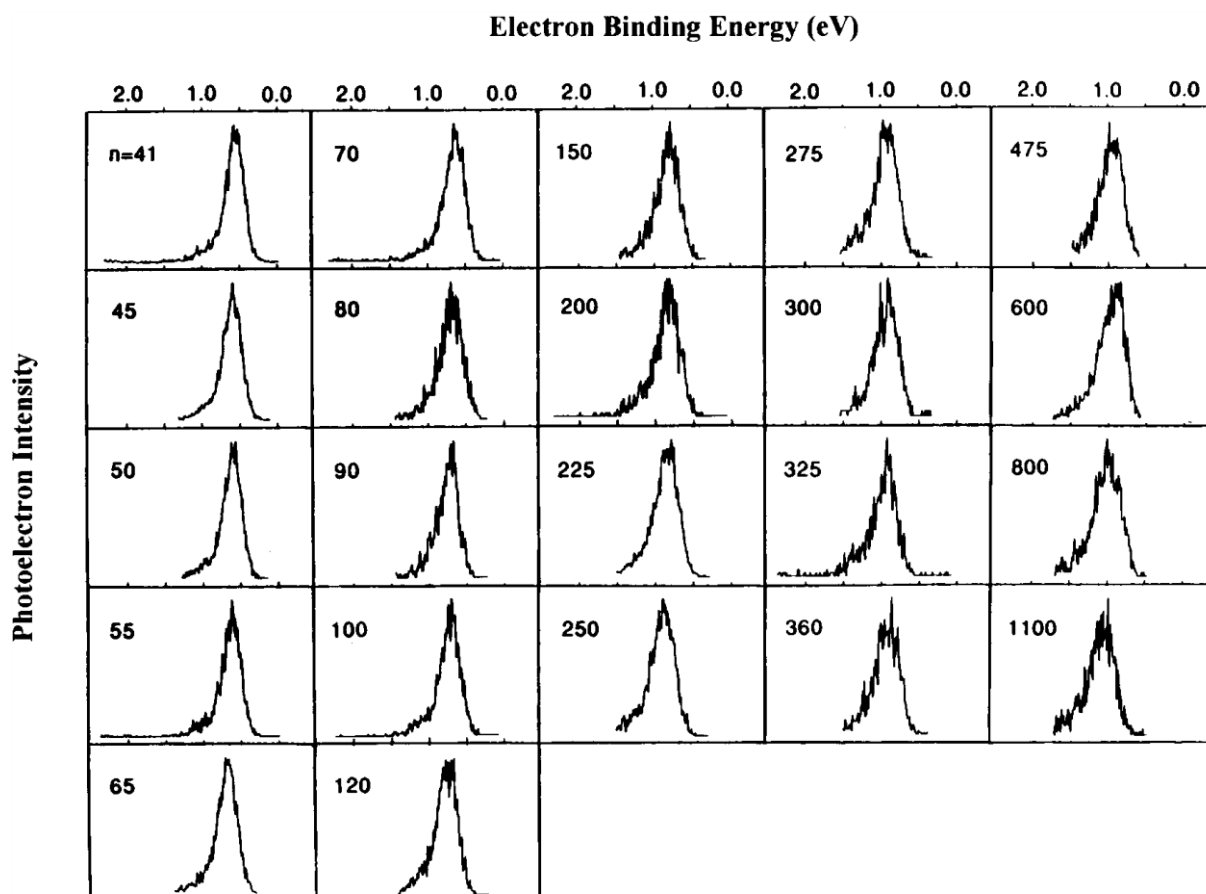
2.1 Kísérletek

Sir Humphry Davy 1807-1809 között végzett kísérletei között elsőként észlelte ammóniában oldott elektronokat. A nátrium ammóniához való hozzáadását követő kék szín megjelenését hosszú ideig komplexek létrejöttével magyarázták. Charles A. Kraus a vizsgálatait után 1907-ben vetette fel, hogy a valójában lejátszódó folyamat a fémből való elektronok felszabadulása és oldódása. Más fémekkel és más oldószerekben később ugyanúgy elő tudták állítani a kék színt, és az oldott elektron témája (pl vízben, alkoholokban, éterekben) fokozatosan elterjedt, mivel úgy gondolták, hogy a szolvatált elektron fontos szerepet játszhat sok kémiai folyamatban.

Tömbfázisú (végtelen számú molekulát tartalmazó) oldószer rendszerekben az elektron oldása nem egyéni molekulák által, hanem több molekula részvételével történik. Ezt felismerve születtek az első elméletek, hogy véges számú oldószer molekulát tartalmazó rendszerek is képesek lehetnek megkötni az elektront, úgynevezett klaszterek kialakításával. Ez a téma sokakat foglalkoztatott, így az 1980-as években sikerült is először megfigyelni a klasztereket, tömegspektrometria segítségével.[1-4] A kezdetben arra való törekvések, hogy megtalálják a minimális számú molekulát, amely képes megkötni az elektront, mára már túlnőttek magukon, leginkább arra terelve a figyelmet, hogy mi a klaszterek kapcsolata a tömbfázisban lévő megfelelőjükkel.

E kérdés válaszának keresését láthatjuk H. W. Sarkas és társai munkásságában.[5] Ezen szerzők anionokat képeztek, amelyeket felgyorsításuk után tömeg szerint szétválasztottak. Az így szétválasztott ionokat besugározták argon lézer által kibocsájtott fotonokkal, majd a kilépő elektronok energiáját mérték.[6] Az anion klaszterek előállításához nagynyomású ammóniát használtak, amely egy nagyon kis nyíláson keresztül egy nagy vákuum alatt lévő térbe engedtek. Az így kitáguló gázba közvetlenül juttatták az alacsony energiájú elektronokat. A kísérlet folyamán a tágulásra használt tér 0 °C hőmérsékletű, a gáz 4-7 atm nyomású, 30%-os ammónia/argon keverék volt (50%-os ammónia/argon keverék a legnagyobb klaszterekhez). Ezen körülmények között garantáltan csak a negatív töltésű ammónia klaszterek keletkeznek, $n=35-1350$ ammóniát tartalmazva, amit tömegspektrumok egyeztetésével igazoltak. A kapott fotoelektron spektrumok mindegyike egy aszimmetrikus csúccsal rendelkezik (1. ábra), amelyek maximuma a VDE értéknek felel meg. A vertical

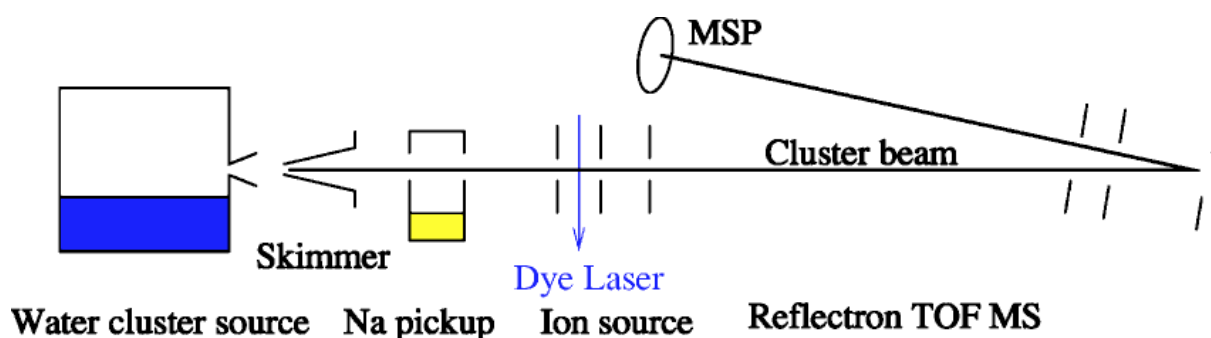
detachment energy az az energia, amellyel a legkönnyebben eltávolítható elektron lehasíthatjuk anélkül, hogy megváltoztatnánk a geometriát. A kapott csúcsok vékonysága (más rendszereknél a csúcsok szélesebbek) magyarázható az ammóniák közötti gyenge kölcsönhatással. Ennek következtében nagy geometriai változás is csak kis energetikai változással jár.



1. ábra Negatív ammónia klaszterek fotoelektron spektruma (FIG. 1. az [5] referenciában)

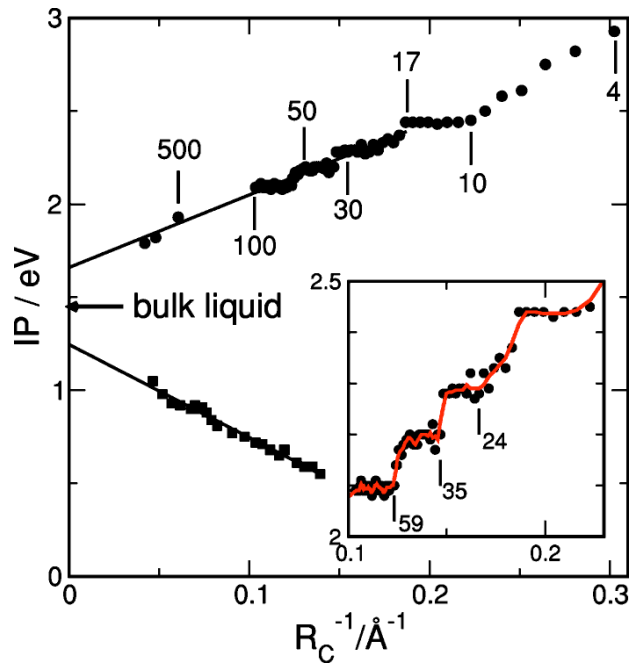
A mért VDE-k segítségével $n=\infty$ - re kaphatunk egy extrapolált értéket, ami a kísérlet alapján a tömbfázisra jellemző VDE érték (1,25 eV). Ennek összehasonlítása tömbfázisra mért, kísérleti VDE értékkel a cél. Ilyen mérést azonban nem végeztek tömbfázisra, csak a PET (photoelectric threshold) értéket határozták meg. Ez az a minimális foton energia, amelynél már észlelhetünk fotoelektron jelet a tömbfázisból. Tekintve a PET értékek meghatározásának nehézségét és, hogy nincs tömbfázisra mért VDE érték, valamint látva a kis eltérést a meglévő adatok között, az írók a tömbfázis PET-át vetették össze az extrapolált VDE-vel. A levont következtetés: az elkészített klaszterek a tömbfázisú ammóniában oldott elektron egy kifejletlen („embryonic”) formája, amelyek a méret növelésével (klaszttereket alkotó ammóniák száma) egyre jobban megközelítik a kondenzált fázist.

Ammónia klasztereket nem csak önmagukban figyeltek meg, hanem fém ellenion jelenlétében is, ahogy az eredeti, Davy féle kísérletben is szerepelt. C. Steinbach és U. Buck is végzett ilyen kísérletet,[7] az ionizációs potenciálok (IP) megfigyelését helyezve előtérbe. A 2. ábrán látható berendezés fémionos vízklaszterek előállítására alkalmas, de ez az elrendezés ammóniával is ugyanúgy használható. Az ammónia klasztereket ammónia expandálásával hozták létre, szobahőmérsékleten. Kisebb klaszterekhez 1,15 bar, nagyobbakhoz 6,5 bar nyomást használtak. A nátrium „felkapcsolása” egy fűtött, alacsony nyomású cellában történik. Az ionizáláshoz különböző hullámhosszt használtak a kisebb és nagyobb klaszterekhez. Analizálás céljából tömegspektrométert használtak.



2. ábra: Fémionos vízklaszterek előállítására és mérésére szolgáló berendezés (FIG. 1. a [7] referenciában)

A mérésből kapott eredményeken látszik, hogy az ionhozam megnő a foton energiájának növekedésével. Az ionhozam fokozatos növekedés jellemző a klaszterekre, szemben az atomoknál és molekuláknál tapasztalt éles növekedésével. Az ionizációs potenciálok, $n=10-17$ ammóniát kivéve, ahol az értékek konstansak, monoton növekedést mutatnak. Ezekre az adatokra egyenest lehet illeszteni, ha a klaszter sugarának reciprokjával ábrázoljuk (3. ábra). Az illesztett egyenes metszéspontja (tömbfázisra vonatkozó adat) és meredeksége (térfogat korrekció) meghatározható. Utóbbi függ a dielektromos állandótól, amelynek viszont értéke más szilárd és folyadék ammóniára. Mivel a kísérleti adatok egyértelműen közelebb állnak a szilárd ammóniához tartozó értékhez, kijelenthetjük, hogy az ennyi ammóniából létrehozott klaszterek ($n=10-1500$) szilárd halmazállapotúak, ami összhangban is van az adiabatikus tágítással kapott klaszterek tapasztalataival.[8] A fentebb leírt kísérlet VDE adatait láthatjuk az 3. ábra alsó részén. Elméletben a két adatsorra illesztett egyenesnek ugyanahhoz a ponthoz kéne tartania $n=\infty$ ammóniaszámnál, azonban ezek eltérnek, ennél a kísérletnél az extrapolált érték 1.45 eV, az előzőnél a már említett 1.25 eV. Ezt jelen cikk szerzői az ellenionnal magyarázzák, amely növeli az elektron eltávolításához szükséges energiát.



3. ábra: Különböző ammóniaszámú klaszterek IP értékei rájuk illesztett egyenessel (felül), VDE értékek illesztett egyenessel (alul)(FIG. 5. a [7] referenciában)

A következő modellek a szerzők elképzelése szerint alkalmasak a szerkezetek leírására. $n > 10$ ammóniára az elektron a nátriumion elektromos mezőjében található, amelyet az ammóniák héjba rendeződve vesznek körül. Ez az *egy középpontú rendszer*. Innentől felfelé a kétközpontú modellt javasolják. Itt az elektron elkülönülve található a fémtől. $n = 10-17$. ammóniánál a képződött klaszterek felszínén található az elektron, míg $n \leq 18$ esetén a klaszterek belsejében. Az IP változása folyamatos, kivéve az 3. ábra kinagyított részén is látható, 3 lépcsőzetes részt. Az itt kialakult platók oka nem biztos, valószínűleg az ammónia héj részleges záródása történik meg. Ahogy az előző cikk, úgy ez is levonja a következtetést, miszerint a kapott adatok alapján a klaszterek egyértelműen tekinthetők a tömbfázis kifejtetlen formájának.

2.2 Elméleti leírás

Bár ammóniában előbb figyelték meg az elektront, mint a többi stabilan oldó folyadékban, a jelenség leírása a mai napig sem teljes. A figyelem gyorsan a hidratált elektron felé fordult, még a gáz fázisú, negatív ammónia klaszterek felfedezése is csak kevés ideig tudta fenntartani az érdeklődést. Ennek eredménye, hogy míg vizes rendszerekre rengeteg kísérlet, elméleti munka és azoknak finomítása is lezajlott, ammóniára ez a szám jóval csekélyebb. Általános tapasztalat, hogy az ammóniára végzett elméleti munkák számértékei nem mindig

konzisztensek, az eredmények akár ellent is mondhatnak egymásnak. A korai munkák az *egyelektron modellre* alapulnak,[21,22] amely szerint a felesleg-elektron függetlenül kezelhető. Ennek gyakorlati megvalósításában az elektron kvantummechanikával, az oldószer klasszikusan van leírva, és azt javasolják, hogy csakúgy, mint víz esetén az elektron itt is az oldószer által létrehozott üregben található meg, teljes mértékben. Radiális disztribúció alapján meg lehet becsülni az átlagos elektron-nitrogén, elektron-hidrogén távolságot. Ezek viszont a különböző számítások során eltérő eredményeket adtak. Vannak számítások, amelyek azt javasolják, hogy a preferált geometriai orientáció, ha a rés belseje felé 1 hidrogén áll, mások viszont úgy találták, hogy a mindhárom N-H kötés befelé mutatásának ugyanekkora esélye van. Víz esetén az *egyelektron modell* megbízhatóan írja le a rendszert, ammóniában viszont, a tömbfázisban végzett kísérletek pont ennek ellenkezőjét mutatják. Mivel a többlet elektron jóval stabilabb ammóniában, mint például vízben, végezhetünk spektrális méréseket, amelyek útmutatóként szolgálhatnak a modell megalkotásánál. Ezen mérések eredményei nem konzisztensek az *egyelektron modellel*, mivel az nem alkalmas az eredmények reprodukálására. NMR segítségével mérhető az úgynevezett *Knight eltolódás*, egy eltolódás az NMR jelben a felesleg-elektron és a magok kölcsönhatásnak eredményeként. Az ennek leírására szolgáló egyik konstans, a *hiperfinom csatolási állandó* (angolul *hfcc*) szokták felhasználni az atomok jellemzésére. Ennek az értéke ¹H-re minden mérésnél negatív, az egyszerű modellek viszont csak pozitív értéket képesek produkálni.

Az irodalomban az *egyelektron modelltől* eltérő modellek is fellelhetőek. Mágneses rezonancia adatok alapján született a javaslat, hogy az elektron egy 20-40 ammóniából álló buborékban található, ahol az ammóniák csak a falat alkotják és az elektronsűrűség egyenlően oszlik meg közöttük.[10,11] Ezt az elméletet hamar elvetették, mivel a mérési adatokkal teljesen összeegyeztethetetlen volt. Újra visszatértek a szűk üreges elmülethez, viszont most már felhasználva, hogy az elektronsűrűségnek nem kell egyenlően eloszlania a nitrogének között. Az új elmélet javaslata, hogy az ammóniák héjakat alkotnak egy üreg körül, amit részben kitölt az elektron hullámfüggvénye, de a falat alkotó 6 (első fal) és 12 (második fal) molekulán is megoszlik egy része.[12]

Részletes szerkezeti leírást olvashatunk Ilya A. Shkrobtól. amely szerint az ammóniák között megoszlik az elektronsűrűség és az így képződő negatív töltés miatt fellépő taszítás üreget hoz létre. Ebben az üregben az elektronsűrűségnek csak egy része található. Így az ammóniában oldott elektron értelmezhető, mint egy „oldószer által stabilizált multimer gyök (több molekulából álló gyök) anion”. A számolásokhoz kis ammóniaszámú klasztereket

használt, amelyekben az ammóniákat úgy rendezte el, hogy azok visszaadják az üreges szerkezetet. Hozzá kell tenni, hogy ezek a szerkezetek nem a gáz fázisban megfigyeltnek felelnek meg. A vizsgálatok célja egy nagyobb klaszter, esetlegesen a tömbfázis belsejének megfigyelése a kis modellek által. A számolások elvégzéséhez főleg a sűrűségfunkcionál-elméletet használták, abból is a BLYP funkcionált, amely gyakran alkalmazott a *hfcc*-k számítására, pontos és megbízható eredménnyel. Bázisnak főként a 6-31+G** diffúz és polarizált függvényekkel módosított Gaussian bázist használták (a módszerek és bázisok leírását lásd később). Az elkészített klasztereken geometriai optimalizálást hajtottak végre, majd *hfcc*-ket számolták ki. A szerző mesterséges klasztereket állított elő és csak néhány, önkényesen választott paramétert optimalizált, ezáltal biztosítva, hogy klaszterek megtartsák relatív térbeli elrendeződésüket. A próbálkozásokban az NH₃ elektron felé való orientációját is változtatták. Eredményként azt kapták, hogy a felesleg-elektron főként a nitrogének külső pályáin oszlik szét. Ennek eredménye, hogy az N-H kötések megnyúlnak valamint, hogy a H-N-H szögek csökkennek. Minél több atomon oszlott szét az elektron, annál kisebbek ezek a változások. Megjegyzendő, hogy ezeket a megfigyelt jelenségeket csak vízben észlelték (Raman spektroszkópia segítségével), ammóniában nem. Ez utalhat a modell hiányosságaira. A *Knight eltolódásokra* számított értékek viszont összhangban vannak a kísérleti észlelésekkel.

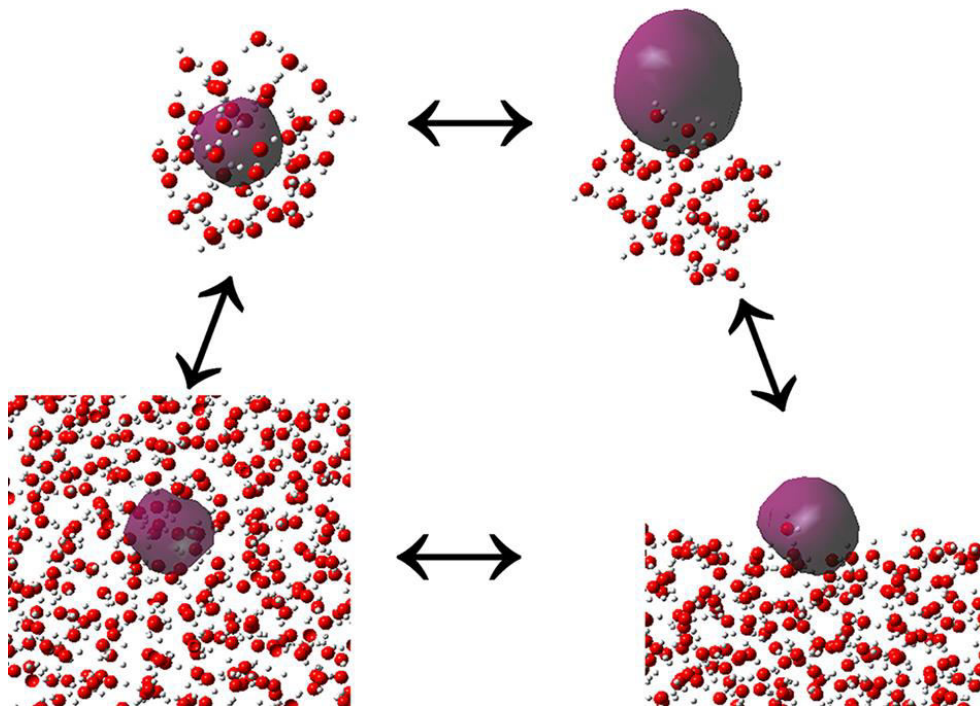
Figyelem előtt tartva a hiányosságokat, a szerző a következő kvalitatív képet adja: „Az egy elektronos üregmodellek szemszögéből nézve e_{am}^- egy elektron egy majdnem teljesen gömb alakú potenciálvölgyben. Ugyanílyen idealizációval az oldószer által stabilizált anionra úgy tekinthetünk, mint egy elektron egy potenciálvölgyben, amelynek vékony gömbfal formája van (nitrogén atomok az első solvatációs héjban), de a hullámfüggvény kinyúlik mind a falon belülré és kívülré is. Mivel ezek a potenciálok gömbszimmetrikusak, mind az alapállapotok és a gerjesztett állapotok is s és p pályáknak felelnek meg.”

2.3 Vízben oldott elektron

Ebben a fejezetben röviden áttekintjük a vizes rendszerekre kapott eredményeket, hiszen ezek motivációként szolgáltak és továbbra is szolgálhatnak az ammóniában oldott elektron további elemzésére.

Az összes szolvatált elektron rendszer közül a hidratált elektron kapta a legnagyobb figyelmet. Ez nem is akkor meglepetés, ha belegondolunk, milyen sok helyen találkozhatunk a jelenséggel. A hidratált elektron a legegyszerűbb oldott részecske, a legegyszerűbb redukálószer. Jelen van a radiokémiában, fotokémiában, magaslégköri kémiában és nem utolsósorban, biológiai folyamatokban. Tekintve, hogy szervezetünk 70%-a víz, rengeteg bennünk lejátszódó folyamatot leegyszerűsítve is egy vizes közegű, elektron átmenetes reakciót kapunk. Gyakorisága mellett a rendszer egyszerűsége (más, bonyolultabb folyadékfázisú rendszerekhez viszonyítva) is a fenntartja iránta a folyamatos tudományos érdeklődést.

Hidratált elektronra (tehát a tömbfázisban lévő elektron) régóta elfogadott elmélet, hogy az elektron a vízmolekulák közötti kicsi üregekben lokalizálódik. Ezt kísérleti eredmények, valamint már több elektronos *ab iníció* kvantum molekuladinamikai szimulációk is igazolják.[13-15] Az elektront nagyjából 6 vízmolekula veszi körül, úgy helyezkedve, hogy a H atomok az üreg belseje felé mutatnak. Már elég kisszámú víz segítségével is lehet elektront megkötni, viszont az egyértelmű, hogy itt nem fog tudni kialakulni a tömbfázisban megfigyelt szerkezet. Korai elméletek megjósolták, hogy vízzel kétféle klaszter izomer is kialakulhat. Az egyik, a tömbfázishoz hasonlóan, a klaszter belsejében köti meg az elektront, a másikon pedig a lokalizáció a klaszter felületén történik. A két klaszter izomert 2005-ben vélhetőleg sikerült megfigyelni,[16] és szimulációk alapján mindkét típus megvalósíthatónak tűnik.[17] A hidratáció erősen hőmérsékletfüggő, 300 K-en, 200 vízmolekula esetén mindkét típus stabilisnak látszik. Kisebb rendszerek a felszíni, nagyobbak a belső megkötést preferálják, valamint a hőmérséklet csökkenésével a felszíni megkötés felé tolódik az arány. A 4. ábrán a fent említett két klasztertypusról láthatunk képet, a tömbfázisbeli megfelelőjünkkel együtt. Ezek az izoméria viszonyok felvetik a kérdést, hogy ammóniában oldott elektron esetén találhatunk-e ilyet.



4. ábra: A felső sorban a víz molekulafürtök, bal oldalon az elektron belső, jobb oldalon felszíni megkötésével. Alul ezeknek a megfelelői tömbfázisban. A lila terület az, ahol az elektron 80%-os valószínűséggel megtalálható (Figure 6 a [18] referenciában)

3. Célkitűzés

E szaklaboratóriumi munka célja alapvető számolások elvégzése oldott elektront tartalmazó ammónia rendszereken. Az egyik fő célunk, hogy megvizsgáljuk a VDE értékek alapján mely szerkezetek kötik meg az elektront a molekulaszám és a szerkezeti elrendeződések függvényében. A klaszterszerkezetek felépítésekor a lehető legkevesebb mesterséges megkötéssel akartunk élni, például nem tartalmaznak geometriai megkötéseket, valamint az egyes kísérleteknél az előállításhoz használt alkáli fémeket, alkáli földfémeket sem vettük bele a számolásokba. Reális modellező klasztereket szeretnénk volna vizsgálni és nem a tömbfázis lehetséges „prekursorait”. Ilyen vizsgálat legjobb tudomásunk szerint még nem történt. Másik célunk az volt, hogy a víznél és metanolnál már tesztelt és sikeresen használt funkcionálok és bázisokat [23,24] ammóniára is kipróbáljuk. Ennek a feladatnak része, hogy ha ezek a módszerek nem működnek, akkor új, kevés erőforrást igénylő, de megbízható módszert találjuk. Ehhez nagy erőforrás igényű számolásokat kellett elvégezni, hogy összehasonlításai alapként szolgálhassanak. Távlati elképzelésünk, hogy egy jól használható, de olcsó módszer segítségével sokelektronos molekuladinamika szimulációt végezzünk nagyméretű, elektront oldó ammónia klasztereken.

4. Saját munka ismertetése

A szaklaboratóriumi gyakorlat elvégzésének nagy részét az ammónia klasztereken, a Gaussian 09 programcsomaggal,[25] végrehajtott számítások tették ki. E dolgozat $n=1-6$ ammóniáig terjedő tartományban számol be a kapott eredményeinkről, de számolások készültek még $n=7,8,10$ ammóniát tartalmazó rendszerekről is, amelyekről számszerűen nem számolok be. A szükséges bemeneti fájlokat saját kezűleg vagy a GaussView 5.0 program [26] segítségével állítottam össze. Ahogy majd a táblázatokban is látható, adott számú ammóniához, ha lehetőség volt, több kezdeti geometriát is összeállítottam, ám geometriai megkötéseket egyiknél sem használtam. Az elkészült negatív töltésű molekulacsoporton geometriai optimalizálást hajtottam végre, hogy megtaláljam az ammónia klaszter potenciális energia minimumát, minimumait. Láthatjuk majd, hogy több kiindulási geometria is ugyanahhoz a végső geometriához vezetett az optimalizálás során. Ezután *single point energy* (SPE) számolást hajtottam végre az anion optimalizált geometriájával rendelkező semleges geometriára. A negatív és a semleges rendszer teljes energiáinak különbségébe szolgáltatja a *vertikális elektroneltávolítási energiát* (angolul VDE). Ennek az értéknek az előjeléből megmondhatjuk, hogy a felesleg-elektront megköti-e a rendszer vagy az spontán leszakad róla. Az optimalizáláshoz használt funkcionál a sűrűségfunkcionál elmélet alapján működő LC-BLYP, a báziskészlet 6-31(+1,+3)G(d) volt. A következőkben részletesebben beszélek a használt funkcionálról és bázisról, bemutatom az elvégzett számolásokat és a kapott eredményeket.

4.1 Elméleti leírás

Miért nem Hartree-Fock?

Elméleti kémiai problémák megoldásához el kell jutnunk a kvantummechanikától a kvantumkémiaiig, azaz a hidrogénatom kvantummechanikai leírásától a sok részecskéből álló rendszerek leírásáig. A Schrödinger egyenletet ilyen nagyságú rendszerekre analitikus formában nem lehet megoldani, és numerikus úton is lehetetlen néhány pár atomból álló rendszer felett. Ezen azonban segíthetünk, ha valamilyen módon szét tudjuk választani a hullámfüggvényt változói szerint. Így például egy harmincváltozós függvényből tíz háromváltozós függvény szorzatát képezve jóval egyszerűbb dolgozni. A gond csak az, hogy ez a szeparálás általában nem hajható végre, kivéve, ha közelítéseket, elhanyagolásokat

vezetünk be. A feladat tehát, hogy csak annyit hanyagoljunk el, ami a fizikai képet nem zavarja meg nagyon, de még lehetővé teszi a feladat numerikus megoldást.

A Hartree-Fock módszer az alkalmazott elhanyagolásai ellenére is egy népszerű és sok szempontból hasznos eredményt adó módszer. Az alábbi közelítéseket tartalmazza:

- *nem-relativisztikus effektusok elhanyagolása:* ezt már a Schrödinger-egyenlet is tartalmazza. A nem-relativisztikus egyenletek használatával a spinpálya függvény szétesik egy pálya és egy spin szorzatára. Mivel az energia nem függ a spintől, nekünk kell bevezetni a spin-pálya csatolást, ami amúgy automatikusan megjelenne.
- *Born-Oppenheimer tétel:* mivel az atommagok nagyságrendekkel nehezebbek, mint az elektronok, utóbbiak pillanatszerűen tudják követni előbbiek mozgását, ezért a hullámfüggvényük szeparálható. Schrödinger-egyenletben szereplő $E(\mathbf{R})$ az úgynevezett *potenciális energia hiperfelület*. Az egyenlet megoldása $3n$ változót tartalmazó parciális differenciálegyenletre vezet.
- *egyelektron módszer:* a hullámfüggvényt elektronok szerint választjuk szét. Hogy a Pauli-elv érvényesüljön (a hullámfüggvénynek antiszimmetrikusnak kell lennie), az így kapott egyelektron függvények lineáris kombinációjából determinánst képzünk (*Slater-determináns*). A módszer egy effektív potenciált definiál, melyben minden egyes elektron az összes többi által létrehozott átlagos térben mozog.

A bevezetett egyelektron-hullámfüggvényeket molekulapályáknak (MO) is nevezik. A Hartree-Fock módszer kezdeti, próba MO-kból, iteratív módszerrel új MO-kat konstruál. Ezt addig folytatjuk, amíg el nem érjük a konvergencia kritériumot. Erre azt mondjuk, hogy a rendszer *önkonzisztens* (angolul *self consistent field/SCF*).

A módszer hibáját pont az átlagos sűrűséggel való számolás okozza. Csonka Gábor István szavaival: „Egy kiválasztott, a többi elektron terében mozgó elektron közvetlen környezetében a többi elektron sűrűsége lecsökken, egy lyuk képződik. A lyukat integrálva pontosan -1-et fogunk kapni. Ez a lyuk két komponensre bontható: a Fermi-lyuk (cserélődési lyuk), amely az azonos spinű elektronokra vonatkozik, pontosan nulla elektronsűrűséget eredményez a kiválasztott elektron helyén és integrálásakor -1-et ad. A Coulomb-lyuk az elektronok Coulomb-taszításából adódik, és a többi elektron sűrűségét spintől függetlenül csökkenti a kiválasztott elektron körül, integrálásakor nullát kapunk. A HF módszer a determináns alakú hullámfüggvény segítségével a Fermi-lyukat jól leírja – pontosan nulla a valószínűsége két azonos spinű elektron egybeesésének – de a Coulomb lyukat nem, mivel

bármely pontban a többi elektron átlagos sűrűségével számol, ezért nem tudja az elektron helyén bekövetkező sűrűségcsökkenést figyelembe venni.”[19] Ez azt jelenti, hogy a modell alapján az ellentétes spinű elektronok mozgása független, de a valóságban a Coulomb-taszítás megakadályozza, hogy túl közel kerüljenek egymáshoz (*elektronkorreláció*). Az *elektronkorreláció* részleges elhanyagolásának következményei rendkívül súlyosak. Megrövidülnek a kovalens kötések, megváltozik a molekula geometriája. Disszociáció leírására a módszer alkalmatlan, mivel túl ionossá teszi a molekulát.

Sűrűségfukcionál-elmélet

A DFT lehetőséget nyújt arra, hogy a hullámfüggvény helyett az elektronsűrűség legyen számolásaink alapja. Itt nem a rögzített atomokra helyezzük rá az elektronfelhőt, hanem az elektronfelhőbe helyezzük bele a magokat. A magok hatását a felhőre külső potenciálnak tekintjük. A Hohenberg-Kohn tétel kimondja, hogy az alapállapotú energiát egyértelműen meghatározza az alapállapot elektronsűrűsége. Az elektronsűrűség integrálásakor megkapjuk az elektronok számát és a teljes Hamilton-operátort, tehát minden, a Hamilton-operátor által meghatározott tulajdonságot. Az energia, az elektronsűrűség függvényében a külső potenciál jelenlétében a következő egyenletet adja:

$$E_{v(r)}[\rho(\mathbf{r})] = \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + T_s[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})],$$

ahol az első tag a külső potenciál energia-járuléka, a második a kölcsönhatásban nem lévő rendszer kinetikus energiája, a harmadik az elektron-elektron Coulomb taszítás, a negyedik pedig a kicserélődési és korrelációs funkcionál. A DFT egyenleteket a HF egyenletekhez hasonló alakra hozhatjuk (ezeket Kohn-Sham egyenleteknek hívjuk) és így a már ismert iterációs eljárással meghatározhatjuk a pályákat. Az egyetlen különbséget a kicserélődési korrelációs potenciál bevezetése, ami azt jelenti, hogy az elektronkorrelációt ez a módszer már elvileg magába foglalja. A kapott pályákhoz fizikai képet itt sem rendelhetünk, belőlük egyedül az elektronsűrűség, amelyből pedig a rendszer energiája számolható. Mivel E_{xc} értékét nem ismerjük pontosan, módszer eredményessége azon múlik, hogy milyen jól becsüljük meg azt. Erre több lehetőség is van: a *lokális sűrűség közelítés*,[27] amely homogén elektrongáz egy elektrontra jutó kicserélődési korrelációs energiáját használja, a lassan változó sűrűségű elektrongáz esetén ad jó megoldást főként, de máshol is jól alkalmazható. A következő szint, ha nem csak a funkcionálok, sűrűségtől való függését vesszük figyelembe, hanem azok deriváltjaitól való függését is. Ezek a *gradiens korrigált* funkcionálok.[27] A

hibrid módszerek [28] a HF kicserélődési és a DFT kicserélődési-korrelációs funkcionál valamilyen kombinációját alkalmazzák.

Bázisok

Az előző közelítésekből láthattuk, hogy lineáris egyenletrendszerekkel szeretnénk dolgozni. Ezt úgy érjük el, hogy a HF egyenleteket egy alkalmasan megválasztott bázison fejtjük ki. Újra kompromisszumot kell találnunk, a több/jobb bázis használatával kapott jobb eredmény és az ezzel járó számítási idő között. Leggyakrabban az atommagokon centrált atompályákat (AO) használunk. Minimál bázisnak azt nevezzük, ami leginkább hasonlít a köznapi értelemben vett atompálya fogalmához. Minimálisan legalább annyi függvényt kell alkalmaznunk, ahány elektronunk van. Például p-típusú pályából három vagy három többszöröse szükséges. Növelhetjük bázisunk minőségét az AO-k alkalmasan választott sokszorozásával, ekkor például a kétszeres zéta megnevezést használjuk a bázisra. Ez rugalmasabb atom leírást tesz lehetővé.

Bázisok fejlődése:

- *analitikus függvények*: a H-atom megoldására kapott analitikus függvényektől azt várjuk, hogy megfelelőek legyenek a feladatra, de technikai nehézségek miatt nagyobb rendszereknél már nem használhatjuk ezeket
- *Slater-típusú pályák*: hasonlít a hidrogénszerű függvényekhez, de nincs bennük „csomógömb”. A belőlük kapott integrálok kifejtése nehéz, de egy ideig nagyon népszerűek voltak, mivel az atommag helyén éles csúcsot adnak
- *Gaussian-típusú pályák*: az exponenciális rész hirtelen lefutású, nincs meg az éles csúcs az atommag helyén, de a számítástechnikai előnyeik miatt ma túlnyomó többségben ezeket használjuk. Integráljaik analitikusan számíthatók és két Gauss-függvény szorzata is Gauss-függvény, így egyszerűsítve a kételektron-integrálokat.
- *Felhasított vegyérték*: Gaussian pályák lineáris kombinációjával Slater minőségű pályákat kaphatunk. Pople és munkatársai dolgozták ki ezt az eljárást, amiben a belső héjak egyszeres zéta, a vegyérték héjak többszörös zéta minőségűek. 3-21G bázisnál a 3 a belső pályákra felhasznált primitív Gaussianokra utal, a 21 pedig arra, hogy a vegyérték pályák 1 darab két primitív Gauss-függvényből és 1 darab egy primitív Gauss-függvényből tevődnek össze.
- *Kiegészítés polarizációs és diffúz függvényekkel*: a polarizációs függvények olyan bázisfüggvények, amelyek nagyobb kvantumszámúak, mint az atom betöltött pályáié.

Ezekkel flexibilisebbé tehetjük a bázist, javítjuk az elektronszerkezet leírását, például meghajlíthatunk egy molekulát, ami polarizációs függvény nélkül helytelenül lineáris lenne. A diffúz függvények gyengén kölcsönható rendszereknél és anionoknál használatos, kis exponensű, nagy kiterjedésű extra függvények, amelyek kerülhetnek csak a nehéz atomokra, vagy az összes atomra is.

- *Korreláció-konzisztens bázisok*: egyre népszerűbbek ma már a Dunning-féle bázisok. Ezekbe több sor polarizációs függvény van már beleépítve. Ilyen például a cc-pVDZ bázis, amelyben a betűk jelentése a következő: korreláció-konzisztens, polarizált, vegyérték-dupla-zéta. Ez a bázis a H atomokra egy sorozat p pályát, a 2. és 3. periódus elemeire egy sorozat d pályát rak.

4.2 Számolások ismertetése

Az elkészített negatívan töltött ammónia rendszereken geometriai optimalizálást és a VDE értékekhez szükséges *single point energy* számolást hajtottam végre.

Optimalizálás:

- *funkcionál*: a sűrűségfunkcionál elmélet alapján működő LC-BLYP-et használtam.[29-31] Ez a funkcionál a Becke által kidolgozott kicserélődési tagot, valamint a Lee, Yang és Parr-féle korrelációs tagot kombinálja. Az LC a *long range corrected* utal,[32] ami a kicserélődési tag nagy távolságbeli korrekciója. Ez a rész sokszor túl hamar lecseng és pontatlanná válik nagy távolságokban, mint például elektron gerjesztésekor.
- *bázis*: egy Pople-féle bázist használtunk, aminek a megjelölés: 6-31(+1,+3)G(d).[33] A belső pályák felépítésére 6 primitív Gaussian-függvényt használunk, a vegyérték pályákat pedig 3 és 1 primitív Gaussianból keverjük ki. A (+1,+3) a felhasznált diffúz pályákat jelenti, amiből 1 került a nehéz atomokra (N) 3 pedig a H-ekre. A polarizációs függvényt a (d) jelöli, tehát a nem H atomokat egészítettük ki egy sorozat d pályával. Itt különösen a diffúz pályák voltak lényegesek, hogy jól leírassuk a felesleg-elektronnal rendelkező rendszerünket. Kutatások is kimutatták, hogy az atomon centrált diffúz függvények hozzájárulnak a jobb VDE értékekhez.[20]

Egy negatív rendszer energiájából és ugyanennek a rendszernek a semleges változatának az energiájából kaphatjuk meg a VDE értéket. Ahogy már az irodalmazás alatt is említettem,

a *vertikális elektroneltávolítási energia* megadja, hogy mennyi energia kell a legkönnyebben eltávolítható elektron leszakításához, úgy hogy ne változtassunk a rendszerünk geometriáján. A VDE előjele megadja hogy megkötött-e az elektronunk. A pozitív szám azt jelenti, hogy a rendszerbe energiát kell fektetnünk, hogy eltávolítsuk az elektront, míg a negatív azt, hogy a leszakadás megtörténik spontán, tehát a kötés létre sem jött. A *single point* számításokat a már optimalizált geometrián számoltam, először ugyanazt a bázist, de különböző funkcionálokot használva, mint például a B3LYP, ami egy DFT funkcionál, vagy a másodrendű Møller-Plesset perturbációs módszer (MP2) (lásd a táblázatokban), majd a *benchmark* számolásnál használt aug3-cc-pVDZ bázist és ugyanazokat a funkcionálokot használva. Ezeket a funkcionálokot gyakran alkalmazzák, jó eredményeket adtak hidratált elektron és ammóniában oldott elektron rendszerekre.[9,24]

A VDE számolások közül egy részt érdemes külön kiemelni, ez pedig a *benchmark* készítés. Ennek lényege, hogy az általunk használt funkcionált és bázist minősítsük. Eredményünket összehasonlítjuk egy magas szintű módszer és nagy bázis által kapott eredménnyel, és azt szeretnénk látni, hogy az általunk alkalmazottak az elhanyagolásaik és közelítéseik ellenére is jó eredményt adnak, ezek után használhatóak megbízható számolások elvégzésére.

Benchmark:

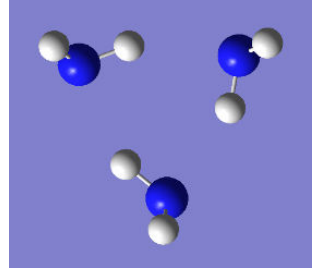
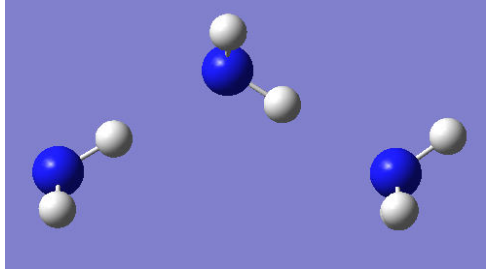
- *módszer*: A magas szintű módszereket az úgynevezett full-CI-hez hasonlítjuk. A *teljes konfigurációs kölcsönhatás hullámfüggvény* a nem-relativisztikus Schrödinger-egyenlet egzakt megoldása. Ez a hullámfüggvény kifejezhető a HF pályákból kapott determinánsokból. A determinánsok megkapásához a betöltött pályákat minden lehetséges módon üres pályákra cserélik (gerjesztett állapotok), majd variációs elvvel meghatározzák a legmélyebb energiát adó kombinációt. Így belátható, hogy a módszer csak nagyon kis molekulákra használható, rossz bázisokkal. Mi a CCSD(T)-t választottuk, ami a *coupled clusters* módszerek közé tartozik. A CC számolások úgy csökkentik a számítási igényt, hogy a csak az egyszeres és kétszeres cseréket (gerjesztések) hajtják végre a HF determinánsban. Az így kapott módszer nem lenne méretkonzisztens, ezért a gerjesztéseket exponenciális alakban használja (két exponenciális szorzatánál az argumentum összeadódik). A CCSD így megközelíti a kémiaiilag szükséges pontosságot. A műveletigény a rendszer méretének 6. hatványával nő. A CCSDT már a

háromszoros gerjesztéseket is figyelembe veszi, viszont itt 8. hatványos a növekedés. A CCSD(T) nem iteratíván számolja a háromszoros gerjesztéseket, így szorítva le 7. hatványra a műveletigény növekedését.

- *bázis*: Az alkalmazott bázis az aug3-cc-pVDZ volt. A fentebb leírtak alapján ez egy Dunning-féle *korreláció-konzisztens* bázis, beépített polarizációs függvényekkel, *dupla-zéta* vegyértékpályákkal. Az aug3 jelenti a diffúz függvényekkel való háromszoros módosítást.

4.3 Eredmények

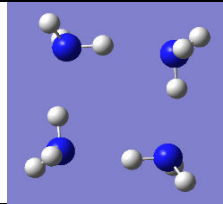
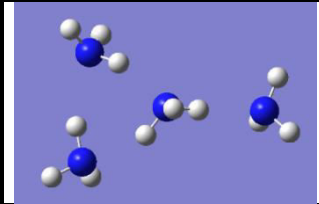
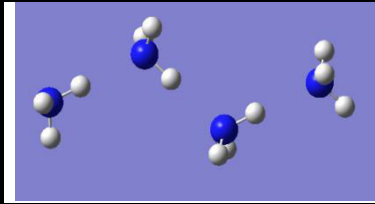
Az alábbi táblázatokban láthatóak a különböző ammóniarendszerre számított VDE értékek. Az eredmények ismertetését $n=3$ ammóniától kezdem, mivel itt kaptam elsőként pozitív VDE-t. A táblázatok fejlécében a már geometriailag optimalizált szerkezeteket láthatók. Az elektron megkötésére irányuló következtetéseket mindig a *benchmark* alapján vonom le és az összes többi módszer eredményét is, értelemszerűen, ezekhez az értékekhez viszonyítom.

3 NH ₃		
	$E_{\text{elt}} / \text{eV}$	$E_{\text{elt}} / \text{eV}$
LC-BLYP/ 6-31(+1,+3)G(d)	-0,1042	0,0187
BLYP/6-31(+1,+3)G(d)	-0,0080	0,1220
B3LYP/6-31(+1,+3)G(d)	0,0262	0,1517
PBE/6-31(+1,+3)G(d)	0,1840	0,0605
MP2/ 6-31(+1,+3)G(d)	-0,1055	-0,0023
LC-BLYP/aug3-cc-pVDZ	-0,0763	0,0161
BLYP/aug3-cc-pVDZ	0,0417	0,1533
B3LYP/aug3-cc-pVDZ	0,0526	0,1555
PBE/aug3-cc-pVDZ	0,0832	0,1713
MP2/aug3-cc-pVDZ	-0,0742	0,0029
CCSD(T)/aug3-cc-pVDZ	-0,0638	0,0220

1. táblázat

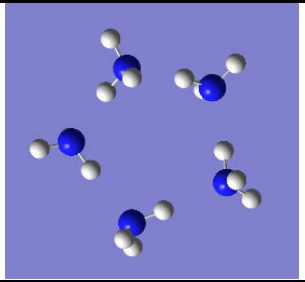
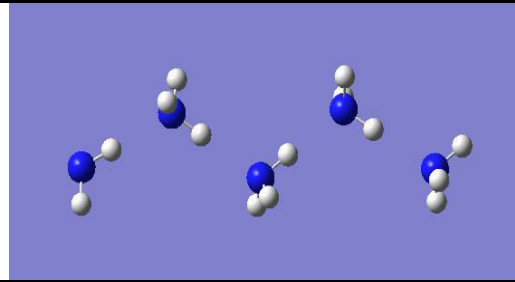
3 NH₃ esetén 2 kezdeti konfigurációnk volt és mind a kettő meg is maradt a geometriai optimalizálás után. A ciklikus szerkezet nem köti meg az elektront, de a módszerek nagy része stabilitást jelez ennél a szerkezetnél. A lineáris lánc megköti az elektront, bár ez a kötés

nagyon gyenge. Érdemes megjegyezni, hogy az MP2 (az egyetlen nem DFT módszer) minden esetben alábecsüli a VDE-t.

4 NH ₃			
	E _{elt} / eV	E _{elt} / eV	E _{elt} / eV
LC-BLYP/ 6-31(+1,+3)G(d)	-0,8894	-0,0427	0,0657
BLYP/ 6-31(+1,+3)G(d)	0,0129	0,0715	0,1870
B3LYP/ 6-31(+1,+3)G(d)	0,0323	0,1010	0,2096
PBE/ 6-31(+1,+3)G(d)	0,0774	0,1457	0,0872
MP2/ 6-31(+1,+3)G(d)	-0,0965	-0,0535	0,0398
LC-BLYP/ aug3-cc-pVDZ	-0,0691	-0,0311	0,0573
BLYP/ aug3-cc-pVDZ	0,0597	0,1173	0,2065
B3LYP/ aug3-cc-pVDZ	0,0594	0,0976	0,2032
PBE/ aug3-cc-pVDZ	0,0970	0,1390	0,2615
MP2/ aug3-cc-pVDZ	-0,0664	-0,0360	0,0393
CCSD(T)/ aug3-cc-pVDZ	-0,0551	-0,0214	0,0650

2. táblázat

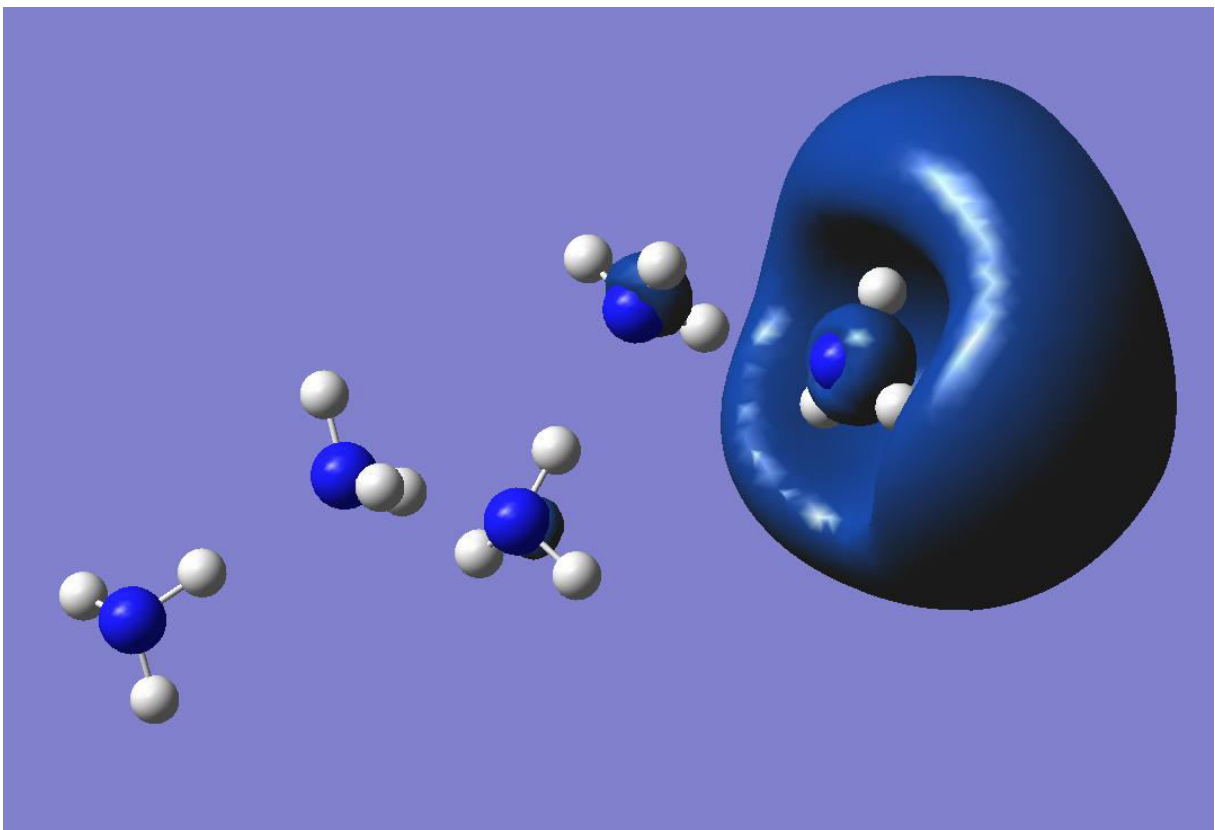
A fenti táblázatban $n=4$ ammóniára kapott VDE értékek láthatóak. A tapasztalatok nagyjából ugyanazok, mint $n=3$ NH₃ esetén. Ebben az esetben azonban 5 darab kiindulási geometria volt, amiből 3 darab ugyanabba az állapotba került, ami az utolsó oszlopban látható. Észrevehető, hogy az ammóniaszám növekedésével nőnek a VDE értékek is. Ahogy lejjebb részletesebben is kifejtem, ha egy szerkezet megköti az elektront, ez mindig egy olyan ammónián történik, amelynek mindhárom H-je szabad (nem vesz részt H-híd kötésben). Itt kapunk egy olyan elágazó láncú szerkezetet, ahol jelen van ilyen ammónia, az elektron megkötése mégsem történik meg. Megfigyelhető, hogy az összes DFT módszer (LC-BLYP-et kivéve) túlbecsüli a VDE értéket.

5 NH ₃		
	E _{elt} / eV	E _{elt} / eV
LC-BLYP/ 6-31(+1,+3)G(d)	-0,0916	0,1046
BLYP/6-31(+1,+3)G(d)	0,0215	0,2372
B3LYP/6-31(+1,+3)G(d)	0,0435	0,2572
PBE/6-31(+1,+3)G(d)	0,0929	0,3011
MP2/ 6-31(+1,+3)G(d)	-0,0916	0,0750
LC-BLYP/aug3-cc-pVDZ	-0,0651	0,0926
BLYP/aug3-cc-pVDZ	0,0699	0,2549
B3LYP/aug3-cc-pVDZ	0,0663	0,2464
PBE/aug3-cc-pVDZ	0,1227	0,2914
MP2/aug3-cc-pVDZ	-0,0623	0,0710
CCSD(T)/aug3-cc-pVDZ	-0,0495	0,1022

3. táblázat

A táblázatokból látható, hogy az általunk választott funkcionál és bázis általában jobban teljesít, mint a megvizsgált többi. Minden esetben jól adja vissza a kötése meglétét (vagy hiányát), és legtöbb esetben a szükséges energiát is jól megbecsüli. Az irodalomban $n=41$ ammóniára található VDE érték 0.55 eV.[5] Az általunk kapott értékek jóval ez alatt vannak, ami jelzi, milyen gyengén kötődik az elektron a rendszereinkhez. A számított adatainkból jelenleg nem tudunk következtetni, hogy a kapott értékek egybe esnek-e az irodalmikkal ugyanakkora méretű rendszerre, ehhez nagyobb klaszterek vizsgálata is szükséges. Elmondhatjuk, hogy a lineáris szerkezetek 3 NH₃-tól felfelé megkötik az elektront. Ezt további, nagyobb ammóniaszámú számolásaink is alátámasztják, amelyek már nem kerültek be ebbe a dolgozatba. Viszont az szinte biztos, hogy ezek a lineáris elrendeződések valós rendszerekben nem dominánsak. Nagyobb ammóniaszám mellett ez a trend valószínűleg nem fog folytatódni, bár $n=8,10$ ammóniára még ezt mutatják az eredmények. Egy minimum érték elérése után feltételezzük, hogy tényleges (gömbszerkezetű) klaszterek fognak kialakulni. Az elektront megkötni képes szerkezeteknél a megköttetés mindig egy ammónián történik meg. A talált irodalom alapján azt vártunk, hogy több NH₃ fog osztozni az elektroron, de mi ennek a jelét sehol nem láttuk. Próbáltuk manipulálni a szerkezeteket, tudatos építésükkel: mindig az az ammónia kötötte meg az elektront, amelynek egy H-je sem vett részt H-kötésben, így olyan szerkezeteket állítottunk össze, amelyekben több ilyen állású NH₃ található. Sajnos ezzel sem

tudtuk elérni, hogy az elektron egynél több N-re terjedjen ki. Ezek rendszerek a geometriai optimalizálás végén egyszerűen átrendeződtek egy olyan szerkezetbe, amelyben újfent csak egy 3 db szabad H-val rendelkező NH_3 van. Az 5. ábra egy általunk készített, $n=5$ NH_3 -át tartalmazó, optimalizált szerkezet felesleg-elektroneloszlását mutatja be. Itt érdemes megjegyezni, hogy az irodalomban talált ilyenfajta számolásoknál a kapott eredményeket úgynevezett *ghost atom* használatával érték el. Ennek feladata, hogy kitöltse a kialakított klaszterek belső, üres terét betöltetlen pályákkal. Mi ilyet nem használtunk, de valószínűleg más eredményeket kaptunk volna a jelenleg elektront nem kötő rendszereinkre.



5.ábra: Elektronsűrűség eloszlás 5 ammóniát tartalmazó klaszterben, isoval=0,00015 értékkel
ábrázolva Gaussview segítségével

Szakdolgozat összefoglaló

Ammóniában oldott elektron elméleti vizsgálata

Baranyi Bence, kémia alapszakos hallgató

ELTE TTK Kémiai Intézet, Fizikai Kémiai Tanszék

Témavezető: Dr Túri László egyetemi tanár
ELTE Fizikai Kémiai Tanszék

Az ammóniában oldott elektron volt az első kísérletileg megfigyelt az oldott elektront tartalmazó rendszerek közül, az elméleti leírása mégis az egyik leghiányosabb. Szaklaboratóriumi munkám során alapvető számolásokat végeztem el oldott elektront tartalmazó kis ammónia klaszterekre.

$n \geq 10$ ammóniából álló, negatív töltésű rendszereket hoztam létre, amelyeket a Gaussian programcsomag segítségével geometriailag optimalizáltam. Ehhez a DFT módszerek közé tartozó LC-BLYP funkcionált használtam, 6-31(+1,+3)G(d) bázissal. Az optimalizáláshoz nem használtam geometriai megkötéseket.

Ezt követően *single point energy* számításokat végeztem, hogy VDE értékeket kapjak a különböző szerkezetekre. Először a *benchmarkként* választott CCSD(T) módszerrel és aug3-cc-pVDZ bázissal, majd egyéb DFT és perturbációs módszerekkel, mind a két fentebb említett bázis használatával.

A VDE értékek alapján (amely megadja a legkönnyebben eltávolítható elektron leszakításához szükséges energiát, a geometria megváltoztatása nélkül) elmondhatjuk, hogy az általunk használt funkcionál és bázis adja vissza legjobban, a kipróbáltak közül, a *benchmark* által kapott értékeket. A DFT módszerek általánosan túl-, a perturbációs módszer alulbecsüli a VDE-t.

Az irodalom alapján azt vártuk, hogy az elektron több ammónián fog eloszlni, ezt azonban sehol nem tapasztaltuk. Az elektron csak 1 ammónián lokalizálódott, mindig olyanon, aminek egy H-je sem vett részt kötésben. Ezt nem tudtuk megváltoztatni a szerkezetek tudatos építésével sem.

Summary

Theoretical investigation of ammoniated electron

Bence Baranyi, BSc student in Chemistry

Place of diploma work: Physical Chemistry Department, Institute of Chemistry, Eötvös University, Budapest

Place of defence: Physical Chemistry Department

Supervisor: **László Túri**, DSc
Physical Chemistry Department, Institute of Chemistry, Eötvös University

Ammoniated electron was the first observed of the solvated electron systems, but the theoretical discussions about this phenomenon is still lacking. During my work, I performed basic calculations on small ammoniated electron clusters.

I assembled negatively charged systems with $n \geq 10$ ammonia, and optimized their geometry with the Gaussian computational software. For this I used a DFT method, called LC-BLYP with the 6-31(+1,+3)G(d) basis. For the optimization I didn't use any restriction in the geometry.

After this I used *single point energy* calculations to get the VDE value of the different structures. First I used CCSD(T) with aug3-cc-pVDZ basis, what was chosen as our *benchmark*, then with other DFT and perturbation methods, and both of the mentioned basis sets.

Based on the VDE values (which is the energy needed to remove the excess electron from the cluster without changing its nuclear configuration) we can say that we got the best results using our chosen combination of function and basis, compared to the *benchmark* results. The DFT method usually made overestimations, the perturbation one made underestimations.

Based on other reports on the subjects, we expected that more than one ammonia will share the electron, but we didn't get such results. The electron is always localized on an ammonia with three free hydrogens. We couldn't change that even with the conscious construction of the clusters.

Irodalomjegyzék

- [1] M. Armbruster, H. Haberland, and H. G. Schindler, *Phys. Rev. Lett.* 47, 323 (1981)
- [2] H. Haberland, H. G. Schindler, and D. R. Worsnop, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 88, 270 (1984)
- [3] H. Haberland, H. Langosch, H. G. Schindler, and D. R. Worsnop, *J. Phys. Chem.* 88, 3903 (1984)
- [4] H. Haberland, C. Ludewigt, H. G. Schindler, and D. R. Worsnop, *Surf. Sci.* 156, 157 (1985)
- [5] H. W. Sarkas, S. T. Arnold, J. G. Eaton, G. H. Lee, and K. H. Bowen, *J. Chem. Phys.* 116, 5731 (2002)
- [6] J. V. Coe, J. T. Snodgrass, C. B. Freidhoff, K. M. McHugh, and K. H. Bowen, *J. Chem. Phys.* 84, 618 (1986)
- [7] C. Steinbach and U. Buck, *The Journal of Chemical Physics* 122, 134301 (2005)
- [8] C. Bobbert, S. Schütte, and U. Buck, *Eur. Phys. J. D* 19, 183 (2002)
- [9] Ilya A. Shkrob, *J. Phys. Chem. A*, 110, 3967-3976 (2006)
- [10] Land, R. H.; O'Reilly, D. E. *J. Chem. Phys.*, 46, 4496 (1967)
- [11] O'Reilly, D. E. *J. Chem. Phys.*, 41, 3729 (1964)
- [12] Symons, M. C. R. *Chem. Soc. Rev.*, 5, 337. (1976)
- [13] Kevan, L. *J. Phys. Chem.*, 85, 1628-1636. (1981)
- [14] Tauber, M. J.; Mathies, R. A. *J. Phys. Chem. A*, 105, 10952-10960. (2001)
- [15] Boero, M. Parrinello, M.; Terakura, K.; Ikeshoji, T.; Liew, C. C. *Phys. Rev. Lett.*, 90, 226403. (2003)
- [16] J. R. R. Verlet, A. E. Bragg, A. Kammrath, O. Cheshnovsky, and D. M. Neumark, *Science* 310, 1769 (2005)
- [17] Madarász Ádám, doktori disszertáció, ELTE TTK (2008)

- [18] László Turi and Peter J. Rossky, *Chem. Rev.*, 112 (11), pp 5641–5674 (2012)
- [19] Csonka Gábor András, *MTA Doktori Értekezés*, (1997)
- [20] Changzhe Zhanga, Yuxiang Bu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18, 23812-23821, (2016)
- [21] Sprik, M.; Impey, R. W.; Klein, M. L. *J. Chem. Phys.*, 83, 5802, (1985)
- [22] Barnett, R. N.; Landman, U.; Cleveland, C. L.; Kestner, N. R.; Jortner, J. J. *Chem. Phys.*, 88, 6670, (1988); *J. Chem. Phys. Lett.*, 148, 249, (1988) See also: Martyna, G. J.; Klein, M. L. *J. Chem. Phys.*, 96, 7662 for PIMC models of the ammonia cluster anions, (1992)
- [23] Pohl Gábor, Mones Letif, Turi László *J. Chem. Phys.*, 145:(16) p. 164313. 12 p. (2016)
- [24] Turi László *J. Chem. Phys.*, 144:(15) Paper 154311. (2016)
- [25] Gaussian 09, Revision B.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, 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, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2009)
- [26] GaussView, Version 5, Roy Dennington, Todd Keith, and John Millam, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, (2009)
- [27] Veszprémi Tamás, Fehér Miklós, *A kvantumkémia alapjai és alkalmazása*, Műszaki Könyvkiadó Kft., Budapest, 2002, 193. oldal
- [28] Veszprémi Tamás, Fehér Miklós, *A kvantumkémia alapjai és alkalmazása*, Műszaki Könyvkiadó Kft., Budapest, 2002, 194. oldal
- [29] A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, 38 3098-100, (1988)

- [30] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 37 785-89, (1988)
- [31] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, and H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.*, 157 200-06, (1989)
- [32] H. Iikura, T. Tsuneda, T. Yanai, and K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, 115 3540-44, (2001)
- [33] John M. Herbert, Martin Head-Gordon, *J. Phys. Chem. A*, 109, 5217-5229, (2005)