



SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM

Természettudományi és Informatika Kar

Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

MTA-SZTE Lendület Elméleti Reakciódinamika Kutatócsoport

TDK DOLGOZAT

A $\text{SiH}_3\text{I} + \text{F}^-$ reakció dinamikájának elméleti modellezése

Készítette: Molnár Balázs József

Kémia BSc

Témavezetők:

Dr. Czakó Gábor
egyetemi docens

Dékány Attila Ádám
doktorjelölt

Szeged

2024

Tartalmi összefoglaló

Az S_N2 reakciók dinamikája mind kísérleti, mind elméleti módszerekkel intenzíven kutatott terület, ugyanis a szintetikus szerves kémia, valamint a biológia rendkívül széles körben alkalmazza ezen reakciókat. A szilícium centrumon lejátszódó bimolekuláris nukleofil szubsztitúciókat magas reaktivitás, nagy változatosság és kedvező termodinamika jellemzi. Ennek ellenére jóval kevésbé tanulmányozottak a széncentrumú reakciókhoz viszonyítva.

Munkánk során a $\text{SiH}_3\text{I} + \text{F}^-$ reakció dinamikájának feltérképezését tűztük ki célul. Ezt egy újonnan fejlesztett globális analitikus potenciálisenergia-felületen (PES-en) futtatott kvázi-klasszikus trajektóriák elemzésével kívántuk megvalósítani.

A stacionárius pontok geometriáit CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ(-PP) szinten optimalizáltuk, illetve ezen a szinten végeztük a rezgési analízis számításokat is. A kapott szerkezetek Descartes-koordinátáinak kitérítésével előállított 10 325 geometriából építettük fel a kezdeti illesztési készletet. A készlet pontjainak energiáit ManyHF-[CCSD-F12b + BCCD(T) – BCCD]/aug-cc-pVTZ(-PP) szinten számítottuk ki.

A globális analitikus potenciálisenergia-felület kifejlesztéséhez a ROBOSURFER programcsomagot használtuk. A PES függvényt Morse-változók polinomjaként definiáltuk, melyek transzformált atom-atom távolságok. A fejlesztés kezdetén 5-öd, később 6-od rendű polinombázist alkalmaztunk, utóbbi esetén 10 810 koefficienssel. Illesztéshez a súlyozott legkisebb négyzetek módszerét használtuk. A végső PES-en számolt reakcióhők, valamint a stacionárius pontok energiái az *ab initio* értékekkel kémiai pontosságon belüli egyezést mutattak.

A végső PES-en 1 930 000 kvázi-klasszikus trajektóriát futattunk 1 és 80 kcal/mol közötti ütközési energia tartományban. Ezek elemzése során meghatároztuk az egyes termékcsatornához tartozó reakcióvalószínűség, valamint integrális hatáskeresztmetszet értékeket.

A kapott eredmények azt mutatták, hogy a $\text{SiH}_3\text{I} + \text{F}^-$ és a kutatócsoportunk által korábban vizsgált $\text{SiH}_3\text{Cl} + \text{F}^-$ reakciók nagymértékben hasonlítanak, néhány érdekes különbségtől eltekintve.

Kulcsszavak: $\text{SiH}_3\text{I} + \text{F}^-$, S_N2 reakció, PES, QCT, *ab initio*, ManyHF, csatolt klaszter

Tartalomjegyzék

Tartalmi összefoglaló.....	2
Tartalomjegyzék.....	3
1. Bevezetés és irodalmi áttekintés	5
2. Célkitűzés	10
3. Alkalmazott számítási módszerek	11
3.1. Hartree–Fock módszer	11
3.2. Bázisok.....	14
3.2.1 Bázisfüggvények.....	14
3.2.2. Báziskészletek.....	15
3.3. Korrelációs módszerek.....	16
3.3.1. A konfigurációs kölcsönhatás módszer	16
3.3.2. Másodrendű Møller–Plesset perturbációs korrelációszámítás.....	17
3.3.3. Csatolt klaszter módszerek	18
3.4 ManyHF módszer	20
3.5. Relativisztikus korrekciók.....	21
3.6. Potenciális energia felületek.....	22
3.6.1. Általános jellemzés	22
3.6.2. Permutációra invariáns függvényalak	23
3.6.3. Súlyozott legkisebb négyzetes illesztés.....	24
3.6.4. A ROBOSURFER programcsomag.....	25
3.7. Kvázi-klasszikus trajektória szimulációk.....	26
4. Elvégzett számítások.....	28
4.1. Kezdeti PES készlet összeállítása	28
4.2. Potenciális energia felület fejlesztés	29

4.2.1. Illesztés	29
4.2.2. A fejlesztés menete	30
4.3. Dinamika szimulációk.....	33
5. Eredmények	34
5.1. A $\text{SiH}_3\text{I} + \text{F}^-$ reakció energetikája	34
5.2. Reakcióvalószínűségek	38
5.3. Integrális hatáskeresztmetszetek.....	41
6. Összefoglalás	44
Irodalomjegyzék	46
Köszönetnyilvánítás.....	48

1. Bevezetés és irodalmi áttekintés

A XX. század első felében kialakult kvantummechanika óriási előrelépést jelentett a természettudományok, így a kémia számára is. A kvantummechanika törvényei azonban olyan bonyolult egyenletekhez vezetnek, amelyek megoldásai általában csak numerikus módszerekkel közelíthetők. A kvantumkémia fejlődése során azonban számos rendkívül pontos számítási módszert dolgoztak ki, melyek egyre nagyobb méretű rendszerek elméleti úton történő vizsgálatát tették lehetővé. Számos reakciót a gyógyszeriparban is elméleti módszerekkel modelleznek, csökkentve az elvégzendő kísérletek számát. A számítós kémia további előnye, hogy mérgező és bomlékony anyagok vizsgálatára is alkalmas, valamint a kísérletileg nehezen tanulmányozható reakciómechanizmusok felderítésére is lehetőséget nyújt. Napjainkra a kémia kísérleti és elméleti megközelítése egymással teljesen egyenrangúvá vált és biztosítja a kölcsönös ellenőrzés lehetőségét.

Egy kémiai reakció dinamikájának elméleti modellezéséhez nélkülözhetetlenek az elektronszerkezet-számító, valamint a rendszer időfejlődését leíró molekuladinamikai (MD) szimulációs módszerek. Két megközelítés terjedt el az elméleti kémiában, mely a reakciódinamika feltérképezésére szolgál.

Direkt dinamika esetén az elektronikus energiák és a rendszerre ható erők a szimuláció közben (*on the fly*) kerülnek kiszámításra. Ez az eljárás nagyon pontos lehetne, azonban alacsony elméleti szintű elektronszerkezet számítások esetén is rendkívül költséges, így kisszámú trajektória futtatására alkalmas.

A másik megközelítés néhány ezer (gyakran közel tízezer) megfelelően megválasztott, magas szintű elektronszerkezet-számításnak alávetett molekulageometriából indul ki. Ezen szerkezetek által meghatározott energiapontokra analitikus, permutációra invariáns polinomot illesztve közelíthető a rendszer potenciálisenergia-felülete (*Potential Energy Surface*, PES). A dinamikai szimulációk során az így kapott PES gradiense adja meg a rendszerre ható erőket, az elektronenergiák pedig már ismertek, ami magas szintű elektronszerkezet-számító módszerek alkalmazása mellett is statisztikailag megbízható eredményeket adó, nagyszámú trajektória futtatását teszi lehetővé viszonylag rövid idő alatt.

Az elektronszerkezet-számító módszerek három csoportba sorolhatók. A legpontosabbak a hullámfüggvény alapú *ab initio* számítások közé tartoznak, melyek az időfüggetlen Schrödinger-egyenlet numerikus megoldásán alapulnak. Semmilyen empirikus paramétert nem tartalmaznak. Ezek közül a legalacsonyabb elméleti szintet a Hartree–Fock (HF) módszer

képviseli, mely az elektronkorrelációt nem veszi figyelembe. A magas szintű korrelációs számítások (pl.: csatolt-klaszterek) 15 atomnál nagyobb méretű rendszerek esetén költségességük miatt korlátozottan alkalmazhatók.

Nagyobb rendszerek esetén viszonylag jól teljesítenek a sűrűségfunkcionál-elméleten (*Density Functional Theory*, DFT) alapuló számítások. A legtöbb *ab initio* módszernél kevésbé időigényesek, ugyanakkor ezekkel szemben nem becsülhető a pontosságuk, csak magas szintű referencia számítás segítségével ellenőrizhető. Továbbá mivel a kicserélődési-korrelációs funkcionál egzakt alakja nem ismert, empirikus funkcionálok (pl.: B3LYP, PBE, PBE0, M06-2X, stb.) használatát igénylik.

A harmadik csoportba a kifejezetten nagyméretű rendszerek vizsgálatára kifejlesztett félempirikus (szemiempirikus) módszerek tartoznak. Ezek a HF módszer jelentősen leegyszerűsített változatai, melyek elhagynak bizonyos kételektron integrálokat, illetve empirikus formulákkal közelítik azokat. Idetartoznak például a PPP-, CNDO-, INDO-, NDDO-módszerek, stb.¹

A dinamikai szimulációk számítása szintén megvalósítható több különböző módon. A legpontosabb nemrelativisztikus eljárás az időfüggő Schrödinger-egyenlet megoldása lenne, azonban ez a túlzott gépidő igény miatt kivitelezhetetlen, redukált modellek alkalmazására van tehát szükség.

A legpontosabb eredményeket az időfüggő önkonzisztens téren (*Time Dependent Self-Consistent Field*, TD-SCF) alapuló módszerek adják. Ezek alapja az időfüggő Schrödinger-egyenlet, amely azonban a Born–Oppenheimer közelítés hatására megfelelő átalakításokat követően szeparálható két csatolt differenciálegyenletre, melyek leírják, hogyan mozognak a magok, illetve az elektronok egymás időfüggő potenciálterében. A kapott egyenletek klasszikus redukciója során adódik az Ehrenfest-féle (kevert kvantumoklasszikus, Q/C-TD-SCF), illetve az alapállapotú Ehrenfest-dinamika.²

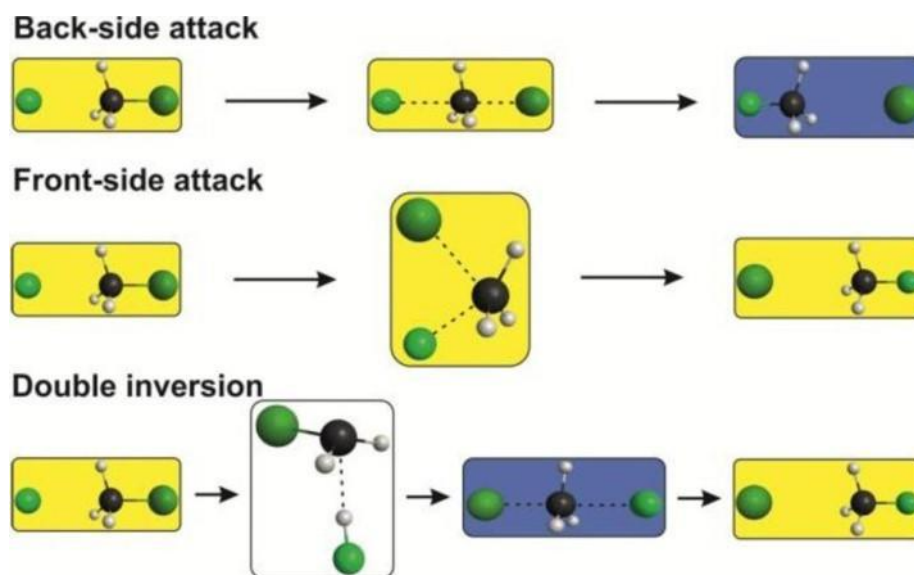
A másik végletet a klasszikus trajektória módszer jelenti. Ezen közelítés során az atommagokat klasszikus tömegpontoknak tekintik, és mozgásuk leírására a newtoni differenciálegyenleteket használják. Ez az eljárás a magmozgás viszonylag jó közelítését adja, nem vesz azonban figyelembe olyan jelenségeket, mint az alagút-effektus, zérusponti energia, illetve a mag- és elektronmozgás csatolása. Ennek egy továbbfejlesztett változata a kvázi-klasszikus trajektória (*Quasi-Classical Trajectory*, QCT) módszer, amely esetén a kezdeti állapotban a reaktánsok energiája valamely kvantumállapot energiájának felel meg.

Elméleti és kísérleti úton egyaránt intenzíven kutatott terület a bimolekuláris nukleofil szubsztitúciók (S_N2) dinamikája. Ezek ugyanis a szintetikus szerves kémia és a biológia által legszélesebb körben felhasznált reakciók közé tartoznak.

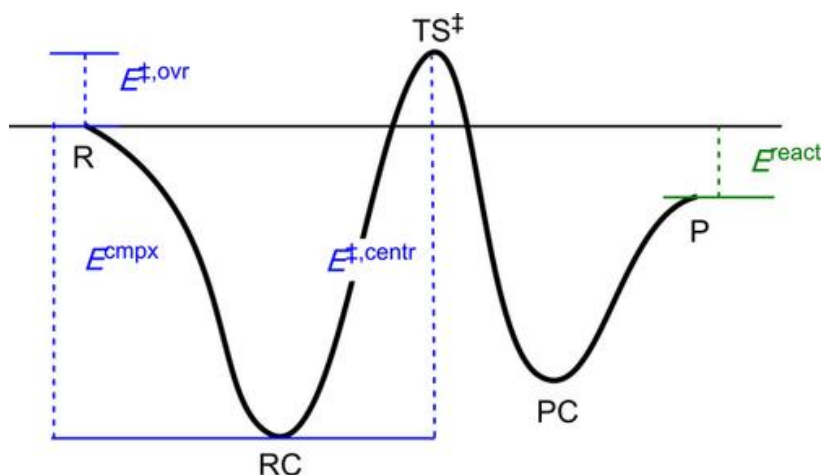
A szubsztitúciós reakciók során a szubsztrát molekula valamely atomja, vagy atomcsoportja lecserélődik a támadó reaktánsra, vagy annak egy részére. Számos szubsztitúciós mechanizmus ismert, melyeket általában a támadó részecske típusa szerint csoportosítanak. A leggyakoribbak a nukleofil, az elektrofil, illetve a gyökös mechanizmusok.

A bimolekuláris nukleofil szubsztitúció egyetlen lépésben játszódik le, a nukleofil-szubsztrát kötés kialakulása a szubsztrát-távozó csoport kötés bomlásával egyidejűleg megy végbe. Mivel az átmeneti állapotban a szubsztrát egyidejűleg a nukleofillel, és a távozó csoporttal is kölcsönhatásban van, a reakció sebessége mindkét részecske koncentrációjától függ, tehát másodrendű kinetikát követ.

A reakció több különböző mechanizmussal is lejátszódhat, ezek az 1. ábrán láthatók. Walden-inverzió hátulról támadás esetén jellemző. Elölről támadásos retenció során a nukleofil az távozó csoporttal azonos oldalon támad, ennek következményeként nem történik inverzió. A kevesebb, mint 10 éve felfedezett dupla inverzió alternatív retenciós mechanizmus, amelynek első lépése részleges protonabsztrakció által indukált inverzió, amelyet Walden-inverzió követ.³



1. ábra: Az S_N2 reakció mechanizmusai. Hátulról támadás (Walden-inverzió), előlről támadásos retenció, valamint a dupla inverziós reakcióút.⁴



2. ábra: Tipikus széncentrumú S_N2 reakció energetikája. R jelöli a reaktánsokat, RC a reaktánsokból felépülő komplex, TS az átmeneti állapot, PC a termékek szétválása előtt kialakuló komplex, P pedig a termékek jelölése.⁵

A 2. ábrán egy széncentrumú S_N2 reakció energiadiagramja látható. Az első lépésben az reaktánsokból komplex (RC) képződik, az ennek során felszabaduló energia E^{cplx} . Ezt követi az átmenti állapot kialakulása, melyhez $E^{\ddagger, \text{centr}}$ energia befektetés szükséges. A gáton való átjutás után létrejön a termék komplex (PC), amelyből kialakulnak a végtermékek. A reakcióhő értékét az ábrán E^{react} jelöli. Az átmeneti állapot reaktáns komplexhez viszonyított energiáján kívül a reakció egy másik energiagáttal is jellemezhető, ez az $E^{\ddagger, \text{ovr}}$ érték, amely a reaktánsok és az átmeneti állapot energiájának különbsége.⁵

Az S_N2 reakciók története egészen a XIX. század végéig nyúlik vissza, mikor 1896-ban Paul Walden királis szerves savak tanulmányozása közben felfedezte, hogy foszfor-pentakloriddal és ezüst-oxiddal történő reagáltatás során az egyik enantiomer átalakítható a másikba, ezt követően pedig visszaalakítható.⁶ Később, az 1930-as években Hughes, Ingold és munkatársaik felfedezték a nukleofil szubsztitúció elsőrendű (S_N1) és másodrendű (S_N2) mechanizmusait. Walden eredményeit szén központi atomon lejátszódó térbeli inverzióval magyarázták, ami S_N2 reakció során figyelhető meg, a folyamatot Walden-inverzióknak nevezték.⁷

Gázfázisú S_N2 reakciókat kísérleti úton Bohme és Young tanulmányozott először. 1970-ben a metil-klorid különböző anionokkal való reakcióit vizsgálták flowing afterglow technikával.⁸ Bohme kutatócsoportja a későbbiekben metán-anion, illetve szilán-anion reakciókat is tanulmányozott, melyek összehasonlításakor azt tapasztalták, hogy a metán esetén sokkal kisebb a reaktivitás, míg a szilánt reaktívabb, változatosabb, kedvezőbb termodinamikájú reakciók jellemezték.⁹

Kvantumkémiai módszerekkel az 1970-es évek közepén kezdtek el vizsgálni a bimolekuláris nukleofil szubsztitúciókat. Schlegel és munkatársai 1977-ben a $F^- + CH_3F$ identitásreakció

lehetséges termékcsatornáit, valamint az átmeneti állapotok energiáit határozták meg SCF módszerekkel.¹⁰

Fontos mérföldkövet jelentettek az elméleti kutatások történetében Vande Linde és Hase 1989-es, illetve 1990-es cikkei. Munkájuk során modellezték a $\text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{Cl}$ reakció potenciálisenergia-felületét, melyen klasszikus trajektória szimulációkat futtattak. Ezek elemzése lehetővé tette a reakció dinamikájának tanulmányozását. Meghatározták többek között az abszolút hatáskeresztmetszet-reaktív energia függvényeket, valamint vizsgálták a rezgési gerjesztések hatását a reaktivitásra.^{11,12}

A következő években számos cikk született, mely az $\text{S}_{\text{N}}2$ reakciók elméleti kémiai vizsgálatával foglalkozott. Számos rendszert tanulmányoztak DFT, valamint magasabb szintű *ab initio* módszerekkel. Vizsgálták a víz, mint oldószer szerepét a reakciókban, illetve a kinetikus izotóphatást is.¹³

A 2010-es években jelentős előrelépés történt az $\text{S}_{\text{N}}2$ reakciók elméleti modellezését illetően. Czako és munkatársai számos globális potenciálisenergia-felületet fejlesztettek ki, melyek legalább két nagyságrenddel több dinamikai szimuláció futtatását tették lehetővé, mint a direkt dinamika módszere.^{14,15} Ennek következményeként jelentősen nőtt a kísérleti és elméleti eredmények összehasonlíthatóságának statisztikai létjogosultsága.¹⁶

A Walden-inverziót, illetve az előlről támadásos retenciós mechanizmust, már az 1930-as évektől tanulmányozták, a dupla inverziós reakcióút felfedezése azonban közel 100 évet váratott magára. Szabó István és Czako Gábor 2015-ben, a $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{Cl}$ rendszer tanulmányozása során fedezte fel a mechanizmust.³

A következő években kísérleti és elméleti módszerekkel is vizsgálták a rezgési gerjesztések hatását a reaktivitásra. Az ion-molekula keresztsugaras képalkotó spektrométerrel végzett mérések és a globális potenciálisenergia-felületen futtatott kvázi-klasszikus trajektóriák elemzése során is világossá vált, hogy a $\text{CH}_3\text{I} + \text{F}^-$ reakció esetén a C-H nyújtó rezgés gerjesztése nem befolyásolja jelentősen az $\text{S}_{\text{N}}2$ termékcsatorna reaktivitását. A protonabsztrakció reaktivitását ezzel szemben alacsony ütközési energiákon jelentősen növeli, magas ütközési energiákon ugyanakkor jóval kisebb változást eredményez. A FI^- és a FHI^- képződés esetén azonban a reaktivitás csökkenést mutatott. A kapott eredmények összhangban voltak az SVP (Sudden Vector Projection) modellel,^{17,18} amely a Polanyi-szabályok¹⁹ kiterjesztése poliatomos reakciókra.^{20,21}

2. Célkitűzés

Habár Bohme és munkatársai már 1976-ban megmutatták, hogy a szilícium centrumú S_N2 reakciókra rendkívüli reaktivitás, változatosság, valamint kedvező termodinamika jellemző,⁹ mégis jóval kevésbé tanulmányozottak a széncentrumú reakciókhoz viszonyítva. Szilícium központi atomú rendszer analitikus globális potenciálisenergia-felületét kutatócsoportunk publikálta először 2023-ban.²²

A megkezdett munka folytatásaként a $\text{SiH}_3\text{I} + \text{F}^-$ reakció dinamikájának nagy pontosságú modellezését tűztük ki célul. Munkánk során célunk volt:

- A $\text{SiH}_3\text{I} + \text{F}^-$ reakció stacionárius pontjainak *ab initio* módszerekkel történő teljes körű feltérképezése (geometriai optimalizálás és rezgésanalízis számítása), kiegészítve csoportunk egy korábbi munkáját.²³
- A reakció nagy pontosságú globális analitikus potenciálisenergia-felületének kifejlesztése.
- A reakció dinamikájának tanulmányozása a kifejlesztett PES-en futtatott kvázi-klasszikus trajektóriák elemzésével.

3. Alkalmazott számítási módszerek

3.1. Hartree–Fock módszer

Egy molekula elektronszerkezetének legpontosabb nemrelativisztikus leírását a Schrödinger-egyenlet megoldása adná, ez azonban rendkívül költséges eljárás. A gyakorlatban is használható elektronszerkezet-számító módszerek ebből kiindulva különböző közelítések alkalmazásával nyerhetők.

Az első a Born–Oppenheimer-tétel, amely kimondja, hogy mivel az atommagok és az elektronok sebessége között több nagyságrend különbség van, a magok az elektronokhoz képest végtelenül lassúnak tekinthetők, így a mag- és az elektronmozgás szétválasztható. Tehát a Hamilton-operátor felírható összeg alakban a következő képpen:

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{T}_n \quad (1)$$

ahol $\hat{H}_e$ az elektronok kinetikus energiáját és az összes potenciátagot tartalmazza, $\hat{T}_n$ a magok kinetikus energia operátora. A fenti összefüggésből kiindulva levezethető a magmozgás (2) és az elektronmozgás (3) sajátérték egyenlete:

$$(\hat{T}_n + E_e)\Psi_n = E\Psi_n \quad (2)$$

$$\hat{H}_e\Psi_e = E_e\Psi_e \quad (3)$$

Schrödinger-egyenleten a továbbiakban a (3) egyenlet értendő.

A második közelítés, amely a Hartree–Fock módszer alapját is képezi, az egyelektron közelítés. Ennek alkalmazása során a rendszer hullámfüggvényét spinpályafüggvényekből (egyelektronfüggvények) építik fel, melyek kizárólag az egyes elektronok hely- és spinkoordinátáitól függenek. A legegyszerűbb konstrukció az lenne, ha ezek szorzata adná az állapotfüggvényt, ez a felírás azonban nem elégíti ki a Pauli-elvet. Így a hullámfüggvényt lineáris kombinációként szokás közelíteni, melyet a Slater-determináns (Φ) ad meg:

$$\Psi \approx \Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{pmatrix} \varphi_1(1) & \cdots & \varphi_1(N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(1) & \cdots & \varphi_N(N) \end{pmatrix} \quad (4)$$

ahol N az elektronok száma, a φ_i spinpályafüggvények pedig felírhatók egy ψ_i pálya és egy η_i spinfüggvény (α vagy β) szorzataként. Látható, hogy a determinánsban két elektron felcserélése két oszlop felcserélését jelenti, amelynek hatására értéke előjelet vált, tehát kielégíti a Pauli-elvet.

Az egyelektron közelítés a rendszer elektronjai között semmiféle kölcsönhatást nem feltételez. Ennek pontosítására alkalmazható a független elektron modell (FEM), amely az elektronok kölcsönhatását olyan effektív potenciállal veszi figyelembe, melyben minden egyes elektron az összes többi által létrehozott átlagos potenciáltérben mozog, de formálisan az összes többitől független. Így a rendszer Hamilton-operátora egyelektronos Fock-operátorok összegével közelíthető:

$$\hat{H} \approx \sum_{i=1}^N \left(\hat{h}_1(i) + \hat{V}_1^{\text{eff}}(i) \right) = \sum_{i=1}^N \hat{F}(i) \quad (5)$$

ahol a $\hat{h}_1$ operátor egy elektron kinetikus energiáját és a mag-elektron vonzást, $\hat{V}_1^{\text{eff}}$ (effektív egyelektron potenciál) pedig az elektronok Coulomb-taszítását, illetve a kicserélődési kölcsönhatást tartalmazza.

A Hartree–Fock módszer a független elektron modellel kibővített egyelektron közelítés variációs számításon alapuló gyakorlati alkalmazását teszi lehetővé. Célja a φ_i függvények optimális megválasztása.

A kvantummechanika várható értékekre vonatkozó axiómája szerint az energia várható értéke – az ismeretlen egzakt hullámfüggvényt valamilyen variációs próbafüggvénnyel (ami a HF-módszer esetén a Slater-determináns) közelítve – a következő alakban írható fel:

$$E = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle \quad (6)$$

A variációs-elv értelmében a hullámfüggvény bármely variációs próbafüggvénnyel való közelítése az egzakt energiánál magasabb energiát eredményez. Tehát amennyiben Φ szabad paraméterei, azaz a φ_i függvények megváltoztatása energiacsökkenést eredményez, az a variációs próbafüggvény minőségének javulását jelenti. A cél tehát az $E(\Phi)$ funkcionál minimalizálása, a hullámfüggvény normáltságát mellékfeltételként figyelembe véve. Ez a feltételes variációs számítási probléma a Lagrange-féle multiplikátor módszerrel oldható meg.

A minimalizációs probléma megoldásai a Hartree–Fock-egyenletek, melyekből a könnyebb kezelhetőség érdekében egy diagonalizálási transzformációval nyerhetők a kanonikus Hartree–Fock-egyenletek:

$$\hat{F}(i)\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i, \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (7)$$

ahol ε_i a φ_i pályához tartozó pályaenergia. Fontos megjegyezni, hogy ezeknek a pályáknak, illetve pályae energiáknak semmiféle fizikai tartalma nincs, azonban modellezésre kiválóan alkalmasak. A kanonikus Hartree–Fock-egyenletek iteratív módon oldhatók meg, a megoldási eljárás egy előre meghatározott mértékű konvergencia eléréséig folytatódik. A hasonló logikán alapuló számításokat önkonzisztens tér (*Self-Consistent Field*, SCF) módszereknek nevezik. Az egyenletek megoldása adja meg a determináns hullámfüggvényt, valamint a pályae energiákat, melyek felhasználásával a mag-mag tasztítás ismeretében a vizsgált rendszer energiája meghatározható.

Zárt, illetve nyílt héjú rendszerek esetén különböző eljárásokat alkalmaznak. Az RHF (*Restricted Hartree–Fock*) módszert zárthéjú rendszerek leírására fejlesztették ki. Ezekben csak párosított elektronok fordulnak elő, az eredő spin 0, tehát szükségtelen az eltérő spinű egyelektronfüggvények megkülönböztetése, így a megoldandó sajátérték-egyenletek száma a felére csökken. A nyílthéjú rendszerekre kidolgozott UHF (*Unrestricted Hartree–Fock*) módszer azonban az összes spinpályát különböző energiával veszi figyelembe. Ezen rendszerek leírására szolgál az ROHF (*Restricted Open-Shell Hartree–Fock*) módszer is, amely félig és teljesen betöltött pályákat is figyelembe vesz, megőrizve ezáltal az RHF-módszer számítástechnikai előnyeit.

Bármely fenti módszerből kiindulva a probléma egyszerűsíthető az egyelektronfüggvények $\{\chi_n\}$ bázison történő sorba fejtésével:

$$\varphi_i = \sum_{\mu=1}^m c_{i\mu}\chi_{\mu} \quad (8)$$

A (8)-as egyenletben szereplő formulát visszahelyettesítve a kanonikus Hartree–Fock-egyenletekbe, levezethető egy minimum-keresési probléma, ami konstans-variációs problémává alakítható. Ennek megoldása szintén SCF-módszerhez vezet, amit Hartree–Fock–Roothaan (HFR) módszernek neveznek. A Hartree–Fock–Roothaan-egyenletek felírhatók egyetlen mátrixegyenlet segítségével:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\boldsymbol{\varepsilon} \quad (9)$$

ahol $\mathbf{F}$ a Fock-operátor mátrixreprezentációja (Fock-mátrix), $\mathbf{C}$ a bázisfüggvények koefficienseit tartalmazó mátrix, $\mathbf{S}$ a bázisfüggvények szorzatintegráljaiból felépülő mátrix (átfedési mátrix), $\boldsymbol{\varepsilon}$ pedig a pályae energiák mátrixa.¹

3.2. Bázisok

3.2.1 Bázisfüggvények

A megfelelő bázisfüggvények kiválasztása döntő jelentőséggel bír az elektronszerkezet-számító módszerek eredményessége szempontjából. Fontos, hogy megfelelő minőségű és kedvező matematikai tulajdonságokkal rendelkező függvények építsék fel az alkalmazandó báziskészletet.

A legmagasabb minőséget a hidrogénatom Schrödinger-egyenletének megoldása során nyert pályafüggvények képviselik, ezek integrálása azonban technikailag nagy kihívást jelent, így a gyakorlatban nem alkalmazhatók. Radiális részük leegyszerűsítésével adódnak a már gyakorlati jelentőséggel is bíró Slater-típusú pályák (*Slater-Type Orbital*, STO):

$$\chi_{\text{STO}} = N r^{n-1} e^{-\xi r} Y_l^m(\vartheta, \varphi) \quad (10)$$

ahol N normálási tényező, n a fő-, l a mellék-, m pedig a mágneses kvantumszám, ξ lecsengési paraméter, $Y_l^m(\vartheta, \varphi)$ pedig a hidrogénatom hullámfüggvényének szögfüggő része, a mellék- és mágneses kvantumszámtól függő harmonikus gömbfüggvény.

Minőségileg ugyan elmaradnak az STO-khoz képest, de könnyű és gyors integrálhatóságuknak köszönhetően sokkal jobb eredmények érhetők el Gauss-típusú (*Gaussian-Type Orbital*, GTO) függvények alkalmazásával:

$$g_{kpq} = N x^k y^p z^q e^{\xi r^2} \quad (11)$$

Ezekből ugyan 2-4-szeres mennyiségre van szükség, mint STO-függvényekből azonos minőségű eredmények eléréséhez, számítástechnikai előnyeik (analitikus integrálhatóság, két Gauss-függvény szorzata is Gauss-függvény) azonban ezt is kompenzálják. A szögfüggést ezesetben az $x^k y^p z^q$ szorzat adja, ahol a kitevők összege a mellékkvantumszámmal egyenlő.²⁴

3.2.2. Báziskészletek

A megfelelően megválasztott bázisfüggvények azonban önmagukban nem garantálják a kívánt eredmény elérését. Nagy jelentőséggel bír a függvények száma, lokalizációja, kiegészítő függvények alkalmazása, tehát a báziskészlet minősége, összeállításának módja is.

Minimális bázis esetén minden elektronhoz egy függvény tartozik, illetve a gömbszimmetria megőrzése érdekében az adott mellékkvantumszámhoz tartozó összes pálya reprezentálva van. Az atompályák megtöbbszörözésével állíthatók elő a dupla zéta (*double zeta*, DZ), háromszoros zéta (*triple zeta*, TZ), négyszeres zéta (*quadruple zeta*, QZ), stb. bázisok.

A legpontosabb eredményekhez az atomokon és az atomok között elhelyezett függvényeket tartalmazó bázis vezetne, utóbbiak azonban jelentősen megnehezítik az automatizációt. Helyettesítésükre polarizációs függvényeket szokás használni, melyek a bázisfüggvények deriváltjai. Flexibilitást eredményeznek, javítják az elektronszerkezet leírását, és sok esetben nélkülözhetetlenek.

Tovább javítható a bázis diffúz függvények hozzáadásával, amennyiben anionok, vagy gyengén kölcsönható rendszerek leírása a cél. Ezek kis l értékű, lassan lecsengő függvények.

Gyakran alkalmaznak kontrahált bázisokat, melyek a Slater-típusú pályákat GTO-k lineáris kombinációjával közelítik. A módszer előnye, hogy az így nyert függvények STO minőségűek lesznek, ugyanakkor megőrzik a GTO-k számítástechnikai tulajdonságait.

Számos kontrakciós séma elterjedt a gyakorlatban. Ezek közé tartozik az STO- n G, amely esetben a Slater-típusú pályák n darab Gauss-függvényből (primitív függvények) épülnek fel. Ilyen továbbá a Pople-féle felhasított vegyérték (*split valence*) bázis is, amely esetén a belső héjak egyszeres zéta, a vegyértékhéj DZ, vagy TZ minőségű.

Kifejezetten a korrelációs számításokhoz optimalizált függvénykészletek a Dunning-féle korreláció-konzisztens (*correlation-consistent*, cc) bázisok, melyek általános jelölése:

$$\text{aug-cc-pVnZ}$$

ahol az aug- előtag egy sorozat diffúz, a „p” jelölés egy sorozat polarizációs függvény alkalmazására utal.²⁵

3.3. Korrelációs módszerek

3.3.1. A konfigurációs kölcsönhatás módszer

Az elektronok potenciálterét mozgása során minden egyes elektron minden pillanatban megváltoztatja, így tehát az összes elektron kölcsönhatásban van egymással minden egyes időpillanatban. Ez a kölcsönhatás az elektronkorreláció. Bár a korrelációs energia a rendszer teljes energiájának mindössze 1%-át teszi ki, az energiakülönbségeken alapuló kémiai mennyiségek (pl.: reakcióhők, ionizációs, disszociációs energiák) számításakor elengedhetetlen a figyelembe vétele.

A korrelációszámítási módszerek közé tartozik a konfigurációs kölcsönhatás (*Configuration Interaction*, CI) módszere. Ennek alapja gerjesztett determinánsok előállítása a Hartree–Fock megoldás során kapott egydetermináns hullámfüggvényből (Φ_0) a betöltött pályák virtuálisakra cserélésével. Az egyszeresen gerjesztett determináns (Φ_i^a) az i -edik betöltött pálya a -edik virtuálisra való lecserélésével állítható elő. Kétszeresen gerjesztéskor az i,j -edik pályák cserélődnek az a,b -edik virtuálisakra, stb.

Az így létrejött determinánsok felhasználásával a nemrelativisztikus, egzakt hullámfüggvény a következő alakban írható fel:

$$\Psi = \Phi_0 + \sum_i \sum_a c_i^a \Phi_i^a + \sum_i \sum_{<j} \sum_a \sum_{<b} c_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} + \sum_i \sum_{<j} \sum_{<k} \sum_a \sum_{<b} \sum_{<c} c_{ijk}^{abc} \Phi_{ijk}^{abc} + \dots \quad (12)$$

Az így előállított hullámfüggvény az egyes konfigurációk kölcsönhatását testesíti meg, innen származik a módszer elnevezése. A sorfejtési koefficiensek variációszámítással optimalizálhatók. A véges bázis esetén felírt teljes CI-hullámfüggvény használata esetén a módszert full-CI-nek (FCI) nevezik, amely rendkívül költséges eljárás, legfeljebb 2-3 atomos rendszerek esetén alkalmazható. Emiatt egyes konfigurációkat el kell hagyni, ezek megválasztása azonban nem triviális feladat.

Többféle megközelítés létezik, melynek célja, hogy a CI-hullámfüggvénybe a legpontosabb eredményt adó konfigurációk kerüljenek. A CIS, CISD, CISDT, stb. módszerek egy referencia konfigurációból előállított egyes gerjesztési családokat vesznek figyelembe. Az MCSCF (*Multi-Configurational Self-Consistent Field*, multikonfigurációs önkonzisztens tér) módszerek esetén a hullámfüggvény azokból a konfigurációkból épül fel, melyek vélhetően a legnagyobb mértékben határozzák meg a vizsgálandó rendszer állapotát.²⁶ A multireferencia

(*Multi-Reference Configuration Interaction*, MRCI) módszerek több referencia-konfigurációból kiindulva állítják elő a gerjesztett determinánsokat, ami jelentősen növeli a pontosságot, ugyanakkor a gépidőigényt is.

3.3.2. Másodrendű Møller–Plesset perturbációs korrelációs számítás

A perturbációs számítás alapját az a feltételezés képezi, hogy a vizsgálandó rendszer Schrödinger-egyenlete és így annak megoldásai csak kis mértékben térnek el, egy ismert rendszerétől.

Az eltérést a potenciális energia operátorok jelentik. Ha $\hat{H}$ a vizsgálandó és $\hat{H}^{(0)}$ az ismert rendszer Hamilton-operátora, a köztük lévő összefüggést a következő egyenlet adja meg:

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{V} \quad (13)$$

ahol λ a perturbációs paraméter, $\hat{V}$ az eltérést képviselő potenciáloperátor. A rendszerek közötti hasonlóságot kihasználva a meghatározandó hullámfüggvény és a hozzá tartozó energia felírható az ismert hullámfüggvény és energia felhasználásával λ hatványsoraként.

A hatványsorokat visszahelyettesítve a Schrödinger-egyenletbe, megfelelő matematikai átalakításokat követően adódnak az energiakorrekciókat és a perturbációs függvényeket leíró formulák. Az alkalmazott hatványsor hossza (λ maximális kitevője) alapján megkülönböztetnek első-, másod-, harmad-, stb. rendű perturbációs számítást.

A másodrendű Møller–Plesset perturbációs korrelációs számítás (MP2) esetén a perturbációs operátor az ismert (Hartree–Fock) és az egzakt megoldáshoz tartozó Hamilton-operátor közötti különbség:

$$\hat{V} = \hat{H} - \hat{H}^{(0)} = \sum_i^n \sum_{<j}^n \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_i^n V_1^{\text{eff}}(i) \quad (14)$$

A perturbálatlan probléma hullámfüggvénye az egydetermináns hullámfüggvény (a hozzá tartozó energia a pályaenergiák összege), melynek elsőrendű korrekciója a gerjesztett determinánsokon sorba fejthető. Ezt kihasználva az energia elsőrendű korrekciójára a következő összefüggés adódik:

$$E^{(1)} = \langle \Phi_0 | \hat{V} | \Phi_0 \rangle \quad (15)$$

Látható tehát, hogy az MP1 módszer éppen a Hartree–Fock megoldást adja. Az MP2 módszer által számított elsőrendű hullámfüggvény-korrekciónak, valamint az energia másodrendű korrekciójának a következő összefüggések alapján határozható meg:

$$\psi^{(1)} = \sum_i \sum_{<j} \sum_a \sum_{<b} \frac{\langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{V} \Phi_0 \rangle}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j} \Phi_{ij}^{ab} \quad (16)$$

$$E^{(2)} = \sum_i \sum_{<j} \sum_a \sum_{<b} \frac{|\langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{V} \Phi_0 \rangle|^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j} \quad (17)$$

Ez a módszer a korrelációs energia 80-90%-ának figyelembevételére képes, így eléri a CISD számítások pontosságát. Gépidőszükséglete pedig alig másfélszerese a Hartree–Fock módszerének. Hátránya azonban, hogy nem variációs, tehát nem dönthető el, hogy a kapott energia magasabb, vagy alacsonyabb a rendszer egzakt energiájánál. Magasabb rendű korrekciók figyelembe vétele javítja az eredményt, a gépidőigényt azonban ugrásszerűen növeli.²⁷

3.3.3. Csatolt klaszter módszerek

Az elektronszerkezet-számító módszerekkel szemben felállított fontos követelmény a méret-konzisztencia. Ez két állítást foglal magában. Egyrészt k darab azonos, nem kölcsönható molekula energiájának meg kell egyeznie egy molekula energiájának k -szorosával, másrészt az AB kötéstávolság növekedésével a rendszer energiájának a nem kölcsönható A és B komponensek energiaösszegéhez kell tartania. A CI-módszerek ezt a követelményt nem elégítik ki, az MP2 azonban igen. A csatolt klaszterek (*Coupled-Cluster*, CC) magas szintű, az FCI pontosságát megközelítő, méretkonzisztens korrelációs módszerek.

A CI-hullámfüggvény a következő alakban is felírható:

$$\Psi = (1 + \hat{C}_1 + \hat{C}_2 + \dots) \Phi_0 \quad (18)$$

ahol $\hat{C}_1$ az egyszeres, $\hat{C}_2$ a kétszeres, ... stb. gerjesztéseket állítja elő. Méret-konzisztens módszerhez azonban csak az operátor exponenciális alakra hozása vezet:

$$\Psi = e^{\hat{T}} \Phi_0 \quad (19)$$

ahol $\hat{T}$ az egyes gerjesztéseket előállító operátorok összege. Az exponenciális tag Taylor-sorba fejtését követően, az egyes gerjesztéseket szétcsoportosítva:

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T}_1 + \frac{1}{2}\hat{T}_1^2 + \hat{T}_3 + \hat{T}_1\hat{T}_2 + \frac{1}{3!}\hat{T}_1^3 + \hat{T}_4 + \frac{1}{2}\hat{T}_2^2 + \frac{1}{2}\hat{T}_2\hat{T}_1^2 + \hat{T}_1\hat{T}_3 + \frac{1}{4!}\hat{T}_1^4 + \dots \quad (20)$$

$$e^{\hat{T}_i} = 1 + \hat{T}_i + \frac{1}{2}\hat{T}_i^2 + \frac{1}{3!}\hat{T}_i^3 + \dots, \quad i = 1, 2, 3, \dots \quad (21)$$

Láthatóvá válik, hogy az i -edik gerjesztés koefficienseinek szorzataként előállíthatók az összes gerjesztés koefficiensei. Azonban mivel az operátor végtelen sor alakú, a variációs módszer nem alkalmazható (a sor levágása a méret-konzisztencia elvesztésével járna). Egy lineáris egyletrendszerre van tehát szükség az együtthatók optimalizálásához, melynek hosszadalmas iteratív megoldása nagy gépidőigényt eredményez.²⁸

Attól függően, hogy melyik gerjesztéseket veszik figyelembe megkülönböztetnek CCD, CCSD, CCSDT-módszereket. A háromszoros gerjesztés koefficienseinek az iterációs út helyett a kétszeres gerjesztéshez tartozókból való előállításával nyerhető a CCSD(T) (*Coupled-Cluster with Singles, Doubles, and perturbative Triples*) módszer, melyet az elméleti kémia *gold standard* módszerének is szokás nevezni.

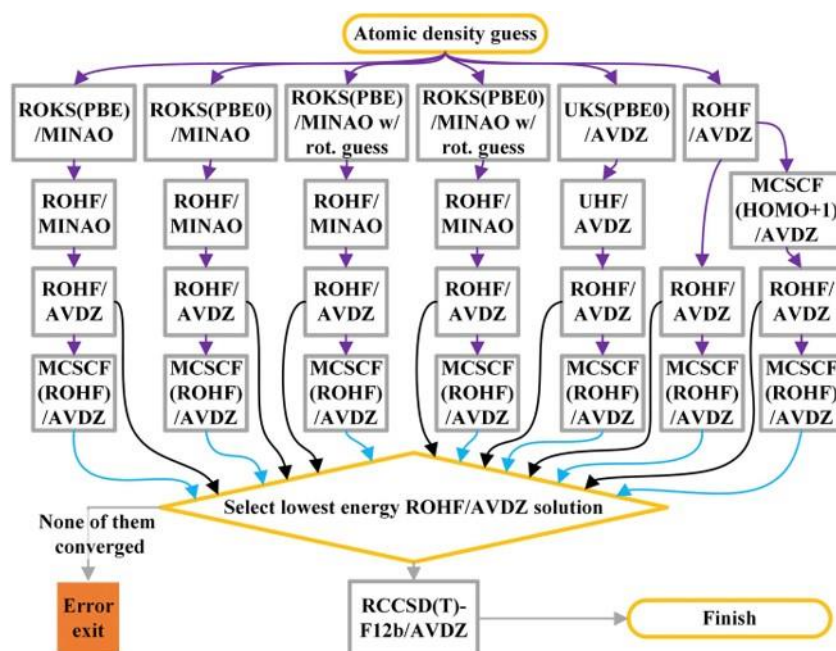
Az egydetermináns hullámfüggvény pályáinak optimalizálásával előállított Brueckner-determinánsból indul ki a Brueckner-féle csatolt klaszter módszer (BCC). További jellegzetessége, hogy az egyszeresen gerjesztett konfigurációkat 0 koefficienssel veszi figyelembe, tehát nem járulnak hozzá az energiához. Szintén kifejlesztették BCCD, BCCDT, illetve BCCD(T) verzióit is.²⁹

Explicit-korrelált (F12) módszerek alkalmazásával a csatolt klaszter számítások gépidőigénye csökkenthető az eredmények javulása mellett.³⁰

3.4 ManyHF módszer

A ManyHF olyan elektronszerkezet-számító módszer, amely növeli a legalacsonyabb energiájú Hartree–Fock megoldás megtalálásának esélyét, emellett kiküszöböli a nem-egyensúlyi szerkezetek esetén gyakran fellépő konvergencia-problémákat.

A módszer célja az egydetermináns-hullámfüggvény minőségének javítása, ennek érdekében 7, eltérő módon összeállított pályakészletből indul ki, majd 14 különböző eljárást alkalmaz a referencia-konfiguráció meghatározására. Az így kapott konfigurációk összehasonlításra kerülnek, és közülük a legmélyebb energiájú fogja a korrelációs számítás kiindulási alapját képezni.³¹ A teljes algoritmus a 3. ábrán látható:



3. ábra: RCCSD(T)/aug-cc-pVDZ számítást megelőző ManyHF-algoritmus³¹

Az algoritmus 5 kiindulási lépése a Hohenberg–Kohn tételekre épülő sűrűségfunktional-elméleten alapuló számítás. Ezek alapja az empirikus kicserélődési-korrelációs funkcionál segítségével felírt $E(\rho)$ funkcionál minimumát kereső, a Hartree–Fock módszerrel analóg Kohn–Sham (KS) eljárás. A korábban tárgyalt pályamegszorítások különböztetik meg az ROKS, illetve UKS módszereket.

A kezdeti bázis aug-cc-pVDZ (AVDZ), a cc-pVDZ készlet egy részhalmaza (MINAO)³² illetve ennek egy módosított változata (MINAO w/rot. guess), melyben a HOMO és az alatta lévő pálya fel van cserélve.

3.5. Relativisztikus korrekciók

Nehéz atomok esetén a relativisztikus effektusok elhanyagolása közel akkora hibát jelent, mint az elektronkorreláció figyelmen kívül hagyása. A rendszer egzakt energiáját megadó Dirac-egyenlet megoldása azonban rendkívül költséges, ezért a gyakorlatban a Schrödinger-egyenlet megoldását szokás relativisztikus korrekciókkal pontosítani.

A törzselektronok relativisztikus hatásának figyelembe vételére leggyakrabban az effektív törzspotenciál (*Effective Core Potential*, ECP) módszerét alkalmazzák. Ez a *frozen core* közelítésen alapul, amely szerint a törzselektronokhoz tartozó atomi pályák a molekula kialakulása során változatlanok maradnak. A módszer lényege a Fock-operátor átalakítása különböző közelítések felhasználásával. Az alkalmazandó operátor előállítására számos lehetőség áll rendelkezésre. Megkülönböztetnek pontosabb és költségesebb explicit, illetve implicit relativitáskezelést. Ez utóbbi megközelítés során nemrelativisztikus kinetikus energia operátort alkalmaznak, a relativisztikus hatásokat pedig az alkalmazott közelítő potenciálok paraméterezése szolgáltatja. Ez az eljárás képezi a modell- (*Model Potentials*, MP), illetve a pszeudopotenciálok (*Pseudopotentials*, PP) alapját. Utóbbiak jellemzője a pályatranszformáció, mely során az eredeti atompályák csomószerkezetét megszüntetik. Az ECP módszer fontos előnye, hogy jelentősen csökkenti a számítások időigényét, mivel csak az elektronok egy részének (módszertől függően a vegyértékelektronok vagy a vegyértékelektronok és a törzselektronok egy része) pályáit építi fel bázisfüggvényekből, a többit közelítések alkalmazásával írja le.³³

A vegyértékelektronok relativisztikus viselkedését perturbációs módszerekkel szokás leírni, melyek a következő effektusokat veszik figyelembe:

- tömegnövekedés miatt előálló tömeg-sebesség korrekció,
- Darwin-korrekció: az elektron átlagos pozíciója körüli oszcilláció következménye,
- spin-pálya csatolás: az elektron spin- és impulzusmomentumának kölcsönhatása,
- a vegyérték és a belső elektronok relativisztikus kölcsönhatása.³⁴

3.6. Potenciálisenergia-felületek

3.6.1. Általános jellemzés

A Born–Oppenheimer-közelítés rendkívüli jelentőséggel bír az elméleti kémiában. A mag- és elektronmozgás szétválaszthatóságát felhasználva, rögzített magkonfigurációkra megoldva az elektronok Schrödinger-egyenletét adódnak a potenciálisenergia-(hiper)felületek. Modellezésük jól használható a reakciódinamika feltérképezésére, amennyiben a vizsgálandó rendszer elektronállapotainak energiái nem esnek túl közel egymáshoz.

A BO-közelítésen belül többféle közelítés alkalmazható az atommagok rezgésének figyelembe vételére. Ezek közé tartozik a harmonikus közelítés, amely keretén belül a PES minimumaihoz a magmozgás egyenletének megoldását szimuláló parabolát szokás illeszteni. Ez elfogadható eredményeket adó közelítése a magok rezgési energiaszintjeinek, különösen a zéruspontrezgés esetén.

A potenciális energia függvények legfontosabb pontjai az úgynevezett kritikus pontok: a minimumok, maximumok és nyeregpontok. Kémiai szempontból a legjelentősebbek az egyensúlyi szerkezetekhez tartozó minimumok (a szerves kémiában köztitermékeknek is szokás nevezni), illetve az átmeneti állapotokat (*Transition State*, TS) megadó elsőrendű nyeregpontok.

Amennyiben a rendszer egy kritikus pontban tartózkodik, semelyik irányból nem hat rá erő, ebből következően a potenciálfüggvény deriváltja minden változó szerint 0, tehát a gradiensvektor nullvektor. Ezek a szerkezetek tehát időben változatlanok, így stacionárius pontoknak is nevezik őket. A kritikus pont típusáról a helykoordináta szerinti második deriváltakból felépülő Hesse-mátrix sajátértékei adnak információt. A sajátértékeket a karakterisztikus polinom gyökei adják, de meghatározhatók diagonalizálási transzformációval is. Amennyiben a sajátértékekből álló mátrix pozitív definit, a vizsgált stacionárius pont minimum. Elsőrendű nyeregpont esetén az egyik sajátérték negatív, míg a többi pozitív.³⁵

A stacionárius pontok és a gradiensvektorok segítségével egy kémiai reakcióút könnyen és egyértelműen definiálható. Az így meghatározott utat belső reakciókoordinátának (*Intrinsic Reaction Coordinate*, IRC) nevezik.

3.6.2. Permutációra invariáns függvényalak

Az *ab initio* módszerekkel meghatározott, úgynevezett *single-point* energiákra illesztendő analitikus PES függvénynek több különböző feltételnek kell megfelelnie. Szükséges, hogy a függvény és a deriváltja is folytonos legyen. Az atomok térbeli eltolására, tükrözésére, forgatására, illetve az azonos atomok permutációjára invariánsnak kell lennie. Nagy atom-atom távolságok esetén véges konstanshoz kell tartania, kis távolság esetén meredeken kell nőnie.

Ezen feltételeket figyelembe véve kell megválasztani a független változókat. A legegyszerűbb lehetőség az atomi helykoordináták alkalmazása lenne, azonban az így kapott függvény semmilyen invarianciafeltételnek nem tesz eleget. Az atom-atom távolságokra való áttérés már csak a permutációra való invariancia követelményét nem teljesíti. Egy molekula geometriát $3N - 6$ (lineáris molekula esetén $3N - 5$, ahol N az atomok száma) belső koordináta egyértelműen meghatároz, ezek azonban nem alkotnak permutációra zárt csoportot. Ezért $N(N - 1)/2$ változóra van szükség. A fenti határértékfeltételeket azonban csak az $y = e^{-r/a}$ alakban írható Morse-változók elégítik ki, ahol r atom-atom távolság, „ a ” pedig a lecsengési paraméter, amely meghatározható empirikus úton, vagy nemlineáris paraméterbecsléssel.

A PES függvény a következő alakban írható fel:

$$V_{\text{PES}}(\mathbf{y}) = \sum_i^{N_{\text{poli}}} c_i \hat{S}(y_1^{k_1} y_2^{k_2} y_3^{k_3} \dots) \quad (22)$$

ahol D -ed rendű illesztésnél minden mononómra teljesül, hogy $\sum_i k_i \leq D$. Az $\hat{S}$ a szimmetrizáló operátor, amely adott mononómból előállít egy olyan polinomot, amely a rendszer szimmetriájának megfelelően az összes lehetséges permutáció összege.

A mononómkok számát $N(N - 1)/2$ elem k -ad osztályú ismétléses kombinációjaként lehet megadni $k = 0$ -tól D -ig összegezve, ahol D az illesztés maximális rendje:

$$N_{\text{mono}} = \sum_{k=0}^D \binom{\frac{N(N-1)}{2} + k - 1}{k} \quad (23)$$

A (22)-es egyenletben megadott függvényalakot a gyakorlatban különféle azonosságok felhasználásával átalakítják annak érdekében, hogy a lehető legkevesebb műveletet kelljen elvégezni, elsősorban a szorzások minimalizálása a cél.

A függvényalak egyszerűsítésére használt két legelterjedtebb eljárás Braams, illetve Bowman módszere. Előbbi az invariáns polinomok elméletén, utóbbi mononóm szimmetrizáláson (*Monomial Symmetrization Approach*, MSA) alapul. Az MSA kihasználja, hogy minden mononóm felírható legfeljebb két, korábban ismert mononóm szorzataként, a polinomok pedig két mononóm összegeként, vagy két korábbi polinom összege és nulla vagy több polinom különbségeként.^{36,37}

3.6.3. Súlyozott legkisebb négyzetes illesztés

A PES függvény felírható a koefficiensek és a geometriáktól függő PES bázis skalárszorzataként:

$$V_{\text{PES}}(\mathbf{y}) = \mathbf{c} \cdot \mathbf{p}(\mathbf{y}) \quad (24)$$

Az együtthatók az *ab initio* energiapontokra történő legkisebb négyzetes illesztéssel határozhatók meg. A PES bázis és a geometriák ismeretében megszerkeszthető az **A** modellmátrix:

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} p_1(y_1) & \cdots & p_m(y_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ p_1(y_n) & \cdots & p_m(y_n) \end{pmatrix} \quad (25)$$

Az *ab initio* energiákból (**b**) és az ismeretlen koefficiensekből (**c**) oszlopvektorokat képezve a modellmátrix felhasználásával a következő mátrixegyenlet írható fel:

$$\mathbf{Ac} = \mathbf{b} \quad (26)$$

Szükséges, hogy ez a mátrixegyenlet túlhatározott egyenletrendszer reprezentáljon, ugyanis amennyiben az egyenletrendszer tökéletesen meghatározott, a kapott függvény illeszkedni fog az *ab initio* energiapontokra, viszont a pontok között teljesen irreális értékeket fog adni. Az alulhatározottság még rosszabb eredményekhez vezet. Adott illesztési rend esetén akkor nyerhető optimális minőségű függvény, ha az illesztési készlet pontjainak száma jelentősen meghaladja a koefficiensek számát. Tapasztalataink szerint az 1:1,5 arány az ideális. A fenti egyenlet megoldása a következő módon határozható meg:

$$\mathbf{c} = \mathbf{A}^+ \mathbf{b}, \quad (27)$$

ahol $\mathbf{A}^+$ az $\mathbf{A}$ mátrix pszeudoinverze, $\mathbf{c}$ vektorra pedig teljesül, hogy a modell és a valódi rendszer közötti eltérést képviselő hibavektor:

$$\mathbf{e} = \mathbf{Ac} - \mathbf{b} \quad (28)$$

négyzetének abszolút értéke minimális. Súlyozott illesztés esetén a következő egyenletrendszer megoldása adja a koefficienseket:

$$\mathbf{WAc} = \mathbf{Wb} \quad (29)$$

ahol $\mathbf{W}$ diagonális súlymátrix, melynek elemei tetszőleges súlyozási függvény alapján adhatók meg, amely a relatív *ab initio* energia alapján 0 és 1 közötti értékeket ad vissza. A súlyozott egyenlet megoldása:

$$\mathbf{c} = (\mathbf{WA})^+ \mathbf{Wb} \quad (30)$$

3.6.4. A ROBOSURFER programcsomag

A ROBOSURFER programcsomag alkalmas potenciálisenergia-felületek teljes mértékben automatizált létrehozására és iteratív fejlesztésére. Több alprogramból épül fel, melyek függetlenek egymástól, önálló használatra is alkalmasak.

Működése során a kezdeti készletre függvényt illeszt, majd dinamikai szimulációkat futtat, melyek révén új geometriák jönnek létre. Ezek szűrését követően a megfelelők energiáját kvantumkémiai módszerekkel meghatározza, majd kiegészíti az illesztési készletet azokkal a geometriákkal, melyek súlyozott illesztési hibája nagyobb a felhasználó által beállított értéknél.

Az alprogramok közé tartozik HOLEBUSTER, amely egy módosított geometria optimalizáló program. Célja az úgynevezett lyukak megszüntetése. A lyukak a PES kevés pontot tartalmazó régiókra jellemzők, szélsőségesen magas negatív gradienssel rendelkező tartományok, melyek mélyén gyakran fordulnak elő értelmetlen geometriájú minimumok. A HOLEBUSTER célja a lyukak egyensúlyi szerkezetektől távol eső geometriáinak optimalálása, az optimalálás összes lépését elmenti és átadja a GEMMINER-nek.

A GEMMINER a referenciakészletből, a dinamika szimulációkból származó és a HOLEBUSTER által generált geometriák szűrését végzi. Célja, hogy az illesztési készletbe kerülő pontok a lehető legnagyobb mértékben javítsák a PES minőségét, emellett jelentős CPU-időt takarít meg felesleges kvantumkémiai számítások elkerülésével. A szűrést geometriai és energetikai összehasonlítások alapján végzi.

Az illesztési készlet megfelelő minőségű geometriákkal történő iteratív bővítését az ADDPOINTS alprogram végzi. Működésének alapja, hogy a tartalék geometriák (a GEMMINER létrehoz tartalék, elutasított és összeomlott geometriákat tartalmazó készleteket is) közül azokat a pontokat adja hozzá az illesztési készlethez, melyek súlyozott illesztési hibája meghaladja a felhasználó által beállított célpontosságot. Az ADDPOINTS további funkciója az újraválogatás, melynek során egy nagyméretű, változatos PES készletből egy kisebb, jobb minőségű illesztési készletet állít elő.³⁸

3.7. Kvázi-klasszikus trajektória szimulációk

A kvázi-klasszikus trajektória módszer lényege, hogy a szimulációk kezdeti állapotában a reaktánsok energiája egy kvantumállapot energiájának felel meg, az időfejlődést ugyanakkor klasszikus módon kezeli. Ez a kiegészítés jelentősen növeli a módszer pontosságát, különösen 0 K esetén, mikor a rendszer energiája 0 helyett a zérus ponti energiák összege.

A kiindulási állapot energiáját a harmonikus oszcillátor Schrödinger-egyenletének megoldásai szolgáltatják, a k -adik normál módhoz tartozó rezgési energia:

$$E_k = \left(n_k + \frac{1}{2}\right) \omega_k \quad k = 1, 2, \dots, 3N - 6 \quad (31)$$

A kvázi-klasszikus rezgési állapotok normál mód mintavételezés segítségével írhatók le. Egy reaktáns normálkoordinátái (Q_k), a hozzájuk tartozó impulzusok (P_k), valamint a klasszikus rezgési energia a következő összefüggések segítségével határozhatók meg:

$$Q_k = \frac{\sqrt{2E_k}}{\omega_k} \cos 2\pi R_k \quad (32)$$

$$P_k = \sqrt{2E_k} \sin 2\pi R_k \quad (33)$$

$$E_k = \frac{P_k^2}{2} + \frac{\omega_k^2 Q_k^2}{2} \quad (34)$$

ahol R_k 0 és 1 közé eső egyenletes eloszlású véletlen szám, ω_k a harmonikus frekvencia.³⁹

Az időfejlődést a newtoni mozgásegyenletek τ időközönkénti megoldása szolgáltatja. Elfogadható költségessége és pontossága miatt a QCT szimulációk számításához leggyakrabban alkalmazott differenciálegyenlet-léptető módszer a sebességkoordinátákkal

felírt Verlet-algoritmus. További előnyei, hogy csak egy korábbi időlépést követel meg, valamint egyszerre frissíti a hely- és a sebességkoordinátákat.^{40,41,42}

Kvázi-klasszikus trajektória módszer alkalmazása során előfordulhat, hogy a keletkező termékek energiája nem éri el a zérusponti energia értékét, ami a kvantummechanika törvényei szerint nem lehetséges. Ennek figyelembe vételére vezették be a trajektóriák rezgési megszorítások szerinti csoportosítását. Amennyiben a termékfragmensek rezgési energiáinak összege eléri vagy meghaladja zérusponti energiáik összegét, a trajektória eleget tesz a lágy rezgési megszorításnak (*soft vibration constraint*). Kemény rezgési megszorítás (*hard vibration constraint*) esetén minden egyes termékfragmens rezgési energiája eléri a zérusponti energiája értékét.

A QCT szimulációk kezdeti paraméterei közé tartozik az ütközési paraméter ($[b] = \text{bohr}$), mely az a legkisebb távolság, amelyet az egyik reaktáns a másikhoz képest elérne, ha nem lenne közöttük kölcsönhatás. Megadható a reaktánsok tömegközéppontjai távolságának sebességvektorokra merőleges vetületeként.

A trajektóriák elemzése során a leggyakrabban vizsgált jellemzők a reakcióvalószínűség (*reaction probability, P*) és az integrális hatáskeresztmetszet (*Integral Cross Section, ICS*). A reakcióvalószínűséget állandó ütközési energia, ütközési paraméter, rezgési- és forgási kvantumszámok mellett szokás meghatározni. Az integrális hatáskeresztmetszetet a következő egyenlet definiálja:

$$\sigma(E_{\text{ütk}}) = 2\pi \int_{b=0}^{b_{\text{max}}} b \cdot P(E_{\text{ütk}}, b) db \quad (35)$$

4. Elvégzett számítások

4.1. Kezdeti PES készlet összeállítása

Munkánk során első lépésként a $\text{SiH}_3\text{I} + \text{F}^-$ rendszer stacionárius pontjait határoztuk meg. Az átmeneti állapotok (FDITS, IDITS), két minimum (WMIN, FSPostMIN), valamint a termékek egy része ($\text{SiH}_2\text{I}^- + \text{HF}$, $\text{SiH}_2 + \text{FHI}^-$, $\text{SiH}_2\text{F}^- + \text{HI}$, $\text{SiH}_2\text{FI} + \text{H}^-$) már ismert volt kutatócsoportunk korábbi munkája nyomán.²³ A további minimumok (syn-FBHMIN, anti-FBHMIN, syn-IBHMIN, IDHBMIN) és termékek ($\text{SiHFI}^- + \text{H}_2$, $\text{SiHI} + \text{H}_2 + \text{F}^-$, $\text{SiHI} + \text{HF} + \text{H}^-$, $\text{SiH}_2 + \text{HF} + \text{I}^-$, $\text{SiH}_2 + \text{HI} + \text{F}^-$, $\text{SiHF} + \text{HI} + \text{H}^-$, $\text{SiHF} + \text{H}_2 + \text{I}^-$) a $\text{SiH}_3\text{Cl} + \text{F}^-$ reakció dinamikájának feltérképezése²² során talált stacionárius pontok jódanalógjai.

A korábban nem ismert szerkezeteket geometriai optimalizálásnak és rezgésanalízisnek vettettük alá. A kezdeti geometriák megadására belső koordináta reprezentációt használtunk, a kötéshosszok, kötés- és diéderes szögek Z-mátrix formában kerültek az input fájlokba. Az optimalizálást 3 lépésben hajtottuk végre. Először MP2/aug-cc-pVDZ számításokat végeztünk. Jód atom esetén relativisztikus törzspotenciált (ECP módszert) alkalmaztunk, az ehhez használt bázis aug-cc-pVDZ-PP volt. A két bázis kombinációját a továbbiakban jelölje (-PP). Ezt követően az MP2 szinten kapott eredményeket CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ(-PP) módszerrel pontosítottuk, majd a bázis növelésével, CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ(-PP) szinten határoztuk meg a végső geometriákat.

A kezdeti illesztési készletet az átmeneti állapotokból, minimumokból és a termékcsatornákból kiindulva építettük fel. Ezen szerkezetek Descartes-koordinátáit a 0–0.32 Å intervallumból származó véletlen számmal kitérítettük. A többatomos fragmenseket egymáshoz képest elforgattuk, a távolságukat 1.5 és 15 Å között tartva. Minden stacionárius pont esetén 500 kitérített geometriát állítottunk elő, így összesen 10500 szerkezethez jutottunk.

Kutatócsoportunk korábbi munkájának eredményeként bebizonyosodott, hogy az explicit-korrelált csatolt klaszter módszer bizonyos geometriák esetén jelentős hibákat adhat, ez azonban kiküszöbölhető az alábbi kompozit csatolt klaszter módszer alkalmazásával, melyet munkánk során a kitérített szerkezetek energiáinak meghatározásához használtunk:⁴³

$$[\text{CCSD-F12b} + \text{BCCD(T)} - \text{BCCD}]/\text{aug-cc-pVTZ(-PP)} \quad (36)$$

Az elvégzett energiaszámítások közül 98 konvergencia-problémák miatt, 77 pedig irreálisan magas energiája miatt eltávolításra került a készletből. Így a kezdeti PES készlet összesen 10325 pontot tartalmazott.

Munkánk során az összes *ab initio* számítás elvégzésére a Molpro 2015.1⁴⁴ programcsomagot használtuk.

4.2. Potenciálisenergia-felület fejlesztés

4.2.1. Illesztés

A potenciálisenergia-felület fejlesztés során a permutációra invariáns polinomfüggvény illesztéséhez a súlyozott legkisebb négyzetek (*Weighted Least Squares*, WLS) módszerét alkalmaztuk.

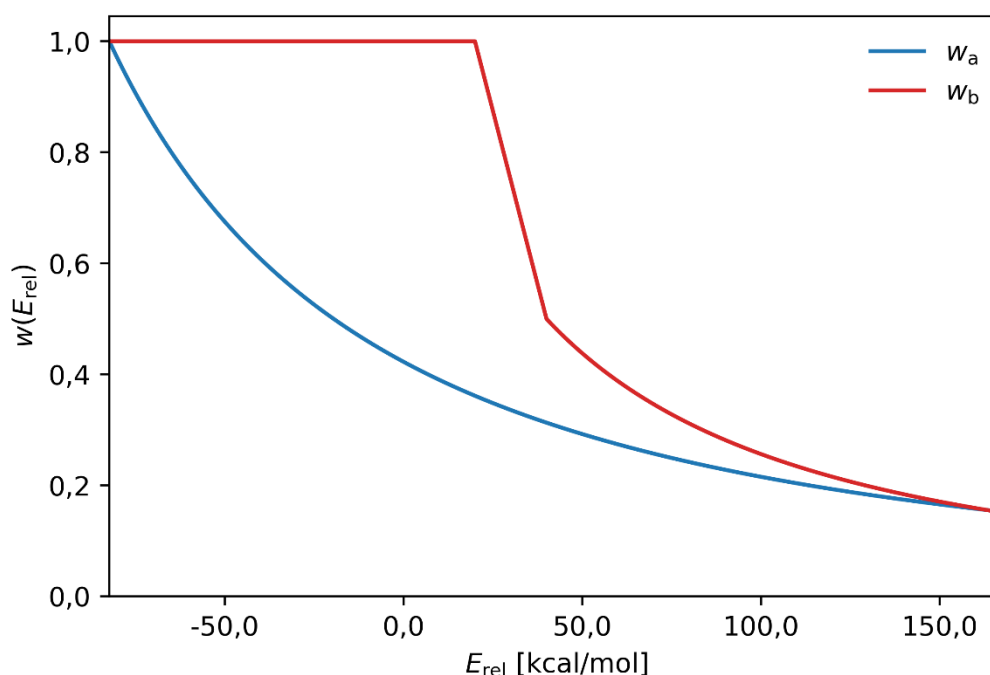
A teljes dimenziós, 15 atom-atom távolságtól függő PES Morse-változóinak lecsengési paraméterét – korábbi tapasztalatokat alapul véve^{3,45} – 3 bohr-ra állítottuk be. Az illesztési készlet méretétől függően, 5-öd, illetve 6-od rendű polinombázist alkalmaztunk, melyek 3292, illetve 10810 polinomból épültek fel, így ennyi volt a meghatározandó koefficiensek száma is.

A PES fejlesztés során két különböző típusú súlyfüggvényt (4. ábra) használtunk:

$$w_a(E_{\text{rel}}) = \frac{E_a}{E_{\text{rel}} + E_a - E_{\text{min}}} \frac{E_b}{E_{\text{rel}} + E_b - E_{\text{min}}} \quad (37)$$

$$w_b(E_{\text{rel}}) = \begin{cases} f \frac{E_a}{E_{\text{rel}} + E_a - E_d} \frac{E_b}{E_{\text{rel}} + E_b - E_d}, & \text{if } E_{\text{rel}} > E_d \\ 1 + \frac{f-1}{E_d - E_c} (E_{\text{rel}} - E_c), & \text{if } E_c < E_{\text{rel}} \leq E_d \\ 1, & \text{if } E_{\text{rel}} \leq E_c \end{cases} \quad (38)$$

ahol E_{rel} az illesztési készlet adott pontjának reaktánsokra relatív energiája, E_{min} a készlet minimumának (esetünkben a Walden-minimum) relatív energiája, $E_a = 94,1$ kcal/mol, $E_b = 313,8$ kcal/mol, $E_c = 20$ kcal/mol, $E_d = 40$ kcal/mol, f pedig 0,5.



4. ábra: Az illesztéshez használt súlyfüggvények. A w_a függvény egyetlen aszimptotikus lecsengésű részből áll, a w_b összetettebb, egy konstans, egy lineárisan és egy aszimptotikusan lecsengő szakasz építi fel.

4.2.2. A fejlesztés menete

A $\text{SiH}_3\text{I} + \text{F}^-$ reakció potenciálisenergia-felületének modellezésére a kutatócsoportunk által kifejlesztett ROBOSURFER programcsomagot használtuk. Iterációként 987 dinamikai szimulációt futattunk 0-tól 10 bohr-ig terjedő ütközési paraméter tartományban, 0,5 bohr-os lépésközzel. A fejlesztés kezdetén az ütközési energia 1 kcal/mol volt, és amennyiben a PES megfelelő minőségűnek bizonyult, 10 kcal/mol-ra emeltük. Ezt az eljárást folytatva 10 kcal/mollal növeltük az ütközési energiát egészen 80 kcal/mol-ig.

A minőségellenőrzést az „elszállt” trajektóriák, és az illesztési hiba folyamatos monitorozásával végeztük. Elszállt trajektóriának azokat a szimulációkat tekintettük, melyek esetén a végtermék legalább 4 fragmensre esett szét. Amennyiben ezek aránya nem haladta meg az 1%-ot, emeltük az ütközési energiát.

A kezdeti illesztési készletből kiindulva 195 iteráción keresztül minden ütközési energián 5-öd rendű illesztéssel végeztük a fejlesztést. Az elszállt trajektóriák aránya megfelelően alacsony volt ebben a szakaszban, az RMSE értékek azonban jelentősen emelkedtek (5. ábra). Különösen a kémiai releváns régió magasabb energiájú tartományában, ahol megközelítette a 3 kcal/mol-t, miközben célunk az volt, hogy 1,5 kcal/mol alatt tartsuk.

Mivel az illesztési készlet mérete (13490 pont) lehetővé tette, annak érdekében, hogy az RMSE értékeket csökkentsük, a fejlesztést 6-od rendű illesztéssel folytattuk további 181 iteráción keresztül. Bár az illesztési rend emelésének hatására az elszállt trajektóriák aránya jelentősen megemelkedett és csak nagyon lassan kezdett csökkenni, végül elérte a megcélzott értéket, és az illesztési hibát is sikerült 1,3 kcal/molra csökkenteni a magasabb energiájú régióban, miközben az alacsonyabb energiájú régió esetén 0,7 kcal/molra esett vissza (5. ábra).

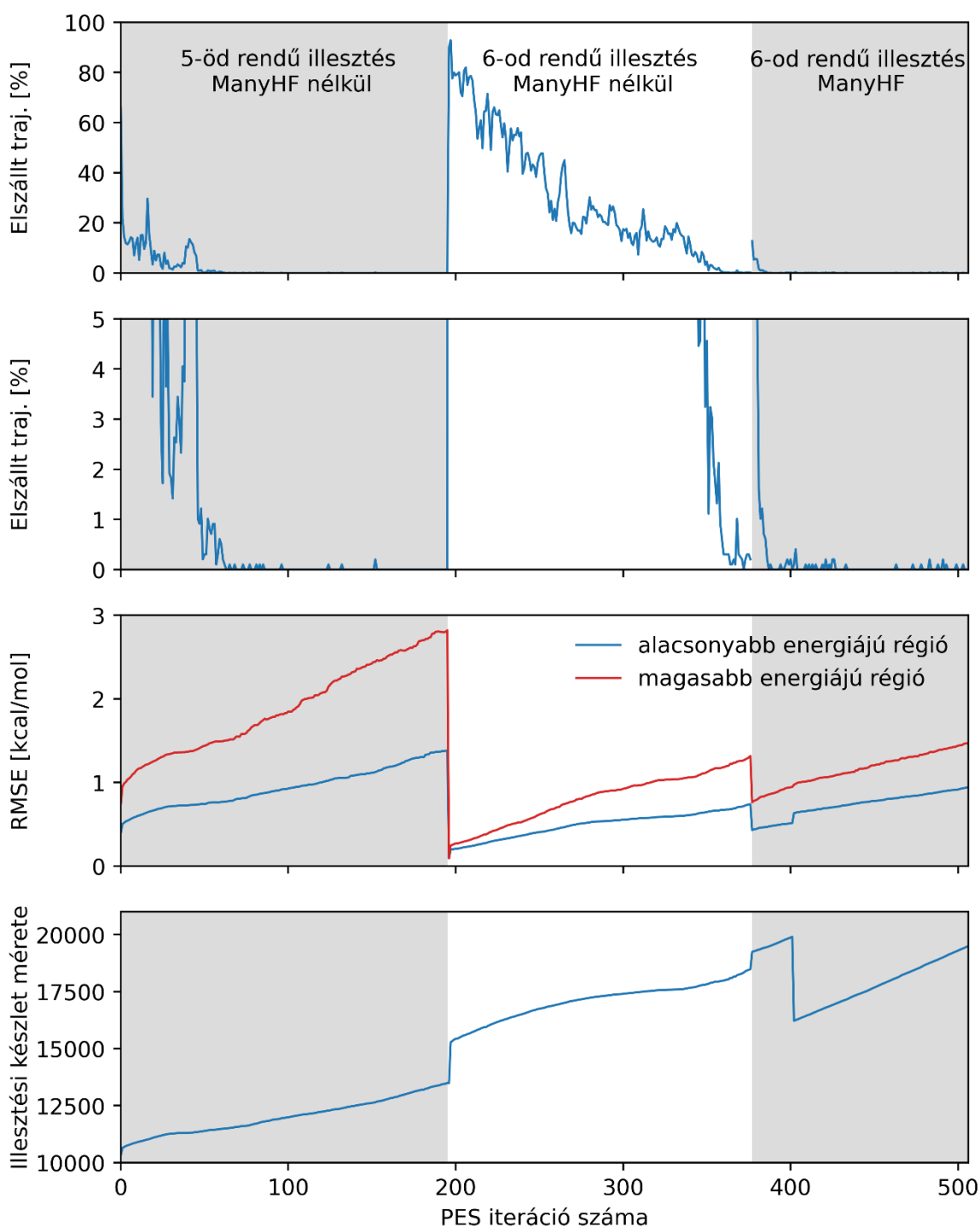
Annak érdekében, hogy meggyőződjünk arról, hogy az általunk fejlesztett PES valóban megfelelő minőségű, további teszteknek is alávetettük. Annak ellenőrzésére, hogy az elszállt trajektóriák aránya a teljes ütközési energia tartományban megfelelően alacsony, ütközési paraméterenként 1000 teszttrajektóriát futattunk, melyek elemzése azt mutatta, hogy sikerült elérni a kitűzött célt. Ugyanakkor a teszttrajektóriák közül kiválasztottunk harmickettőt a kétfragmenses termékcsatornák legjellemzőbb mechanizmusainak reprezentálására. Az ezen trajektóriákhoz tartozó geometriák energiáit *ab initio* módszerrel is meghatároztuk, majd összehasonlítottuk a PES-en kapott eredményekkel. Az eltérés a legtöbb esetben 10 kcal/mol körüli érték volt, ami szükségessé tette a fejlesztés folytatását.

A ROBOSURFER által futtatott dinamikai szimulációk elemzése közben ugyanakkor két új minimumot (FSMIN, FDHBMIN) és egy termékcsatornát ($\text{SiH}_3 + \text{FI}^-$) fedeztünk fel. Ezekből a kezdeti PES készlet összeállítása során alkalmazott módszerrel 1500 kitérített geometriát állítottunk elő. Az energiaszámítások 1041 esetben konvergáltak, az ezekhez tartozó szerkezetekkel bővítettük az illesztési készletet a fejlesztés folytatása előtt. A legtöbb konvergenciahibát az új termékcsatorna okozta, melyről később kiderült, hogy elhanyagolhatóan kicsi valószínűséggel képződik a reakció során.

A fejlesztés során energiaszámításra használt kompozit csatolt klaszter számítások a Hartree–Fock megoldásból indultak ki. A HF módszer azonban bizonyos esetekben nem a legalacsonyabb energiájú megoldáshoz konvergál. Az így kapott akár csak néhány nem megfelelő minőségű energia azonban az illesztési készlet minőségének jelentős romlását eredményezheti. Ennek a problémának a kiküszöbölésére a kutatócsoportunkban kifejlesztett ManyHF módszer alkalmazásával újraszámoltuk a PES készlet összes pontjának energiáját.

A fejlesztést a korábban használt w_a helyett a w_b súlyfüggvény alkalmazásával folytattuk, ugyanis ez sokkal nagyobb mértékben veszi figyelembe a kémiaileg releváns magasabb energiájú régiót. További 26 iterációt követően azonban még mindig nem sikerült elérni a kívánt mértékű javulást. A kitűzött célt az ADDPOINTS alprogrammal végzett újraválogatás segítségével sikerült elérni, mely során a közel 20000 pontot tartalmazó illesztési készlet mérete

16220 pontra csökkent, miközben minősége jelentősen javult. További 104 iterációt követően az 506. iteráció eredményeként elkészült a végső PES, amely 19492 pontot tartalmazott.



5. ábra: A PES különböző tulajdonságainak változása a fejlesztés során. Elszállt trajektóriák (első és második alábra), illesztési hibák (harmadik alábra), valamint az illesztési készlet mérete (negyedik alábra). Az alacsonyabb energiájú régiót -82.3 és 20 kcal/mol-os, a magasabbat 20 és 40 kcal/mol-os határok definiálják, a reaktánsok energiájához viszonyítva.

4.3. Dinamika szimulációk

A végső potenciális energia felületen az alábbi ütközési energiákon futtattunk kváziklasszikus trajektóriákat: 1; 5; 10; 15; 20; 25; 30; 35; 40; 50; 60; 70 és 80 kcal/mol. Az ezekhez tartozó maximális reaktív ütközési paramétereket teszttrajektóriák elemzésével határoztuk meg: 26,5; 19,5; 16; 15; 14; 13,5; 13; 12,5; 12; 11,5; 11; 11 és 11 bohr. A reaktív b értékek esetén 5000 trajektóriát futtatunk, így összesen 1 930 000 darabot.

A szimulációk kiindulási lépéséhez tartozó a rezgési energiát a rendszer zérus ponti energiájának megfelelő értékre, a forgási energiát 0-ra állítottuk be. A poliatomos reaktánst (SiH_3I) random elforgatásnak vettettük alá minden esetben. A reaktánsok távolságát a következő összefüggés: $\sqrt{x^2 + b^2}$ segítségével adtuk meg, ahol x értékét 1 kcal/mol esetén 40 bohr-ra, magasabb ütközési energiáknál 25 bohr-ra állítottuk be.

A dinamikai szimulációk futtatásához a sebességkoordinátákkal felírt Verlet-algoritmust alkalmaztuk $\tau = 3\hbar/E_h$ időléptetéssel.

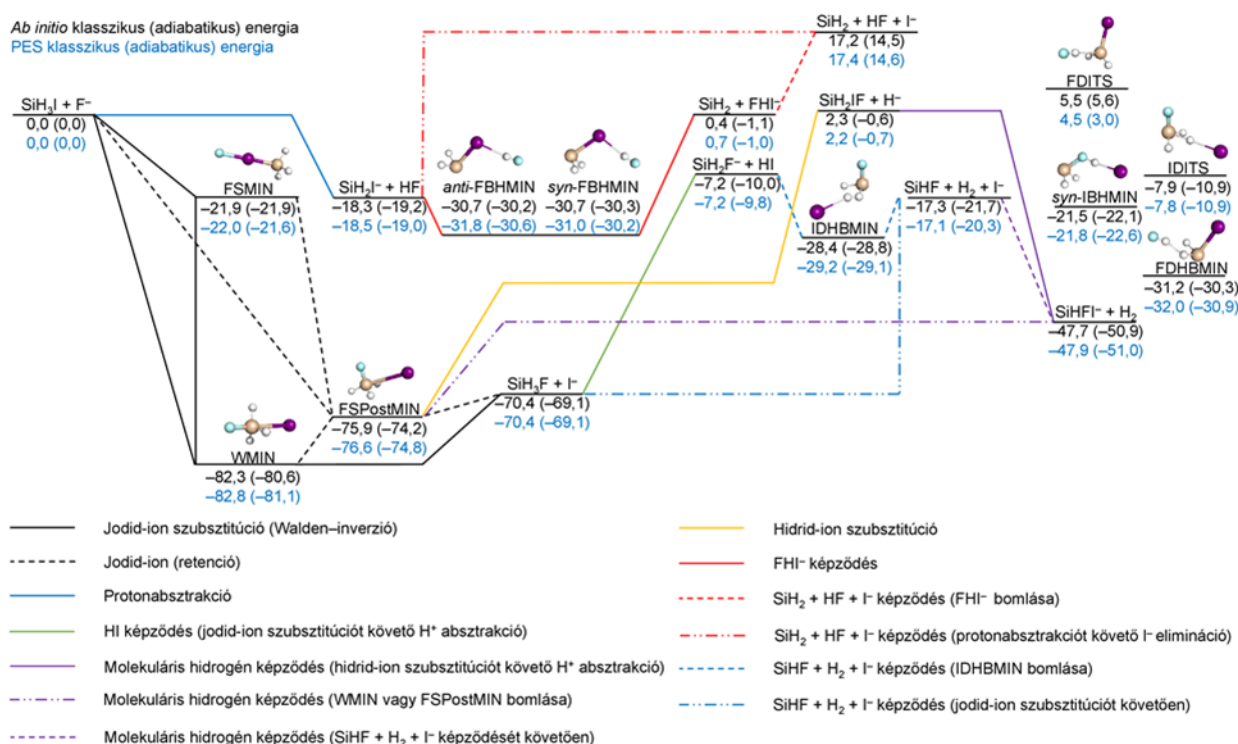
A szimulációk leálltak, amennyiben a maximális atom-atom távolság 1 bohr-ral meghaladta a kezdeti maximális atom-atom távolságot, illetve amennyiben a trajektória elérte az előre megadott maximális lépésszámot. Ennek értékét a legalacsonyabb ütközési energia esetén 2 000 000-ra, a magasabbak esetén 200 000-re állítottuk be.

A termékek azonosítását a $\text{SiH}_3\text{Cl} + \text{F}^-$ reakció dinamikájának vizsgálata során alkalmazott módszerrel²² végeztük. A $\text{S}_{\text{N}}2$ termékcsatorna retenciós és inverziós mechanizmusait vektorprojekciós módszerrel⁴⁶ különböztettük meg.

Bizonyos esetekben a termékek rezgési torzulásai nem tették lehetővé az egyértelmű azonosítást, illetve többször nehézséget okozott a két és három fragmenses termékcsatornák elkülönítése. Az ilyen problémás trajektóriákat kiválogattuk, majd további 50 000 lépésen keresztül futtattuk őket, melynek következtében egyértelműen azonosíthatóvá vált az adott reakció, mind a termékek anyagi minőségét, mind a fragmensek számát illetően.

5. Eredmények

5.1. A $\text{SiH}_3\text{I} + \text{F}^-$ reakció energetikája



6. ábra: A $\text{SiH}_3\text{I} + \text{F}^-$ reakció sematikus potenciálisenergia-felülete a minimumok és az átmeneti állapotok szerkezetének feltüntetésével, kcal/mol-ban megadott relatív energiákkal. A klasszikus *ab initio* energiák [CCSD-F12b + BCCD(T) – BCCD]/AVTZ(-PP) szinten számított értékek, míg a harmonikus zérusponthi energia korrekciók CCSD(T)-F12b/AVTZ(-PP) szinten lettek meghatározva.

A 6. ábrán a $\text{SiH}_3\text{I} + \text{F}^-$ reakció sematikus potenciálisenergia-felülete látható. A vizsgált rendszer jól összehasonlítható a kutatócsoportunk által korábban tanulmányozott $\text{CH}_3\text{I} + \text{F}^-$,^{15,47} illetve $\text{SiH}_3\text{Cl} + \text{F}^-$ ²² rendszerekkel.

Feltűnő, hogy a $\text{SiH}_3\text{I} + \text{F}^-$ reakció rendkívül változatos. Nyolcféle termék képződhet, összesen 13 mechanizmuson keresztül. Szén centrum esetén sokkal kisebb a változatosság, 2 termékcsatorna: a halogenid-ion szubsztitúció, valamint a protonabsztrakció jellemző rá. Ennek oka feltehetően a Si-H kötéseknel erősebb, nehezebben felszakadó C-H kötésekben keresendő.

Szembevetendő továbbá az energiagátak hiánya a vizsgált rendszerben. A 6. ábrán egy minimumot tartalmazó, úgynevezett *single-well* potenciálalakok figyelhetők meg. Ezzel

szemben a $\text{CH}_3\text{I} + \text{F}^-$ reakció esetén fontos szerepet töltenek be az átmeneti állapotok, két minimum által közrefogott energiagátak, *double-well* potenciálok jellemzők rá.

Az $\text{S}_{\text{N}}2$ reakcióutakat tekintve szintén jelentős eltérések tapasztalhatók a két rendszer között. Szilícium centrum esetén a Walden-inverzió és az előlről támadásos retenció (az FSPostMIN képződését megelőzheti FSMIN kialakulása, de létrejöhet közvetlenül a reaktánsokból is) is energetikailag kedvezményezett. Előfordulhat továbbá termék-inverzió, ami szintén a könnyebben felszakadó Si-H kötésekkel magyarázható.

A $\text{CH}_3\text{I} + \text{F}^-$ reakció esetén szintén kedvezményezett a Walden-inverzió, ugyanakkor alacsony ütközési energiák esetén a retenciós termék képződésében a dupla inverziós mechanizmus játszik döntő szerepet. Jellemző továbbá az indukált inverzió, termék-inverzió ugyanakkor nem fordul elő.

Szén központi atom esetén ugyanis a dupla inverziós átmeneti állapot (DITS) kialakulása energetikailag kedvezményezett az előlről támadásos átmeneti állapottal (FSTS) szemben, továbbá az erősen endoterm protonabsztrakció nem verseng a dupla inverzióval. Az általunk vizsgált szilícium centrumú rendszer esetén azonban a gát nélküli retenciós útvonal és a protonabsztrakció is erősen exoterm, így ezek lejátszódása kedvezményezettebb a magasabb energiájú dupla inverziós átmeneti állapotok (FDITS, IDITS) kialakulásánál. Ezen energiagátak reakcióban való részvételét a dinamikai szimulációk elemzése során nem sikerült kimutatni.

Fontos hasonlóság azonban a két rendszer között az FSMIN előfordulása, egymáshoz rendkívül közel eső relatív energiákkal. Ez a nagy stabilitású komplex részben indirektté teszi a dinamikát mindkét reakció esetén. Szén centrumú klóranalógja jóval magasabb energiájú minimum,⁴⁸ szilícium centrumú nem létezik.²² A jód tartalmú FSMIN-ek létezésének magyarázata feltehetően az I-F kötésben – amely a legerősebb interhalogén kötés – keresendő.

A ligandumcsere hatása messze elmarad a központi atom lecserélésének hatása mögött, így a $\text{SiH}_3\text{I} + \text{F}^-$ és a $\text{SiH}_3\text{Cl} + \text{F}^-$ reakciók összehasonlításakor kevesebb eltérés tapasztalható. Előfordulnak azonban különbségek a mechanizmusokat, az energetikát, valamint a stacionárius pontokat illetően.

A domináns $\text{S}_{\text{N}}2$ útvonalak mindkét rendszer esetén a Walden-inverzió és az előlről támadásos retenció. Dupla inverzió a fentebb ismertetett okok miatt nem jellemző, termék-inverzió azonban előfordul. Lényeges különbség azonban, hogy míg a $\text{SiH}_3\text{I} + \text{F}^-$ reakciónál az előlről támadásos retenció gát nélküli, klór ligandum esetén egy alacsony relatív energiájú átmeneti állapot (FSTS) is szerepet játszik a mechanizmusban.

A protonabsztrakció mindkét rendszerben erősen exoterm reakcióút, elsősorban direkt mechanizmussal játszódik le, az általunk vizsgált reakció esetén ugyanakkor megvalósulhat FSMIN-en keresztül is.

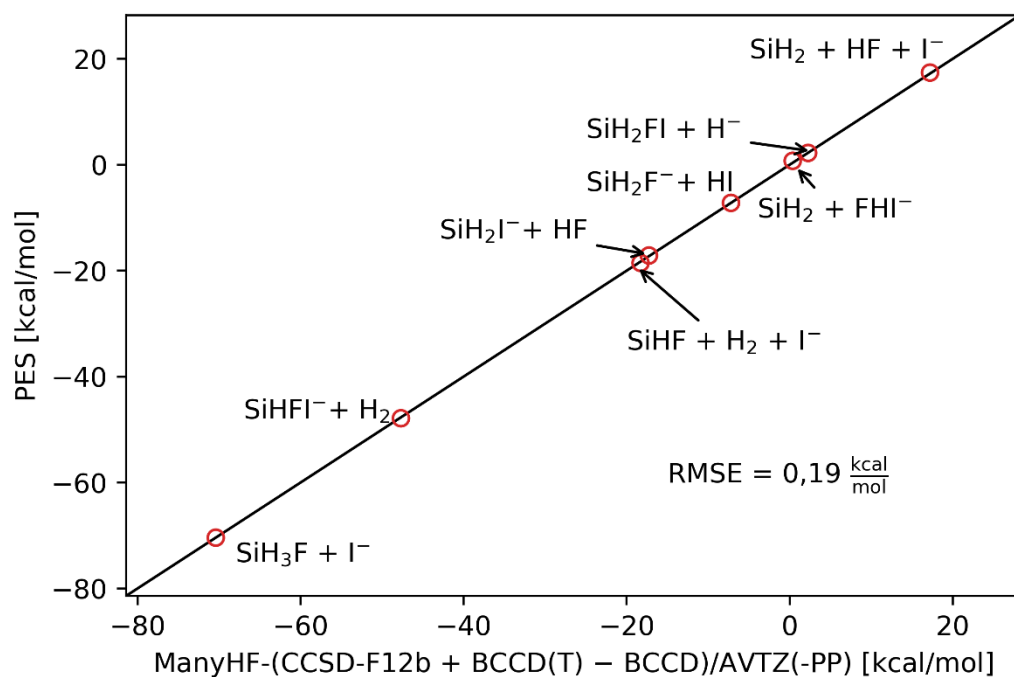
A hidrid-ion szubsztitúció közel atermikus termékcsatorna, ahogy a 6. ábrán látható kissé endoterm, klóranalógja pedig kissé exoterm reakcióút. A termékek kialakulását FSPostMIN képződése előzi meg.

A HI, illetve HCl képződést halogenid-ion szubsztitúció előzi meg. A $\text{SiH}_3\text{Cl} + \text{F}^-$ reakcióban kissé magasabb relatív energiával rendelkező útvonal.

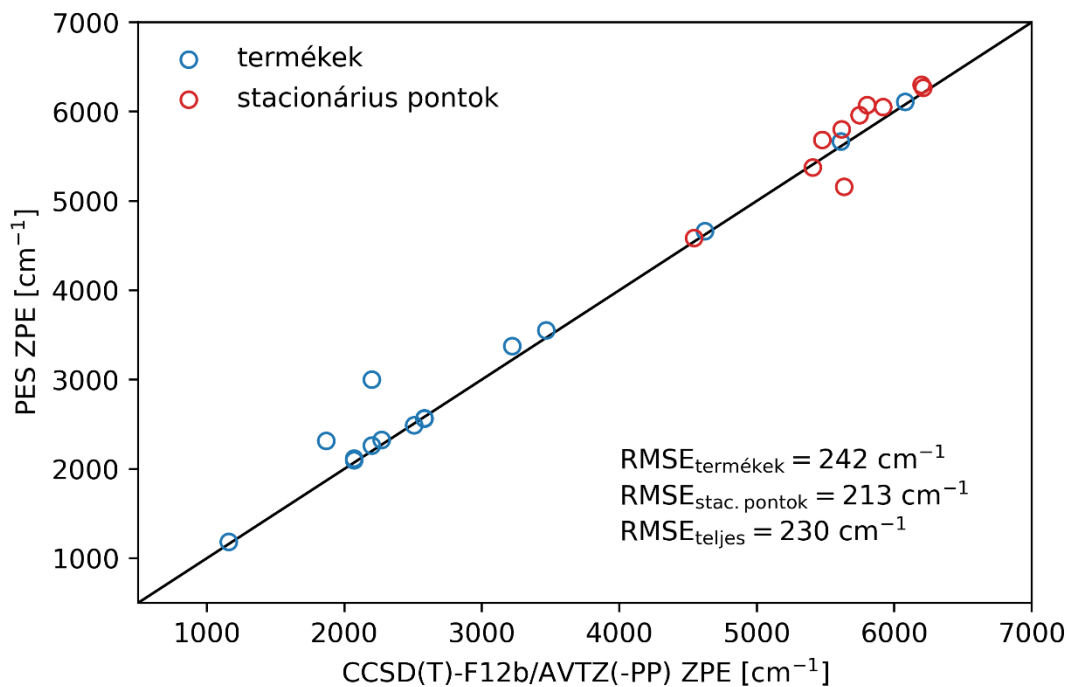
Molekuláris hidrogén két, illetve három fragmenses termék komponenseként is keletkezhet több, különböző mechanizmussal. A kétfragmenses hidrogénképződés a második legexotermebb ($-47,7$ kcal/mol) reakcióút, a háromfragmenses ennél jóval magasabb relatív energiával ($-17,3$ kcal/mol) rendelkezik. A 6. ábrán ötféle mechanizmus figyelhető meg. Képződhet hidrogén HI kialakulását követően dihidrogénkötéses minimum (IDHBMIN) bomlásával, továbbá Walden-minimum, illetve FSPostMIN bomlását követően, valamint előfordulhat, hogy a háromfragmenses termék SiHF és I^- komponensei egyesülnek. Az ábrán fel van tüntetve még egy dihidrogénkötéses minimum (FDHBMIN), amely azonban tapasztalataink szerint nem vesz részt a reakcióban. További lehetséges mechanizmus a SiH_3F hidrogéneliminációja, illetve a hidrid-ion protonabsztrakciója. A $\text{SiH}_3\text{Cl} + \text{F}^-$ reakcióban elsősorban ez utóbbi módon, valamint dihidrogénkötéses minimum (CIDHBMIN) bomlása során képződik molekuláris hidrogén.

A bihalid-ion képződés a hidrid-ion szubsztitúcióhoz nagyon közeli energiájú, gyakorlatilag atermikus reakcióút. A 6. ábrán látható, hogy protonabsztrakciót követően kialakuló minimumok (*syn*-FBHMIN, *anti*-FBHMIN) valamelyikének bomlása következtében jön létre a termék. A $\text{SiH}_3\text{Cl} + \text{F}^-$ rendszer esetén ez a termékcsatorna jóval endotermebb, továbbá fenti mechanizmus mellett két másik minimumon keresztül is van lehetőség bihalid-ion keletkezésére.

A végső PES-en számított reakcióhőket és a stacionárius pontok zérusponti energiáit összehasonlítottuk az *ab initio* módszerekkel meghatározott értékekkel. Ezt szemléltetik az 7., illetve 8. ábrák. Jól látható, hogy a kapott értékek minden esetben az 1 kcal/mol-os (350 cm^{-1}) hibahatáron (kémiai pontosság) belül egyeznek.

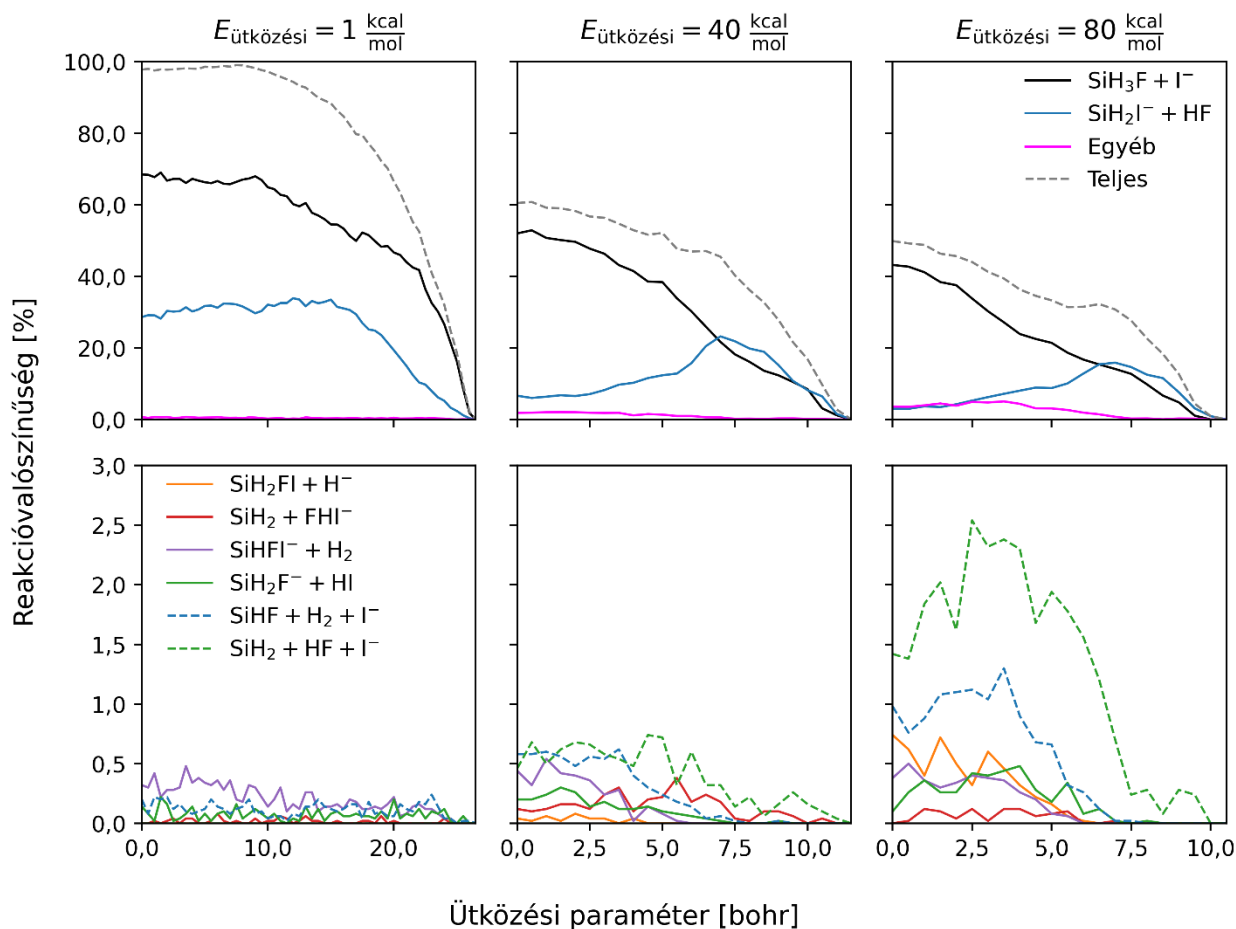


7. ábra: A fő termékcsatornák PES-en számított és kompozit csatolt klaszter módszerrel meghatározott reakcióhőinek összehasonlítása.



8. ábra: A stacionárius pontok zéruspointi rezgési energiáinak PES-en számított, valamint csatolt klaszter módszerrel meghatározott értékeinek összehasonlítása.

5.2. Reakcióvalószínűségek



9. ábra: A fő termékcsatornák reakcióvalószínűségei az ütközési paraméter függvényében, 1, 40 és 80 kcal/mol-os ütközési energiák esetén. Az egyéb csoportba tartozik az ábrán feltüntetett összes reakció a jodid-ion szubsztitúció és a protonabsztrakció kivételével. A szürke szaggatott vonal ez utóbbi két termékcsatornát is figyelembe véve számított teljes reakcióvalószínűséget ábrázolja.

A 9. ábrán a $\text{SiH}_3\text{I} + \text{F}^-$ rendszer termékcsatornáihoz tartozó, illetve összegzett reakcióvalószínűségek láthatók az ütközési paraméter függvényében, 1, 40 valamint 80 kcal/mol-os ütközési energiák esetén. A felső sorban a legjellemzőbb, illetve az összegzett, az alsó sorban a ritkább termékcsatornákhöz tartozó opacitás függvények láthatók.

Szembetűnő, hogy a vizsgált rendszert rendkívüli reaktivitás (98%-os) jellemzi a legalacsonyabb ütközési energia és alacsonyabb ütközési paraméter esetén. Ez azonban az ütközési energia növekedésével jelentősen visszaesik, a nemreaktív ütközések aránya 2%-ról 50% közeli értékre nő. A maximális reaktív ütközési paraméter pedig az 1 kcal/mol-hoz tartozó 26 bohr-ról, 80 kcal/mol esetén 10,5 bohr-ra csökken. Ennek az a magyarázata, hogy amennyiben a reaktánsok gyorsabban, nagyobb kinetikus energiával közelednek egymás felé

az alacsony ütközési energiánál jelentős hatású hosszú távú kölcsönhatások szerepe mérséklődik.

A két legjellemzőbb reakció a jodid-ion szubsztitúció és a protonabsztrakció, az ezeken kívüli reakciók aránya a legalacsonyabb ütközési energiához tartozó 0,7%-ról a 3,7%-ra nő 80 kcal/mol esetén.

A bimolekuláris nukleofil szubsztitúció opacitás függvénye három szakaszra bontható 1 kcal/mol-os ütközési energia esetén. 10 bohr-os ütközési paraméterig a reakcióvalószínűség gyakorlatilag konstans, ezt követően két, eltérő meredekségű közel lineárisan csökkenő szakasz figyelhető meg. Magasabb ütközési energiáknál szintén közelítőleg lineáris lecsengés tapasztalható.

A protonabsztrakcióra maximumgörbék jellemzők, a maximumhely a legalacsonyabb ütközési energián 15 bohr körüli ütközési paraméter értékre tehető, magasabb ütközési energiák esetén ez jóval alacsonyabb, 7 bohr körüli érték. Ezen távolságok esetén a támadó fluorid-ion optimálisan közel halad el a leszakítandó hidrogén atom mellett, ami jelentősen növeli a protonabsztrakció valószínűségét.

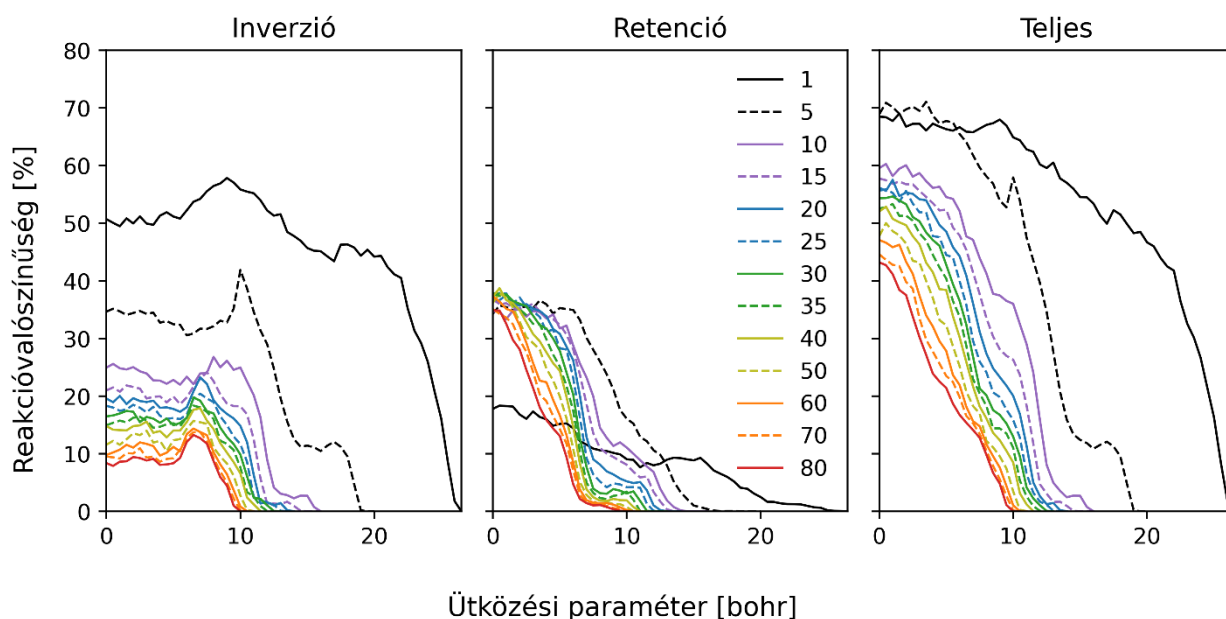
A fő termékcsatornákat leszámítva 1 kcal/mol-os ütközési energia esetén a kétfragmenses hidrogénképződés a legvalószínűbb, ami feltehetően a reakció erősen exoterm voltára vezethető vissza. Ugyanakkor valószínűsége a legmagasabb ütközési energián is alig éri el a 0,5%-ot.

Magasabb ütközési energiákon a ritkább reakcióutak közül a háromfragmenses hidrogén-fluorid képződés a domináns, 80 kcal/mol-nál valószínűsége eléri a 2,5%-ot. Közepes ütközési energia esetén lassan emelkedő, majd csökkenő, több lokális maximumot tartalmazó görbe írja le a valószínűségét. A legmagasabb ütközési energia esetén meredek emelkedést követően a 2,5 bohr-nál felvett maximumérték elérése után meredeken csökkenő tendenciát mutat az opacitás függvénye.

A háromfragmenses hidrogénképződés valószínűsége is nő az ütközési energia növekedésével, 80 kcal/mol esetén eléri az 1%-ot, alacsonyabb ütközési energiák esetén alig néhány tized százalék.

A hidrid-ion szubsztitúció és a HI képződés nagyon alacsony valószínűségű reakciók. Előbbi 40 kcal/mol alatt nem fordul elő, maximuma 80 kcal/mol esetén nem sokkal haladja meg a 0,5%-ot. Utóbbi minden ütközési energián előfordul 0,1-0,2%-os valószínűséggel, 0,5%-os maximumát szintén a legmagasabb ütközési energián éri el.

Bihalid-ion minden ütközési energián képződik, rendkívül bomlékony volta miatt azonban alacsony valószínűséggel. Maximális valószínűsége 0,2% körüli érték, amelyet 40 kcal/mol esetén ér el.



10. ábra: Az S_N2 reakció retenciós és inverziós mechanizmusainak opacitás függvényei különböző ütközési energiák esetén.

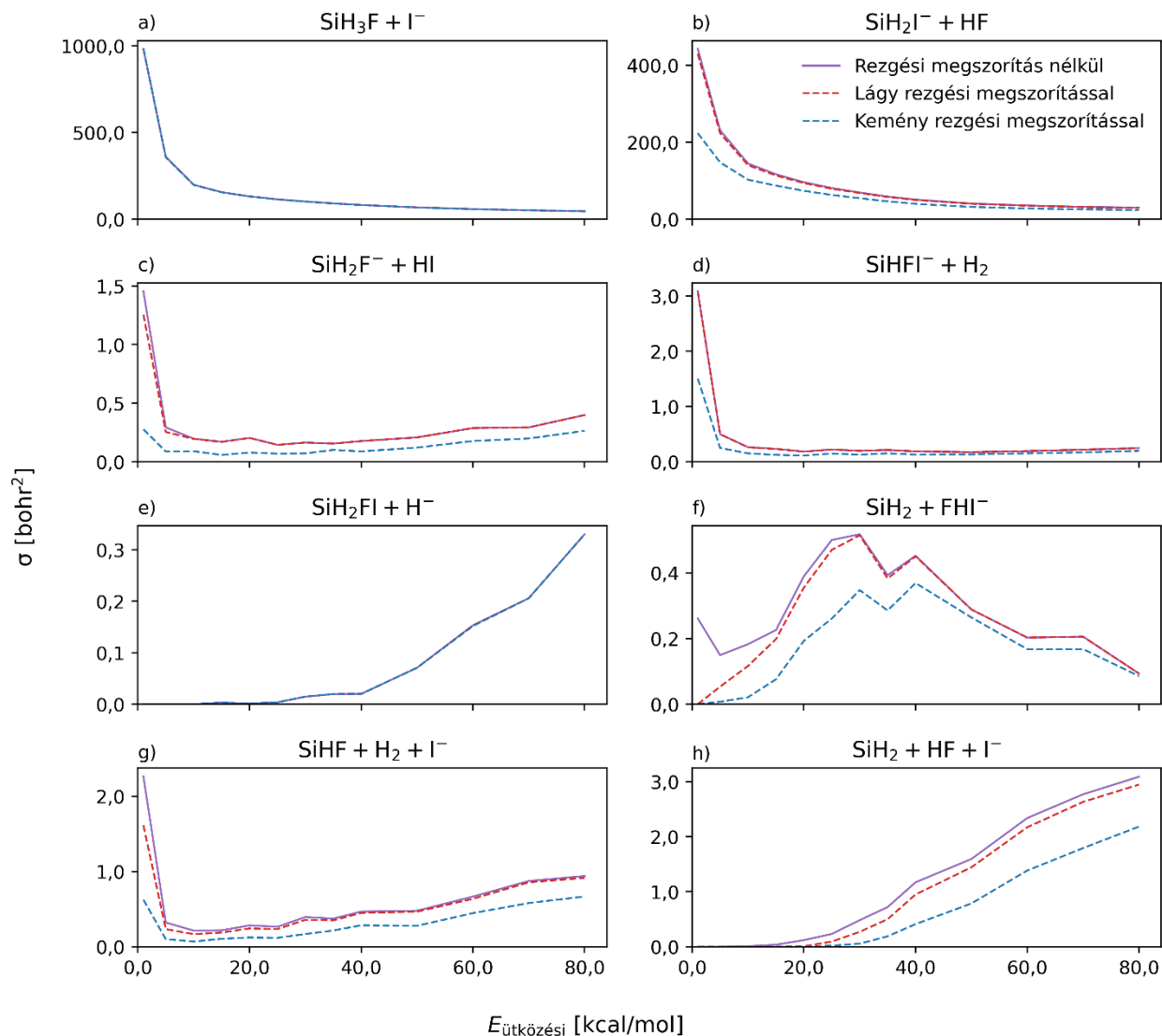
A 10. ábrán az S_N2 reakció teljes, valamint retenciós és inverziós mechanizmusainak reakcióvalószínűségei láthatók az ütközési paraméter függvényében.

A halogenid-ion szubsztitúció teljes valószínűsége néhány kisebb lokális maximumtól eltekintve közelítőleg lineáris lecsengésű, a legalacsonyabb ütközési energia esetén 3 szakaszra bontható a görbe.

Jól látható, hogy 1 kcal/mol-os ütközési energiánál az inverziós mechanizmus, magasabb ütközési energiák esetén a retenció dominál. Az inverzióhoz tartozó opacitás függvények egy közelítőleg 5 bohr-ig tartó konstans szakaszt követően az alacsonyabb ütközési energiákon 10 bohr környékén elért maximum után meredeken csökkenő tendenciát mutatnak. Magasabb ütközési energiák esetén a maximumhely 8 bohr körüli értékre csökken.

A retenció valószínűsége 1 kcal/mol esetén nem haladja meg a 20%-os értéket. Az ütközési energia növekedésének hatására inverzióhoz viszonyított aránya jelentősen megnő, valószínűsége megközelíti a 40%-ot. A retenciós opacitás függvények alacsony ütközési energiánál mérsékeltebb, magas ütközési energiák esetén meredek lineáris lecsengést mutatnak.

5.3. Integrális hatáskeresztmetszetek



11. ábra: A fő termékcsatornák integrális hatáskeresztmetszetei az ütközési energia függvényében, lágy és kemény rezgési megszorítások figyelembe vételével, valamint azok nélkül.

A 11. ábrán az egyes termékcsatornákhöz tartozó gerjesztési függvények láthatók lágy és kemény rezgési megszorítások alkalmazásával, illetve ezek figyelembe vétele nélkül.

Az S_N2 reakcióhoz tartoznak a legmagasabb integrális hatáskeresztmetszet értékek. A görbe monoton csökkenő, két eltérő meredekségű lineárisan és egy exponenciálisan lecsengő szakasz építi fel. A legalacsonyabb ütközési energián felvett 984 bohr^2 értékről ezen termékcsatorna integrális hatáskeresztmetszete 46 bohr^2 -re esik vissza 80 kcal/mol -os ütközési energia esetén. A rezgési megszorítások nincsenek hatással a gerjesztési függvényre.

A protonabsztrakcióhoz tartozó görbe a halogenid-ion szubsztitúcióhoz nagyon hasonló tendenciát mutat, ez esetben azonban az integrális hatáskeresztmetszet értékek jóval alacsonyabbak. 443 bohr²-ről az ütközési energia növekedésével 30 bohr²-re csökken a függvényérték rezgési megszorítás alkalmazása nélkül. Lágy rezgési megszorítás hatására 1 kcal/mol-os ütközési energia esetén néhány bohr²-tel csökken az integrális hatáskeresztmetszet az ütközési energia növekedésével azonban ez a különbség elhanyagolhatóvá válik. A kemény rezgési megszorítás hatása jelentősebb. 1 kcal/mol esetén a függvényérték közel felére (224 bohr²) csökken, magasabb ütközési energiáknál ugyanakkor ez az eltérés is mérséklődik.

A HI képződés gerjesztési függvényei meredek csökkenést követően lassan növekvő tendenciát mutatnak. A legalacsonyabb ütközési energia esetén felvett maximum 1,45 bohr² rezgési megszorítás nélkül, míg 80 kcal/mol-nál 0,40 bohr² az integrális hatáskeresztmetszet értéke. A lágy rezgési megszorításnak nincs jelentős hatása, 0,19 bohr²-es csökkenést jelent a legalacsonyabb ütközési energia esetén, ezt követően az eltérés egyre kisebb. Sokkal szembetűnőbb a kemény rezgési megszorítás befolyása. Az ennek alkalmazásával kapott gerjesztési függvény 1 kcal/mol-nál felvett maximuma 0,28 bohr², 80 kcal/mol esetén pedig 0,26 bohr² az integrális hatáskeresztmetszet értéke.

A kétfragmenses hidrogénképződés görbéi meredek csökkenést követően alacsony értéken (0,2 bohr²) stabilizálódnak. A lágy rezgési megszorítás nem jelent változást a megszorítás nélküli esethez képest. A maximális integrális hatáskeresztmetszet szintén a legalacsonyabb ütközési energiához tartozik, 3,08 bohr², kemény rezgési megszorítás esetén 1,51 bohr².

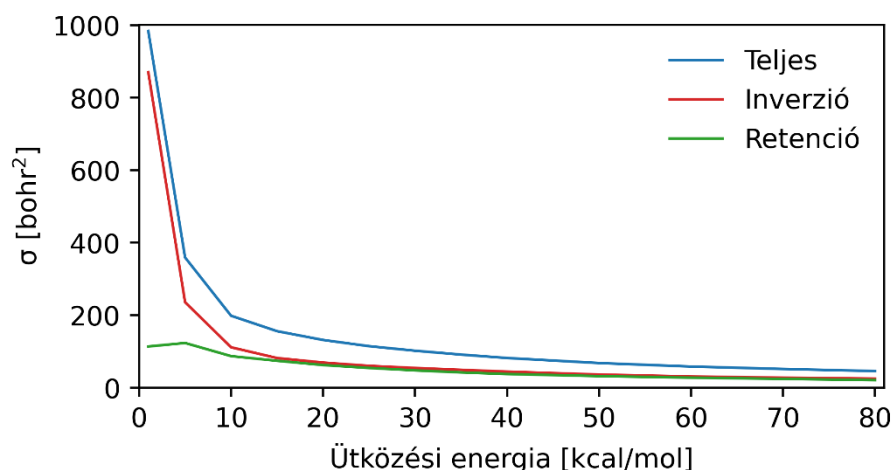
A hidrid-ion szubsztitúcióhoz tartozó gerjesztési függvény monoton növvő. 20 kcal/mol alatt értéke nulla, maximumát, ami 0,33 bohr² 80 kcal/mol-nál éri el. A rezgési megszorítások alkalmazásának semmilyen hatása nincs.

A bihalid-ion képződés esetén a maximális integrális hatáskeresztmetszet értéke 0,51 bohr², a maximumhely 30 kcal/mol, megszorítás nélkül, illetve lágy rezgési megszorítás esetén. A kemény megszorítás minden esetben jól láthatóan alacsonyabb értékeket eredményez, bár az ütközési energia növekedésével hatása szintén mérséklődik. Feltűnő, hogy míg megszorítások nélkül az 1 kcal/mol-nál felvett érték meghaladja a maximumérték felét (0,26 bohr²), a megszorítások hatására zérussá válik.

A háromfragmenses hidrogénképződés görbéi a HI képződésnél tapasztaltakhoz hasonló tendenciákat mutatnak. A megszorítás nélküli esetben 1 kcal/mol-nál felvett 2,26 bohr²-es maximumot meredek csökkenés, majd lassú emelkedés követi, 80 kcal/mol-nál 0,94 bohr² az integrális hatáskeresztmetszet értéke. A kemény rezgési megszorítás hatása ez esetben is

jelentősebb a lágy megszorításénál, 0,62 bohr² tartozik a legalacsonyabb ütközési energiához, a maximumot (0,67 bohr²) pedig ezesetben 80 kcal/mol-nál veszi fel a gerjesztési függvény.

A háromfragmenses hidrogén-fluorid képződés 20 kcal/mol alatt elhanyagolható. Az ábrán látható mindhárom görbe viszonylag meredek emelkedést mutat, maximumukat 80 kcal/mol esetén érik el, melyek értékei megszorítás nélkül 3,09 bohr², lágy megszorítás esetén 2,94 bohr², kemény rezgési megszorítás esetén pedig 2,18 bohr².



12. ábra: Az S_N2 termékcsatorna teljes, valamint inverziós és retenciós mechanizmusaihoz tartozó integrális hatáskeresztmetszetei az ütközési energia függvényében.

A 12. ábrán a halogenid-ion szubsztitúció teljes, valamint inverziós és retenciós mechanizmusokra felbontott gerjesztési függvényei láthatók.

Az inverziós görbe a teljes termékcsatorna esetén megfigyelhető tendenciát mutat. Maximumát, amely 870 bohr² a legalacsonyabb ütközési energia esetén éri el, 80 kcal/mol-nál 24,9 bohr²-es értéket vesz fel.

A retencióhoz tartozó integrális hatáskeresztmetszet érték 1 kcal/mol esetén jóval alacsonyabb, 113 bohr². A gerjesztési függvény 123 bohr²-es maximumát 5 kcal/mol-nál veszi fel. Ezt követően lassú lecsengés figyelhető meg, 80 kcal/mol esetén 20,9 bohr²-re csökken az integrális hatáskeresztmetszet.

6. Összefoglalás

A $\text{SiH}_3\text{I} + \text{F}^-$ rendszer tanulmányozásának motivációja a Si centrumú $\text{S}_{\text{N}}2$ reakciók lejátszódásának mélyebb megértése volt. Munkánk során a kutatócsoportunk által korábban vizsgált $\text{SiH}_3\text{Cl} + \text{F}^-$ rendszer dinamikájának modellezésekor használtakhoz hasonló módszereket alkalmaztunk.

A stacionárius pontok geometriáit CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ(-PP) szinten optimaltunk, illetve ezen a szinten végeztük a rezgési analízis számításokat is. A kapott szerkezetek Descartes-koordinátáinak kitérítésével előállított 10325 geometriából építettük fel a kezdeti illesztési készletet. A készlet pontjainak energiáit ManyHF-[CCSD-F12b + BCCD(T) – BCCD]/aug-cc-pVTZ(-PP) szinten számítottuk ki. Ezen módszer alkalmazására egyrészt a HF konvergenciahibák, másrészt a csatolt klaszter alkalmankénti jelentős hibáinak kiküszöbölése miatt volt szükség.

A globális analitikus potenciálisenergia-felület kifejlesztéséhez a kutatócsoportunk által fejlesztett ROBOSURFER programcsomagot használtuk. A PES függvényt Morse-változók polinomjaként definiáltuk, melyek transzformált atom-atom távolságok. A fejlesztés kezdetén 5-öd, később 6-od rendű polinombázist alkalmaztunk, utóbbi esetén 10810 koefficienssel. Illesztéshez a súlyozott legkisebb négyzetek módszerét használtuk, kezdetben a $\text{SiH}_3\text{Cl} + \text{F}^-$ esetén is alkalmazott egyszakaszos súlyfüggvénnyel, később egy 3 részből álló súlyfüggvénnyel, mely a korábbival szemben megfelelő mértékben vette figyelembe a kémiaiailag releváns magasabb energiájú régiót is.

A potenciálisenergia-felület minőségének ellenőrzése érdekében az illesztési hibákat, valamint az elszállt trajektóriák arányát monitoroztuk a fejlesztés során. A végső PES-en az elszállt trajektóriák arány 1% alatti volt, az illesztési hiba mindkét kémiaiailag releváns régióban 1 kcal/mol körüli érték, tehát sikerült elérni a kémiai pontosságot. Emellett összehasonlítottuk a 8 jellemző termék *ab initio* képződéshőjét, valamint a stacionárius pontok energiáját a PES-en számított értékekkel. Mindkét esetben a kémiai pontosságon belüli egyezéseket kaptunk.

A végső PES-en 1 930 000 kvázi-klasszikus trajektóriát futattunk 1 és 80 kcal/mol közötti ütközési energia tartományban. Ezek elemzése során meghatároztuk az egyes termékcsatornákhöz tartozó reakcióvalószínűség, valamint integrális hatáskeresztmetszet értékeket az ütközési energia függvényében. Ezen számítások során elkülönítettük az $\text{S}_{\text{N}}2$ reakció inverziós és retenciós mechanizmusát. Azt tapasztaltuk, hogy míg alacsony ütközési energianál az inverzió dominál magasabb ütközési energiák esetén „racém” elegy keletkezik.

A $\text{SiH}_3\text{I} + \text{F}^-$ rendszert klóranalógiával összehasonlítva megállapítottuk, hogy a két reakció nagy hasonlóságot mutat, eltekintve néhány érdekes különbségtől. Ezek közé tartozik, hogy míg a $\text{SiH}_3\text{Cl} + \text{F}^-$ rendszer esetén az előlről támadásos retenció átmeneti állapoton keresztül játszódik le, a vizsgált rendszer esetén egyetlen mechanizmusához sem tartozik energiagát. Továbbá a $\text{SiH}_3\text{I} + \text{F}^-$ reakció dinamikáját részben indirektté teszi az FSMIN kialakulása, melynek klóranalógja nem létezik. Valamint a $\text{SiH}_2 + \text{HF} + \text{I}^-$ termékcsatorna megfelelője sem fordul elő a klórtartalmú rendszerben.

Munkánk folytatásaként a potenciálisenergia-felületen futtatott teszttrajektóriák menti geometriák energiáit kompozit csatolt klaszter módszerrel, illetve különböző kicserélődési-korrelációs funkcionálok (B3LYP, B3LYP-D3, PBE0, PBE0-D3, M06-2X, SOGGA11-X) felhasználásával DFT-módszerrel is meghatároztuk. Ennek következtében amellet, hogy számításaink szintén bizonyították a kifejlesztett PES megfelelő minőségét, összehasonlíthatóvá vált az egyes funkcionálok és a globális analitikus potenciálisenergia-felület *ab initio* eredményekhez viszonyított pontossága.

Ezt követően részletesebben is vizsgáltuk a $\text{SiH}_3\text{I} + \text{F}^-$ reakció dinamikáját. Meghatároztuk a kezdeti támadási szög és szórási szög eloszlásokat, valamint transzlációs-, belső-, rezgési-, illetve forgási energia eloszlásokat az egyes termékcsatornák esetén. Ezenkívül a rezgési gerjesztések reakciódinamikára való hatását is tanulmányoztuk.

A dolgozatban bemutatott eredményeket a *Journal of Chemical Physics* folyóiratban publikáltuk.⁴⁹ A DFT funkcionálok pontosságának elemzéséből, valamint a reakció dinamikájának részletes bemutatásából további közlemények beküldését tervezzük.

Irodalomjegyzék

- ¹ T. Veszprémi, M. Fehér, A kvantumkémia alapjai és alkalmazása. Budapest, Műszaki Könyvkiadó (2002).
- ² J. Grotendorst (Ed.), John von Neumann Institute for Computing, Jülich, NIC Series, Vol. 1, (2000), pp. 301–449
- ³ I. Szabó, G. Czakó, *Nat. Commun.*, **6**, 5972 (2015).
- ⁴ I. Szabó, G. Czakó, *J. Phys. Chem. A*, **119**, 3134 (2015).
- ⁵ T. A. Hamlin, M. Swart, F. M. Bickelhaupt, *Chem. Phys. Chem.*, **19**, 1315 (2018).
- ⁶ P. Walden, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **29**, 133 (1896).
- ⁷ E. D. Hughes, C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, **1**, 244 (1935).
- ⁸ D. K. Bohme, L. B. Young, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 7354 (1970).
- ⁹ J. D. Payzant, K. Tanaka, L. D. Betowski, D. K. Bohme, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 894 (1976).
- ¹⁰ H. B. Schlegel, K. Mislow, F. Bernardi, A. Bottoni, *Theor. Chim. Acta.*, **44**, 245 (1977).
- ¹¹ S. R. Vande Linde, W. L. Hase, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 2349 (1989).
- ¹² S. R. Vande Linde, W. L. Hase, *J. Phys. Chem.*, **94**, 2778 (1990).
- ¹³ R. Wester, *Mass Spec. Rev.*, **41**, 627 (2022).
- ¹⁴ I. Szabó, A. G. Császár, G. Czakó, *Chem. Sci.*, **4**, 4362 (2013).
- ¹⁵ I. Szabó, B. Olasz, G. Czakó, *J. Phys. Chem. Lett.*, **8**, 2917 (2017).
- ¹⁶ M. Stei, E. Carrascosa, M. A. Kainz, A. H. Kelkar, J. Meyer, I. Szabó, G. Czakó, R. Wester, *Nat. Chem.*, **8**, 151 (2016).
- ¹⁷ B. Jiang, H. Guo, *J. Chem. Phys.*, **138**, 234104 (2013).
- ¹⁸ H. Guo, B. Jiang, *Acc. Chem. Res.*, **47**, 3679 (2014).
- ¹⁹ J. C. Polanyi, *Acc. Chem. Res.*, **5**, 161 (1972).
- ²⁰ B. Olasz, G. Czakó, *J. Phys. Chem. A*, **122**, 8143 (2018).
- ²¹ M. Stei, E. Carrascosa, A. Dörfler, J. Meyer, B. Olasz, G. Czakó, A. Li, H. Guo, R. Wester, *Sci. Adv.*, **47**, 9544 (2018).
- ²² A. Á. Dékány, G. Czakó, *J. Chem. Phys.*, **158**, 224303 (2023).
- ²³ A. Á. Dékány, Gy. Z. Kovács, G. Czakó, *J. Phys. Chem. A*, **125**, 9645 (2021).
- ²⁴ P. Echenique, J. L. Alonso, *J. Math. Chem.*, **1**, 1 (2007).
- ²⁵ T. H. Jr. Dunning, *J. Chem. Phys.*, **90**, 1007 (1989).
- ²⁶ B. O. Roos, *Lecture Notes in Quantum Chemistry*, Vol. 58. Springer Verlag Berlin (1992).
- ²⁷ C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.*, **46**, 618 (1934).
- ²⁸ J. Cizek, *J. Chem. Phys.*, **45**, 4256 (1966).
- ²⁹ K. A. Brueckner, *Phys. Rev.*, **96**, 508 (1954).
- ³⁰ T. B. Adler, G. Knizia, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.*, **127**, 221106 (2007).
- ³¹ T. Györi, G. Czakó, *J. Chem. Phys.*, **156**, 071101 (2022).
- ³² G. Knizia, *J. Chem. Theory Comput.*, **9**, 4834 (2013).
- ³³ Grotendorst, J. (Ed.). *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*. John von Neumann Institute for Computing, NIC Series, Vol. 1, (2000), pp. 479–508.
- ³⁴ Barna, D., Referenciaértékek származtatása a kísérleti és a számítási kémiában, Szegedi Tudományegyetem, Doktori disszertáció, (2018).
- ³⁵ G. M. Fernandez, J. A. Sordo, T. L. Sordo, *J. Chem. Educ.*, **65**, 665 (1988).
- ³⁶ B. J. Braams, J. M. Bowman, *Int. Rev. Phys. Chem.*, **28**, 577 (2009).
- ³⁷ Z. Xie, J. M. Bowman, *J. Chem. Theory Comput.*, **6**, 26 (2010).
- ³⁸ T. Györi, G. Czakó, *J. Chem. Theory Comput.*, **16**, 51 (2020).
- ³⁹ W. L. Hase, *Encyclopedia of Computational Chemistry*, Wiley, New York, (1998), pp. 399–407.

-
- ⁴⁰ Masetti, M., W. Rocchia, *Front. Biosci.* **19**, 578 (2014).
- ⁴¹ L. Verlet, *Phys. Rev.*, **159**, 98 (1967).
- ⁴² W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens, K. R. Wilson, *J. Chem. Phys.*, **76**, 637 (1982).
- ⁴³ D. A. Tasi, T. Győri, G. Czakó, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **22**, 3775 (2020).
- ⁴⁴ H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schütz et al., MOLPRO, version 2015.1, a package of ab initio programs, 2015, lásd <http://www.molpro.net>.
- ⁴⁵ B. Olasz, I. Szabó, G. Czakó, *Chem. Sci.*, **8**, 3164 (2017).
- ⁴⁶ P. Papp, V. Tajti, G. Czakó, *Chem. Phys. Lett.*, **775**, 137780 (2020).
- ⁴⁷ B. Olasz, G. Czakó, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **21**, 1578 (2018).
- ⁴⁸ I. Szabó, B. Olasz, G. Czakó, *J. Phys. Chem. Lett.*, **8**, 2917 (2017).
- ⁴⁹ B. J. Molnár, A. Á. Dékány, G. Czakó, *J. Chem. Phys.*, **161**, 194306 (2024).

Köszönetnyilvánítás

Szeretném megköszönni Dr. Czakó Gábornak, hogy az MTA-SZTE Lendület Elméleti Reakciódinamika Kutatócsoport tagja lehetek, valamint a rengeteg időt és energiát, amit munkám támogatására áldozott. Köszönetet szeretnék mondani Dékány Attilának, aki munkám során mindenben segítségemre volt végtelen türelemmel, időt és energiát nem sajnálva. Köszönettel tartozom továbbá Győri Tibornak, akihez bármikor, bármilyen szakmai kérdéssel fordulhattam.

Köszönöm Dr. Tóth Ágota tanszékvezető asszonynak a lehetőséget, hogy TDK dolgozatomat a Szegedi Tudományegyetem Természettudományi és Informatikai Karának Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszékén készíthettem el.

Köszönettel tartozom családomnak, akik hittek bennem és minden célom elérésében támogattak. Végezetül köszönetet szeretnék mondani legjobb barátomnak, Jakab Zsófiának, aki munkám során folyamatos lelki támogatást nyújtott és támaszom volt a nehéz időszakokban.