

Projektszám: <b>91öu1</b>	HUF 175.000,- EUR 3.320,- (bewilligt), 3.312,80 (ausgegeben)
Pályázó neve: <b>Kunsági-Máté Sándor</b>	Intézménye: <b>Pécsi Tudományegyetem</b>
Projektpartner neve: <b>Anne-Marie Kelterer</b>	Intézménye: <b>TU Graz</b>
Pályázat címe: <b>Berechnung der thermodynamischen Eigenschaften des binären Systems MethanolWasser mittels QCE Methode</b>	

**A projekt jellege:** Kutatási együttműködés

### Beszámoló/Eredmények

Jelen projekt keretében víz és metanol bináris rendszert, mint keveréket kvantumkémiai módszerekkel vizsgáltunk különös tekintettel a termodinamikai tulajdonságok leírására. A számításokhoz az úgynevezett Quantum Cluster Equilibrium Modell (QCE) klasztergeometrián, kölcsönhatási energián és rezgési frekvenciák figyelembe vételén alapuló binér rendszerekre alkalmas változata került alkalmazásra. A jelen projektet megelőző számításaink során csak a gázfázisú klasztereket tudtuk figyelembe venni, amivel a számított termodinamikai paraméterek, köztük a szabadentalpia értéke is csak korlátozott pontossággal bír.

Jelen projekt keretében a következő paraméterek hatását tanulmányoztuk:

(a) A klaszter-készlet mérete:

Kis klaszter-készlet, melyben minden geometria betöltöttsége meghaladja az 5%-ot, rosszul írja le a termodinamikai sajátságokat. [3, P2]. Ebben a vonatkozásban az 5 és 6 tagú gyűrűs szerkezetek figyelembe vétele fontos, míg a köbös víz klaszterek elhanyagolhatók.

(b) Gázfázis vagy oldószer-modell alkalmazásának lehetőségei:

Az úgynevezett continuum solvation (COSMO) modellel alkalmazhatóságát többféle dielektromos állandó érték mellett teszteltük csaknem valamennyi lehetséges oldószerösszetétel mellett. A kölcsönhatási energia értékek csak nagyon kis változást mutattak az összetétel függvényében, a klaszterek stabilitása gyakorlatilag nem változott. Így ezen számításaink azt mutatták, hogy a COSMO modell a kölcsönhatási energiák leírására nem alkalmas [3, P2]. Az azonban nem világos jelenleg, hogy a QCE modell képes-e, ill. hogyan képes egyetlen paraméterrel leírni a klaszterek közötti kölcsönhatási energiát. (ld. (c,d)).

(c) Anharmonicitás:

Az alkalmazott funkcionálok egyike sem volt alkalmas a klaszterek rezgéseinek megfelelő leírására (a képzetes frekvenciák nélkül és a valós intenzitásarányokkal) [2, P1]. Ezért ezt a kérdést részletesebben meg kell vizsgálni. Ezzel kapcsolatban 2016 májusában elnyertünk egy pályázatot az Opoli Egyetemmel (Lengyelország). AE projekt keretében az anharmonicitást vizsgáljuk víz, metanol és benzol biner elegyeiben.

(d) Az entrópia leírása:

Az anharmonicitás számítására kapott eredmények közvetlen következménye az, hogy az az entrópia számítására is hatást gyakorol, a QCE egyenleteiben szerepelnek ezek a tagok. A pályázatban tervezeteken túl kimutattuk, hogy az entrópia számítási módja, ill. e módszer változtatása a termodinamikai sajátságokra kapott értékeket a legnagyobb mértékben befolyásolja [3, P2].

3 tudományos közlemény és két poszter az alábbiak szerint:

Publikációs jegyzék:

- [1] G. Matisz, A.-M. Kelterer, W.M.F. Fabian, S. Kunsági-Máté, *Structural properties of methanol–water binary mixtures within the quantum cluster equilibrium model*, Phys. Chem. Chem. Phys. 17 (2015) 8467-8279.
- [2] Y.-F. Lee, A.-M. Kelterer, G. Matisz, S. Kunsági-Máté, Y.-P. Lee, *Infrared absorption of methanol-water clusters (CH<sub>3</sub>OH)<sub>n</sub>(H<sub>2</sub>O), n = 1–4, recorded with the VUV-ionization/IR-depletion techniques*, J. Chem. Phys., to be submitted, 2016.
- [3] A.-M. Kelterer, G. Matisz, S. Kunsági-Máté, *Temperature dependent  $\alpha_{mf}$  parameter in the quantum cluster equilibrium theory*, in preparation for Phys. Chem. Chem. Phys. 2016.

Poszter:

- [P1] A. Buczek, M.A. Broda, G. Matisz, M.K. Strauss, S. Kunsági-Máté, T.Kupka, A.-M. Kelterer *Toward a Realistic Description of Fundamental Modes in Water and Methanol Dimer*, Poster presented at the conference *Current Trends in Theoretical Chemistry VII*, 4-8 September 2016, Kraków (PL).
- [P2] A. Buczek, G. Matisz, M. Strauss, M.A. Broda, T. Kupka, S. Kunsági-Máté, A.-M. Kelterer *Theoretical Description of Intermolecular Interactions in Small Binary Clusters of Water-Methanol and Benzene-Methanol*, Poster submitted to the conference *52<sup>th</sup> Symposium on Theoretical Chemistry. Chemistry in Solution*, 26-29 September 2016, Bochum (DE).

Projektnummer: <b>91öu1</b>	HUF 175.000,- EUR 3.320,- (bewilligt), 3.312,80 (ausgegeben)
Antragsteller: <b>Dr. Anne-Marie Kelterer</b>	Institut: <b>Physikalische und Theoretische Chemie, TU Graz</b>
Projektpartner: <b>Prof. Sandor Kunsági-Máté</b>	Institut: <b>General and Physical Chemistry, University Pécs</b>
Titel: <b>Berechnung der thermodynamischen Eigenschaften des binären Systems MethanolWasser mittels QCE Methode</b>	

**Art der Förderung:** Forschungsprojekt

#### Bericht

Im Rahmen des Projektes wurden das binäre Gemisch Wasser-Methanol mittels quantenchemischer Rechnungen im Hinblick auf die thermodynamischen Eigenschaften des Systems untersucht.

Dabei kam das Quantum Cluster Equilibrium Modell (QCE) für binäre Systeme zur Anwendung, das auf Cluster-Geometrien, Wechselwirkungsenergien und Schwingungsfrequenzen der berechneten Wasser-Methanol Cluster basiert. In der Vor-Projekt Publikation [1] wurden nur Cluster in der Gasphase inkludiert, die die thermodynamischen Eigenschaften, v.a. die Gibbs Freie Energie schlecht beschreiben.

Der Einfluss folgender Parameter konnte im Rahmen des Projektes geklärt werden:

(a) Größe des Cluster-Sets:

ein zu kleines Cluster-Set, z.B. mit allen Geometrien, die in der Gasphase eine Population > 5% haben, ergibt schlechte thermodynamische Eigenschaften, v.a. wenn 5-Ringe und 6-Ringe fehlen [3, P2]. Die kubischen Wasser-Cluster sind jedoch nicht relevant.

(b) Gasphase oder Solvent-Modell:

das Lösungsmittel-Modell COSMO wurde bei verschiedenen Dielektrizitätskonstanten der Mischungs-Zusammensetzung getestet. Die Interaction-Energies zeigen keine großen Unterschiede bezüglich der Zusammensetzung der Mischungen, die Stabilität der Cluster ist annähernd konstant; daher kann das COSMO Modell im Rahmen der Beschreibung der Wechselwirkungsenergie vernachlässigt werden [3, P2]. Ob allerdings die Beschreibung der inter-cluster Wechselwirkung mit einem Parameter ( $a_{mf}$ , intercluster energy) in die theoretischen Formeln der QCE-Methode ausreichend ist, wird angezweifelt. (siehe (c,d)).

(c) Anharmonizität: keines der verwendeten Funktionale konnte die Anharmonizität der Cluster ausreichend gut (ohne imaginäre anharmonische Frequenzen; mit richtigem Intensitätsverhältnis für alle Cluster) beschreiben [2, P1]. Daher musste dieser Punkt etwas ausführlicher untersucht werden. Ein diesbezüglicher Projektantrag wurde im Mai 2016 mit der Universität Opole (Polen) bewilligt (WTZ PL 04/2016), bei dem die Anharmonizität von binären Systemen (Wasser, Methanol, Benzene) mittels DFT Methoden untersucht wird.

(d) Entropie-Beschreibung: als direkte Konsequenz aus der Beschreibung der Anharmonizität ergab sich die Untersuchung der Entropie, die in die QCE-Gleichungen eingeht. Abweichend vom Projektantrag konnte gezeigt werden, dass die Entropie-Beschreibung wesentlich die thermodynamischen Eigenschaften im Rahmen des QCE-Modelles beeinflusst [3, P2].

Publikationsliste:

- [1] G. Matisz, A.-M. Kelterer, W.M.F. Fabian, S. Kunsági-Máté, *Structural properties of methanol–water binary mixtures within the quantum cluster equilibrium model*, Phys. Chem. Chem. Phys. 17 (2015) 8467-8279.  
[2] Y.-F. Lee, A.-M. Kelterer, G. Matisz, S. Kunsági-Máté, Y.-P. Lee, *Infrared absorption of methanol-water clusters  $(CH_3OH)_n(H_2O)$ ,  $n = 1-4$ , recorded with the VUV-ionization/IR-depletion techniques*, J. Chem. Phys., to be submitted, 2016.  
[3] A.-M. Kelterer, G. Matisz, S. Kunsági-Máté, *Temperature dependent  $a_{mf}$  parameter in the quantum cluster equilibrium theory*, in preparation for Phys. Chem. Chem. Phys. 2016.

Posterpräsentationen:

- [P1] A. Buczek, M.A. Broda, G. Matisz, M.K. Strauss, S. Kunsági-Máté, T.Kupka, A.-M. Kelterer *Toward a Realistic Description of Fundamental Modes in Water and Methanol Dimer*, Poster presented at the conference *Current Trends in Theoretical Chemistry VII*, 4-8 September 2016, Kraków (PL).  
[P2] A. Buczek, G. Matisz, M. Strauss, M.A. Broda, T. Kupka, S. Kunsági-Máté, A.-M. Kelterer *Theoretical Description of Intermolecular Interactions in Small Binary Clusters of Water-Methanol and Benzene-Methanol*, Poster submitted to the conference *52<sup>th</sup> Symposium on Theoretical Chemistry. Chemistry in Solution*, 26-29 September 2016, Bochum (DE).

## Abschlußbericht

### Weitere Fragen zu den Ergebnissen:

#### 1. Nutzung und Verbreitung der Ergebnisse:

Welchen konkreten Nutzen konnten Sie und Ihr Kooperationspartner aus dem Projekt gewinnen. Bitte denken Sie insbesondere an Publikationen, Experimente, gemeinsame Seminare, Sommerschools und/oder an eine anderweitige Umsetzung in die Praxis.

2 Publikationen (to be submitted) und 2 Posterpräsentation; Weiterführung der Kooperation mit Erweiterung auf andere binäre Mischungen und IonicLiquids geplant; Erweiterung des Projektes auf andere internationale Partner (genehmigtes ÖAD-WTZ-Projekt PL 04/2016; DACH Projekt mit Deutschland);

#### 2. Durchführung:

Welche konkrete Änderungen gegenüber der Planung ergaben sich hinsichtlich Inhalte und Mitarbeit/Anzahl der Teilnehmer während des Projektverlaufes?

Inhalt des Projektes: Wegen Problemen in Punkt 1 (die gewählten DFT Funktionale konnten die Anharmonizität nicht erfolgreich beschreiben) mussten weitere Methoden getestet werden. Daher kam es zu einer Zeitverzögerung, sodass Punkt 3 (SAPT-Berechnungen) nicht durchgeführt werden konnte.

#### 3. Bewertung:

Bitte führen Sie besonders positive, aber auch negative Beobachtungen und Erfahrungen an. Ev. langfristige Auswirkungen Ihres Projektes?

Leider war Dr. Gergely Matisz nur bis Dez.2015 an der Universität Pecs angestellt, sodass das Projekt ohne seine Mithilfe im Jahr 2016 weitergeführt werden musste. Gute Kooperation mit Prof. Sandor Kunsagi-Mate.

#### 4. Perspektiven:

Hat sich eine Fortführung der Kooperation ergeben?

- a. Welche geplante Fortführung gibt es?
- b. Welche konkrete Fortführung gibt es?

- (a) geplante Fortführung im Rahmen eines weitere ÖAD-WTZ Projektes mit der Gruppe von Prof. Kunsagi-Mate (wurde 2016 leider trotz sehr guter Bewertung (50/50 Punkte) abgelehnt wegen hoher Antragszahl) und ggf. FWF-DACH Projekt unter Einbindung der Partner in Pecs.
- (b) Kooperation erweitert auf Polen (ÖAD-WTZ-Projekt 04/2016)

#### 5. Verbesserungsvorschläge:

Nenne Sie uns, Bitte, Verbesserungsvorschläge, wie Sie Ihre Arbeit oder wie wir unseren Service besser gestalten könnten?

Sehr gutes Service seitens ÖAD-Büro Graz und seitens AÖU-Büro!

Datum:

Kellerer Anne-Maria

Antragsteller (Unterschrift)

Kunsagi Mate Sandor

Projektpartner (Unterschrift)