



# SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM

Természettudományi és Informatikai Kar

Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

MTA-SZTE Lendület Elméleti Reakciódinamika Kutatócsoport

## TDK dolgozat

A foszfor, mint központi atom  $S_N2$  és proton-transzfer reakcióban:  
a  $F^- + PH_2Cl$  reakció dinamikájának elméleti modellezése

KÉSZÍTETTE:

Giricz Anett

Kémia BSc

TÉMAVEZETŐK:

Dr. Papp Dóra

Tudományos munkatárs

Dr. Czakó Gábor

Egyetemi docens

Szeged

2022

## Tartalmi összefoglaló

A  $F^- + PH_2Cl$  reakció energetikájának különböző kvantumkémiai elektronszerkezet-számító módszerekkel történő feltérképezése során 5 minimumot és 4 átmeneti állapotot azonosítottunk. Ezt követően a csoportunkban kifejlesztett ROBOSURFER programcsomag segítségével egy analitikus globális teljes dimenziós potenciálisenergia-felületet (*potential energy surface*, PES) fejlesztettünk ki, amelyet nagy pontosságú kompozit *ab initio* energiapontokra illesztettünk. Ezt a PES-t felhasználva kvázi-klasszikus trajektória szimulációkat végeztünk a  $F^- + PH_2Cl$  reakció dinamikájának vizsgálatához széles ütközési energia tartományban. A  $F^- + PH_2Cl$  reakciónak két fő reakcióútja a bimolekuláris nukleofil szubsztitúció ( $S_N2$ ), amely során  $Cl^- + PH_2F$  termékek keletkeznek, illetve a proton-transzfer reakció, amely  $HF + PHCl^-$  termékekhez vezet. A több mint fél millió trajektória elemzése során követtük az energia eloszlását a fenti reakcióutak során, kiszámítottuk a termékek szórási szögeloszlását, amelyből a reakciók mechanizmusára következtettünk, illetve az  $S_N2$  reakció során megvizsgáltuk a termékek reaktánsokhoz viszonyított konfigurációját, valamint a konfiguráció-vizsgálatot a nemreaktív trajektóriák esetében is elvégeztük.

A kapott eredményeket összehasonlítottuk a szén és nitrogén centrumon lejátszódó hasonló reakciókkal, amelyeket csoportunkban már korábban részletesen vizsgáltak. A  $F^- + PH_2Cl$  reakció energetikája nagyban eltér, mind a C, mind a N-centrumú reakciókétől (például az utóbbi esetekben ismert Walden-inverziós átmeneti állapot foszfor centrumon egy stabil komplex), és míg a C-centrumon megszokott  $S_N2$  sztereoszelektivitás a N-centrumon szinte teljesen eltűnik az ún. multiinverziós reakciómechanizmus miatt, addig a P centrumon kis ütközési energiákon majdnem visszaáll, de nagyobb energiákon is kb. 20/80 retenció/inverzió arányt figyelhetünk meg. A  $F^- + NH_2Cl$  reakcióval ellentétben P-centrum esetén sem a reaktáns, sem a termék nem invertálódik meg (vagy csak elhanyagolható valószínűséggel), ugyanis ebben az esetben lényegesen nagyobbak az öninverziós gátak. C-centrum esetén mindez a központi atomhoz kapcsolódó ligandumok száma miatt nem lehetséges.

**Kulcsszavak:**  $S_N2$  reakció, proton-transzfer, PES, reakciódinamika, reakciócsatorna, inverzió, retenció, stacionárius pont, MP2, CCSD(T)-F12b

## Tartalomjegyzék

|                                                                         |           |
|-------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Tartalmi összefoglaló .....</b>                                      | <b>2</b>  |
| <b>Tartalomjegyzék .....</b>                                            | <b>3</b>  |
| <b>Rövidítések jegyzéke .....</b>                                       | <b>4</b>  |
| <b>1. Bevezetés .....</b>                                               | <b>5</b>  |
| <b>2. Irodalmi áttekintés .....</b>                                     | <b>6</b>  |
| <b>3. Célkitűzések .....</b>                                            | <b>12</b> |
| <b>4. Alkalmazott módszerek elméleti háttere .....</b>                  | <b>13</b> |
| 4.1. Bevezetés .....                                                    | 13        |
| 4.2. Hartree–Fock módszer .....                                         | 14        |
| 4.3. Bázisok .....                                                      | 16        |
| 4.3.1. Korreláció-konzisztens bázisok .....                             | 17        |
| 4.4. Korrelációs módszerek .....                                        | 17        |
| 4.4.1. Møller–Plesset perturbációs módszer .....                        | 19        |
| 4.4.2. Csatolt klaszter módszer .....                                   | 20        |
| 4.5. Potenciálisenergia-felület .....                                   | 21        |
| 4.5.1. Bevezetés .....                                                  | 21        |
| 4.5.2. Illesztés .....                                                  | 22        |
| 4.5.3. ROBOSURFER .....                                                 | 24        |
| 4.6. A kvázi-klasszikus trajektória módszer .....                       | 24        |
| <b>5. Számítások leírása .....</b>                                      | <b>27</b> |
| 5.1. Minimumok és átmeneti állapotok azonosítása .....                  | 27        |
| 5.2. A potenciálisenergia-felület kifejlesztése .....                   | 28        |
| 5.3. Reakciódinamikai számítások .....                                  | 30        |
| <b>6. Eredmények bemutatása .....</b>                                   | <b>32</b> |
| 6.1. $F^- + PH_2Cl$ reakció stacionárius pontjainak meghatározása ..... | 32        |
| 6.2. $F^- + PH_2Cl$ reakció energetikája .....                          | 34        |
| 6.3. A $F^- + PH_2Cl$ reakció dinamikájának vizsgálata .....            | 36        |
| 6.4. A termékcsatornák részletes elemzése .....                         | 40        |
| <b>7. Összefoglalás .....</b>                                           | <b>44</b> |
| <b>Irodalomjegyzék .....</b>                                            | <b>46</b> |
| <b>Köszönetnyilvánítás .....</b>                                        | <b>49</b> |

## Rövidítések jegyzéke

| rövidítés        | angol                                                           | magyar                                                                                       |
|------------------|-----------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|
| AE               | all electron                                                    | minden elektron                                                                              |
| aug-cc-pVnZ      | augmented correlation-consistent polarized-Valence-n-Zeta       | korreláció-konzisztens polarizált vegyérték $n$ -zeta + diffúz függvények                    |
| BCCD             | Brueckner coupled-cluster with double excitations               | Brueckner féle csatolt-klaszter módszer kétszeres gerjesztéssel                              |
| BCCD(T)          | Brueckner coupled-cluster with doubles and perturbative triples | Brueckner féle csatolt-klaszter módszer kétszeres és perturbatív háromszoros gerjesztésekkel |
| CCSD(T)          | coupled-cluster with singles, doubles, and perturbative triples | csatolt-klaszter módszer egyszeres, kétszeres és perturbatív háromszoros gerjesztésekkel     |
| CCSD(T)-F12      | explicitly-correlated CCSD(T)                                   | explicit-korrelált CCSD(T)                                                                   |
| CI               | configuration interaction                                       | konfigurációs kölcsönhatás                                                                   |
| DFT              | density-functional theory                                       | sűrűség funkcionál elmélet                                                                   |
| DI TS            | double-inversion transition state                               | dupla-inverziós átmeneti állapot                                                             |
| FC               | frozen core                                                     | fagyasztott törzs                                                                            |
| FS               | front-side attack                                               | előlről-támadásos mechanizmus                                                                |
| GTO              | Gauss type orbital                                              | Gauss-típusú pálya                                                                           |
| HF               | Hartree–Fock                                                    | Hartree–Fock                                                                                 |
| ICS              | integral cross section                                          | integrális hatáskeresztmetszet                                                               |
| IRC              | intrinsic reaction coordinate                                   | belső reakciókoordináta                                                                      |
| MP2              | second-order Møller–Plesset                                     | másodrendű Møller–Plesset                                                                    |
| PES              | potential energy surface                                        | potenciálisenergia-felület                                                                   |
| PT               | proton transfer                                                 | proton-transzfer                                                                             |
| QCT              | quasi-classical trajectory                                      | kvázi-klasszikus trajektória                                                                 |
| RMS              | root-mean-square                                                | négyzetes közép                                                                              |
| SCF              | Self-Consistent-Field                                           | önkonzisztens tér módszer                                                                    |
| S <sub>N</sub> 2 | bimolecular nucleophilic substitution                           | bimolekuláris nukleofil szubsztitúció                                                        |
| STO              | Slater type orbital                                             | Slater típusú pálya                                                                          |
| TKP              | -                                                               | tömegközéppont                                                                               |
| ZPE              | zero-point energy                                               | zérusponti energia                                                                           |

## 1. Bevezetés

A 21. század elejére a kémiai reakciók dinamikájának vizsgálatához nélkülözhetetlenné váltak az elméleti kémiai számítások. A reakciódinamikai szimulációk a kísérletek tervezésében és értelmezésében (hiszen a kísérletek leggyakrabban csak a kezdeti és a végállapotok mérésére alkalmasak) is kulcsfontosságú szerepet töltenek be, azonban emellett már a számítógép is megjelent, mint „kísérleti eszköz”, amely önmagában képes egy reakció dinamikájának feltérképezésére. A legkorszerűbb dinamikai számítási módszerek, amelyeket a kutatócsoportban is alkalmazunk, első lépése egy ún. potenciálisenergia-felület (*potential energy surface*, PES) fejlesztése, mely során néhány tízezer nagyon pontosan meghatározott molekulaszervezet-energia párra egy speciális analitikus függvényt illesztünk az összes rezgési szabadsági fokot figyelembe véve (a felület az azonos atomok felcserélésére, a molekulák translációjára és rotációjára invariáns)<sup>1,2</sup>, majd ezt iteratív módon javítjuk, legújabbán egy automatizált program segítségével. Ennek a felületnek a negatív gradiense adja az erőt, amely az atommagok mozgását irányítja a reakció során. A PES meghatározásához az energiapontokat kvantummechanikai módszerek segítségével számítjuk, azonban az atommagok mozgását a klasszikus mechanika is elég nagy pontossággal leírja, így a kutatócsoportban az ún. kvázi-klasszikus dinamika módszert használjuk: a klasszikus dinamika a reaktánsok egy jól definiált kvantumállapotából indul.

A szimulációkat elemezve különböző fizikai mennyiségeket kaphatunk, mint a reakcióvalószínűség, a hatáskeresztmetszet, a termékek belső- és translációs energia eloszlása vagy pedig a szórási szög eloszlása. Ezekből következtethetünk a reakciók mechanizmusára, illetve megvizsgálhatjuk, hogy a befektetett translációs, vagy akár rezgési gerjesztési energia hogyan hasznosul a reakció során, ez alapján pedig megtudhatjuk, hogy hogyan irányíthatjuk a reakciókat a kívánt termékek felé. Emellett a szimulációk eredményeiként a kémiai reakció, mint egy „mozifilm” is megtekinthető, ami atomi szintű részletességgel mutatja meg a történéseket. Az elméleti reakciódinamikai számítások segítségével elemi kémiai törvényszerűségeket tárhatunk fel, amelyek nagyban hozzájárulhatnak kémiai alaptudásunk bővüléséhez; illetve elméleti módszereinkkel olyan gyakorlatorientált problémákat is vizsgálhatunk, mint az energiahatékonyság, egy reakció sztereodinamikája vagy pedig irányíthatósága.

## 2. Irodalmi áttekintés

Az elméleti kémiai számítások napjainkban nélkülözhetetlenek a reakciók dinamikájának részletes atomi szintű vizsgálatához. A szerves és szervetlen kémiai reakciók sokféleségének köszönhetően világszerte több kutatócsoport foglalkozik ezek dinamikai elemzésével. A szerves kémia alapvető reakciómechanizmusai közé sorolható az igen fontos és gyakori szubsztitúció is.

A szubsztitúciós reakciók során a molekula egy atomja vagy atomcsoportja másik atomra vagy atomcsoportra cserélődik:  $C-X + Y \rightarrow C-Y + X$ . Az  $Y$  reagens tulajdonságai alapján a szubsztitúciós reakció lehet gyökös, nukleofil, illetve elektrofil. Nukleofil szubsztitúcióról ( $S_N$ ) beszélünk, ha egy elektrontöbblettel rendelkező ion/molekula (nukleofil) szelektíven kötést létesít egy molekulával, melyben a kötések polarizáltsága miatt részleges pozitív töltés alakul ki, eközben lecserélve a molekula távozó csoportját. A nukleofil lehet anion, nemkötő elektronpárral rendelkező fragmens, illetve kettős vagy hármas kötést tartalmazó molekula is. Az  $S_N$  mechanizmus főként polarizált  $C-X$  kötést tartalmazó molekulákra jellemző, ugyanis így a  $C$ -atom elektronhiányos, ezáltal pedig elektrofil lesz. Ilyenek például a halogénvegyületek, a protonált alkoholok, az éterek, a karbonsavak, stb.

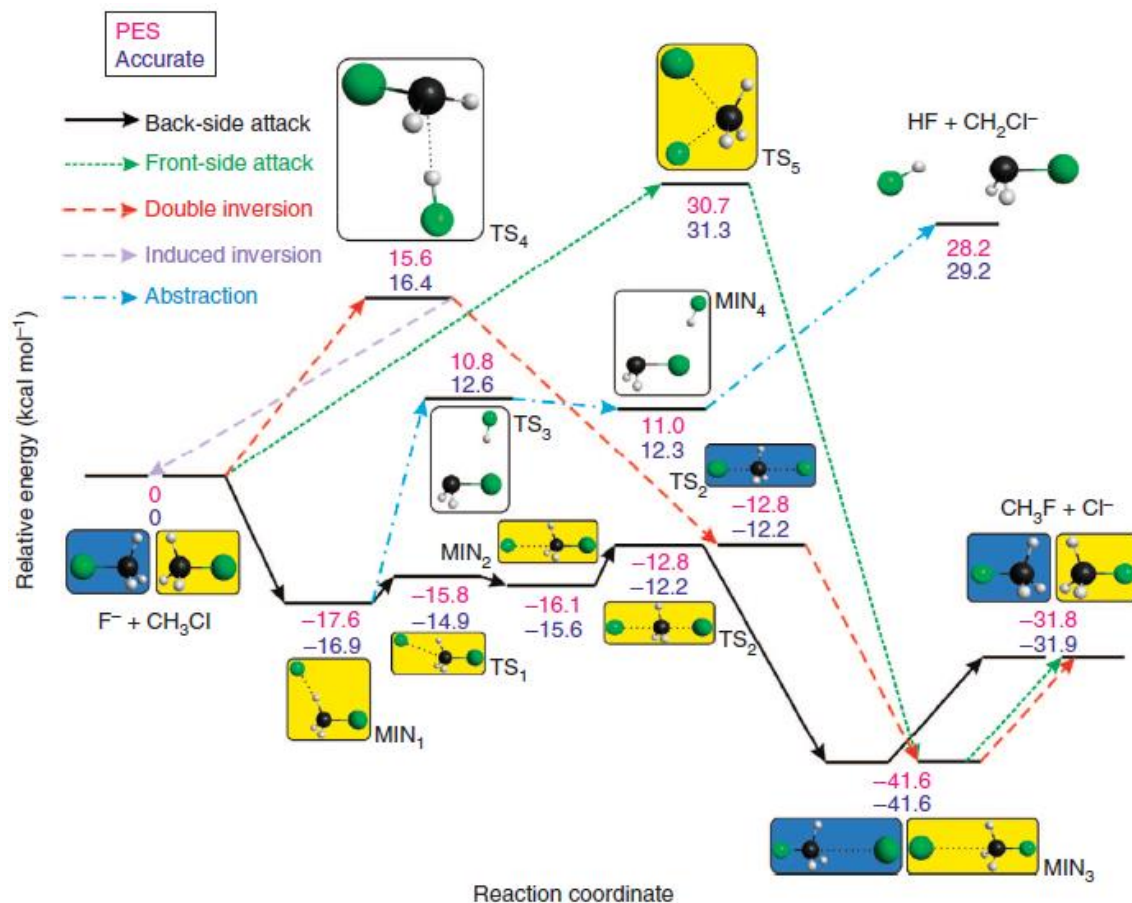
Az nukleofil szubsztitúciónak két változata ismert: az unimolekuláris ( $S_N1$ ) és a bimolekuláris nukleofil szubsztitúció ( $S_N2$ ). A két reakció közötti legfőbb különbség a reakciómechanizmusokban rejlik, mivel  $S_N1$ -nél a nukleofil csak a távozó csoport kilépését követően köt be,  $S_N2$ -nél pedig egyidejűleg szakad fel és jön létre egy kötés. Mindez legelőször a reakciókinetika segítségével volt megfigyelhető, ugyanis míg az  $S_N1$  esetén a reakciósebesség csak a szubsztitúciót elszenvedő molekula koncentrációjától függ, addig  $S_N2$ -nél már a nukleofil koncentrációja is meghatározó.

Az  $S_N2$  reakciómechanizmus során a nukleofil támadási iránya jelentősen befolyásolja a termék végső konfigurációját. Ha a nukleofil a távozó csoport irányából támad akkor ún. előlről-támadásos mechanizmus (*front-side attack*) játszódik le. A reakció során a reagáló molekula konfigurációja változatlan marad, így ún. retenciós termék keletkezik, mindez főként nagy ütközési energiák esetén játszódhat le. Azonban a termék molekula a reaktánshoz képest meginvertálódik, ha a nukleofil éppen a távozócsoporttal ellentétes irányból támadja a molekulát, ez az ún. hátulról-támadásos mechanizmus (*back-side attack*), mely Walden-inverzióként is ismert.

Az bimolekuláris nukleofil szubsztitúció kémiában betöltött fontos szerepe ellenére sokáig nem tanulmányozták részletesen ezen reakciók dinamikáját.

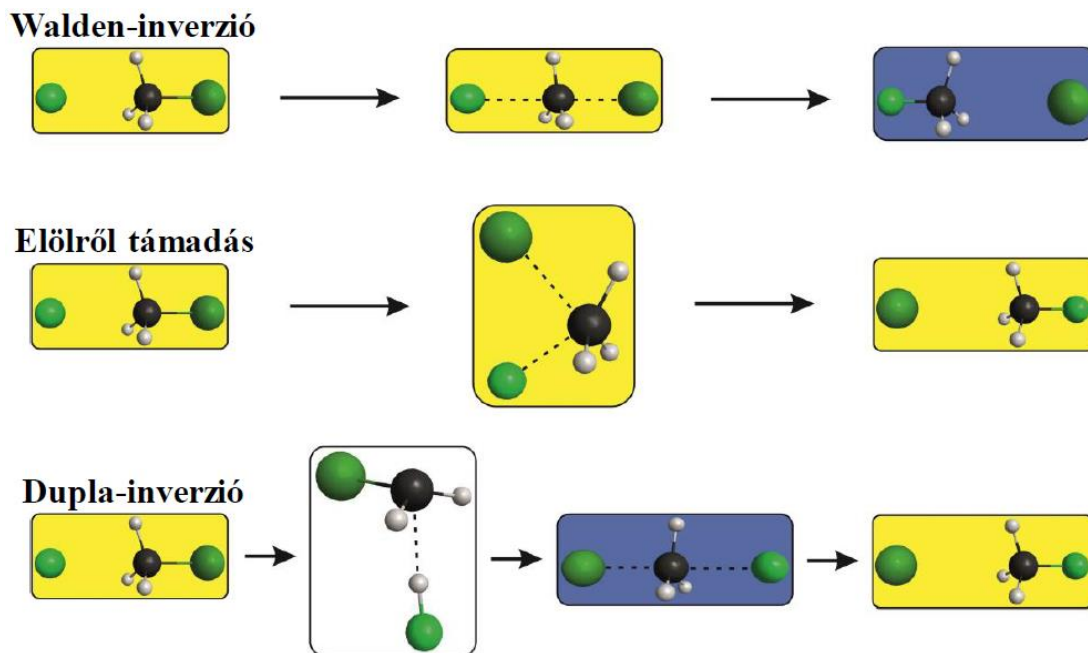
Számos alacsonyabb szintű dinamikai szimuláció után<sup>3</sup> 2013-ban Czakó Gábor és munkatársai egy teljes dimenziós *ab initio* potenciálisenergia-felületet fejlesztettek a  $F^- + CH_3Cl \rightarrow Cl^- + CH_3F$  reakcióra, ami lehetővé tette annak minden addiginál pontosabb atomi szintű dinamikai vizsgálatát.<sup>4</sup>

Később 2015-ben Szabó István és Czakó Gábor további vizsgálatokat végeztek a fenti reakcióra, feltérképezték a rendszerhez tartozó összes reakcióutat és stacionárius pontot.<sup>5</sup> Ahogyan várható volt, kis ütközési energián a legtöbb  $CH_3F$  molekula meginvertálódott, azonban számos retenciós termék is keletkezett, ami ilyen ütközési energián igen szokatlannak számít, ugyanis az előlről-támadásos mechanizmus gátja igen magas.



**1. ábra:** A  $F^- + CH_3Cl$   $S_N2$  reakció sematikus potenciális energia felülete. A nyilak a különböző sztereospecifikus reakcióutakat szemléltetik, melyek a kezdeti konfiguráció (sárga) retenciójához (sárga), illetve inverziójához (kék) vezethetnek. A pontos értékek, valamint az azokhoz tartozó PES energiaértékek a reaktánsokhoz viszonyítva, kcal/mol-ban vannak feltüntetve.<sup>5</sup>

Munkájuk során így egy új  $S_N2$  reakcióutat sikerült felfedezniük, melyet dupla-inverziós mechanizmusnak neveztek el.<sup>5</sup> Ez az új mechanizmus egy protonabsztrakció által indukált inverzióval indul, azaz egy  $FH\cdots CH_2Cl^-$  átmeneti állapoton keresztül bekövetkezik az első inverzió, ezután pedig a  $F\cdots CH_3\cdots Cl^-$  Walden-inverziós nyeregponton keresztül a második. (2. ábra)



**2. ábra:** A  $F^- + CH_3Cl$  reakcióra vonatkozó  $S_N2$  mechanizmus típusok. A kék háttér az inverzió fellépését jelöli.<sup>5</sup>

2017-ben kutatásaikat kiterjesztették a  $F^- + CH_3Y$  [ $Y = F, Cl, I$ ]  $S_N2$  reakciókra, melyeknél a globális *ab initio* PES fejlesztés során szintén megtalálták az újonnan felfedezett dupla-inverziós mechanizmust.<sup>6</sup> Emellett azonosították ezt a mechanizmust az  $X^- + CH_3Y$  [ $X, Y = F, Cl, Br, I$ ]  $S_N2$  reakcióknál, mely alapján arra a következtetésre jutottak, hogy a dupla-inverziós reakciómechanizmus az  $S_N2$  reakcióknak egy általános retenciós mechanizmusa lehet.<sup>7</sup> Ezek az eredmények további kutatások alapját képezték, ugyanis ennek köszönhetően a dupla-inverziót felfedezték vizes oldatok<sup>8</sup> és ún. direkt dinamikai szimulációk esetén is.<sup>9</sup>

A  $X^- + CH_3Y$  [ $X, Y = F, Cl, Br, I$ ] rendszerekről Hase és munkatársai 2012-ben egy összefoglaló tanulmányt is készítettek, mely során bemutatták a reakciók klasszikus dinamikáját, valamint az elméleti modellek által kapott eredményeket összevetették a kísérleti eredményekkel.<sup>3</sup> Azt találták, hogy ezek az  $S_N2$  reakciók igen szokatlan, nem statisztikus atomi szintű dinamikával rendelkeznek. Emellett a sebességi állandók hőmérsékletfüggését a statisztikus elmélet nem írja le pontosan. Ez előbbi eredményeket

látva Wester és munkatársai 2014-ben gyakorlati és elméleti módszerekkel is vizsgálták, hogy ezek a nem statisztikus dinamikák hogyan hatnak az  $S_N2$  reakció sebességi együtthatójára.<sup>10</sup> Munkájuk során a rezgési és/vagy ütközési energia növelésével egy átmenetet figyeltek meg a nem statisztikus indirekt komplexképző mechanizmus és a direkt mechanizmus között.

Roland Wester és Czako Gábor csoportjai egy közös kísérleti-elméleti tanulmányban 2016-ban a  $F^- + CH_3Cl$  és  $F^- + CH_3I$  reakciók dinamikáját hasonlították össze.<sup>11</sup> Fő céljuk a távozócsoporthoz tartozó szerepének vizsgálata volt. Az eredmények azt mutatták, hogy a Cl és I távozó csoportok esetén a stacionárius pontok szerkezete igen hasonló, viszont a reakciók dinamikáját vizsgálva eltérő tulajdonságokat is felfedeztek. Ezek a különbségek nem a távozó csoportok eltérő tömegeivel magyarázhatóak, hanem sokkal inkább a PES-ek különböző energetikája miatti eltérő reakciómechanizmusokból adódtak. Azonban a távozó csoport szerepét meghatározónak találták a dinamika és a bemeneti csatorna tekintetében is. Szintén 2016-ban Xie és Hase egy összefoglaló cikkben bemutatták az  $S_N2$  reakció dinamikájával kapcsolatos addigi kutatásokat, ahol a dupla-inverziós mechanizmust is kiemelték, és arra a következtetésre jutottak, hogy a hagyományos  $S_N2$  reakciómodellről szóló ismereteink jelentősen bővíthetnek a közeljövőben az egyre pontosabb reakciódinamikai szimulációk és mérések alapján.<sup>12</sup>

Míg C-centrumon igen alaposan tanulmányozták az  $S_N2$  reakciómechanizmusokat, addig más központi atomokkal, mint a szilícium, nitrogén és foszfor, kevésbé foglalkoztak. A szén atomot nitrogén atomra cserélve a molekula már csak három ligandummal rendelkezik, ebből kifolyólag pedig a reaktáns öninverziója is lehetségessé válik, amely C-centrum esetén a központi atomhoz kapcsolódó négy ligandum miatt gyakorlatilag nem lehetséges.<sup>13</sup> Emellett az eltérő elektronszerkezetek és szimmetriatulajdonságok következtében az  $S_N2$  reakciók energetikája és sztereodinamikája igen különbözőnek várható.

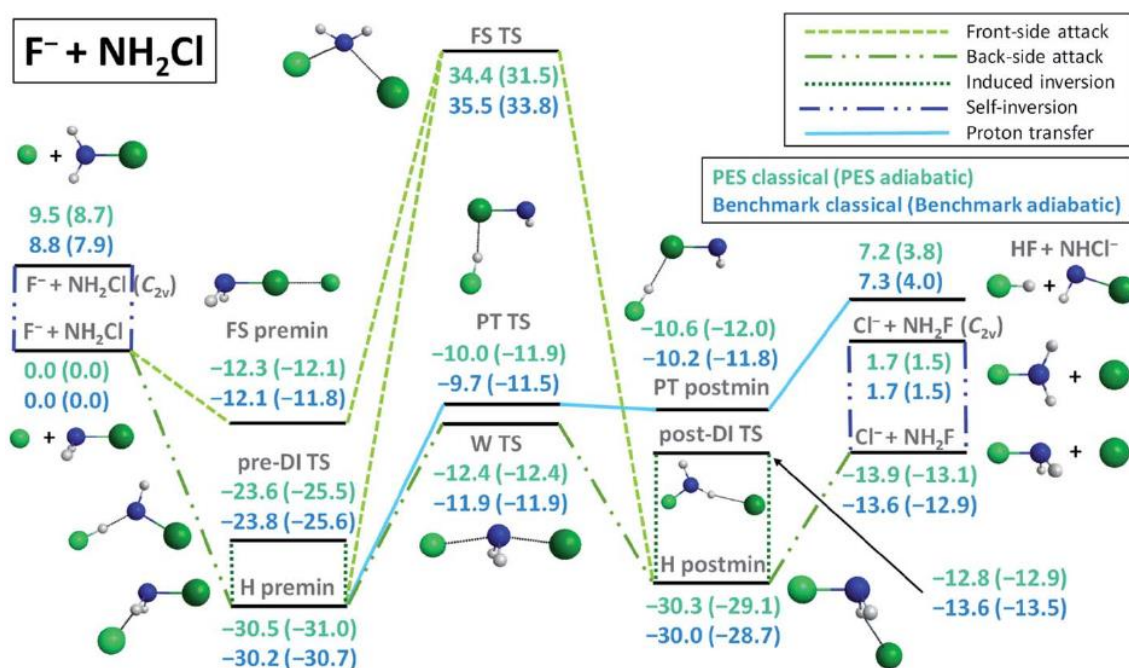
A nitrogén centrumú  $S_N2$  reakciók iránti érdeklődés a karcinogenezisben betöltött fontos szerepük miatt nőtt egyre inkább az 1990-es években.<sup>14,15,16</sup> A kettős jelölést alkalmazó kísérletekből kiindulva úgy gondolták, hogy N-centrum esetén is az  $S_N2$  reakciókra jellemző klasszikus átmeneti állapot van jelen.<sup>17</sup> Később ionáramcsöves vizsgálatok (FA-SIFT) során kiderült, hogy a  $F^- + NH_2Cl$  reakció reaktivitása kétszer akkora, mint a  $F^- + CH_3Cl$  reakcióé.<sup>18</sup>

A N-központú  $S_N2$  reakciók elméleti vizsgálatát az  $X^- + NH_2Y$  és  $X^- + N(CH_3)_2Y$  [ $X, Y = F, Cl, Br, I$ ] reakciókra vonatkozó PES-ek jellemzésével, alacsony elméleti szintű

*ab initio*<sup>19,20,21,22</sup> és DFT (*density functional theory*) módszerek<sup>23,24,25</sup> alkalmazásával kezdték. Később Bickelhaupt és munkatársai azt tanulmányozták, hogy milyen hatásokkal jár a központi C-atom lecserélése más atomokra.<sup>26,27</sup>

2018-ban kutatócsoportunk elkezdett foglalkozni az  $X^- + NH_2Y$  [ $X, Y = F, Cl, Br, I$ ] reakciókhoz tartozó stacionárius pontok feltérképezével, kiszámították a PES stacionárius pontjainak nagy pontosságú klasszikus és adiabatikus energiáit, figyelembe véve a törzselektronok korrelációját is.<sup>28</sup> Wang és munkatársai az  $OH^- + NH_2Cl$ <sup>29</sup> és  $F^- + NH_2Cl$ <sup>30</sup> reakciók stacionárius pontjait vizsgálták vizes közegben, kvantummechanikai és molekulamechanikai közelítéseket alkalmazva. Munkájuk során direkt dinamikai szimulációkat is futtattak. Később Li és Wang azonosította a dupla-inverziós átmeneti állapotot és az ahhoz tartozó reakcióutat.<sup>31</sup>

2021-ben a témavezetőm, Papp Dóra folytatta a  $F^- + NH_2Cl$  rendszer vizsgálatát.<sup>32</sup> A kutatás keretei közt egy teljes dimenziós analitikus PES-t fejlesztett nagyon pontos *ab initio* (CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ) elméleti szinten számolt energiapontokra történő illesztéssel.



**3. ábra:** A  $F^- + NH_2Cl$   $S_N2$  reakció sematikus potenciális energia felülete a lehetséges reakcióutakkal. A stacionárius pontok klasszikus (adiabatikus) CCSD(T)-F12b/aug-cc-pV5Z (+  $\Delta ZPE[CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ]$ ) elméleti szinten számított relatív energiái kcal/mol-ban feltüntetve és összehasonlítva a PES-en kapott értékekkel.<sup>32</sup>

A PES-en kapott klasszikus és adiabatikus energiák a 3. ábrán láthatók nagy pontosságú *ab initio* eredményekkel összehasonlítva.<sup>32</sup> Ezt további részletes kvázi-klasszikus

dinamikai vizsgálatok követték az újonnan fejlesztett PES-en, széles ütközési energia tartományban. Az elemzések továbbá lehetővé tették a nitrogén atom körüli konfiguráció változásának nyomon követését, ezzel betekintést nyújtva a sztereodinamikába, melyet korábban még senki nem vizsgált N-centrumú  $S_N2$  reakciók esetén.

Az  $S_N2$  reakciókat foszfor centrum esetén is tanulmányozták. A foszforvegyületek kulcsfontosságú szerepet töltenek be az  $S_N2$  mechanizmusú biológiai folyamatokban. A foszfor központú reakciókról még nincs annyi ismeretünk, mint az eddigiekről. Érdekes megvizsgálnunk a 2. periódusban található C atom és a 3. periódusban található Si atom reakciói közti különbségeket, mivel ez alapján a N és P atomok közötti különbségek is megjósolhatók. Az  $X^- + CH_3X^{33}$  és  $X^- + SiH_3X^{34}$  reakciók energetikája igen eltérő, ugyanis C-centrum esetén a PES két minimummal és egy átmeneti állapottal rendelkezik egy Walden-inverziós  $S_N2$  reakció esetén, Si atom esetén azonban már csak egy minimummal rendelkezik.

2006-ban Bickelhaupt és munkatársai a C-, Si- és P-centrumú  $S_N2$  reakciókat tanulmányozták (meghatározták a főbb stacionárius pontokat) és hasonlították össze.<sup>35</sup> Elemzéseik azt mutatták, hogy a reakciók energetikáját, illetve a reakciógát meglétét jelentősen befolyásolja a központi atomhoz kapcsolódó ligandumok sztérikus igénye, emellett kisebb mértékben a nukleofil és a távozó csoport jellege is. A  $Cl^- + CH_3Cl$  reakcióhoz képest a  $Cl^- + PH_2Cl$  reakció központi gátja eltűnik, ugyanis a csökkentett sztérikus gátlásból kifolyólag kedvezőbbé válik a kölcsönhatás, így egy minimumszerkezetet kapunk. 2007-ben kutatásaikat kiterjesztették a  $X^- + CH_3Y$ ,  $X^- + SiH_3Y$ ,  $X^- + PH_2Y$  és  $X^- + POH_2Y$  aszimmetrikus ( $X \neq Y$ ) reakciókra ( $[X,Y]=[OH, Cl]$ ).<sup>36</sup> Munkájuk során a reaktánsok szerkezetének reakcióra való hatását vizsgálták, valamint a hátulról-támadásos Walden-inverziós mechanizmuson felüli reakcióutak feltérképezésére tettek kísérletet.

2017-ben Kolodiazhnyi és Kolodiazhna általánosan vizsgálták az  $S_N1$  és  $S_N2$  mechanizmust, valamint részletesebben megvizsgálták a foszfor atom  $S_N2$  reakcióinak sztereokémiáját.<sup>37</sup> Kimutatták, hogy sok természetben előforduló foszfát hidrolízise  $S_N1$  mechanizmussal zajlik, egy metafoszfát ( $PO_3^-$ ) intermedieren keresztül, míg a királis, három vagy öt vegyértékű foszforvegyületek esetén történő  $S_N2$  reakciók egy öt vegyértékű intermedieren keresztül mennek végbe.

Ezen eredményekből nyilvánvalóvá vált, hogy fontos és szükséges a foszfor központú rendszerek dinamikájának nagypontosságú, részletes feltérképezése, melyre eddig még nem került sor.

### 3. Célkitűzések

Az eddigi kutatások folytatásaként dolgozatom célja a központi atom szerepének vizsgálata a  $F^- + PH_2Cl$   $S_N2$  reakció példáján, kezdve a fontos minimum és átmeneti állapotainak felderítésétől, azok szerkezeteinek és relatív energiáinak minden eddiginél pontosabb meghatározásától, a PES fejlesztésén át a dinamika részletes tanulmányozásáig. Eredményeimet, amelyek két éves kutatómunkám során születtek, szeretném összevetni a kutatócsoportban korábban vizsgált  $F^- + CH_3Cl$  és  $F^- + NH_2Cl$  reakciók dinamikájával.<sup>5,32</sup>

Először a  $F^- + NH_2Cl$  rendszernél megtalálható reakcióutakat terveztük feltérképezni a P-centrumú analóg reakció esetén. A különböző reakcióutakhoz tartozó stacionárius pontok szerkezetét Møller–Plesset perturbációs módszer segítségével kívántuk felderíteni, egy kisebb méretű ún. aug-cc-pVDZ bázis használatával. Az így optimált szerkezetek geometriáit, energiáit és rezgési frekvenciáit a pontosabb eredmények elérése érdekében nagy pontosságú explicit-korrelált csatolt klaszter módszerekkel terveztük meghatározni, melyek a potenciálisenergia-felület fejlesztéséhez is szükségesek.

A PES fejlesztést a kutatócsoportunk által fejlesztett ROBOSURFER programcsomag<sup>38</sup> segítségével terveztük véghez vinni 1-60 kcal/mol ütközési energiákon. Ezt követően a reakció dinamikájának vizsgálatához kvázi-klasszikus trajektória szimulációkat kívántunk végezni ugyanazokon az ütközési energiákon, amelyeket a csoportunkban a  $F^- + NH_2Cl$  reakció dinamikájának vizsgálata során is használtak, így egyszerűbbé téve a két rendszer összehasonlítását. Az eredmények elemzésénél, amelyet a témavezetőm által előzetesen fejlesztett elemző program segítségével végeztem, a  $F^- + NH_2Cl$  rendszerhez hasonlóan vizsgálni terveztük az egyes reakcióutakra vonatkozó hatáskeresztmetszeteket, reakcióvalószínűségeket, valamint a termékek szórási szög eloszlását, belső és relatív translációs energia eloszlását, illetve a konfiguráció változását a központi atom körül a különböző reakciómechanizmusok során.

Dolgozatom eredményei hozzásegíthetnek bennünket az  $S_N2$  reakciók mechanizmusának alaposabb megértéséhez, emellett jövőbeni kísérleti és elméleti kutatások alapjául is szolgálhatnak.

## 4. Alkalmazott módszerek elméleti háttere

### 4.1. Bevezetés

A kvantumkémia a kvantummechanika alkalmazása kémiai rendszerekre, mely lehetővé teszi például ezek egyensúlyi szerkezetének és fizikai-kémiai tulajdonságainak meghatározását. A nemrelativisztikus kvantummechanika alapegyenlete az időfüggő Schrödinger-egyenlet, az időfüggetlen, ún. stacionárius állapotok energiáját pedig az időfüggetlen Schrödinger-egyenlet segítségével határozhatjuk meg, amely a teljes energia operátor sajátérték egyenleteként a következőképpen írható fel:

$$\hat{H}\Psi = E_{\text{tot}}\Psi , \quad (1)$$

ahol  $\hat{H}$  a Hamilton-operátor,  $\Psi$  az egzakt hullámfüggvény és  $E_{\text{tot}}$  a rendszer teljes energiája. Ennek az egyenletnek a nagyobb rendszerekre való megoldása bonyolult, ezért különféle közelítéseket kell alkalmaznunk.

Az egyik ilyen egyszerűsítés a Born–Oppenheimer közelítés, mely a mag- és elektronmozgás szétválasztásán alapul. A kvantumkémia két fő ága is ez alapján különül el, vagyis a magmozgás- és elektronszerkezetszámítás. A szétválasztás abból adódik, hogy az atommagok sokkal nehezebbek, mint az elektronok, ebből kifolyólag jóval lassabban is mozognak, vagyis a magok mozdulatlanak tekinthetők az elektronmozgás szempontjából. A szétválasztott mozgások a változók különválását eredményezik, így az elektronmozgásra és a magmozgásra is felírható egy külön Schrödinger-egyenlet. Az elektronmozgás Schrödinger-egyenlete:

$$\hat{H}_e\Psi_e(r;R) = E_e(R)\Psi_e(r;R) , \quad (2)$$

ahol  $E_e$  a elektronmozgás potenciális energiája, melyet különböző mag-elrendeződéseknél kiszámolva és különböző geometriai paraméterek függvényében ábrázolva kapjuk meg a potenciálisenergia-hiperfelületet. Ezen a felületen megtalálhatók az adott reakcióhoz tartozó stabil állapotok, vagyis minimumok, illetve az átmeneti állapotok, vagyis elsőrendű nyeregponatok is. Ezek együttesen rajzolják ki a vizsgált rendszer energetikáját és határozzák meg a dinamikáját.<sup>39</sup>

## 4.2. Hartree–Fock módszer

A Schrödinger-egyenlet tehát csak a H atom, illetve néhány modell rendszer esetén oldható meg analitikusan, nagyobb rendszerek esetén numerikus módszerekkel kaphatjuk meg a rendszer energiáját és a hullámfüggvényt, mely csak közelítése az egzakt hullámfüggvénynek. Ezt egy erre szolgáló *ab initio* elektronszerkezet-számító módszer segítségével, az ún. Hartree–Fock modellel oldhatjuk meg a legegyszerűbben. Eszerint a modell szerint az elektron-elektron taszítást átlagolva vesszük figyelembe és a hullámfüggvény közelíthető egy olyan, ún. Slater-determinánssal, mely  $N$  darab spinpályát tartalmaz, melyek mindegyike egyetlen elektron koordinátáitól függ.<sup>40</sup>

Egy 1-nél több elektront tartalmazó rendszerre vonatkozó Hamilton operátor a következőképpen írható fel:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 + \hat{H}_2, \quad (3)$$

ahol  $\hat{H}_0$  a mag-mag taszítási potenciál (ami a Born–Oppenheimer közelítés értelmében konstans),  $\hat{H}_1$  tartalmazza az elektronok kinetikus energiáját és a mag-elektron vonzási potenciált,  $\hat{H}_2$  pedig az elektronok között ható Coulomb-taszítási potenciális energiát.  $\hat{H}_2$  akadályozza meg, hogy a Hamilton-operátort egyelektron operátorok összegeként írjuk fel, hiszen ez az operátor már két elektron koordinátáitól függ. A hullámfüggvény spin- és pályakoordinátáinak szétválasztása után sem hanyagolható el a spin, ezért a spinpályafüggvény alakja:

$$\varphi_{i(r_i, s_i)} = \psi_{i(r_i)} \sigma_{i(s_i)}, \quad (4)$$

ahol  $\psi_{i(r_i)}$  az  $i$ -edik elektron pályafüggvénye és  $\sigma_{i(s_i)}$  pedig az  $i$ -edik elektron spinfüggvénye. Majd ezen spinpályák szorzataként épül fel a hullámfüggvény:

$$\Psi_{(1,2,\dots,N)} = \varphi_{i(r_1, s_1)} \varphi_{j(r_2, s_2)} \dots \varphi_{k(r_N, s_N)}. \quad (5)$$

Többelelektronos rendszerek esetén a Pauli-elv szerint bármely két elektron koordinátáit felcserélve a hullámfüggvénynek előjelet kell váltania, mivel két elektron nem lehet ugyanabban a kvantumállapotban. Ennek érdekében a hullámfüggvényt determináns (Slater-determináns) alakban írjuk fel, amely bármely két sor vagy oszlop felcserélésével előjelet vált:

$$\Psi_{(1,2,\dots,N)} \approx \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_{i(r_1,s_1)} & \varphi_{j(r_1,s_2)} & \cdots & \varphi_{k(r_1,s_N)} \\ \varphi_{i(r_2,s_1)} & \varphi_{j(r_2,s_2)} & \cdots & \varphi_{k(r_2,s_N)} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \varphi_{i(r_N,s_1)} & \varphi_{j(r_N,s_2)} & \cdots & \varphi_{k(r_N,s_N)} \end{vmatrix}, \quad (6)$$

ahol  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  a normálási tényező  $N$  elektron esetén.

A vizsgált rendszer energiájának várható értékének kiszámolására szolgáló integrál (a Dirac-féle ún. bra-ket jelölést használva):

$$\tilde{E} = \langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle. \quad (7)$$

A variációs elv alapján az ún. variációs próbafüggvényekkel számolt energiaértékek mindig nagyobbak az egzakt energiánál, egyenlőség pedig csak akkor lép fel, ha az imént említett próbafüggvény megegyezik az egzakt hullámfüggvénnyel. A pályák függvényében minimalizálni kell az energiát a megfelelő spinpályák elérése céljából, az így kapott összefüggés:

$$[\hat{h}_1(i) - \Sigma_{b \neq a} \hat{K}_b(i) + \Sigma_{b \neq a} \hat{J}_b(i)] \varphi_a(i) = \varepsilon_a \varphi_a(i), \quad (8)$$

ahol  $a$  és  $b$  az elektronokat indexelik,  $\hat{h}_1$  az elektron kinetikus energia operátora és a mag-elektron vonzási potenciál,  $\hat{K}_b$  az ún. kicserélődési operátor,  $\hat{J}_b$  a Coulomb-operátor. A minimalizálás megoldásaként az ún. kanonikus Hartree–Fock egyenleteket kapjuk:

$$\hat{F}(i) \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (9)$$

ahol  $\varepsilon_i$  a pályaenergia,  $\varphi_i$  a pályafüggvény és  $\hat{F}$  az  $i$ -edik elektron Fock-operátora, amely így az alábbi módon írható fel:

$$\hat{F}(i) = \hat{h}_1(i) + \Sigma_b (\hat{J}_b(i) - \hat{K}_b(i)). \quad (10)$$

Ezek az egyenletek olyan egyrészecske állapotokat eredményeznek megoldásként, melyek közül a legalacsonyabb pályák kerülnek betöltésre a Slater-determinánsban, ezek a betöltött pályák, míg a be nem töltött pályák a virtuális pályák.

A rendszer energiája a Fock-operátor segítségével határozható meg, amely azonban függ a  $\varphi_i$  pályafüggvényektől. Viszont kezdetben ezek a függvények nem ismertek, így maga a Fock-operátor sem. Emiatt válik szükségessé az iteratív megoldás, az ún. önkonzisztens tér (*Self-Consistent-Field*, SCF) módszer, miszerint előbb

feltételezni kell a kezdeti függvényeket ahhoz, hogy az operátor felírható legyen. Ezekből iterációkkal újabb függvénysorozathoz, azokból pedig újabb Fock-operátorhoz jutunk. Mindezt addig végezzük, míg az iteráció önkonzisztenssé nem válik, vagyis bizonyos lépéseknél már közel ugyanazt az eredményt szolgáltatja.<sup>41</sup>

A hullámfüggvényt felépítő spinpályafüggvények egyben tartalmazzák a spinfüggvényeket is, melyben a spin  $\alpha$  és  $\beta$  lehet, tehát egy pályára két ellentétes spinű elektron kerülhet. Az pályák betöltöttsége alapján megkülönböztetünk nyílt- és zárthéjú rendszereket, melyeknél lehetőség van különféle megszorítások használatára. Nyílthéjú molekulák esetén a Hartree–Fock módszernek kétféle variációja létezik, a Restricted Open-Shell Hartree–Fock (ROHF) és az Unrestricted Hartree–Fock (UHF). Az eltérés az elektronok térbeli pályákon való elhelyezkedéséből adódik. Zárthéjú molekuláknál pedig a Restricted Hartree–Fock (RHF) eljárás használatos.

### 4.3. Bázisok

A Hartree–Fock–Roothaan módszer segítségével a hullámfüggvényt felépítő pályafüggvényeket közelíthetjük egy megfelelően kiválasztott bázis segítségével, így a pályák kifejezhetők  $M$  számú bázisfüggvény lineáris kombinációjával:

$$\Psi_i = \sum_{m=1}^M C_{im} \chi_m , \quad (11)$$

ahol  $C_{im}$  a lineárkombinációs koefficiens,  $\chi_m$  pedig a bázisfüggvény. Minél több bázisfüggvényt tartalmaz a kiválasztott báziskészlet, annál pontosabban tudjuk közelíteni a pályákat, a számítások viszont így egyre drágábbak.<sup>42</sup>

A H-atomra analitikus megoldással kapott egyelektron függvények nagyobb rendszerek vizsgálatára nem lesznek teljesen alkalmas bázisfüggvénynek, azonban ezen függvények radiális részének egyszerűsítésével kaphatunk megfelelő függvényeket, az ún. Slater típusú pályákat (Slater type orbital, STO):

$$\chi^{STO}(r, \theta, \varphi) = N Y_{l,m}(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-\zeta r} , \quad (12)$$

ahol  $N$  a normálási tényező,  $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$  a gömbfüggvény,  $r$  az elektron és az atommag közötti távolság,  $n$ ,  $l$  és  $m$  a H-atom Schrödinger-egyenletének megoldásából kapott kvantumszámok, valamint  $\zeta$  az effektív magtöltésre vonatkozó konstans. Ezek a függvények lefutásukat tekintve szinte teljes mértékben megegyeznek a hidrogénszerű függvényekkel. Így adná magát, hogy ezeket használjuk a számításokhoz, viszont

numerikus kezelésük túlságosan bonyolult, így a számítások igen drágák lennének. Emiatt egyszerűbb függvények bevezetésére van szükség, melyekkel a fenti integrálok hatékonyabban számíthatók, ezek az ún. Gauss-típusú pályák (Gauss type orbital, GTO):

$$\chi_{(i,j,k)}^{GTO}(r, \zeta) = N x^i y^j z^k e^{-\zeta r^2}, \quad (13)$$

ahol  $x^i y^j z^k$  a szögfüggő rész, melyben a  $\lambda=(i,j,k)$  kitevők az impulzusmomentumkvantumszámok. Ezen pályákkal való számolás nem szolgáltat pontosabb eredményt, valamint lefutásuk sem egyezik a hidrogénszerű függvényekével, azonban a számítások annyival egyszerűbbek és gyorsabbak lesznek a könnyebb integrálhatóság miatt, hogy mégis ezeket használjuk.

Ha a számítások során több ilyen Gauss függvény lineáris kombinációjával, másnéven kontrahált bázisokkal számolunk, akkor a Slater függvényekkel elért pontosság már közelíthetővé válik.<sup>43</sup>

#### 4.3.1. Korreláció-konzisztens bázisok

A fenti báziskészletek használata nem kedvező az ún. elektronkorrelációt is figyelembe vevő számítások esetén, amelyeket a következő alfejezetben részletesen is ismertetünk, ezért Dunning és munkatársai kidolgoztak erre alkalmasabb báziskészleteket. Pontosabb eredmények elérése érdekében a vegyértékhéj elektronjaihoz polarizációs függvények hozzáadása indokolt, ehhez pedig egyre nagyobb  $l$  mellékkvantumszámú pályák szükségesek. Az így létrehozott ún. korreláció-konzisztens bázisok a geometria és a spektroszkópiai tulajdonságok precíz meghatározását biztosítják. Emellett ezek a bázisok beépítve tartalmaznak diffúz függvényeket, általános jelölésük pedig a következő:

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

ami diffúz („aug”), korreláció-konzisztens („cc”), polarizált („p”) vegyérték („V”)  $n$  zéta függvényeket tartalmazó báziskészletet jelöl. Az  $n$  felhasítás mértéke lehet kétszeres (*double*, D), háromszoros (*triple*, T) stb.<sup>44</sup>

#### 4.4. Korrelációs módszerek

A Schrödinger-egyenlet egzakt megoldását a Hartree–Fock számítások önmagukban nem közelítik, csak a Hartree–Fock-limithez juthatunk közelebb a bázis

növelésével. Mindez abból adódik, hogy a HF módszer tartalmazza az egyelektronos közelítésből származó hibát. Ugyanis az elektronok mozgása korrelált, a HF módszer azonban átlagosnak tekinti a köztük ható tasztítási potenciált. A korrelációs energia tehát a rendszerhez tartozó egzakt energia ( $E_{\text{egzakt}}$ ) és a Hartree–Fock-limit energiájának ( $E_{\text{HF}}$ ) a különbsége:

$$E_{\text{kor}} = E_{\text{egzakt}} - E_{\text{HF}} . \quad (14)$$

A probléma kezelésére új determináns-hullámfüggvényeket vezettek be, melyekben a Slater-determináns betöltött pályái üres pályákra cserélődnek:

$$\Phi_i^a = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_{1(1)} & \cdots & \varphi_{1(N)} \\ \vdots & & \vdots \\ \varphi_{a(1)} & \cdots & \varphi_{a(N)} \\ \vdots & & \vdots \\ \varphi_{N(1)} & \cdots & \varphi_{N(N)} \end{vmatrix} , \quad (15)$$

ahol  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  a normálási tényező  $N$  elektron esetén és  $\Phi_i^a$  az  $i$ -edik betöltött egyelektronos függvényt  $a$ -edik virtuális pályára cserélve kapott egyszeresen gerjesztett Slater-determináns. Hasonlóképpen felírható más gerjesztésekre is:

$$\Phi_{ij}^{ab} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_{1(1)} & \cdots & \varphi_{1(N)} \\ \vdots & & \vdots \\ \varphi_{a(1)} & \cdots & \varphi_{a(N)} \\ \vdots & & \vdots \\ \varphi_{b(1)} & \cdots & \varphi_{b(N)} \\ \vdots & & \vdots \\ \varphi_{N(1)} & \cdots & \varphi_{N(N)} \end{vmatrix} , \quad (16)$$

ahol  $\Phi_{ij}^{ab}$  a kétszeresen gerjesztett determináns, melyben  $i$ -edik és  $j$ -edik függvényeket cseréljük  $a$ -edik és  $b$ -edik virtuális pályákra. Az így definiált gerjesztett determinánsokat használjuk fel majd a korrelációs számításokban, amelyekről alább részletesen is lesz szó.

A korrelációs energia igen kis érték, szinte töredékét jelenti az egzakt energiának, azonban a kémiában leggyakrabban keresett relatív energiák kiszámításához szükséges számolnunk vele, ugyanis csak így érhető el a megfelelő kémiai pontosság. Az elektronkorreláció esetén pedig beszélhetünk kizárólag a vegyértékhéjon („frozen core”) lévő elektronok korrelációjáról, vagy hozzávehetjük az alatta levő héjon („all electron”) elhelyezkedő elektronokét is. A korrelációs energia meghatározására egyaránt

használható a Møller–Plesset perturbációs (MP), a csatolt klaszter (CC) és a konfigurációs kölcsönhatás (CI) eljárás.

#### 4.4.1. Møller–Plesset perturbációs módszer

A perturbációs eljárás során feltételezzük, hogy a vizsgált rendszerünk Schrödinger-egyenlete hasonlít egy már korábban megismert rendszeréhez. Az ismeretlen rendszer egyenletében szereplő Hamilton-operátor felbontható az alábbiak szerint:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V}, \quad (17)$$

ahol  $\hat{H}_0$  a referencia operátor (a már ismert rendszer Hamilton-operátora),  $\lambda$  a perturbációs paraméter és  $\hat{V}$ , az ún. perturbációs operátor, a két rendszer közötti különbséget írja le. Ahogyan a Schrödinger-egyenlet, úgy a rendszer energiája sem sokban tér el az ismert rendszerétől. Az adott rendszer energiája tehát:

$$E = E_0 + \sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i \langle \Psi_0 | V | \Psi_{(i-1)} \rangle, \quad (18)$$

ahol  $\Psi$  perturbációs hullámfüggvények  $\Psi_0$ -ra ortogonálisak.

A  $\hat{H}_0$  referencia operátor felírható a  $\hat{F}$  Fock-operátorok összegeként:

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^N \hat{F}(i). \quad (19)$$

A  $\hat{V}$  perturbációs operátor a  $\hat{H}$  Hamilton operátor, valamint a  $\hat{H}_0$  referencia operátor különbségeként adódik:

$$\hat{V} = \hat{H} - \hat{H}_0. \quad (20)$$

A Møller–Plesset perturbációs eljáráson belül különféle módszereket különböztetünk meg a perturbációk rendje alapján. Az energia zérusrendű (MP0) korrekciója a Hartree–Fock módszernél pontatlanabb eredményt szolgáltat:

$$E_0 = \langle \Phi_0 | \hat{H}_0 | \Phi_0 \rangle = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i, \quad (21)$$

ahol  $\Phi_0$  az alapállapotú determináns és  $\varepsilon_i$  az  $i$ -edik pálya energiája. Az elsőrendű (MP1) korrekció pedig a Hartree–Fock-szintnek felel meg:

$$E_0 + E_1 = \langle \Phi_0 | \hat{H}_0 | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | \hat{V} | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle = E_{\text{HF}} . \quad (22)$$

A másodrendű (MP2) energia a perturbációs operátor korrekciójával kiegészülve a következő formulához vezet:

$$E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} = E_{\text{HF}} + \sum_i \sum_{j>i} \sum_a \sum_{b>a} \frac{|\langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{V} | \Phi_0 \rangle|^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j} , \quad (23)$$

ahol  $\Phi_{ij}^{ab}$  a kétszeresen gerjesztett determináns és  $\Phi_0$  az alapállapotú determináns.<sup>45</sup>

A korrekció rendjét nemigen érdemes a másodrendnél tovább növelni a számítások időigényessége miatt, ugyanis az MP2 módszer már önmagában sokat javít a Hartree–Fock eredményeken. A módszer előnye még, hogy méretkonzisztens, vagyis a részrendszerekre számolt energiák összege megegyezik a teljes rendszerre számolt energiával. Azonban hátrányt jelent, hogy az eljárás nem teljesíti a variációs elvet, tehát a számolt energia az egzakt energia alá eshet.

A Møller–Plesset módszer kiegészíthető egy ún. explicit-korrelált F12 módszerrel, melynek jellegzetessége, hogy Descartes-koordinátarendszer helyett egy olyan koordinátarendszerre tér át, mely explicite tartalmazza az elektron-elektron távolságokat. Így a módszer számításigénye természetesen megnő, viszont pontosabb eredményt szolgáltat.<sup>46</sup>

#### 4.4.2. Csatolt klaszter módszer

A csatolt klaszter (coupled cluster, CC) módszerrel szintén számolható a Hartree–Fock módszer által elhanyagolt elektronkorreláció. Az ehhez tartozó hullámfüggvény pedig a méretkonzisztencia érdekében a következő exponenciális alakban írható:

$$\Psi = e^{\hat{T}} \Phi_0 , \quad (24)$$

ahol  $\hat{T}$  a gerjesztéseket előállító operátor és  $\Phi_0$  a referencia hullámfüggvény. A  $\hat{T}$  gerjesztő operátor részoperátorok összegeként írható fel:

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots , \quad (25)$$

ahol az alsó index azt jelöli, hogy hány-szoros gerjesztést állít elő az adott operátor. A  $\hat{T}_1$  és  $\hat{T}_2$  operátorok az alábbi módon hatnak a  $\Phi_0$  hullámfüggvényre:

$$\hat{T}_1 \Phi_0 = \Sigma_i \Sigma_a t_i^a \Phi_i^a, \quad (26)$$

$$\hat{T}_2 \Phi_0 = \Sigma_i \Sigma_{j>i} \Sigma_a \Sigma_{b>a} t_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab}, \quad (27)$$

ahol  $\Phi_i^a$  az egyszeresen,  $\Phi_{ij}^{ab}$  a kétszeresen gerjesztett operátor és  $t$  az ún. amplitúdó.

A (24)-es egyenletben szereplő exponenciális Taylor-sorba fejtvé a hullámfüggvény a következőként adódik:

$$\Psi = \left(1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 + \hat{T}_3 + \hat{T}_1 \hat{T}_2 + \frac{1}{3!} \hat{T}_1^3 + \hat{T}_4 + \frac{1}{2} \hat{T}_2^2 + \dots\right) \Phi_0. \quad (28)$$

A csatolt klaszter eljárásokon belül a gerjesztések rendje szerint különböző típusok léteznek. Attól függően, hogy a  $\hat{T}$  operátor mely operátorokból épül fel, különféle módszereket különböztethetünk meg. CCS módszerről beszélünk, ha csak a  $\hat{T}_1$ , CCSD-ről, ha a  $\hat{T}_1$  és  $\hat{T}_2$ , CCSDT-ről, ha a  $\hat{T}_1$ ,  $\hat{T}_2$  és  $\hat{T}_3$  gerjesztéseket vesszük figyelembe. Minél több tagot veszünk számításba, úgy egyre drágábbá válnak ezek a módszerek. Költséget és pontosságot tekintve a CCSD(T) a „Golden Standard”, mely egy CCSD számoláson alapul, majd  $\Psi_{CCSD}$ -t és  $\hat{T}_3$ -t felhasználva egy energiakorrekciót számol, így olcsóbb, viszont közel azonos pontosságú, mint a CCSDT (full T) eljárás.<sup>47</sup>

A csatolt klaszter módszer esetén is alkalmazhatóak az explicit-korrelált módszerek (F12), melyek segítségével itt is pontosabb eredményekhez juthatunk.<sup>48,49</sup>

Minden eddig tárgyalt korrelációs módszernek a  $\Phi_0$  Hartree–Fock determináns-hullámfüggvény szolgált alapjául. Az ún. Brueckner eljárás azonban a  $\Phi_0$ -t alkotó pályák helyett teljesen újakat állít elő, melyeket Brueckner-pályáknak neveznek. A módszerrel előállított korrelált hullámfüggvény pedig a következő:

$$\Psi = \left(1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_2^2\right) \Phi_B. \quad (29)$$

Nevezik BCCD (*Brueckner-doubles*) módszernek is, valamint az eddigiekhez hasonlóan ennek is kidolgozták a háromszoros gerjesztési korrekciókat tartalmazó BCCDT-t, melynek ismert a BCCD(T) változata is.<sup>39</sup>

## 4.5. Potenciálisenergia-felület

### 4.5.1. Bevezetés

Napjainkban a potenciálisenergia-felületek egyre meghatározóbb szerepet töltenek be a kémia különböző területein. Mindez főként a reakciódinamikát jellemzi,

ugyanis az erő egyenlő a potenciális energia negatív gradiensevel, ami pedig az atomok mozgását irányítja. Egy  $N$ -atomos rendszer PES-e egy  $3N - 6$  változós függvény segítségével írható le, melynek azonban analitikus alakja nem ismert. A potenciálisenergia rögzített magkonfiguráció mellett az elektronokra vonatkozó Schrödinger-egyenlet megoldásával kiszámítható. Többelektronos rendszerek Schrödinger-egyenlete azonban nem oldható meg analitikusan, így egyéb módszerekkel kell az egzakt megoldást közelíteni, ahogy az fentebb részletezésre került.<sup>40,50,51,52,53</sup>

A klasszikus dinamikai modellekhez szükségünk van a potenciálisenergiára és annak gradiens értékeire igen nagy mennyiségű eltérő magkonfigurációk esetén. Erre egy módszer lehet a potenciálisenergia és a gradiens kiszámítása egy elektronszerkezet számító program segítségével minden egyes konfigurációra (ún. direkt dinamika módszer). Azonban, ha ezt a több millió vagy esetleg milliárd számítást el akarjuk végezni, akkor többelektronos rendszerek esetén mindezt a számítógépek véges kapacitása miatt csak igen alacsony elméleti szinten tehetjük meg.

#### 4.5.2. Illesztés

A potenciálisenergia-felület azonban kifejezhető egy analitikus függvény segítségével is, amelynek szabad paraméterei az *ab initio* energiapontokra való illesztéssel meghatározhatók.<sup>54</sup> Ezen függvények megválasztásánál fontos tisztában lennünk a PES fizikai tulajdonságaival, vagyis azzal, hogy a PES a rotációra, a translációra és az azonos atomok bármely permutációjára invariáns. Az utóbbi tulajdonság teljesítése nem olyan triviális, mint a másik kettőé. Számos olyan PES létezik, mely nem teljesíti ezt a permutációs kritériumot, ennek elhanyagolása pedig komoly problémákat okozhat a dinamikában. A többi fizikai jellemző már teljesíthető egy ún. belső koordináta rendszer alkalmazásával, mivel a teljes rendszer mozgásakor (transzláció, rotáció) az atomok közötti távolságok, a kötésszögek és a torziós szögek nem változnak.

A permutációra invariáns polinom módszer<sup>55</sup> megfelel a fent említett kritériumoknak. Ennél a módszernél ún. Morse-típusú változókat alkalmazunk, azaz

$$y_{ij} = \exp(-r_{ij}/a), \quad (30)$$

ahol  $r_{ij}$  az atomok közötti távolságokat jelöli,  $a$  pedig egy rögzített paraméter, amely a függvény lecsengését befolyásolja. Ha az  $r_{ij}$  koordináták helyett  $y_{ij}$  változókat vezetünk

be, azzal biztosíthatjuk, hogy a PES aszimptotikusan, azaz nagy  $r_{ij}$  távolságoknál megfelelően viselkedjen. Ugyanakkor  $r_{ij}$  és  $y_{ij}$  koordináták használatával a PES eltolási és forgási invarianciája is megfelelő lesz. Egy  $N$ -atomos rendszer esetén a távolság koordináták száma  $\frac{N(N-1)}{2}$ , ha pedig  $N > 4$ , akkor az atom-atom távolságokat leíró koordináták száma több lesz, mint a belső koordinátáké ( $3N - 6$ ). Ennek ellenére mégis célszerű az  $y_{ij}$  ( $i = 1, \dots, N - 1$ ;  $j = i + 1, \dots, N$ ) koordináták használata, mivel így a permutációra nézve zárt koordinátakészletet kapunk. A PES tehát a következőképpen adható meg:

$$V = \sum_{n=0}^N C_n S(y_{12}^{n_{12}} y_{13}^{n_{13}} y_{14}^{n_{14}} \dots y_{23}^{n_{23}} y_{24}^{n_{24}} \dots), \quad (31)$$

ahol  $S$  egy ún. szimmetrizáló operátor és  $C_n$  [ $\mathbf{n} = (n_{12}, n_{13}, n_{14}, \dots, n_{23}, n_{24}, \dots)$ ] jelöli azokat a koefficienseket, melyeket egy súlyozott lineáris legkisebb négyzetes illesztéssel határozzunk meg. Az  $S$  operátornak köszönhetően az egyenletben szereplő tagok az azonos atomok permutációjára változatlanok maradnak. A  $D$  illesztési fok bevezetése miatt az  $n$  vektor elemeire bizonyos megszorítás lép érvénybe:

$$\sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N n_{ij} \leq D. \quad (32)$$

A PES függvények hatékonyan és egyszerűen felírhatóak az invariáns polinomok elméletének<sup>55</sup> segítségével:

$$V(y) = \sum_{n=0}^M h_n [p(y)] q_n(y), \quad (33)$$

ahol  $h_n$  az elsődleges invariáns polinomok  $[p(y)]$  polinomja és  $q_n(y)$  jelöli a másodlagos invariáns polinomokat. A gyakorlatban inkább ezt az elméletet alkalmazzuk PES illesztéshez, mivel sokkal hatékonyabban megvalósítható, mint a (31)-es egyenlet.

A potenciálisenergia-felület pontosságát nagyban befolyásolja az illesztéshez felhasznált *ab initio* energiapontok pontossága, valamint maga az illesztés pontossága. Ez utóbbit ellenőrizhetjük az illesztés négyzetes középhibájának (*root-mean-square*, RMS) kiszámításával. Az RMS segítségével ellenőrizhető, hogy a fejlesztett PES milyen pontossággal reprodukálja az *ab initio* energiákat.

### 4.5.3. ROBOSURFER

Az elméleti kémiában már évtizedek óta komoly kihívást jelentett egy olyan globális teljes dimenziós potenciális energia felület fejlesztése, mely *ab initio* energiákból kiindulva megbízható és nagy pontosságú dinamikai számításokat tesz lehetővé. A kutatócsoportunk egyik tagja, Győri Tibor ezzel a céllal fejlesztette ki a ROBOSURFER programcsomagot<sup>38</sup>, mely teljesen automatizáltan generálja az illesztési pontokat, *ab initio* számításokat végez, majd iteratív módszerekkel folyamatosan fejleszti a PES-t. A szoftver több önállóan is működő egységből épül fel, így könnyen átalakítható más rendszerekre való alkalmazás céljából. A program működése nem igényli egy adott rendszer stacionárius pontjainak és reakcióútjainak előzetes ismeretét, ráadásul valójában nem is kell minden termékcsatornával tisztában lennünk. A ROBOSURFER emellett olyan technikákat is tartalmaz, mint pl. a szükséges *ab initio* számítások minimalizálása, a korábban konvergencia problémákkal rendelkező geometriákhoz hasonló szerkezetek kihagyása, a nem valós minimumok kijavítása és az illesztéshez használt geometriakészlet minimalizálása. A ROBOSURFER egyik mellékága egy ún. újraválogatás módszert is tartalmaz, mely képes hatékonyan csökkenteni az illesztési készletet.

### 4.6. A kvázi-klasszikus trajektória módszer

A reakciódinamikában a magmozgás leírására számos lehetőség áll rendelkezésünkre. Ezeket a számításokat végezhetjük kvantummechanikai, illetve klasszikus mechanikai módszerekkel. A magmozgás kvantummechanikai megközelítése azonban igen bonyolult, csak néhányatomos rendszerek esetén megoldható.

A rendszer méretével tehát egyre időigényesebbé válnak a számítások, ezért poliatomos rendszerek esetén nem alkalmazhatóak hatékonyan. Ezeket a reakciókat emiatt általában klasszikus mechanikai módszerekkel szimuláljuk, ugyanis az elektronoknál jóval nehezebb magok mozgása a klasszikus mechanika törvényeivel jól leírható. A poliatomos, gázfázisú reakciók dinamikája kitűnően tanulmányozható az ún. kvázi-klasszikus trajektória<sup>56</sup> (*quasi-classical trajectory*, QCT) módszer segítségével. Ez a módszer olyan speciális kezdeti feltételekkel működik, melyeknél a reaktánsok kiindulási koordinátáit és a sebességeit úgy választjuk meg, hogy a reaktánsok energiája megfelelően egy kvantummechanikai rezgési-forgási állapot energiájának. Valamint a QCT módszer jóval realisabb eredményeket szolgáltat, mint a klasszikus mechanikai

módszer, melynél 0 K hőmérséklet 0 energiának felel meg, viszont a QCT esetében 0 K a rendszer zérusponthoz tartozó energiáját jelenti.

A reaktánsok kvázi-klasszikus rezgési állapotai megadhatóak normál-mód mintavételezés segítségével. Tehát egy reaktáns normálkoordinátái ( $Q_k$ ) és az ahhoz tartozó impulzusok ( $P_k$ ) a következő képletekkel számíthatóak:

$$Q_k = \frac{\sqrt{2E_k}}{\omega_k} \cos(2\pi R_k) \quad P_k = \sqrt{2E_k} \sin(2\pi R_k) \quad k = 1, 2, \dots, 3N - 6, \quad (34)$$

ahol  $N$  az atomok száma,  $R_k \in [0, 1]$  egy egyenletes eloszlású random szám (minden  $k$  értékhez különböző  $R_k$  tartozik) és  $\omega_k$  a harmonikus frekvencia. Ezen módusok  $E_k$  energiái pedig a következő kvantummechanikai képlet alapján számolhatóak:

$$E_k = \left(n_k + \frac{1}{2}\right) \omega_k. \quad (35)$$

Ha az egyenletben szereplő  $n_k$  rezgési kvantumszámot 0-nak tekintjük, akkor ezzel definiálható a kvázi-klasszikus alapállapot. Ezen felül mód-specifikus gerjesztett rezgési állapotot is megadhatunk, ehhez a kívánt gerjesztésnek megfelelő pozitív egész értéket adjuk meg rezgési kvantumszámként. A klasszikus harmonikus rezgési energia pedig

$$E_k = \frac{P_k^2}{2} + \frac{\omega_k^2 Q_k^2}{2} \quad (36)$$

képlet alkalmazásával és a (34)-es képletekben definiált normálkoordináták és impulzusok felhasználásával kiszámítható.

A normálkoordinátákat Descartes-koordinátákká kell alakítanunk, mely a normál-mód sajátvektorokat tartalmazó transzformációs mátrix segítségével egy lineáris transzformáción keresztül végezhető el.

Egy reakció során a reaktánsok véletlenszerű orientációkban ütköznek egymással, ezért a reaktáns molekulák tömegközépponti rendszerbe transzformált  $\mathbf{q}$  és  $\mathbf{v}$  Descartes koordinátáit és sebességeit el kell forgatni a random orientációk beállítása érdekében:

$$\mathbf{q} = \mathbf{R}(\theta, \phi, \psi) \mathbf{q} \quad \mathbf{v} = \mathbf{R}(\theta, \phi, \psi) \mathbf{v}, \quad (37)$$

ahol  $\mathbf{R}$  a forgatási mátrix. Az Euler szögeket  $(\theta, \phi, \psi)$  pedig az alábbi módon választjuk meg:

$$\cos \theta = 2R_1 - 1 \quad \phi = 2\pi R_2 \quad \psi = 2\pi R_3, \quad (38)$$

ahol  $R_1$ ,  $R_2$  és  $R_3$  egymástól különböző 0 és 1 közötti random számok.

Egy bimolekuláris reakció esetén, ha  $A$  poliatomos reaktáns tömegközéppontját az origóba helyezzük, akkor a  $B$  reaktáns atom/ion koordinátái az alábbi képletekkel adhatóak meg:

$$x = \sqrt{s^2 - b^2} \quad y = b \quad z = 0, \quad (39)$$

ahol  $s$  a reaktánsok tömegközéppontjainak kezdeti távolsága és  $b$  az ún. ütközési (impakt) paraméter.

Végül pedig megadható a reaktánsok relatív sebessége ( $v_{\text{rel}}$ ):

$$v_{\text{rel}} = \sqrt{2E_{\text{coll}} \frac{m_A + m_B}{m_A m_B}}, \quad (40)$$

ahol  $E_{\text{coll}}$  az ütközési energia,  $m_A$  és  $m_B$  pedig az  $A$  és  $B$  reaktánsok tömegei. Ha feltételezzük, hogy a reaktánsok az  $x$  tengely mentén közelednek egymáshoz és maga a rendszer végig nyugalomban marad, akkor a relatív sebesség vektor elemei az  $A$  minden atomjára és a  $B$  atomra/ionra a következőképpen adhatóak meg:  $(m_B/(m_A + m_B)v_{\text{rel}}, 0, 0)$  és  $(-m_A/(m_A + m_B)v_{\text{rel}}, 0, 0)$ .

Egy adott reakcióra megkaphatjuk a reakcióvalószínűséget az alábbi képlettel, ha rögzített ütközési energia, ütközési paraméter, rezgési és forgási kvantumszám értékeknél végezzük a QCT számításokat:

$$P(b, E_{\text{coll}}, \mathbf{n}, J, K) = \frac{N_r(b, E_{\text{coll}}, \mathbf{n}, J, K)}{N_{\text{össz}}(b, E_{\text{coll}}, \mathbf{n}, J, K)}, \quad (41)$$

ahol  $N_r$  a reaktív és  $N_{\text{össz}}$  az összes trajektóriák száma. Valamint feltételezzük, hogy az egyik reaktáns egy szimmetrikus pörgettyű ( $\mathbf{n}$  rezgési és  $J, K$  forgási kvantumszámok), a másik pedig egy atom (nincs rezgés és forgás). Majd meghatározhatjuk a reakció hatáskeresztmetszetét (*integral cross-section*, ICS) az alábbi integrál segítségével:

$$\sigma(E_{\text{coll}}, \mathbf{n}, J, K) = \int_0^{b_{\text{max}}} 2\pi b P(b, E_{\text{coll}}, \mathbf{n}, J, K) db, \quad (42)$$

ahol  $b_{\text{max}}$  a maximális ütközési paraméter, ennél nagyobb értékek esetén a reakcióvalószínűség már nullának adódik.

## 5. Számítások leírása

### 5.1. Minimumok és átmeneti állapotok azonosítása

A dolgozatomban bemutatott kvantumkémiai számításokat a MOLPRO elektronszerkezetszámító programcsomag segítségével végeztük.<sup>57</sup> A kutatócsoport által már korábban vizsgált  $F^- + NH_2Cl$  rendszer stacionárius pontjaihoz tartozó szerkezeteket és belső koordinátákat használtuk fel a  $F^- + PH_2Cl$  reakció feltérképezéséhez szükséges MOLPRO inputok kezdeti geometriai paramétereinek – kötéshossz, kötésszög, diéderes szög – deklarálásához, amelyeket ún. Z-mátrix formátumban adtunk meg.

Először MP2/aug-cc-pVDZ<sup>44,45</sup> elméleti szint alkalmazásával derítettük fel a rendszer potenciálisenergia-felületének stacionárius pontjaihoz tartozó szerkezeteket: a reaktánsok és termékek (minimumok), illetve az átmeneti állapotok (nyeregponatok) geometriáit. Ezzel párhuzamosan a harmonikus rezgési frekvenciákat is meghatároztuk, melyek elengedhetetlenek a zérusponti energia (ZPE) kiszámításához, valamint a stacionárius pontok ellenőrzéséhez, ugyanis a minimum állapotokkal ellentétben az átmeneti állapotok rendelkeznek egy ún. imaginárius frekvenciával, mely annak következménye, hogy a PES második deriváltjait tartalmazó Hesse-mátrix egyik sajátértéke negatív.

A stacionárius pontok előzetes feltérképezését követően az MP2/aug-cc-pVDZ szinten optimált szerkezetekkel további számításokat végeztünk CCSD(T)-F12b<sup>48,49</sup> módszer segítségével aug-cc-pVDZ<sup>44</sup>, valamint aug-cc-pVTZ<sup>44</sup> bázis segítségével. Az imént említett számítások eredményeként kapott CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ geometriákkal még több, most már csak az adott geometriában történő energiaszámítást végeztünk (ún. *single-point* számítás), mindezt az elektronok korrelációját pontosabban leíró, de nagyobb számításigényű CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVnZ ( $n = Q, 5$ )<sup>44</sup> módszerrel.

Nyílthéjú rendszerek (néhány termék) esetén a fentebb említett és használt számítási módszerek megfelelői a következők: MP2 helyett RMP2, CCSD(T) helyett UCCSD(T), CCSD(T)-F12b helyett pedig UCCSD(T)-F12b, ahol „R” és „U” a HF módszerhez hasonlóan az „unrestricted” és a „restricted” eljárásnak felel meg.

Az aug-cc-pV5Z bázishoz tartozó korrekciós értékeket az alábbi egyenlet alapján határoztuk meg:

$$\delta[\text{aV5Z}] = \Delta E[\text{CCSD(T)-F12b/aug-cc-pV5Z}] - \Delta E[\text{CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ}] . \quad (43)$$

A törzselektron-korrelációból származó energiakorrekciót az alábbi képlet szerint számítottuk:

$$\Delta_{\text{core}} = \Delta E[\text{AE-CCSD(T)/aug-cc-pwCVTZ}] - \Delta E[\text{FC-CCSD(T)/aug-cc-pwCVTZ}] , \quad (44)$$

ahol AE az *all electron* (a vegyértékháj alatti héj elektronjait is korreláltatjuk), FC pedig a *frozen core* (csak a vegyértékháj elektronjait korreláltatjuk) számításokat jelöli megfelelő súlyozott törzs-vegyérték bázisokon.

A minimum és átmeneti állapotokhoz tartozó relatív energiaértékeket a reaktánsokhoz viszonyítva definiáltuk, azaz a reaktánsok energiáit nullának vettük. A legpontosabb klasszikus (azaz zérusponti-energia korrekciót nem tartalmazó) relatív energiákat a CCSD(T)-F12b/aug-cc-pV5Z szinten kapott eredményeket felhasználva a következőképpen kaptuk meg:

$$\Delta E[\text{CCSD(T)-F12b/aug-cc-pV5Z}] + \Delta_{\text{core}} . \quad (45)$$

A stacionárius pontokhoz tartozó zérusponti energiából ( $\text{ZPE}_{\text{stac.}}$ ) kivonva a reaktánsokhoz tartozó értékeket ( $\text{ZPE}_{\text{reakt.}}$ ) kaptuk meg az ún. zérusponti energia korrekciót ( $\Delta\text{ZPE}$ ):

$$\Delta\text{ZPE} = \text{ZPE}_{\text{stac.}}[\text{CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ}] - \text{ZPE}_{\text{reakt.}}[\text{CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ}] . \quad (46)$$

Az adiabatikus (zérusponti energiát is figyelembe vevő) energiaértékek a CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ szinten számolt  $\Delta\text{ZPE}$  korrigálással kaphatóak meg:

$$\Delta E[\text{CCSD(T)-F12b/aug-cc-pV5Z}] + \Delta_{\text{core}} + \Delta\text{ZPE}[\text{CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ}] . \quad (47)$$

## 5.2. A potenciálisenergia-felület kifejlesztése

A PES fejlesztés során a fentebb leírt CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ elméleti szinten optimált geometriákból kiindulva, a stacionárius pontok szerkezetének Descartes koordinátáit 0,0-0,4 Å intervallumon belül véletlenszerűen változtattuk. A reaktánsok és

a termékcsatornák esetén már nem csak a szerkezetek koordinátáit mozdítottuk el, hanem a két molekula közül az egyiket véletlenszerűen elhelyeztük a másik körül 2,5-15,0 Å távolságon belül. Az így generált random geometriák felhasználásával futtattunk CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ elméleti szinten ún. *single-point* számításokat, azaz az adott szerkezetben energiaszámítást végeztünk. Ezek szolgáltak alapul az automatizált PES fejlesztéshez, melyet a ROBOSURFER programcsomag<sup>38</sup> segítségével hajtottunk végre, szintén a CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ elméleti szinten. Az illesztésnél a 4.5.2. alfejezetben említett permutációra invariáns módszerrel dolgoztunk, mely során a (30)-as egyenletben szereplő  $a$  paraméter értékét 3 bohr távolságnál rögzítettük. A hatodfokú ( $D=6$ ) súlyozott legkisebb négyzetes illesztés 4285 koefficiens meghatározását teszi szükségessé. Az legkisebb négyzetes eljárás a  $(E_0/(E_0 + E)) \times (E_1/(E_1 + E))$  súlyfüggvényt alkalmazza, ahol  $E_0 = 0,1 E_h$ ,  $E_1 = 0,5 E_h$  és  $E$  a globális minimumra relatív aktuális potenciálisenergia. A ROBOSURFER programban pedig a reaktánsokhoz viszonyítva 150 kcal/mol energiaértéknél felső határt szabunk meg (efölötti energia értéknél a program nem olvas be geometriát). A reaktánsokhoz viszonyított 60 kcal/mol-os tartományban az általunk elvárt pontosság 0,5 kcal/mol volt. Annak érdekében, hogy a PES-t javítsuk, további geometriák hozzáadása volt szükséges, melyeket a Gemminer alprogram<sup>38</sup> újonnan generált kvázi-klasszikus trajektóriák alapján, amelyeket az egyes ROBOSURFER iterációkban futattunk az aktuális PES-en.

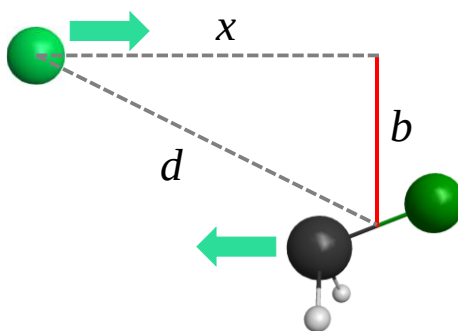
A számítások során elektronszerkezeti problémák adódtak. Ennek alaposan utánajárva kiderült, hogy a CCSD(T)-F12b módszernél a háromszoros gerjesztések közelítésével volt gond. Csoportunkban korábban már találkoztak ezzel a hibával<sup>58</sup>, melyet egy ún. kompozit módszer segítségével küszöböltek ki, ahol a 4.4.2. alfejezetben említett Brueckner-közelítést alkalmazták. Ezután mi is hasonló módszert alkalmazva kompozit energiákat számítottunk a meglévő geometriákban a következő képlet segítségével:

$$E[\text{CCSD-F12b/aug-cc-pVTZ}] + (E[\text{BCCD(T)/aug-cc-pVTZ}] - E[\text{BCCD/aug-cc-pVTZ}]) . \quad (48)$$

A ROBOSURFER iterációk során a dinamikai számításokban a következő ütközési energiákat (kcal/mol) használtuk, valamint az adott energiához tartozó maximális  $b$  ütközési paramétereket (bohr) a zárójelek tartalmazzák: 75, 7, 21, 20, 8, 61, 52 és 50 iteráció 1,0 (25,0); 10,0 (10,0); 20 (6,0); 30 (6,0); 40 (6,0); 50 (6,0); 60 (6,0) és 60 (3,0).

### 5.3. Reakciódinamikai számítások

A  $F^- + PH_2Cl$  reakció dinamikájának vizsgálatához kvázi-klasszikus trajektória szimulációkat végeztünk a következő ütközési energiákon: 0,9; 6,9; 10,0; 20,0; 30,0; 40,0 és 46,1 kcal/mol. A reaktánsok térbeli orientációit véletlenszerűen választottuk és a  $F^-$  ion és a  $PH_2Cl$  molekula tömegközéppontja (TKP) közötti távolságot  $d = \sqrt{x^2 + b^2}$  bohr értékre állítottuk be (4. ábra), ahol  $x = 30,0$  bohr és  $b$  ütközési paramétert pedig 0 és  $b_{max}$  (melynél a reakció valószínűsége nulla) értékek között növeltük, lépésenként 1,0 bohr-ral.



**4. ábra:** A  $b$  ütközési (impakt) paraméter sematikus ábrázolása a  $F^- + PH_2Cl$  reakció esetén. A  $d = \sqrt{x^2 + b^2}$  távolság és a  $PH_2Cl$  molekula orientációja véletlenszerű. A nyilak pedig a reaktánsok tömegközéppontjai mozgásának irányát jelölik.

Minden egyes  $b$  érték esetén 5000 trajektóriát futtattunk, így összesen több mint fél millió az általunk futtatott trajektóriák száma. A trajektóriák elején normálmód mintavételezést alkalmaztunk a  $PH_2Cl$  molekula kezdeti rezgési állapotának (ZPE) beállításához.<sup>56</sup> Minden trajektóriát addig futtattunk 0,0726 fs-os lépésenként (3 atomi időegység), míg a leghosszabb kötéshossz 1 bohr-ral nagyobb lett a leghosszabb kezdeti hosszánál. A vizsgált rendszer két reakcióútjának hatáskeresztmetszetét a (42)-es képlet alapján számítottuk ki minden egyes ütközési energiára. A proton-transzfer csatornánál a reakcióvalószínűség és az ICS esetén is három különböző megszorítást alkalmaztunk: (1) *soft*: a  $PHCl^-$  termék klasszikus rezgési energiájának és a HF termék belső energiájának összege nagyobb kell legyen, mint a  $PHCl^-$  harmonikus zérusponthi energiája és a HF aktuális forgási állapotának megfelelő anharmonikus zérusponthi energia együttvéve, (2) *hard*: az előbbi korlátozások minden termék esetén külön-külön kerülnek meghatározásra, és (3)  $PHCl^-$  ZPE: ekkor a megszorítások kizárólag a  $PHCl^-$  molekulára vonatkoznak. A HF molekula variációsán meghatározott rezgési-forgási energiaszintjei korábbi számítások eredményei.<sup>59</sup> A termékek szórási szög eloszlásait úgy kaptuk meg,

hogy a reaktánsok és a termékek relatív sebességvektorai által bezárt szögek ( $\theta$ ) koszinuszait 10 egyenlő hosszúságú ún. binekben tároltuk el a  $-1$ -től  $1$ -ig terjedő tartományon.  $\cos(\theta) = -1$  ( $\theta = 180^\circ$ ) a visszaszórásnak felel meg. A HF termék forgási kvantumszámát ( $J_{\text{HF}}$ ) az alábbi képletek segítségével határoztuk meg:

$$\mathbf{J}_{\text{klasszikus,HF}} = \mathbf{r}_{\text{H}}^{\text{TKP}} \times \mathbf{p}_{\text{H}}^{\text{TKP}} + \mathbf{r}_{\text{F}}^{\text{TKP}} \times \mathbf{p}_{\text{F}}^{\text{TKP}}, \quad (49)$$

$$|\mathbf{J}_{\text{klasszikus,HF}}| = \sqrt{J'_{\text{HF}}(J'_{\text{HF}} + 1)}, \quad (50)$$

ahol  $\mathbf{r}_{\text{A}}^{\text{TKP}}$  és  $\mathbf{p}_{\text{A}}^{\text{TKP}}$  az A atomhoz tartozó koordináta és lendület tömegközépponti rendszerben,  $J_{\text{HF}}$  pedig  $J'_{\text{HF}}$  egész számra kerekített értéke.

A  $\text{PH}_2\text{Cl}$  (nem reaktív trajektóriák esetén) és a  $\text{PH}_2\text{F}$  terméket retenciós termékeknek hívjuk, ha a HPH sík normálvektorának és a PX ( $X = \text{Cl}, \text{F}$ ) vektor skaláris szorzatának előjele megegyezik a reaktánsok kezdeti konfigurációjában számított ugyanilyen skaláris szorzat előjelével. Ellenkező esetben inverziós termékről beszélünk.<sup>60</sup>

A termékek relatív transzlációs energiáját (*translational energy*,  $E_{\text{trans}}$ ) a következő képlet segítségével számítottuk ki az elemzés során:

$$E_{\text{trans}} = \frac{1}{2} \mu \mathbf{v}_{\text{rel}}^2, \quad (51)$$

ahol  $\mu$  a redukált tömeg ( $1/\mu = 1/m_1 + 1/m_2$ , ahol  $m_1$  és  $m_2$  a termékek tömege) és  $\mathbf{v}_{\text{rel}}$  a termékek relatív sebesség vektora. A belső energiát (*internal energy*,  $E_{\text{int}}$ ) a két fő termékcsatorna poliatomos fragmenseinél ( $\text{PH}_2\text{F}$  és  $\text{PHCl}^-$ ) adtuk meg. Kiszámítottuk a poliatomos termék végső és egyensúlyi geometriáihoz tartozó PES energiákat, miközben az utóbbi esetben a másik fragmenst olyan messze helyeztük az adott terméktől, hogy ne legyen köztük kölcsönhatás (a PES energia csak az összes fragmensre együtt számítható ki, illetve a trajektória végső geometriájában sincs már kölcsönhatás a két termék között a trajektória leállítási feltételeiből kifolyólag).

## 6. Eredmények bemutatása

### 6.1. $F^- + PH_2Cl$ reakció stacionárius pontjainak meghatározása

A  $F^- + PH_2Cl$  reakció potenciálisenergia-felületén található stacionárius pontoknak az MP2 perturbációs módszerrel történő feltérképezése során 5 minimumot és 4 átmeneti állapotot azonosítottunk, melyek vagy a  $HF + PHCl^-$  (proton-transzfer), vagy a  $Cl^- + PH_2F$  ( $S_N2$ ) termékekhez vezetnek. Ezenkívül meghatároztuk a reaktánsok és az  $S_N2$  termékek inverziós gátjait ( $C_{2v}$  szimmetriájú átmeneti állapotok), illetve négy további termékcsatornát is azonosítottunk. Az így kapott szerkezeteket felhasználva magasabb elméleti szinteken további számításokat végeztünk, melyek végeredményei az 1. táblázatban felsorolva láthatók. Az MP2/aug-cc-pVDZ módszer hibája a nagy pontosságú klasszikus energiákhoz (ezek számításának részletei az 5.1. alfejezetben található) képest általában 2-3 kcal/mol, néhol akár 4-5 kcal/mol is lehet, a nagyobb mértékű hiba főként a magas energiájú termékeknél fordul elő. Az MP2 módszer szinte minden esetben felülbecsüli a relatív energia értékeket, a  $H^- + PHClF$  termékcsatorna esetén pedig különösen nagy a módszer hibája. A csatolt klaszter módszer aug-cc-pVDZ és aug-cc-pVTZ bázisokon számolt értékei közötti különbségek 1 kcal/mol-on belül vannak, a korrekció pedig vegyesen pozitív és negatív érték is lehet. Az aug-cc-pVTZ és aug-cc-pV5Z bázisok közötti eltérés már csak pár tized kcal/mol (néhány magas energiájú termék esetén nagyobb is lehet), az aug-cc-pVTZ energiák pedig szinte mindig mélyebbek. A törzselektron-korrelációból származó energiakorrekció ( $\Delta_{core}$ ) majdnem minden esetben pozitív és maximum pár tized kcal/mol, bizonyos esetekben pedig nulla. A ZPE korrekció ( $\Delta ZPE$ ) a magas energiájú termékek, illetve a  $H_2 + PFCl^-$  csatorna esetén nagy negatív érték, kb. -2-3 kcal/mol, míg a többi stacionárius pont esetén jóval kisebb, 1 kcal/mol-on belüli érték. A termékek, a  $C_{2v}$  szimmetriával rendelkező reaktáns és a post-DI TS esetén  $\Delta ZPE$  negatív, míg a  $C_s$  szimmetriájú  $S_N2$  termék és a többi stacionárius pont esetén pozitív. A táblázat utolsó oszlopában található kompozit energiák klasszikus energiák, azaz ezen az elméleti szinten a ZPE-korrekció nincs figyelembe véve. A kompozit és a klasszikus energiák a legtöbb esetben néhány tized kcal/mol-on belül megegyeznek (a kompozit energia általában alacsonyabb), ami azt mutatja, hogy a kompozit energia egy jó közelítése a nagyon pontosan számított klasszikus energiának.

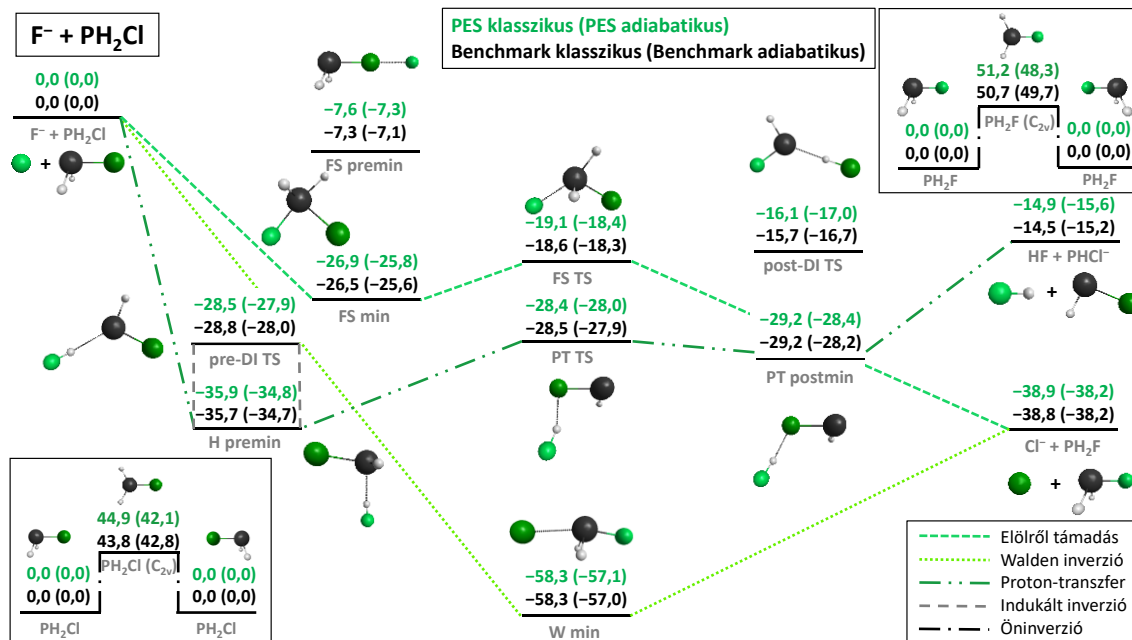
**1. táblázat:** A  $F^- + PH_2Cl$  reakció stacionárius pontjainak a reaktánsokhoz viszonyított relatív energiái különböző elméleti szinteken kcal/mol mértékegységben.

| $F^- + PH_2Cl$              | MP2               | CCSD(T)-F12b      |                   |                  | $\Delta core^e$ | $\Delta ZPE^f$ | Klasszikus <sup>g</sup> | Adiabatikus <sup>h</sup> | Kompozit <sup>i</sup> |
|-----------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|-----------------|----------------|-------------------------|--------------------------|-----------------------|
|                             | aVDZ <sup>a</sup> | aVDZ <sup>b</sup> | aVTZ <sup>c</sup> | $\delta[aV5Z]^d$ |                 |                |                         |                          |                       |
| $F^- + PH_2Cl$ ( $C_{2v}$ ) | 45,44             | 44,52             | 43,96             | −0,37            | 0,17            | −0,93          | 43,75                   | 42,82                    | 43,98                 |
| FS premin                   | −5,16             | −7,94             | −7,67             | 0,31             | 0,03            | 0,27           | −7,33                   | −7,06                    | −8,00                 |
| FS min                      | −22,03            | −27,19            | −26,87            | 0,25             | 0,15            | 0,86           | −26,47                  | −25,61                   | −26,98                |
| H premin                    | −34,51            | −35,61            | −36,00            | 0,34             | −0,02           | 0,93           | −35,67                  | −34,74                   | −35,86                |
| Walden min                  | −56,16            | −58,29            | −58,67            | 0,24             | 0,09            | 1,35           | −58,34                  | −56,99                   | −58,60                |
| PT postmin                  | −27,93            | −29,00            | −29,53            | 0,33             | 0,00            | 0,98           | −29,20                  | −28,23                   | −29,35                |
| FS TS                       | −17,31            | −18,91            | −18,87            | 0,28             | 0,00            | 0,29           | −18,59                  | −18,29                   | −19,16                |
| PT TS                       | −27,19            | −28,44            | −28,83            | 0,33             | 0,00            | 0,57           | −28,50                  | −27,93                   | −28,65                |
| pre-DI TS                   | −26,94            | −28,58            | −29,10            | 0,29             | 0,02            | 0,82           | −28,78                  | −27,97                   | −28,91                |
| post-DI TS                  | −14,22            | −16,12            | −16,28            | 0,56             | 0,04            | −1,00          | −15,68                  | −16,68                   | −16,18                |
| $Cl^- + PH_2F$ ( $C_s$ )    | −35,35            | −38,80            | −39,27            | 0,25             | 0,19            | 0,67           | −38,83                  | −38,16                   | −39,05                |
| $Cl^- + PH_2F$ ( $C_{2v}$ ) | 16,81             | 12,64             | 11,66             | −0,12            | 0,37            | −0,33          | 11,91                   | 11,58                    | 11,88                 |
| $HF + PHCl^-$               | −13,02            | −14,15            | −14,68            | 0,12             | 0,09            | −0,73          | −14,48                  | −15,21                   | −14,46                |
| $HCl + PHF^-$               | 0,08              | −2,22             | −2,58             | 0,60             | 0,12            | −1,98          | −1,86                   | −3,84                    | −2,45                 |
| $H^- + PHClF$               | 37,84             | 24,76             | 25,78             | 0,33             | 0,07            | −3,26          | 26,18                   | 22,92                    | 25,88                 |
| $ClHF^- + PH$               | 19,92             | 17,82             | 17,25             | 0,83             | 0,87            | −0,98          | 18,95                   | 17,96                    | 17,77                 |
| $H_2 + PFCl^-$              | −9,65             | −14,74            | −15,29            | −0,14            | 0,17            | −3,53          | −15,26                  | −18,79                   | −15,32                |

<sup>a</sup> MP2/aug-cc-pVDZ. <sup>b</sup> CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ. <sup>c</sup> CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ. <sup>d,e</sup> meghatározása (43) és (44) egyenlet alapján. <sup>f</sup> ZPE korrekciók CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ elméleti szinten. <sup>g,h,i</sup> meghatározása (45), (47) és (48) egyenletek alapján.

## 6.2. $F^- + PH_2Cl$ reakció energetikája

A  $F^- + PH_2Cl$  rendszer energetikája jelentősen eltér a már korábban vizsgált  $F^- + CH_3Cl \rightarrow Cl^- + CH_3F$  és  $F^- + NH_2Cl \rightarrow Cl^- + NH_2F$  reakciókéttől<sup>5,32</sup> (5. ábra).



**5. ábra:** A  $F^- + PH_2Cl$   $S_N2$  reakció sematikus potenciálisenergia-felülete a lehetséges reakcióutak esetén. A stacionárius pontok klasszikus (adiabatikus) CCSD(T)-F12b/aug-cc-pV5Z (+  $\Delta ZPE[CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ]$ ) elméleti szinten számított relatív energiái kcal/mol-ban feltüntetve és összehasonlítva a PES-en kapott értékekkel. Az 1. táblázatban ismertetett magas energiájú termékcsatornákat nem tüntettük fel.

Az általunk vizsgált rendszer is az ion-molekula reakciónál már megszokott két fő reakcióutat követi: az S<sub>N</sub>2 és a proton-transzfer (*proton transfer*, PT) reakcióutakat. Az S<sub>N</sub>2 reakciócsatorna exoterm jellege nagyobb (−38,8 kcal/mol), mint a N- (−13,6 kcal/mol) illetve a C-centrumú (−31,9 kcal/mol) reakciók esetében. A PT-csatorna a korábban vizsgált rendszerekkel ellentétben exoterm (−14,5 kcal/mol), emellett a reakciógát is igen mély (−28,5 kcal/mol), még mélyebb, mint N-centrum esetén (−9,7 kcal/mol). Így a  $F^- + PH_2Cl \rightarrow HF + PHCl^-$  reakciónak nincsen kinetikai és termodinamikai gátja sem, valamint az S<sub>N</sub>2 mechanizmus jóval exotermebb.

Az 5. ábrán látható az is, hogy az inverziós gátak a  $\text{PH}_2\text{Cl}$  reaktáns (43,7 kcal/mol) és a  $\text{PH}_2\text{F}$  termék (50,7 kcal/mol) esetén is sokkal magasabbak, mint  $\text{NH}_2\text{Cl}$  (8,8 kcal/mol) és  $\text{NH}_2\text{F}$  (15,3 kcal/mol) esetén, így a  $\text{PH}_2\text{Cl}$  reaktáns, és nagy valószínűséggel a  $\text{PH}_2\text{F}$  termék esetében sem lehetséges az öninverzió, ahogyan C-centrum esetén sem (abban az esetben a ligandumok száma nem teszi lehetővé).

A N- és C-centrum esetén megjelenő Walden TS a  $F^- + PH_2Cl \rightarrow Cl^- + PH_2F$  reakcióban minimumként található meg, mely így jelentősen megváltoztatja a reakció dinamikáját. A Walden minimum tulajdonképpen a globális minimum, mely kb. 30 kcal/mol-lal mélyebb, mint a N-es rendszeré, ahol a H premin adódik globális minimumnak.

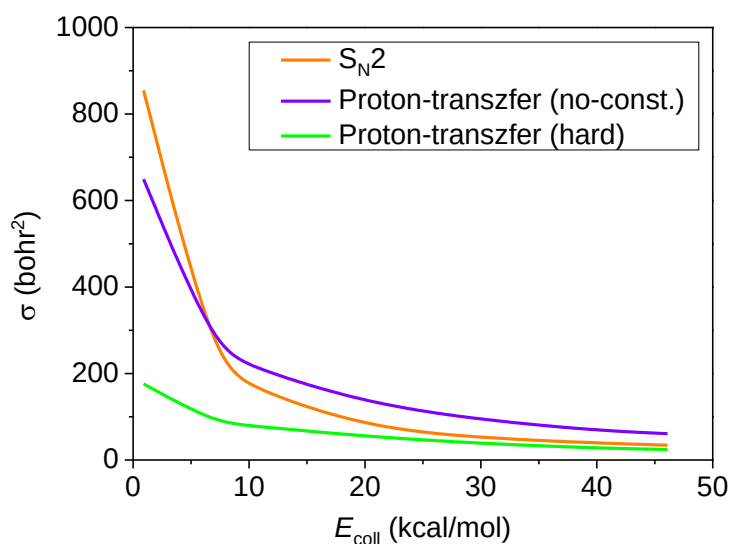
A PT bemeneti csatornáján egy H-kötéses minimumot találtunk (H premin) a másik két rendszerhez hasonlóan, mely a N-centrumú rendszeréhez hasonló relatív energiaértéknél helyezkedik el ( $-35,7$  kcal/mol)<sup>32</sup>, viszont kétszer olyan mély energiaminimumról van szó, mint a C-centrumnál ( $-16,9$  kcal/mol).<sup>5</sup> Az ehhez tartozó PT TS energiája kb. háromszor olyan mély ( $-28,5$  kcal/mol), mint a  $F^- + NH_2Cl$  rendszer esetén ( $-9,7$  kcal/mol).<sup>32</sup> A jelen reakcióban a H premin szerkezetből kiindulva energetikailag ugyanolyan kedvező út, ha nem a proton-transzfer TS-en keresztül, hanem egy H-kötéses  $FH \cdots PHCl^-$  átmeneti állapoton, az ún. duplainverziós TS-en (*double-inversion transition state*, DI TS) át halad tovább a reakció, ellentétben a N-centrumú analóg reakcióval. Ezt a TS-t korábban Wang és munkatársai is megfigyelték direkt dinamikai számításaik során a  $F^- + NH_2Cl$  reakció esetén.<sup>31</sup> A stacionárius pontok keresése során a  $F^- + NH_2Cl$  rendszernél megjelenő H postmin azonosítására is végeztünk számításokat, azonban mindegyik általunk végzett számítás a Walden minimumot eredményezte. Ettől függetlenül a pre-DI TS-hez hasonló ún. post-DI TS-t sikeresen beazonosítottuk, mely, ahogy az 5. ábrán is látható, igen közel van a  $HF + PHCl^-$  termékcsatorna energiájához.

Az előlről támadásos (*front-side attack*, FS) mechanizmus bemeneti csatornáján egy új minimumot találtunk (FS min) a N- és C-centrumú reakciókhoz képest. Ezt egy ún. belső reakciókoordináta (*intrinsic reaction coordinate*, IRC) módszerrel<sup>61,62</sup> sikerült azonosítanunk, mely segítségével egy reakcióút feltérképezhető egy ahhoz tartozó átmeneti állapotból kiindulva mind a reaktánsok, illetve termékek irányába. Természetesen ettől függetlenül a másik két rendszernél előforduló FS premin-t is sikerült megtalálnunk. Az ezekhez tartozó FS TS energiája a  $F^- + NH_2Cl$  és  $F^- + CH_3Cl$  rendszerekhez tartozó azonos átmeneti állapotokkal ellentétben a reaktánsok energiájánál kisebb ( $-18,6$  kcal/mol).

### 6.3. A $F^- + PH_2Cl$ reakció dinamikájának vizsgálata

A reakció dinamikájának elemzéséhez először is egy teljes dimenziós *ab initio* analitikus PES-t fejlesztettünk az 5. fejezetben részletezett eljárás alapján. A végső PES 21 212 geometriát és az azokhoz tartozó kompozit energiákat tartalmazza. Az RMS értéke pedig 1,07 kcal/mol a 0-63 kcal/mol intervallumon a végső adatbázis globális minimumához viszonyítva, melyből látszik, hogy megfelelően pontos az illesztés.

A 6. ábrán az  $S_N2$  és PT reakcióutakra vonatkozó hatáskeresztmetszetek láthatók (az 1. táblázatban ismertetett egyéb termékcsatornákat is azonosítottuk a szimulációink során, azonban kis reaktivitásuk miatt a továbbiakban nem tárgyaljuk azokat).



**6. ábra:** A  $F^- + PH_2Cl$  reakció  $S_N2$  és proton-transzfer (PT) termékcsatornáinak hatáskeresztmetszetei ( $\sigma$ ) az ütközési energia ( $E_{coll}$ ) függvényében ábrázolva. A PT-csatorna termékei esetén *hard* ZPE megszorítással, valamint anélkül (*no-constrained*) feltüntetve.

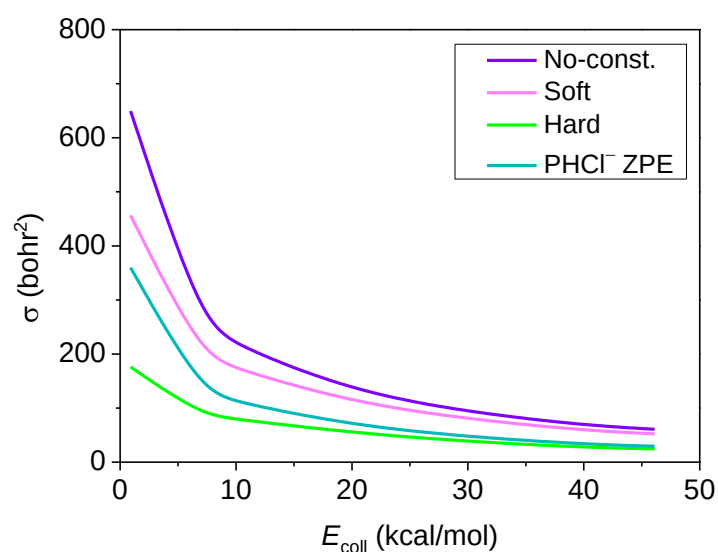
Az ún. gerjesztési függvényeken (hatáskeresztmetszet az ütközési energia (*collision energy*,  $E_{coll}$ ) függvényében) látható, hogy mindkét termékcsatornának igen nagy a reaktivitása. A két csatorna esetén ugyanúgy csökkenő tendenciájú ez a függvény, mivel ezek a reakcióutak exotermek és reakciógátjaik is negatívak. Ugyanis egy gátnélküli reakció során minél kisebb az ütközési energia, annál több ideje van a reaktánsoknak kölcsönhatni, a PES mély minimumaiba „beleragadni”, ezért az ütközési energia növelése, és így a reakcióidő csökkenése gátolja a reakciót.

A PT termékcsatorna esetén különböző ZPE-megszorításokat is alkalmaztunk, mivel a N- és C-centrumok esetén is jelentős mennyiségű ún. ZPE-sértő trajektóriát találtak.<sup>5,32</sup> A ZPE-sértés, tehát amikor a termékek klasszikus rezgési energiája kisebb,

mint a ZPE-jük, a QCT módszer abból adódó tulajdonsága, hogy míg a trajektóriák kezdeti állapotai megfelelnek egy-egy rezgési-forgási energiaszintnek, a klasszikus dinamika során semmi nem garantálja, hogy a trajektória valódi kvantumállapotokon keresztül játszódik le, és így azt sem, hogy egy ilyen állapotban ér véget, hanem akár a legalsó kvantumalapállapot (ZPE) alá is kerülhetnek a termékek rezgési energiái.

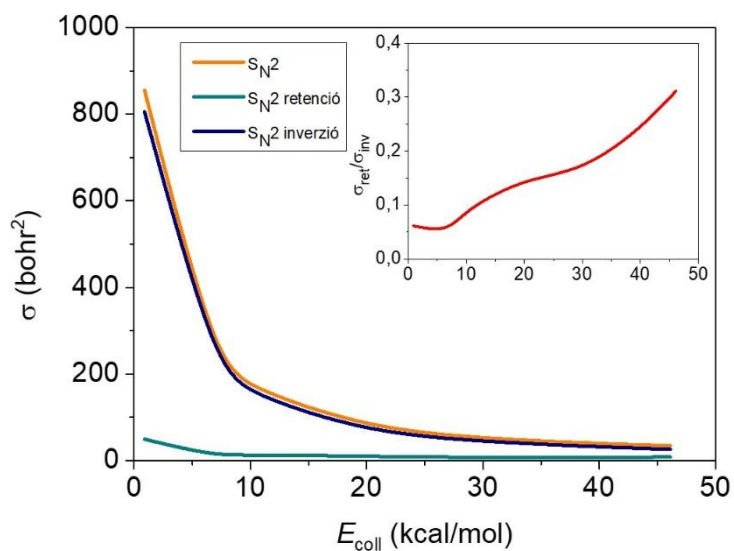
A mi esetünkben is alkalmazott *hard* megszorításnál mindkét termék rezgési energiája külön-külön nagyobb kell, hogy legyen, mint a saját zérusponthi energiájuk, az így kapott ICS értékek pedig jóval realisztikusabbak, mint a megszorítás nélkül számított ICS-ek. N-centrum esetén a PT-csatorna endoterm, vagyis a *hard* megszorítással kapott gerjesztési függvény abban az esetben pozitív meredekségű (ellentétben a megszorítatlan függvénnyel), valamint egy küszöbenergia is megfigyelhető, amely alatt nem játszódik le a reakció. Ezzel ellentétben a P-centrumú reakció esetén a gerjesztési függvény alakja nem változik a megszorítás hatására (a PT-csatorna itt exoterm). A  $F^- + NH_2Cl$  rendszerrel összevetve észrevehető az is, hogy míg N-centrum esetén bizonyos  $E_{coll}$  fölött a PT lesz a domináns reakciócsatorna, addig P-centrumnál végig az  $S_N2$  mechanizmus a domináns (a realisztikusabb PT *hard* függvényt figyelembe véve).<sup>32</sup> Mindez az igen stabil Walden minimumnak tudható be, mely N-centrum esetén átmeneti állapotként (és jóval magasabb energiánál) volt jelen (a Walden minimum P-centrumon kétszer olyan mély, mint a H-premin). Az  $S_N2$  mechanizmus esetén azért nem alkalmaztunk megszorításokat, mivel igen exoterm reakcióról van szó, és emiatt nagyon gerjesztett a  $PH_2F$  termék, ezért nem várható ZPE sértés (a  $Cl^-$ -nak nincsen zérusponthi energiája).

A PT reakció különböző ZPE-megszorítással kapott gerjesztési függvényei a 7. ábrán láthatók. A fentebb részletezett *hard* feltételen kívül még kétféle megkötést alkalmaztunk: a *soft* és a  $PHCl^-$ -ZPE megszorításokat (ezek leírását az 5.3. alfejezet tartalmazza). A N-centrumú rendszerrel ellentétben a különféle megszorítások alkalmazása nem változtatja meg az eredeti függvény csökkenő jellegét, ugyanis a N-es rendszer esetén mindegyik megszorítás egy növekvő tendenciájú függvényt eredményez kis maximummal. A  $F^- + PH_2Cl$  reakció esetén a megszorítások eltérő eredményeket adnak, főleg kisebb ütközési energiák esetén, ami azt jelenti, hogy a  $PHCl^-$  és a  $HF$  termék ZPE-je is sérül (egyik sem éri el a termékek zérusponthi energiát). A ZPE megszorítások láthatóan számottevően befolyásolják a reaktivitást, ugyanis kisebb energiákon jelentősen csökkentik azt, azonban  $E_{coll}$  növekedésével ez egyre kevésbé szignifikáns.



**7. ábra:** A  $F^- + PH_2Cl$  reakció proton-transzfer (PT) termékcsatornájának hatáskeresztmetszetei ( $\sigma$ ) az ütközési energia ( $E_{coll}$ ) függvényében ábrázolva megszorítás nélkül (*no-constrained*), illetve különböző ZPE megszorításokat alkalmazva.

A 8. ábrán az  $S_N2$  reakció gerjesztési függvénye látható inverziós és retenciós csatornákra bontva.



**8. ábra:** A  $F^- + PH_2Cl$  reakció  $S_N2$  retenciós és inverziós termékcsatornáinak hatáskeresztmetszetei ( $\sigma$ ) az ütközési energia ( $E_{coll}$ ) függvényében ábrázolva. A jobb felső mellékábrán pedig a retenciós és inverziós ICS-ek aránya látható (szintén  $E_{coll}$  függvényében).

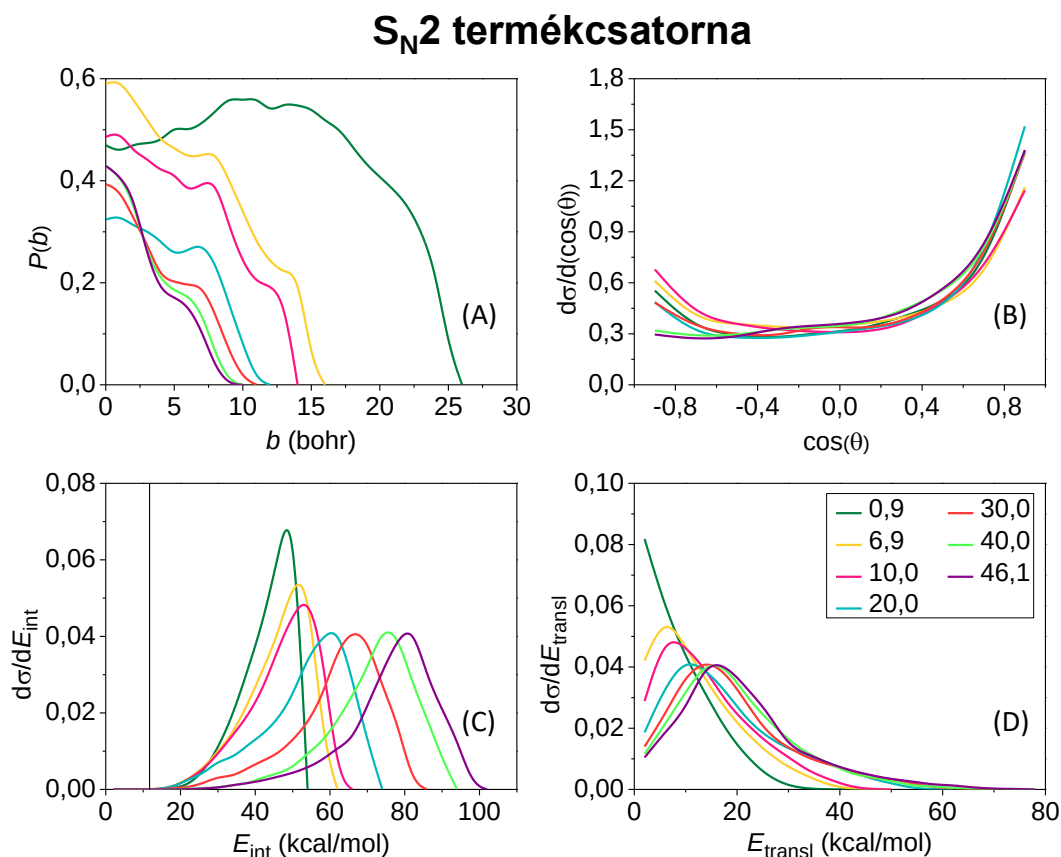
Látható, hogy a legkisebb ütközési energián kb. 6% a retenciós termékek aránya, viszont ahogyan  $E_{coll}$  nő, úgy nő ez az arány is. A legnagyobb ütközési energián már meghaladja a 20%-ot is. Ez az  $S_N2$  reakció nem nevezhető sztereospecifikusnak, így arra

a következtetésre jutottunk, hogy a N-centrumon megfigyelt multiinverziós mechanizmus sem érvényesül. Ennek oka, hogy az öniverzió gyakorlatilag lehetetlen P-centrum esetén, mivel a reaktáns öninverziós gátja (43,8 kcal/mol) nagyobb, mint a reaktáns ZPE-je (12,0 kcal/mol), és az sem valószínű, hogy az ütközési energia nagy része az inverziós belső szabadsági fokba kerüljön. Számos trajektória vizualizációja után azt találtuk, hogy a duplainverziós TS ellenére sincs jelen a multiinverziós  $S_N2$  mechanizmus, ugyanis a Walden minimum majdnem kétszer olyan mély, mint a H premin, tehát a rendszer az ütközés után egyből a Walden min-be kerül, ezzel kikerülve a H premin-t és az ahhoz tartozó preDITS-t. További vizuális elemzés alapján azt láttuk, hogy magas ütközési energiákon viszont a reakcióidő csökkenése miatt a rendszer több esetben is „kikerüli” a mély Walden minimumot, és egyre többször fordul elő az előlről-támadásos mechanizmus, amely a termékek konfigurációjának megtartásához, azaz retencióhoz vezet.

A retenció és az inverzió arányát nem reaktív esetben is megvizsgáltuk és azt tapasztaltuk, hogy a  $PH_2Cl$  csak elhanyagolható mennyiségben invertálódott, ami azt jelenti, hogy az ütközés által indukált inverzió szintén elhanyagolható mértékű.

Az  $S_N2$  reakció exotermicitása miatt rezgésileg jelentősen gerjesztett  $PH_2F$  termék keletkezik, mely akár előidézhethetné annak öninverzióját. Ennek eredményeként a Walden inverzió után a  $PH_2F$  termék meginvertálódhatna és így retenciós konfigurációban keletkezhethetne. Erre azonban nem láttunk példát számos trajektória vizuális elemzése során sem. Ennek valószínűleg az az oka, hogy a  $PH_2F$  termék belső szabadsági fokaiba kerülő energia (a rendszerben a szimuláció során maximálisan elérhető energia a reaktáns ZPE-jének, az ütközési energiának, és a reakcióenergiának az összege) nagyon kis valószínűséggel halmozódik fel egyetlen, az inverziós mozgáshoz tartozó rezgési módusban, amely mozgáshoz tartozó gátmagasság a termék esetében is igen magas (50,7 kcal/mol).

## 6.4. A termékcsatornák részletes elemzése



**9. ábra:** A  $F^- + PH_2Cl$  rendszer  $S_N2$  termékcsatornájára vonatkozó (A) reakcióvalószínűségek a  $b$  impakt paraméter függvényében (ún. opacitás függvények), (B) a termékek szórási szög eloszlása, (C) belső energia eloszlások a  $PH_2F$  termék esetén (a függőleges fekete vonal a termék zérus ponti energiájához tartozik) és (D) a termékek relatív translációs energia eloszlásai kcal/mol-ban megadott és különböző színnel jelölt ütközési energiák ( $E_{coll}$ ) esetén ábrázolva.

A 9. (A) ábrán látható, hogy az  $S_N2$ -csatorna esetén a legkisebb ütközési energián a legnagyobb a  $b_{max}$  (a maximális impakt paraméter, ahol a reakcióvalószínűség nullára csökken) értéke (26 bohr), emellett a görbe lefutása is teljesen eltér a többi ütközési energiától. Ahogyan  $E_{coll}$  nő, úgy csökken a  $b_{max}$ , valamint a görbék lecsengése is egyre meredekebb, mindezek várhatóak egy exoterm gát nélküli reakciónál. A legkisebb ütközési energiához tartozó opacitás függvény 10-15 bohr közötti maximuma a nagyobb ütközési paraméterek esetén domináns ún. lehasításos mechanizmus jelenlétére utal. Az atom + molekula reakciók analógiájára hívhatjuk ezt a reakcióutat lehasításos mechanizmusnak, mely során a  $F^-$  lehasítja a  $PH_2$ -csoportot a  $PH_2Cl$  molekuláról, miközben mozgási iránya változatlan marad. Ha  $E_{coll}$  kicsi, akkor a reaktánsok egészen nagy távolságokról is be tudják egymást vonzani, mivel a reakcióidő növekedése lehetővé teszi a reaktánsok közötti ion-dipól kölcsönhatás kialakulását nagy távolságokban is,

emiatt a reakció valószínűsége egészen 40-60 %-os, ami megszokott az ion-molekula reakcióknál, viszont ez még azok között is kiemelkedően nagy reaktivitást jelent.

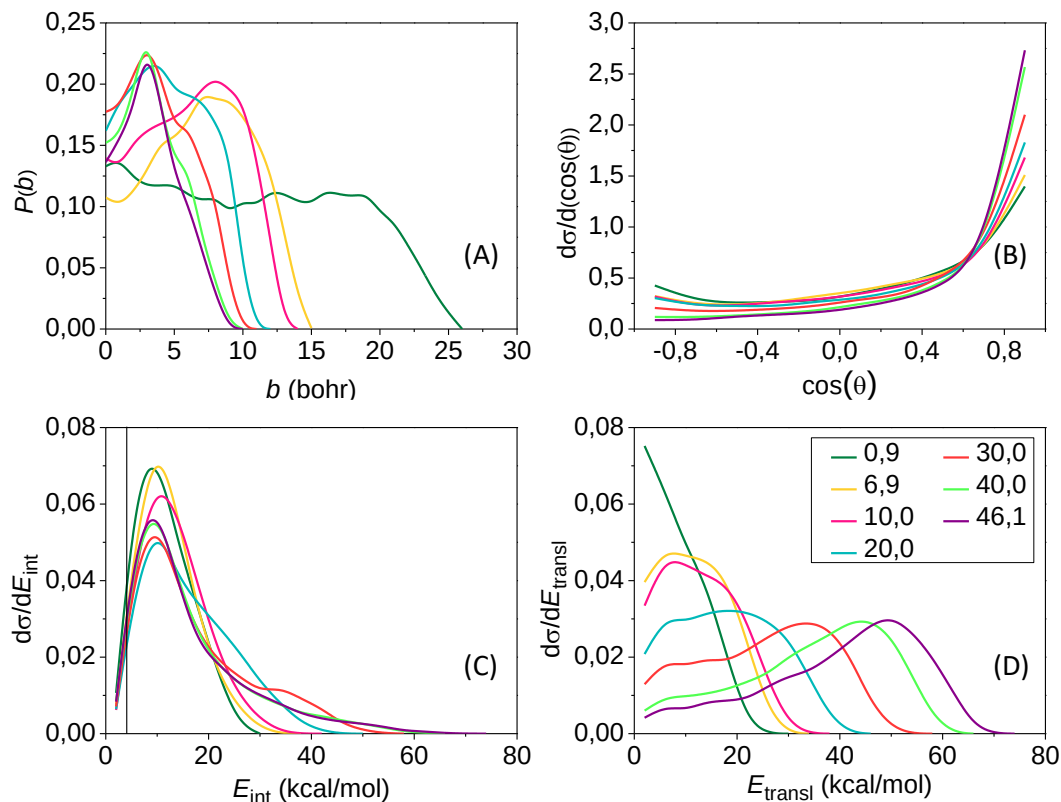
A 9. (B) ábrán az  $S_N2$  termékek szórási szög eloszlásai alapján láthatjuk, hogy a  $PH_2F$  termék alapvetően előre szóródik (pozitív  $\cos(\theta)$  értékek), mely szintén a lehasításos mechanizmus jele. Kis ütközési paramétereknél és kis energiákon azonban visszaszórás (negatív  $\cos(\theta)$  értékek) tapasztalható, mely már az ún. direkt átkötésre jellemző. Ez utóbbi mechanizmus során a P–F és a P–Cl kötés egyszerre van jelen, és a  $PH_2F$  termék abba az irányba szóródik vissza, mint amerről az  $F^-$  ion érkezett.

A 9. (C) ábrán a  $PH_2F$  termékre vonatkozó belső energiaeoszlások kevésbé csúcsosodnak a maximálisan elérhető energia közelében, mint a N-centrumú rendszer esetén. A maximális energia közelében levő csúcspont indirekt, azaz komplexképződéssel járó reakcióra utal, ilyenkor a rendszer összes elérhető energiája a belső szabadsági fokokba kerül, és csak ritka alkalmakkor kerül elegendő energia a disszociációs rezgési módusba, ekkor is minimális relatív transzlációs energiával disszociálnak csak a termékek. Ez tükröződik a termékek transzlációs energiájának eloszlásaiban is (9. (D) ábra), amelyek kisebb  $E_{coll}$  esetén 0 kcal/mol környékén csúcsosodnak, míg nagyobb  $E_{coll}$ -nál már egészen 20 kcal/mol környékén éri el a maximumot. Főként kisebb ütközési energiákon indirektebb a reakció, ugyanis ilyenkor több idő van a komplexképzésre. A N-es rendszernél ilyen szempontból kifejezetten indirekt reakcióról beszélünk a már említett multiinverziós mechanizmus miatt.

A proton-transzfer termékcsatornára vonatkozó opacitás függvények (10. (A) ábra) alakja eltér az  $S_N2$  termékcsatornára jellemző görbétől, itt is észrevehető, hogy minél nagyobb az  $E_{coll}$ , annál kisebb lesz a  $b_{max}$  értéke. Az impakt paraméter maximális értéke a legkisebb ütközési energián (0,9 kcal/mol) a másik termékcsatornához hasonlóan 26 bohr. Ez eltérés a N-centrumú analóg reakcióhoz képest, hiszen ott a legkisebb ütközési energián, amin már van PT reaktivitás (6,9 kcal/mol) csak 13 bohr a  $b$  maximális értéke, míg jelen esetben a 6,9 kcal/mol-os energián is ennél nagyobb, 16 bohr. A görbék mindig kisebb impakt paramétereknél mutatnak maximumot ahogy  $E_{coll}$  nő, ami a kisebb  $b$  értékek csökkenő reakcióidő miatti dominanciájának tudható be, azonban itt is a lehasításos mechanizmus domináns, hiszen nem a legkisebb  $b$ -knél van az opacitásfüggvények maximuma. Ahogyan az 5. ábrán látható, a proton-transzfer reakciócsatornának sincsen gátja, és a hozzá tartozó termékcsatorna energiája is magasabb, illetve az ehhez a reakcióúthoz tartozó minimumok is kevésbé mélyek, mint

az  $S_N2$ -csatorna esetén, emiatt a PT reakció egy sokkal direkter mechanizmuson keresztül játszódik le.

### Proton-transzfer termékcsatorna



**10. ábra:** A  $F^- + PH_2Cl$  rendszer proton-transzfer (PT) termékcsatornájára vonatkozó (A) *hard* ZPE megszorítással meghatározott reakcióvalószínűségek a  $b$  impakt paraméter függvényében (ún. opacitás függvények), (B) a termékek szórási szög eloszlása, (C) belső energia eloszlások a  $PHCl^-$  termék esetén (a függőleges fekete vonal a termék zérus ponti energiájához tartozik) és (D) a termékek relatív translációs energia eloszlásai kcal/mol-ban megadott és különböző színnel jelölt ütközési energiák ( $E_{coll}$ ) esetén ábrázolva.

A termékek szórási szög eloszlásainál (10. (B) ábra) látható, hogy itt is egyértelműen az előreszórás a domináns, még jobban is, mint az  $S_N2$  mechanizmusnál, amely összhangban van a nagyobb impakt paramétereknél látott reakcióvalószínűség-növekedéssel, és a lehasítós mechanizmus jelenlétével.

A 10. (C) ábrán látható belső energia eloszlás alig függ az ütközési energiától, a görbék inkább kisebb energiáknál csúcsosodnak és lassan csengenek le. A PT-csatorna termékeihez tartozó relatív translációs energia eloszlások viszont jelentősen függenek  $E_{coll}$ -tól, ebben az esetben a görbék a magasabb energiáknál csúcsosodnak. A két alsó ábrából tehát szintén belátható, hogy itt direkt mechanizmusról van szó, ugyanis direkt reakciók során nincs idő a komplexképzésre, a kezdeti ütközési energia pedig szinte

teljesen a termékek relatív translációjába kerül. A  $F^- + NH_2Cl$  reakciónál ez a reakciócsatorna jóval indirektebb, nem csak az  $E_{int}$  és  $E_{transl}$  eloszlások miatt, hanem a szórási szög eloszlásokat tekintve az előreszórás is kevésbé jellemző, mint P-centrum esetén (indirekt reakció esetén a komplexképződés miatt a termékek szórási szög eloszlása sokkal inkább izotróp).

## 7. Összefoglalás

Kutatómunkám során a központi atom szerepét vizsgáltuk ion-molekula reakciókban a  $F^- + PH_2Cl$  reakció példáján keresztül, melyhez először a rendszerhez tartozó stacionárius pontokat térképeztem fel Møller–Plesset perturbációs módszer segítségével aug-cc-pVDZ báziskészleten. Összesen 5 minimumot és 4 átmeneti állapotot sikerült azonosítanunk, melyek mind a  $HF + PHCl^-$  (proton-transzfer), illetve a  $Cl^- + PH_2F$  ( $S_N2$ ) termékekhez vezetnek. Meghatároztuk a reaktáns és az  $S_N2$  termék inverziós gátjait, és négy további termékcsatornát is azonosítottunk. Az így optimált szerkezetek segítségével további energia- és frekvenciaszámításokat végeztünk magasabb CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVnZ ( $n = D, T, Q, 5$ ) elméleti szinteken, valamint figyelembe vettük a törzselektronok korrelációjából és a zérusponthoz való rezgésből származó energiakorrekciókat is, így minden eddiginél pontosabb kvantitatív és kvalitatív eredményeket kaptunk. Ezek alapján felderítettük a reakció energetikáját, amely a PES fejlesztésének első lépése.

Az automatizált PES fejlesztést a ROBOSURFER programcsomag<sup>38</sup> segítségével hajtottuk végre CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ elméleti szinten, azonban a számítások során problémáink adódtak, melynek alaposan utánajárva kiderült, hogy a CCSD(T)-F12b módszernél a háromszoros gerjesztések közelítésével volt gond. Mivel csoportunkban korábban már találkoztak ezzel a hibával<sup>58</sup>, melyet egy kompozit módszer segítségével küszöböltek ki, mi is az általuk használt Brueckner-közelítést alkalmaztuk. A PES-t 1, 10, 20, 30, 40, 50 és 60 kcal/mol ütközési energiákon fejlesztettük.

A  $F^- + PH_2Cl$  reakció energetikáját összehasonlítottuk a korábban már vizsgált  $F^- + CH_3Cl$  és  $F^- + NH_2Cl$  rendszerekkel<sup>5,32</sup> és igen érdekes eredményeket kaptunk. Az általunk vizsgált rendszer is az ion-molekula reakcióknál már megszokott  $S_N2$  és proton-transzfer reakcióutakat követi. Az  $S_N2$  reakciócsatorna exotermebb jelleget mutat, mint N- és C-centrum esetén. A PT-csatorna pedig a másik két rendszerrel ellentétben itt exoterm, valamint a reakciógát még mélyebb, mint a N-centrum esetén. A  $PH_2Cl$  reaktáns és  $PH_2F$  termék esetén nem lehetséges az öninverzió a  $F^- + NH_2Cl$  reakciónál tapasztaltakkal ellentétben, ugyanis itt sokkal magasabbak az inverziós gátak. C-centrum esetén sem lehetséges az öninverzió, viszont ebben az esetben a ligandumok száma jelent korlátot. Az egyik legnagyobb energetikai különbség, hogy míg N- és C-centrum esetén az  $S_N2$ -csatornához egy Walden-inverziós átmeneti állapot tartozik, addig P-centrumnál egy Walden minimum található. Ez a Walden minimum válik tulajdonképpen a PES

globális minimumává, mely kb. 30 kcal/mol-lal alacsonyabb, mint a N-es rendszeré, ahol egy, a bemeneti csatornában található H-kötéses minimum adódik globális minimumnak.

A  $F^- + NH_2Cl$  rendszerhez hasonlóan a  $F^- + PH_2Cl$  reakció esetén is végeztünk kvázi-klasszikus trajektória szimulációkat, és részletesen vizsgáltuk a reakció dinamikáját. Meghatároztuk a reakcióutakra vonatkozó hatáskeresztmetszeteket, reakcióvalószínűségeket, valamint a termékek szórási szög eloszlását, illetve belső- és translációs energia eloszlását. A hatáskeresztmetszetek elemzésekor a PT termékcsatornánál különböző ZPE-megszorításokat is alkalmaztunk, mivel a N- és C-centrumok esetén is jelentős mennyiségű ZPE-sértő trajektóriát találtak. Ezek a ZPE megszorítások kisebb energiákon jelentősen csökkentik a reaktivitást, azonban  $E_{coll}$  növekedésével ez egyre kevésbé szignifikáns. A  $F^- + NH_2Cl$  rendszerrel összevetve észrevettük azt is, hogy míg N-centrum esetén bizonyos  $E_{coll}$  fölött a PT lesz a domináns reakciócsatorna, addig P-centrumnál végig az  $S_N2$  mechanizmus a domináns, mely az igen stabil Walden minimumnak tudható be.

Az  $S_N2$  reakció inverziós és retenciós termékcsatornáinak hatáskeresztmetszeteit vizsgálva észrevettük, hogy míg a C-centrumon megszokott  $S_N2$  sztereoszelektivitás a N-centrumon szinte teljesen eltűnik az ún. multiinverziós reakciómechanizmus miatt, addig P-centrumon kis ütközési energiákon majdnem visszaáll, azonban nagyobb energiákon meghaladja a 20%-ot is a retenciós termékek aránya. A két fő termékcsatorna reaktivitása emellett igen nagy, főként az  $S_N2$ -é, mely még a megszokotthoz képest is kiemelkedő, 40 - 60 %-os reaktivitást mutat. A termékek belső és translációs energia eloszlásaiból, valamint a szórási szög eloszlásokból jól látható, hogy a  $F^- + PH_2Cl$  reakció mindkét fő reakcióútja a N-centrumú analógjával ellentétben direkter, de nem annyira, mint a C-centrumú reakció.

A  $F^- + PH_2Cl$  reakcióval kapcsolatos eredményeink alapjául szolgálhatnak további elméleti, illetve kísérleti kutatásoknak is. Kutatócsoportunk további célja a  $F^- + NH_2I$  reakció dinamikájának vizsgálata, amely alapján lehetőségünk nyílna a távozó csoport hatásának vizsgálatára.

## Irodalomjegyzék

- <sup>1</sup> B. J. Braams, J. M. Bowman, *Int. Rev. Phys. Chem.*, 2009, **28**, 577.
- <sup>2</sup> J. M. Bowman, G. Czakó, B. Fu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 8094.
- <sup>3</sup> P. Manikandan, J. Zhang, W. L. Hase, *J. Phys. Chem. A*, 2012, **116**, 3061.
- <sup>4</sup> I. Szabó, A. G. Császár, G. Czakó, *Chem. Sci.*, 2013, **4**, 4362.
- <sup>5</sup> I. Szabó, G. Czakó, *Nat. Commun.*, 2015, **6**, 5972.
- <sup>6</sup> I. Szabó, G. Czakó, *J. Phys. Chem. A*, 2017, **121**, 9005.
- <sup>7</sup> I. Szabó, G. Czakó, G., *J. Phys. Chem. A*, 2015, **119**, 3134.
- <sup>8</sup> P. Liu, D. Y. Wang, Y. Xu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 31895.
- <sup>9</sup> Y.-T. Ma, X. Ma, A. Li, H. Guo, L. Yang, J. Zhang, W. L. Hase, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**, 20127.
- <sup>10</sup> J. Xie, R. Otto, J. Mikosch, J. Zhang, R. Wester, W. L. Hase, *Acc. Chem. Res.*, 2014, **47**, 2960.
- <sup>11</sup> M. Stei, E. Carrascosa, M. A. Kainz, A. H. Kelkar, J. Meyer, I. Szabó, G. Czakó, R. Wester, *Nat. Chem.*, 2016, **8**, 151.
- <sup>12</sup> J. Xie, W. L. Hase, *Science*, 2016, **352**, 32.
- <sup>13</sup> S. A. Jarrett-Sprague, I. H. Hillier, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1990, **86**, 3991.
- <sup>14</sup> M. Novak, K. A. Martin and J. L. Heinrich, *J. Org. Chem.*, 1989, **54**, 5430.
- <sup>15</sup> J. S. Helmick, K. A. Martin, J. L. Heinrich, M. Novak, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 3459.
- <sup>16</sup> R. Ulbrich, M. Famulok, F. Bosold, G. Boche, *Tetrahedron Lett.*, 1990, **31**, 1689.
- <sup>17</sup> P. Beak, J. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 2796.
- <sup>18</sup> R. Gareyev, S. Kato, V. M. Bierbaum, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 2001, **12**, 139.
- <sup>19</sup> M. Bühl, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 9143.
- <sup>20</sup> M. Bühl, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 364.
- <sup>21</sup> M. N. Glukhovtsev, A. Pross, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 9012.
- <sup>22</sup> Y. Ren and H. Zhu, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 2004, **15**, 673.
- <sup>23</sup> J. Yang, Y. Ren, H. Zhu and S.-Y. Chu, *Int. J. Mass Spectrom.*, 2003, **229**, 199.
- <sup>24</sup> Y.-M. Xing, X.-F. Xu, Z.-S. Cai and X.-Z. Zhao, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, 2004, **671**, 27.
- <sup>25</sup> X. Liu, J. Zhang, L. Yang, R. Sun, *J. Phys. Chem. A*, 2016, **120**, 3740.
- <sup>26</sup> J. Kubelka, F. M. Bickelhaupt, *J. Phys. Chem. A*, 2017, **121**, 885.

- <sup>27</sup> T. A. Hamlin, M. Swart, F. M. Bickelhaupt, *ChemPhysChem*, 2018, **19**, 1315.
- <sup>28</sup> B. Hajdu and G. Czakó, *J. Phys. Chem. A*, 2018, **122**, 1886.
- <sup>29</sup> J. Lv, J. Zhang and D. Wang, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 6146.
- <sup>30</sup> X. Niu, P. Liu and D. Wang, *J. Phys. Chem. A*, 2020, **124**, 141.
- <sup>31</sup> Y. Li and D. Wang, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, **20**, 12106.
- <sup>32</sup> D. Papp, G. Czakó, *Chem. Sci.*, 2021, **12**, 5410.
- <sup>33</sup> Vayner, G.; Houk, K. N.; Jorgensen, W. L.; Brauman, J. I. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, **126**, 9054.
- <sup>34</sup> A. P. Bento, M. Solà, F. M. Bickelhaupt, *J. Comput. Chem.* 2005, **26**, 1497.
- <sup>35</sup> M. A. van Bochove, M. Swart, F. M. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 10738.
- <sup>36</sup> M. A. van Bochove, M. Swart, F. M. Bickelhaupt, *ChemPhysChem*, 2007, **8**, 2452.
- <sup>37</sup> O. I. Kolodiazhnyi, A. Kolodiazhna, *Tetrahedron: Asymmetry*, 2017, **28**, 1651.
- <sup>38</sup> T. Györi, G. Czakó, *J. Chem. Theory Comput.*, 2020, **16**, 51.
- <sup>39</sup> T. Veszprémi, M. Fehér, *A kvantumkémia alapjai és alkalmazása*. Budapest, Műszaki Könyvkiadó 2002.
- <sup>40</sup> W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople. *Molecular Orbital Theory*. Wiley: New York 1986.
- <sup>41</sup> N. S. Ostlund, A. Szabo. *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*. Dover Publications Inc New edition 1996.
- <sup>42</sup> G. Tasi, I. Mayer, *Chem. Phys. Lett.*, 2007, **449**, 221.
- <sup>43</sup> S. F. Boys, *Proc. R. Soc. London Ser. A*, 1950, **200**, 532.
- <sup>44</sup> T. H. Jr. Dunning, *J. Chem. Phys.*, 1989, **90**, 1007.
- <sup>45</sup> C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.*, 1934, **46**, 618.
- <sup>46</sup> H.-J. Werner, T. B. Adler, F. R. Manby, *J. Chem. Phys.*, 2007, **126**, 164102.
- <sup>47</sup> K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* 1989, **157**, 479.
- <sup>48</sup> T. B. Adler, G. Knizia, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* 2007, **127**, 221106.
- <sup>49</sup> G. Knizia, T. B. Adler, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* 2009, **130**, 054104.
- <sup>50</sup> M. Kállay, P. R. Surján, *J. Chem. Phys.*, 2001, **115**, 2945.
- <sup>51</sup> Y. Bomble, M. Kállay, J. Gauss, and J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.*, 2005, **123**, 054101.
- <sup>52</sup> H.-J. Werner, P. J. Knowles, *J. Chem. Phys.*, 1988, **89**, 5803.

- <sup>53</sup> P. J. Knowles, H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.*, 1988, **145**, 514.
- <sup>54</sup> J. M. Bowman, G. Czako, B. Fu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 8094.
- <sup>55</sup> B. J. Braams, J. M. Bowman, *Int. Rev. Phys. Chem.*, 2009, **28**, 577.
- <sup>56</sup> W. L. Hase, *Encyclopedia of Computational Chemistry*, Wiley, New York, 1998, 399-407.
- <sup>57</sup> 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, see <http://www.molpro.net>.
- <sup>58</sup> D. A. Tasi, T. Györi, G. Czako, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020, **22**, 3775.
- <sup>59</sup> G. Czako, B. C. Shepler, B. J. Braams, J. M. Bowman, *J. Chem. Phys.*, 2009, **130**, 084301.
- <sup>60</sup> P. Papp, V. Tajti, G. Czako, *Chem. Phys. Lett.*, 2020, **755**, 137780.
- <sup>61</sup> L. Deng, T. Ziegler, L. Fan, *J. Chem. Phys.*, 1993, **99**, 3823.
- <sup>62</sup> L. Deng, T. Ziegler, *Int. J. Quantum Chem.*, 1994, **52**, 731.

## **Köszönetnyilvánítás**

Szeretném megköszönni témavezetőimnek, Dr. Papp Dórának és Dr. Czakó Gábornak azt a remek időt, energiát és építő ötletet, amivel támogattak a TDK dolgozatom elkészítésében.

Továbbá szeretnék köszönetet mondani Prof. Dr. Tóth Ágota tanszékvezetőnek, hogy ezt a dolgozatot megírhattam a Szegedi Tudományegyetem Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszékén.