



SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM

Természettudományi és Informatikai Kar

Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

MTA-SZTE Lendület Elméleti Reakciódinamika Kutatócsoport

TUDOMÁNYOS DIÁKKÖRI DOLGOZAT

A $F^- + NH_2I$ reakció analitikus potenciálisenergia-felületének kifejlesztése és mechanizmusainak részletes vizsgálata

Gyimesi Réka Sára

Kémia BSc

Témavezetők:

Dr. Papp Dóra

Tudományos munkatárs

Dr. Czakó Gábor

Egyetemi docens

Szeged

2024.06.19.

Tartalmi összefoglaló

A bimolekuláris nukleofil szubsztitúciós (S_N2) reakciók mechanizmusát szén centrum esetén már széles körben tanulmányozták. Az utóbbi időben nagyobb figyelmet kaptak az olyan S_N2 reakciók is, amelyekben más heteroatom szerepel központi atomként (pl.: Si, N, P). A munkám során a nitrogén-centrumú, $F^- + NH_2I$ reakció energetikájának és dinamikájának vizsgálatát végeztük nagypontosságú kvantumkémiai elektronszámító- és kvázi-klasszikus trajektória(QCT)-módszerekkel.

A kutatócsoportunkban korábban magas elméleti szinten meghatározott stacionárius pontokat [1] kiegészítettük az általam számított szerkezetekkel. Ezt követően analitikus potenciálisenergia-felületet (PES) fejlesztettünk a ROBOSURFER program [2] segítségével, automatizált eljárással. A PES felhasználásával QCT szimulációkat futtattunk széles ütközési energia tartományban a $F^- + NH_2I$ rendszer dinamikai vizsgálatához. Az eredmények elemzéséhez az általam írt elemzőprogram-kódot használtuk fel. A reakció vizsgálata során különös figyelmet fordítottunk a sztereodinamika alakulására, a távozó ion és a központi atom hatás vizsgálata mellett. A reakciók mechanizmusaira a termékek szórási- és támadási-szögeloszlásából tudunk következtetni.

A $F^- + NH_2I$ rendszer esetében két fő reakcióutat térképeztünk fel. Az egyik a $I^- + NH_2F$ termékekhez vezető S_N2 reakció, a másik pedig a proton-transzfer, amely során $HF + NH_2I^-$ termékek keletkeznek. Meglepő módon az endoterm proton-transzfer reakcióút az összes vizsgált ütközési energián nagyobb valószínűséggel játszódott le, mint az exoterm S_N2 csatorna. A C-centrumú rendszerekkel ellentétben a $F^- + NH_2I$ reakció nem mutat sztereospecifitást. Az általános S_N2 reakciómechanizmusokon felül a csoportunkban a $F^- + NH_2Cl$ reakció esetén felfedezett [3] multiinverziós mechanizmus lejátsszódását itt is megfigyeltük. Az $F^- + NH_2I$ rendszer energetikáját vizsgálva néhol jelentős eltéréseket tapasztaltunk a $F^- + NH_2Cl$ reakcióhoz képest.

Kulcsszavak: reakciódinamika, potenciálisenergia-felület, kvázi-klasszikus trajektória módszer, S_N2 , központi atom, sztereospecifitás

Tartalomjegyzék

Tartalmi összefoglaló.....	1
1. Bevezetés.....	3
2. Irodalmi áttekintés.....	5
3. Célkitűzés	10
4. Elméleti módszerek leírása	11
4.1. Elektronszerkezet számoló módszerek.....	11
4.2. Potenciálisenergia-felület fejlesztés.....	13
4.2.1. Elméleti alapok	13
4.2.2. Alkalmazott számítási módszerek	14
4.3. Dinamika elemzés.....	15
4.3.1. Kvázi-klasszikus trajektóriák.....	15
4.3.2. Elemzőprogram-kód.....	16
5. Eredmények bemutatása.....	18
5.1. A $F^- + NH_2I$ reakció energetikája	18
5.2. Reaktivitás	19
5.3. Az S_N2 reakcióút.....	22
5.4. A proton-transzfer csatorna.....	23
5.5. A $F^- + NH_2I$ reakció sztereodinamikája	24
6. Összefoglalás.....	27
Irodalomjegyzék.....	29
Köszönetnyilvánítás	31
Melléklet	32

1. Bevezetés

A számítógépek megjelenése jelentős hatást gyakorolt a különböző tudományágakra és nem volt ez alól kivétel a kémia sem. Ezen az úton vált lehetővé a számítási kémia fellendülése, és ahogyan a kvantumkémiai számolások egyre nagyobb jelentőségűvé váltak, úgy vált a kémia önálló ágává az elméleti kémia is. A nehézségekkel teli fejlődés első lépéseiként a XX. század közepén kidolgozták a kvantumkémia legfontosabb alapelveit és módszereit. Mivel a számítógépek, mint „kísérleti eszközök” szerepelnek ezekben a folyamatokban, nem meglepő, hogy a számítási kémia merőben összefügg a számítógépek fejlődésével is, részben a jobbnál jobb gépek megjelenése tette lehetővé az előrehaladást. Mindezek mellett még fontos volt, hogy a kvantumkémia módszerei hozzáférhetővé váljanak mindenki számára, akinek szüksége van rá. A számolások segítségével beleláthatunk olyan kémiai folyamatokba is amelyek kísérletileg mérhetetlenek vagy csak nagyon nehezen mérhetőek, ilyen például egy rövid ideig létező átmeneti állapot. Az elméleti kémia szorosan összefügg a gyakorlati kutatásokkal is, például a kvantumkémiai számolások segíthetnek értelmezni egyes kísérleti eredményeket, vagy a számolt eredmények támpontot adnak egy kísérlet megtervezésében. Egyes gyógyszerkutatásokban a számítási kémia segíthet szelektálni a lehetőségek közül, ezzel csökkentve a költségeket. A kísérletek és az elméleti számolások eredményeit összehasonlítva ellenőrizni lehet a két megközelítés pontosságát is.

A kvantumkémiai számolások segítségével beleláthatunk különböző reakciókba, vizsgálhatjuk ezek dinamikáját. A számítási módszereket először a $H + H_2$ rendszerre [4], majd $H +$ kétatomos molekulák reakciójára [5] dolgozták ki, majd innen fejlesztették ki az egyszerűnek tűnő, ámde kvantumkémiailag mégis bonyolultabb rendszerekre, amelyek már vízmolekulát [6], majd metánt tartalmaztak (ezeknél már mind a kötés- mind a módszelektivitást is lehetett vizsgálni). Mára már akár 12 atomot tartalmazó rendszerek reakciódinamikájának pontos feltérképezése is lehetővé vált.

Ahhoz, hogy megértsük az atomok mozgását a molekulában vagy egy kémiai reakcióban, először reprezentálnunk kell egy ún. potenciálisenergia-felületet (*potential energy surface*, PES). Egy rögzített magkonfigurációban kiszámolhatjuk az elektronok Schrödinger-egyenletének megoldását, így megkapva a magkonfigurációhoz tartozó potenciális energiát. Ennek a negatív gradiense adja azt az erőt, ami az atomokat mozgatja a reakció során. Többelektronos rendszerek esetén a Schrödinger-egyenlet analitikus megoldása nem lehetséges, csak numerikus módszerekkel kaphatunk eredményt. Kutatócsoportunkban egy

reakció dinamikájának vizsgálata során első lépésként több tízezer rögzített szerkezetre oldjuk meg az egyenletet. Második lépésként a kapott energiapontokra egy analitikus függvényt illesztünk, amely reprezentálja a rendszer potenciálisenergia-felületét, majd a PES-en végzünk dinamikai számolásokat. Kutatócsoportunkban ezekben a számításokban az atomok mozgásának leírásához a klasszikus mechanika törvényeit használjuk fel. Egy másik megközelítés lenne az atomok mozgásának a kvantummechanika törvényei szerinti kezelése. A kapott analitikus potenciálisenergia-felületen szimulációkat futtatunk, amelyeket elemezve különböző mennyiségeket nyerhetünk, mint például a reakcióvalószínűség vagy a termékek translációs- és belsőenergia eloszlása. Ezek alapján tudunk következtetni a reakció mechanizmusára, jellemzőire. Megfigyeléseket tehetünk a sztereodinamika alakulására vagy hogy a befektetett energia milyen módon hasznosul a reakció során.

2. Irodalmi áttekintés

A szerves kémia talán egyik legfontosabb reakcióinak nevezhetjük a szubsztitúciós reakciókat. Ezen változatos reakciócsalád alapja, hogy a támadó atom vagy atomcsoport különböző utakon keresztül, de kicserélődik a célmolekula egyik atomjával vagy atomcsoportjával, tehát: $X^- + R-Y \rightarrow Y^- + R-X$. A reaktánsok minőségétől függően megkülönböztetünk gyökös, elektrofil és nukleofil szubsztitúciót (S_N). Ez utóbbiban egy olyan részecske (ion vagy molekula), amely elektrontöbblettel rendelkezik, más néven nukleofil, létesít kötést szelektíven egy másik molekulával, lecserélve az abban a molekulában lévő távozó csoportot. Jellemzően a nukleofil reaktáns vagy valamilyen anion, vagy olyan fragmens, amely nemkötő elektronpárt tartalmaz, esetleg kettős- illetve hármas kötést tartalmazó molekula. A másik reaktáns, amely a távozó csoportot tartalmazza, szintén sokféle lehet, jellemzően egy polarizált $R-Y$ kötéssel, amely így elektronhiányossá, és ebből következően elektrofillé téve a molekulát. Erre példa a karbonsavak csoportja, a halogénvegyületek vagy akár a protonált alkoholok. A S_N reakciókat kinetikai fogalmaink alapján két csoportba oszthatjuk. Az első esetben a szubsztitúció sebessége csak a szubsztrát koncentrációjától függ, a reagensétől azonban nem. Ezek az S_N1 reakciók. A bimolekuláris nukleofil szubsztitúció (S_N2) sebességét azonban mindkét reaktáns koncentrációja befolyásolja, ami annak köszönhető, hogy a reakció során kialakuló komplex létrehozásához mind a szubsztrátra, mind a reagensre szükség van. Mindezek mellett a szénatom centrumon lejátszódó bimolekuláris nukleofil szubsztitúció egy tökéletes példa a sztereospecifikus reakciókra, tehát a termékek konfigurációja nagy eséllyel megváltozik a reakció során.

A szerves kémiában betöltött kiemelkedő szerepük ellenére, az S_N2 reakciók dinamikájának részletesebb megismerése viszonylag későn, a XX. század második felében kezdődött [7]. Keresztezett molekulásugár kísérletekkel lehetőség nyílik olyan fizikai jellemzők kísérleti meghatározására, amelyekből következtethetünk a reakciók lefolyására (ilyen pl. a szórási-szögeloszlása). Ha elméleti módszerekkel szeretnénk követni egy reakciót, első lépésként meg kell keresni a reakció során létrejövő átmeneti állapotokat és komplexet, amelyek a rendszer PES-énk ún. stacionárius pontjaihoz tartoznak. A számításokhoz különféle elektronszerkezet-számító módszerek elérhetőek különféle elméleti szinteken, amelyek pontossága, tárhely- és időigénye eltérő. A dinamika vizsgálatát a kutatócsoportunkban potenciálisenergia-felület fejlesztésével végezzük, ami azt jelenti, hogy néhány tízezer rögzített szerkezet energiáját kiszámoljuk, majd ezekre illesztünk egy analitikus függvényt, úgy, hogy a kapott PES invariáns legyen a rotációra, translációra és az azonos atomok felcserélésére. Az

illesztett függvény zárt alakú, ami megkönnyíti annak deriválását, a potenciálisenergia deriváltja pedig azt az erőt adja meg, ami az atomokat mozgatja a reakció során. Ez a fajta dinamikai vizsgálat gyorsabb, mint az ún. direkt dinamikai módszer, amely során egy klasszikus trajektória mentén több millió gradiens számítása szükséges egy elektronszerkezet-számító program felhasználásával, és pontosabb eredmények érhetőek el vele [8].

Az S_N2 reakciók több lehetséges mechanizmusa közül kettő már korábban is ismert volt [9]. Az ún. Walden-inverziót, vagy más néven hátulról-támadásos mechanizmus (*back side attack*), már több mint száz éve leírták [9]. Ilyenkor inverzió történik, megváltozik a szubsztrát konfigurációja a termékben. Az ún. előlről támadás (*front side attack*) során a nukleofil a távozó csoport felől támad, aminek eredményeképp megmarad a szubsztrát konfigurációja. Ezt mondhatjuk úgy is, hogy az előlről-támadásos mechanizmus során retenciós termék keletkezik. Szénatom-centrumú S_N2 reakciók esetén kis ütközési energiákra a Walden-inverzió jellemző, olyannyira, hogy a reakció eredménye gyakorlatilag mindig inverzió (sztereospecifitás), mert az előlről támadásos mechanizmus energiagátja viszonylag magas.

2016-ban megjelent egy összefoglaló tanulmány, amiben Xie és Hase a C-centrumú S_N2 reakciók összetettségéről írt [7]. Az eddig felvázolt mechanizmusok mellett még egyéb lehetséges módokat is említettek egy S_N2 típusú reakció végbemenetelére. Különböző direkt mechanizmusok, mint pl. a leszakításos mechanizmus, vagy indirektek, pl. a komplexképződés. Leírták azt is, hogy a direkt és indirekt mechanizmusok relatív szerepét egy adott rendszerben a reakcióban szereplő atomok és az ütközési energia határozza meg.

Retenciós terméket eredményez a kutatócsoportunkban nemrégiben felfedezett ún. dupla-inverziós mechanizmus is. 2013-ban Szabó István és Czakó Gábor a $F^- + CH_3Cl$ rendszerre fejlesztettek teljes dimenziós globális analitikus potenciálisenergia-felületet [10]. Később ennek a reakciónak a további vizsgálatakor [11] találták a dupla inverziós mechanizmust, mivel alacsonyabb ütközési energiákon is több retenciós termék volt, ahol az előlről támadás még nem lehetséges. Dupla-inverzió során az első inverzió egy H-kötéses $FH\cdots CH_2Cl^-$ átmeneti állapotban történik meg, amit egy Walden-inverziós nyeregpontra történő inverzió követ. Azt is megállapították, hogy ezáltal az előlről támadásos mechanizmushoz képest több időt vesz igénybe a reakció, és indirektebb lesz. A dupla-inverzió mélyebb megismerése céljából tovább folytatták kutatásaikat az S_N2 reakciók témájában és összehasonlították a $X^- + CH_3Y$ ($X, Y = F, Cl, Br, I$) rendszereket 2015-ös publikációjukban [12]. A dupla-inverziós mechanizmus minden reakció esetén megtalálható volt, így arra lehetett következtetni, hogy a dupla-inverzió az S_N2

reakciók általános mechanizmusai közé tartozik. Megmutatkozott, hogy amennyiben a támadó ion F^- , a dupla-inverziós nyeregpontok energiája az előről-támadás nyerepontjainak energiáinál kisebbek, míg az összes többi esetben ez pont fordítva van. 2017-ben megjelent összefoglaló közleményükben [13] Szabó István és Czakó Gábor a $F^- + CH_3Y$ ($Y = F, Cl, I$) rendszerek részletes dinamikai vizsgálatáról írtak.

Ahogy az már a $X^- + CH_3Y$ ($X, Y = F, Cl, Br, I$) rendszerek esetén is megfigyelhető volt, a támadó reaktáns befolyásolja a reakció dinamikáját. Hasonlóan várható volt a távozó csoport dinamikát befolyásoló hatása is, és ez később további kérdéseket vetett fel és további kísérleteket indított el. Kutatócsoportunk Roland Wester kísérleti csoportjával együtt vizsgálta a távozó csoport reakcióra gyakorolt hatását a $F^- + CH_3Cl$ és $F^- + CH_3I$ rendszerek összehasonlításával, mind elméleti számításokkal, mind keresztezett molekulásugár kísérletekkel [14]. Az eredmények azt mutatták, hogy bár a két reakció komplexeinek és átmeneti állapotainak szerkezetei hasonlóak, a dinamikájukban lényeges különbség mutatkozik. Ennek oka a távozó csoport (ami jelen esetben egy Cl^- vagy egy I^- ion) miatt fellépő energetikai különbségekben rejlik, aminek meghatározó szerepe van a reakció PES-ének bemeneti csatornájában. Ezután további számításokat folytattak egy érdekes bementi-csatornabeli komplex szerepének felderítésére is ugyanezekben a reakciókban [15] aminek kardinális szerepe van a reakciódinamikában, és ezekben az eredményekben is megmutatkozott a távozó csoport okozta különbség: ez az előről támadásos, nemreaktív orientációjú komplex sokkal mélyebb energiájú a CH_3I reaktáns esetében, így jóval indirektebbé teszi a reakció dinamikáját. Bár már részletes képet kaphattunk a $F^- + CH_3Y$ ($Y = F, Cl, Br, I$) reakciók működéséről, még mindig lehetett mélyebbre ásni. Sokáig nem volt gyakori, hogy a reakciódinamika-elemzés során vizsgálták volna a rezgési- illetve forgási-mód gerjesztéseket, de Szabó István és Czakó Gábor 2017-ben megjelent publikációjukban [16] erről is részletesen írnak. A reaktánsok forgási-módjainak gerjesztések általában gátolják a C-centrumú S_N2 reakciókat, emellett a távozó csoport függvényében másmilyen mértékben befolyásolják a reaktivitást.

Ahogy az több esetben is megmutatkozott a reaktánsok és a távozó csoportnak is hatása van a reakciók dinamikájára. Azonban az S_N2 reakciók alapos tanulmányozása főként olyan rendszerekre alapult, amelyek központi atomja a szén, pedig a szilícium-, nitrogén- és foszfor-centrumú reakciók is érdekes lehetőségeket tartogatnak. A 2. periódusban található szénhez képest már a hasonló elektronszerkezettel rendelkező 3. periódusbeli szilícium is megváltoztatja az S_N2 reakciók energetikáját [17][18]. Míg a C-centrumú Walden-inverziós

mechanizmus során a potenciálisenergia-felületen két minimum és egy átmeneti állapot található, Si-centrum esetén csak egy minimum található, amely éppen a Walden-inverziós átalakuláshoz tartozik. A foszfor központú reakciók dinamikájának megismerése céljából is történtek kvantumkémiái számítások [19][20], és látható, hogy a központi atom reakciódinamika-befolyásoló hatása jelentős.

A nitrogén központon zajló S_N2 reakciókra a múlt század végén kezdtek felfigyelni a kutatók a karcinogenezisben betöltött kiemelkedő szerepük miatt [21][22]. Bár a kísérletek kezdetben arra utaltak, hogy nagy a hasonlóság a szén és a nitrogén, mint központi atom között, a $F^- + NH_2Cl$ nagy reaktivitása a vele analóg, C-centrumú reakcióhoz képest további vizsgálatokra adott okot [23]. Már az érdekesnek mutatkozott, hogy a nitrogén körüli elrendeződése az atomoknak lehetővé teszi, az ún. öninverzió, azaz a magára hagyott reaktáns konfigurációjának megváltozását, ráadásul egy viszonylag alacsony energiagáton keresztül [24]. Kvantummechanikai és molekulamechanikai közelítések felhasználásával vizes közegű $OH^- + NH_2Cl$ [25] és $F^- + NH_2Cl$ [26] reakciókra elméleti kémiai számításokat is publikáltak, amikben a reakciók stacionárius pontjainak megkeresése mellett direkt dinamikai elemzést is végeztek, valamint ezekben a reakciókban is megtalálták a dupla-inverziós mechanizmus útvonalát [27]. Várható volt, hogy az eltérő elektronszerkezet miatt a N-centrumú reakciók energetikájában és sztereodinamikájában változás fog mutatkozni a C-centrumhoz képest. Kutatócsoportunkban 2018-ban kezdtek foglalkozni olyan reakciókkal, ahol a nitrogén a központi atom. Hajdu Bálint meghatározta a $X^- + NH_2Y$ [$X, Y = F, Cl, Br, I$] reakciókhoz tartozó stacionárius pontokat magas elméleti szinten, és ezeket össze is hasonlították a szén-centrumú analógjaikkal [1]. Beigazolódott az a feltevés, hogy ezen reakciók energetikája különbözik a C-centrumú reakciókéhoz képest, bár az átmeneti állapotok szerkezete hasonló. Papp Dóra 2021-ben a $F^- + NH_2Cl$ rendszerre fejlesztett nagy pontosságú PES-t, ezzel folytatva a reakció vizsgálatát [3]. Az elemzés során nyomon követte a nitrogén körüli sztereodinamika változását is, amit ez előtt még nem tett meg más. Megfigyelhető volt egy új mechanizmus is, amelyet multiinverzióknak neveztek el, ami egy jóval indirektebb reakciót eredményezett a nitrogén központ esetében a szén központhoz viszonyítva. A multiinverziós mechanizmus során, ahogyan azt a neve is mutatja, számos helyen megváltozik a reaktáns konfigurációja. Az inverzió a bemeneti csatornában megtörténhet a H-kötéses átmeneti állapoton keresztül valamint egy Walden-inverzó formájában is. A reaktáns öninverziójának energiagátját a kialakuló H-kötéses átmeneti állapot lecsökkenti, ezzel megnövelve az öninverzió gyakoriságát. A kimeneti csatorna átmeneti állapotában is invertálódhat a molekula, azonban

ennek a valószínűsége kisebb, mint a bemeneti csatorna esetében. Végül egy utolsó inverzióra is sor kerül abban az esetben, ha a termék gerjesztett állapotában lévő plusz energia nem translációs, hanem rezgési energiába fordítódik. A számítások során megnézhető az is, hogy melyik rezgési állapot gerjesztése indukálja az inverziót. A proton transzfer reakcióút azonban direktebbnek mutatkozott és főként a magasabb ütközési energiáknál ez a reakcióút vált valószínűbbé. Mindezen kutatások alapján is megmutatkozik, hogy érdemes további számolásokat végezni a nitrogén-centrumú S_N2 reakciók területén, és ezért tervezem vizsgálni a távozó ion hatását N központon, külön figyelmet fordítva a konfiguráció alakulására a reakció során.

3. Célkitűzés

A bimolekuláris nukleofil szubsztitúció kulcsszerepet játszik a szerves kémiában, így az ilyen típusú reakció mechanizmusainak megértése nélkülözhetetlen. Az elméleti kémia módszerei lehetővé teszik hogy belelássunk a reakciók lejátszódásába és dinamikájába. Már széles körben ismert az olyan rendszerek viselkedése, ahol a központi atom a szén, azonban a nitrogén-központú rendszerekre ez nem mondható el.

Kutatómunkám során a $F^- + NH_2I$ rendszer részletes kvantumkémiai vizsgálatával szeretnék hozzájárulni az eddigi ismeretekhez a nitrogén-centrumú S_N2 reakciókról. Szeretném kiegészíteni a kutatócsoportunkban magas elméleti szinten meghatározott stacionárius pontok listáját [1]. Ezt követően célom, a lehető legpontosabb módszerekkel potenciálisenergia-felületet kifejlesztése, majd dinamikai szimulációk futtatása a fenti reakcióra. A dinamikai vizsgálatok eredményeinek elemzéséhez egy elemzőprogram-kódot tervezek írni Fortran nyelven. A reakció vizsgálatokor a távozó ion és a központi atom hatása mellett különös figyelmet fordítanék a sztereodinamikára is. Az eredményeimet szeretném összehasonlítani a $F^- + NH_2Cl$ reakcióval. Ezt követően a megfigyelt különbségeket összehasonlítanám az analóg, szén-centrumú reakciók közötti különbségekkel is.

A potenciálisenergia-felület fejlesztését a ROBOSURFER programcsomaggal tervezem megvalósítani, amit a kutatócsoportunkban fejlesztettek [2]. Az elkészült PES-en kvázi-klasszikus trajektória szimulációkat tervezek futtatni a dinamika vizsgálatához, az egyszerűbb összehasonlítás érdekében olyan ütközési energiákon, amelyeket a $F^- + NH_2Cl$ rendszerrel alkalmaztak [3]. A kutatómunkám eredményeként olyan, a reakció lefolyását jellemző mennyiségeket tervezek kiszámolni a $F^- + NH_2I$ reakcióra, mint a reakcióutakra vonatkozó valószínűségek, hatáskeresztmetszetek, támadási-szögeloszlások vagy a termékek szórási-szögeloszlása. Továbbá tervezem meghatározni a termékek relatív translációs energiájának és belső energiájának eloszlását is. A reakció sztereodinamikájának megismerése érdekében a nitrogénatom körüli konformáció változására kiemelt figyelmet fogok fordítani.

4. Elméleti módszerek leírása

4.1. Elektronszerkezet számoló módszerek

Amikor egy rendszer állapotát szeretnénk kvantummechanikai módon meghatározni, a rendszer Schrödinger-egyenletét kell megoldanunk. Ehhez pedig a Hamilton-operátor megszerkesztése szükséges. Az egyszerűbb rendszerekre, amelyek csak egy elektront tartalmaznak, mint a hidrogénatom, analitikusan is megoldható az egyenlet. Bonyolultabb rendszerekre azonban csak numerikus megoldás érhető el. Ez annak köszönhető, hogy a Hamilton-operátor tartalmaz olyan tagot is, amely az elektronok egymással való kölcsönhatását foglalja magába [28].

Ahhoz, hogy többelektronos rendszerek Schrödinger-egyenletét megoldjuk, a hullámfüggvényt szét kell választanunk változók szerint. Ez közelítések alkalmazásával válik lehetségessé. A Schrödinger-egyenlet már eleve magába foglal egy ilyet, hiszen nem írja le a spin-függést, amit nem-relativisztikus közelítésnek nevezünk (a relativisztikus kvantummechanika egyenlete a Dirac-egyenlet). A következő a Born–Oppenheimer (BO) közelítés. Ez azt mondja ki, hogy az elektronok szinte pillanatszerűen követik az atommagok mozgását, így a magmozgás és az elektronmozgást egymástól elkülönítve is kezelhetjük. Az utolsó közelítés pedig nem más, mint az egyelektron módszer. Ezt alkalmazva a hullámfüggvényt olyan függvények szorzatára próbáljuk felbontani, amelyek csak egy elektron koordinátáitól függenek. Mindezt úgy kell megtenni, hogy a hullámfüggvény bármely két elektron felcserélésére megváltozzon, azaz eleget tegyen a Pauli-elvnek. Egy ún. Slater-determináns alkalmazásával tehetjük ezt lehetővé. Egy többelektronos rendszer Born–Oppenheimer Hamilton-operátora a következő:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 + \hat{H}_2 = \hat{H}_0 + \sum_{i=1}^N \hat{h}_1(i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \hat{h}_2(i, j) \quad (1)$$

amiben a $\hat{H}_0$ tag az atommagok taszítását foglalja magába, a $\hat{H}_1$ tag a mag-elektron vonzásból eredő energiát, valamint az elektronok kinetikus energiáját, a $\hat{H}_2$ pedig az elektronok közötti taszító kölcsönhatások leírása. Az i és j az elektronok indexei, N pedig az elektronok száma.

A kvantummechanikai egyenletek megoldására többféle kvantumkémiai módszert is kidolgoztak. Ezek közül az egyik első a Hartree–Fock-módszer (HF). Ez egy variációs elven alapuló számítási módszer. A variációs elv szerint, ha veszünk egy ún. variációs próbafüggvényt, és kiszámítjuk a rendszer energiáját, akkor biztosan nagyobb értéket fogunk kapni, mint a rendszer alapállapotú energiája. Más szóval, annál jobb a Slater-determináns

hullámfüggvényünk, minél mélyebb energiát ad a számítás végén. Az így felmerülő minimalizációs probléma megoldásaként kapjuk az ún. kanonikus Hartree–Fock egyenleteket:

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

Az egyenletben található $\hat{F}$ a Fock-operátor, ennek sajátfüggvényei a ψ_i egyelektronfüggvények. Ezeket atomok esetén atompályáknak, molekulák esetén molekulapályáknak hívjuk. A pályák energiáját jelöli az ε_i kifejezés az egyenletben. A ψ_i pályákat bázisfüggvények lineárkombinációjaként keressük, így nem mindegy, hogy milyen bázisfüggvényeket választunk a számításaink során. A rendszer energiájára iterációs úton kapunk megoldást, mivel a Fock operátor felírásához ismernünk kell az egyelektron függvényeket. Ez azt jelenti, hogy kezdetben kiválasztunk egy egyelektronos függvény-sorozatot, megszerkesztünk ezekkel egy Fock-operátort. A kapott operátorral megoldjuk a Hartree–Fock egyenletet, egy új egyelektronos függvény sorozatot kapva. Ezekkel új $\hat{F}$ -t szerekesztünk, majd így tovább, amíg az az eredmény nem konvergál. Ezt önkonzisztens tér módszernek nevezzük (*self-consistent field*, SCF).

Ahogy az korábban is említettem, a bázisfüggvényeknek fontos szerepük van a kvantumkémiai számítási módszerekben. A bázisfüggvényekre igaz, hogy atomokon centráltak, ezzel könnyítik a számítást. Gyakran használt bázisfüggvények például az ún. Slater típusú pályák (*Slater type orbital*, STO). Ezek jobban hasonlítanak a hidrogénatom pályáihoz, azonban mégis inkább az ún. Gauss típusú pályák (*Gauss type orbital*, GTO) az elterjedtebbek. Ennek oka, hogy az energia várható értékében megjelenő integrálok kiszámítása az utóbbi típus esetén könnyebb. Manapság inkább már a korreláció-konzisztens (cc) Dunning-bázisokat használják, amik szintén a GTO függvényekre épülnek, azonban még kiegészülnek polarizációs és diffúz függvényekkel is, illetve a vegyérték-pályákra több sorozat bázisfüggvényt alkalmaznak. Például az aug-cc-pVTZ bázis esetén az „aug” előtag a diffúz, a „p” a polarizációs függvényeket jelöli, a „T” pedig 3 vegyérték(V)-pálya sorozatra utal.

A korrelációs elektronszerkezet-számító módszerek a HF módszerre alapulnak, azonban figyelembe veszik azt is, hogy az elektronok mozgása összehangolt (korrelált). A korrelációs módszereknél gerjesztett determinánsokat alkalmazunk, ezzel figyelembe véve a korrelációs energiát. Ilyen az ún. csatolt klaszter (*coupled cluster*, CC) módszer is. A CC-ben szereplő függvény nem zárt alakú, így a variációs elv nem alkalmazható rá. Annak érdekében, hogy a módszer méretkonzisztens legyen, nemlineáris sorfejtésen alapul a csatolt klaszter módszer. Az ún. CCSD(T) módszer során kétszeres gerjesztéseket használunk, valamint a háromszoros gerjesztések egy részét. A CCSD(T) módszer egy továbbfejlesztett verziója az F12b explicit-

korrelált számítás, ami egy elektron-elektron távolságokat tartalmazó koordinátarendszert alkalmaz. Így növelhető az eredmény pontossága, azonban kicsit magasabb lesz a számításigénye.

A $F^- + NH_2I$ rendszer stacionárius pontjait CCSD(T)-F12b módszerrel, aug-cc-pVTZ(-PP) bázison számították ki [23] (a „-PP” tag egy ún. pszeudopotenciálra utal a I atomra alkalmazott bázisfüggvényekben, ami a belső elektronok egy részét helyettesíti), a hiányzó szerkezetek meghatározását is ezen az elméleti szinten végeztem. A számításokat a MOLPRO kvantumkémiai programcsomaggal hajtottuk végre [29].

4.2. Potenciálisenergia-felület fejlesztés

4.2.1. Elméleti alapok

A reakciódinamika elméleti vizsgálatát teszi lehetővé a potenciálisenergia-felület ismerete. Ez a sokdimenziós függvény megadja az elektronikus energiát adott magkonfiguráció esetén. Az ún. direkt dinamikával szemben ez a módszer kevesebb számítást igényel, ezért jóval magasabb elméleti szintű analízis is megvalósítható. Egy N atomos ($N > 2$) rendszerre a PES egy $3N - 6$ változós függvény.

A potenciálisenergia-felület fejlesztés során a Schrödinger-egyenletek megoldásával kapunk potenciálisenergia (azaz elektronikus energia plusz mag-mag tasztítás) értékeket, különböző magelrendeződések esetén. A PES-t leíró függvényünket, amelyet a kapott energiapontokra illesztünk, a következő alakban adjuk meg:

$$V = \sum_{\mathbf{n}=0}^N C_{\mathbf{n}} S(y_{12}^{n_{12}} y_{13}^{n_{13}} y_{14}^{n_{14}} \dots y_{23}^{n_{23}} y_{24}^{n_{24}} \dots), \quad (3)$$

ahol az S operátor biztosítja, hogy a PES invariáns legyen az azonos atomok felcserélésére. A $C_{\mathbf{n}}$ [$\mathbf{n} = n_{12}, n_{13}, n_{14}, \dots, n_{23}, n_{24}, \dots$] olyan együtthatókat jelöl, amelyeket egy súlyozott lineáris legkisebb négyzetes illesztéssel határozzuk meg. A polinomokban, amelyek

$$y_{ij} = e^{(-r_{ij}/a)} \quad (4)$$

alakúak az r_{ij} tag az atom-atom távolságokat jelöli, az a együttható pedig meghatározza a függvény aszimptotikus viselkedését. Ezt követően az $\mathbf{n}$ vektorok elemeire egy D illesztési paraméterrel alkalmazunk megszorítást:

$$\sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N n_{ij} \leq D. \quad (5)$$

Kutatócsoportunkban a permutációra invariáns polinomok módszerét alkalmazzuk.

Az analitikus PES fejlesztése során néhány tízezer energiapontra illesztjük a függvényt, ezért fontos olyan pontok, azaz magkonfigurációk választása, amelyek lefedik a reakció kémiai szempontból érdekes energiatartományát. Első lépésként a stacionárius pontok Descartes koordinátáit random módon kiterítjük, a kapott szerkezetekre elvégezzük a kvantumkémiai energiaszáámítást, így érhető el az illesztéshez szükséges számú energiapont. Bimolekuláris reaktánsok és termékek esetén úgy járunk el, hogy az egyik molekulát az adott módon kiterítjük, majd a másik részecske (atom, ion vagy molekula) tömegközéppontját először elég nagy távolságba helyezzük, majd egy molekula esetén annak szerkezetét is random módon megváltoztatjuk. Ha megvannak az energiapontok, akkor a fenti polinom függvényt alkalmazva illesztést végzünk, majd a kutatócsoportunkban Győri Tibor által kifejlesztett ROBOSURFER programcsomaggal [2] automatizált módon javítani kezdjük ezt a kezdeti PES-t. A ROBOSURFER program a PES-en ún. kvázi-klasszikus trajektóriákat (QCT) futtat, ezek alapján újabb pontok kerülnek az addigiak közé, majd újabb illesztést végez. A potenciálisenergia-felület pontosságát két tényező határozza meg. Egyrészt függ az *ab initio* energiák elméleti szintjétől, másrészt pedig az illesztés pontosságától. Az utóbbit a négyzetes középhibával (*root-mean-square*, RMS) jellemezzük. Az RMS azt adja meg, hogy a függvény milyen pontosan képes reprodukálni az illesztéshez felhasznált pontokat. Amikor elérjük a PES kívánt pontosságát, illetve a futtatott trajektóriák között nem találunk már olyat, ami fizikailag nem megengedett termékekhez vezet, leállítjuk a fejlesztést.

4.2.2. Alkalmazott számítási módszerek

A kutatómunkám során a $F^- + NH_2I$ rendszer PES-fejlesztéséhez az energiapontokkal az alábbiak szerint jártam el. A szerkezeteket 0,00 – 0,40 ångström távolsággal térítettem ki, majd számítottam ki az ezekhez tartozó energiaértékeket. A minimumok és a nyeregpontok környékén minden esetben 500 új szerkezetet, a reaktánsok és a termékcsatornák esetében pedig 1000-1000 darab random szerkezetet generáltam.

A PES-t automatikusan fejlesztettük a ROBOSURFER programcsomag legújabb változatával. Hatodrendű illesztést végeztünk, a CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ(-PP) elméleti szinten számított energiapontokra. A kutatócsoportbeli tapasztalatok alapján egy új kompozit módszert alkalmaztunk, ugyanis a CCSD(T)-F12b módszernél a háromszoros gerjesztések közelítésével többször adódott már probléma korábban, főleg I atomot tartalmazó rendszerek esetén [30]. Az új módszerrel számított energia:

$$E[\text{CCSD-F12b/aug-cc-pVTZ}] + E[\text{BCCD(T)/aug-cc-pVTZ}] - E[\text{BCCD/aug-cc-pVTZ}]. \quad (7)$$

Az egyenletben megjelenő BCCD módszer a Brückner-közelítésre utal. Ez hasonlít a csatolt klaszter módszerhez, azonban nem a HF determináns-hullámfüggvény az alapja, hanem más, Brückner-pályáknak nevezett pályákat használ.

Hatodfokú ($D = 6$) súlyozott legkisebb illesztést alkalmaztunk, amelyhez a szükséges koefficiensek száma 4285. A legkisebb négyzetes eljárás során olyan súlyfüggvényt alkalmazunk, aminek alakja

$$(E_0 / (E_0 + E)) \times (E_1 / (E_1 + E)), \quad (8)$$

ahol E az adott pont energiája a globális minimumra relatívan, és $E_0 = 0,1$ hartree, $E_1 = 0,5$ hartree értéket adtunk meg. A PES pontok felső határát 1000 kcal/mol energiánál szabtuk meg a reaktánsok energiájához képest, míg az alsó határának a reaktánsok energiájánál 50 kcal/mol-al kevesebb értéket állítottunk be. A fejlesztés során futtatott trajektóriák esetén beállított ütközési energiát 1-80 kcal/mol tartományban változtattuk, minden esetben 10 kcal/mol lépésközönként (kivéve az 1 és 10 kcal/mol-os eseteket).

4.3. Dinamika elemzés

4.3.1. Kvázi-klasszikus trajektóriák

A dinamikai számításokban az atommagok mozgását leírhatjuk a kvantummechanika és a klasszikus mechanika törvényei szerint is. A kvantumdinamikai módszerek számításigénye atommagok esetén nagyságrendekkel nagyobb, mint az elektronok esetén, ezért 4-nél több atomot tartalmazó rendszerek esetén inkább az utóbbi lehetőséggel találkozhatunk. A gázfázisú reakciók esetében elterjedt az kvázi-klasszikus trajektóriák módszere. Ebben a reakciók elindításakor a reaktánsok energiáját úgy választjuk meg, hogy megfeleljen egy kvantummechanikai rezgési- és forgási állapot energiájának. A reakció során azonban a magok mozgását a klasszikus mechanika törvényei szerint számítjuk, ami a kémiai reakciók nagyon jó leírását biztosítja.

A $\text{F}^- + \text{NH}_2\text{I}$ rendszerre a következő, korábban az $\text{F}^- + \text{NH}_2\text{Cl}$ reakció esetén is alkalmazott ütközési energia értékekkel indítottunk QCT számításokat: 0,9; 6,9; 10,0; 20,0; 30,0; 40,0 és 46,1 kcal/mol. A reaktánsok egymáshoz viszonyított térbeli elhelyezkedését véletlenszerűen választottunk, a F^- ion és a NH_2I molekula tömegközéppontja kötött a távolságot a

$$d = \sqrt{(x^2 + b^2)} \quad (9)$$

egyenlet alapján állítottuk be úgy, hogy $x = 30,0$ bohr, az ütközési paraméter (b) értékét pedig folyamatosan növeltük 0,5 bohr lépésközlönként, amíg el nem értük a b maximális értékét (ahol a reakcióvalószínűség nulla). 5000 trajektóriát futtattunk le minden egyes b érték-ütközési energia pár esetén, így elérve a közelítőleg egymillió trajektóriaszámot. Egy trajektória addig futott, amíg a leghosszabb kötéshossz a termékekben 1 bohr-ral nagyobb nem lett, mint a leghosszabb kötéshossz a reaktánsoknál, vagy túl nem lépte a megadott időkorlátot (3 millió atomi időegység). A trajektóriák egy lépése 3 atomi időegységnyi, ami 0,0726 fs-nak felel meg.

4.3.2. Elemzőprogram-kód

A kiszámított adatok vizsgálatához egy elemzőprogram-kódot írtam Fortran nyelven. Ebben a kódban inputként a trajektóriák kezdeti és végső szerkezeteihez tartozó adatokat (helykoordináta, sebességvektor-koordináta) használtam fel. Kiszámoltam a reakcióutak valószínűségét és az integrális hatáskeresztmetszetet (*integral cross section*, ICS) adott ütközési energiákon. Meghatároztam az ütközési paraméter függvényében a szórás-szögeloszlást és a támadási-szögeloszlást a fő csatornákra. A szórási szöget a $I^- + NH_2F$ termékek esetén az NH_2I és a I^- sebességvektorai által bezárt szöggként definiáltuk, míg $HF + NH_2I^-$ termékeknel a F^- és a HF sebességvektorai által bezárt szöget vettük. A támadási szögnél a NH_2I reaktáns tömegközéppontjának sebességvektora és a $N-I$ kötés által bezárt szöget számoltuk ki. A termékek relatív translációs energiája mellett kiszámítottam a termékek belső energiáját, valamint rezgési és forgási energiáját is. A termékek belső energiáját a saját tömegközépponti rendszerükben számított kinetikus és potenciális energiák összegéből kaptam. Az utóbbi alatt a termék PES-en meghatározott egyensúlyi szerkezetéhez tartozó és a reakció végén kapott szerkezetéhez tartozó energiakülönbséget értjük. A forgási energiát a klasszikus merev rotátor közelítés keretein belül számítottuk. A belső energiából kivonva a forgási energiát megkaptuk a klasszikus rezgési energiát is.

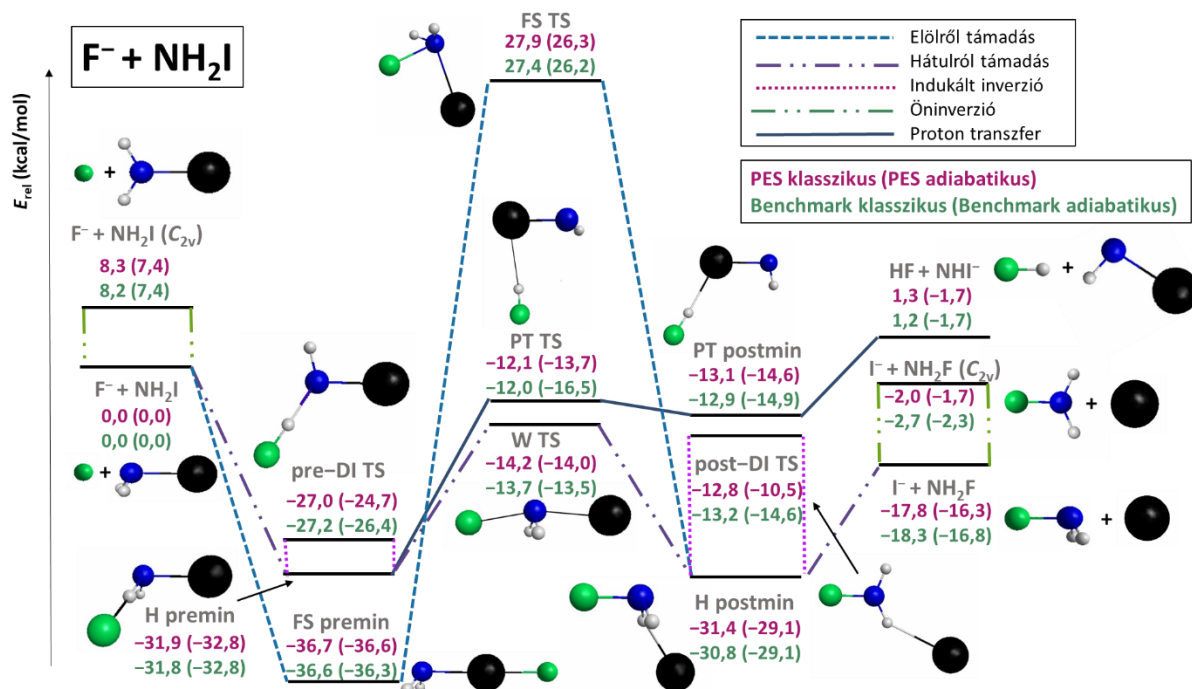
A proton-transzfer reakcióút esetében zérusponti-energia (zero-point energy, ZPE) megszorításokat is alkalmaztunk. Ezekre azért van szükség, mert a QCT módszer trajektóriái közben és így a végén sincs garantálva, hogy a termékek rezgési módjai nem kerülnek a legalsó kvantummechanikai állapot (zérusponti energiaszint) alá. Háromféle megszorítást végeztünk. A „hard” esetben a termékek klasszikus rezgési energiáját külön-külön hasonlítottuk össze a ZPE értékeikkel, és elvetettük azokat, amelyekben a végső termékszerkezetben a klasszikus rezgési energia kisebb volt, mint a termék kvantum, harmonikus oszcillátor közelítésben számított ZPE-je. A „soft” egy engedékenyebb követelmény, ennek során a két termék rezgési

energiájának összegétől vártuk el, hogy nagyobb legyen, mint a két termék ZPE értékeinek összege. A harmadik esetben csak a NHI^- -re vonatkozóan keresünk ZPE-sértő trajektóriákat. Ezt követően újraszámítjuk a reakcióvalószínűséget és az ICS-t egy olyan adathalmazon, amely már nem tartalmazza a ZPE-sértő trajektóriákat.

5. Eredmények bemutatása

5.1. A $F^- + NH_2I$ reakció energetikája

A $F^- + NH_2I$ rendszer esetében is azonosítható az ion-molekula reakciókra jellemző két fő reakcióút, a bimolekuláris nukleofil szubsztitúció (S_N2) és a proton transzfer (PT). A rendszer energetikája azonban eltérést mutat mind a szén-centrumú analógiától, mind a $F^- + NH_2Cl$ rendszerétől. A reakció sematikus potenciálisenergia-felületét a 1. ábra mutatja be.



1. ábra: A $F^- + NH_2I$ rendszer energetikájának és a lehetséges reakcióútak sematikus ábrája. A stacionárius pontok PES-en kapott értékei összehasonlítva a CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ (+ $\Delta ZPE[CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ]$) elméleti szinten számított klasszikus (adiabatikus) [1] relatív energiákkal kcal/mol-ban feltüntetve. Az ábrán csak a két fő reakcióúthoz tratózó klasszikus és rezgésileg adiabatikus stacionárius pont energiákat jelenítettük meg.

Az S_N2 csatorna exoterm jellegét a $-17,8$ kcal/mol klasszikus relatív energiája is mutatja, ez még alacsonyabb, mint a $F^- + NH_2Cl$ rendszer esetében számított $-13,9$ kcal/mol. A szén illetve foszfor centrumú rendszerekhez képest ezek az energiák magasnak számítanak. A PT $1,3$ kcal/mol relatív energiája is alacsonyabb a fentebb említett reakcióénál ($7,2$ kcal/mol), de még ugyan úgy endoterm maradt. A PT ennyire alacsony reakcióenergiája arra enged következtetni, hogy ez a reakcióút nagymértékben kompetitív lesz az S_N2 csatornával. Az S_N2 reakció ez esetben is kétféleképpen játszódhat le: a Walden inverziós (*Walden transition state*, W TS), azaz hátról támadásos, és az előlről támadásos (*front-side transition state*, FS TS) átmeneti állapotokon keresztül. Megfigyelhető, hogy mind a Walden-inverziós S_N2 , mind a PT reakcióút

esetén hiányzik a kinetikus gát, azaz az átmeneti állapotok energiái a reaktánsok energiája alatt helyezkednek el. A hátulról támadás esetében a kezdeti minimumot (H premin) követő proton-transzfer nyeregpon (proton-transfer transition state, PT TS), illetve a Walden-nyeregpon között az eltérés kevés, mindössze 2,1 kcal/mol. Ez ugyan úgy a PT versenyképességét növeli az S_N2 -vel szemben. A H premin szerkezetből a legkedvezőbb átalakulás azonban egy inverz egy hidrogén-kötéses $FH \cdots NHI^-$ -hez közeli átmeneti állapoton keresztül. Ezt a nyeregponot dupla inverziós nyeregponnak nevezzük (double-inversion transition state, pre-DI TS). Az inverzió energiagátja viszonylag alacsony, 4,9 kcal/mol. A kimeneti csatornában lévő H-kötés minimum szerkezet is képes inverzióra, azonban ennek a folyamatnak jelentősen magasabb az energiagátja (17,6 kcal/mol).

Az előlről támadásos nyeregpon relatív energiája igen magas, 27,9 kcal/mol. Ennek következménye, hogy az előlről támadásos csatorna az általunk alkalmazottak közül csak a 30 kcal/mol ütközési energián nyílik meg. A csatorna kezdeti minimuma, az előlről támadásos minimum (front-side minimum, FS min), -36,7 kcal/mol relatív energiánál található, jóval mélyebben, mint a H-kötéses minimum. A $F^- + NH_2Cl$ reakcióhoz képest [3] ez jelentős eltérés, ahol a FS minimum relatív energiája mindössze -12,3 kcal/mol. A mély, nemreaktív oreintációjú komplex inkább akadályozza az S_N2 reakciókat.

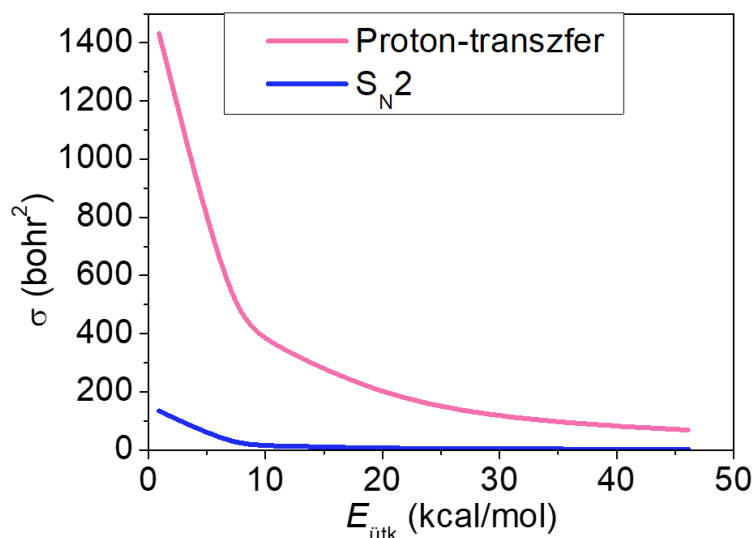
5.2. Reaktivitás

A 1. ábrán az is látható, hogy a reaktáns NH_2I molekula inverziós gátja mindössze 8,3 kcal/mol. Ez lehetővé teszi az öninverziót már alacsony energiákon is. Az öninverziónak köszönhetően az S_N2 reakció sztereodinamikája összetette és kiszámíthatatlanabbá válik. A szén-centrumú reakciókra az öninverzió egyáltalán nem jellemző, mert az atomok szén körüli térbeli elrendeződése ezt nem teszi lehetővé.

A dinamika elemzéséhez egy teljes dimenziós analitikus potenciálisenergia-felületet fejlesztettünk a 4.2.2. fejezetben leírtak szerint. A végső PES 14476 geometriát és azok kompozit energiáját öleli fel. Az illesztés pontosságát a végső adatbázis globális minimumához képest 0 – 36,9 kcal/mol energiatartományban 0,40 kcal/mol nagyságú négyzetes középhiba (root means square, RMS) igazolja.

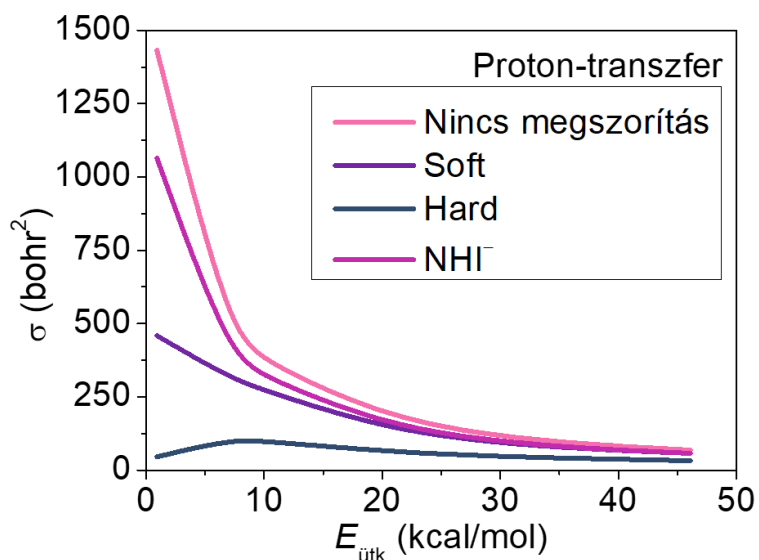
A 2. ábra az S_N2 és a PT reakcióút gerjesztési függvényeit mutatja be. Gerjesztési függvénynek nevezzük az ICS ábrázolását az ütközési energia függvényében. Az S_N2 csatornára egy meredek, monoton csökkenő függvényt kaptunk, ami jellemző az olyan exoterm reakciókra, amelyeknek nincs energiagátja. Minél nagyobb az ütközési energia, a

reaktánsoknak annál kevesebb ideje van „beleragadni” a PES mély minimumaiba, így egyrészt csökken a reakcióidő, másrészt kevesebb esetben történik reakció.



2. ábra: A $F^- + NH_2I$ rendszerre fejlesztett PES-en a S_N2 és a proton-transzfer (PT) reakcióút integrális hatáskeresztmetszete (ICS) az ütközési energia függvényében.

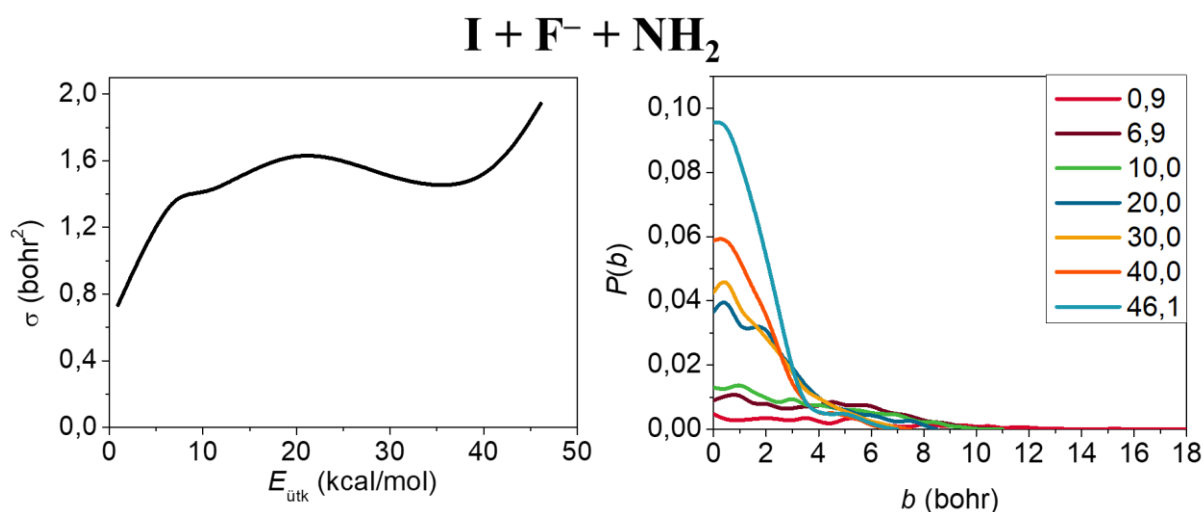
A proton-transzfer esetében zéruspontienergia-megszorítást alkalmaztunk, amire azért van szükség, mert a QCT módszer esetén bár a trajektóriák kezdeti állapotai megfelelnek egy kvantummechanikai állapot rezgési-forgási állapotának, azt nem garantálja semmi, hogy a trajektória lejátszódása valódi kvantumállapotokon keresztül zajlik.



3. ábra: A proton transzfer reakcióút gerjesztési függvényei különböző zérusponti-energia megszorítások esetén. Az integrális hatáskeresztmetszetet ábrázoltuk az ütközési energia függvényében.

Ebből adódik hogy egyes termékek végső energiája a legalsó kvantumállapot, azaz a zérusponti energia alá kerül. A PT endoterm reakcióút, így ez esetben valószínűbb a ZPE-sértés. A ZPE megszorítás pontos leírását a 4.3.2. fejezet tartalmazza. A hard megszorítás esetén a két termék rezgési energiáit külön-külön hasonlítjuk össze a zérusponti energiájukkal. A hard megszorításokkal számolt ICS-ekkel realisztikusabb eredményeket kaphatunk. A hard megszorítás mellett még két, kevésbé szigorú feltétellel vizsgáltuk a ZPE-sértő trajektóriákat. Ezeknek a részletes leírása megtalálható a 4.3.2. fejezetben. Az 3. ábra mutatja a különböző ZPE megszorítások alapján kapott gerjesztési függvényeket. Jól látható, hogy minden megkötés esetében találtuk ZPE-sértő trajektóriákat, a megszorítások jelentős hatással vannak a reakcióra.

A 3. ábra mutatja, hogy a kevésbé szigorú feltételek nem módosítják a függvény alakját, a hard megszorítás során viszont a gerjesztési függvény alakja megváltozik, kis ütközési energián még növekvő, majd 7 kcal/mol érték környékén egy maximum található. A 2. ábra alapján az is megállapítható, hogy viszonylag hamar a PT válik a meghatározó reakcióúttá. Ez egyezést mutat a $F^- + NH_2Cl$ rendszer esetén tapasztalt gerjesztési görbék viselkedésével.



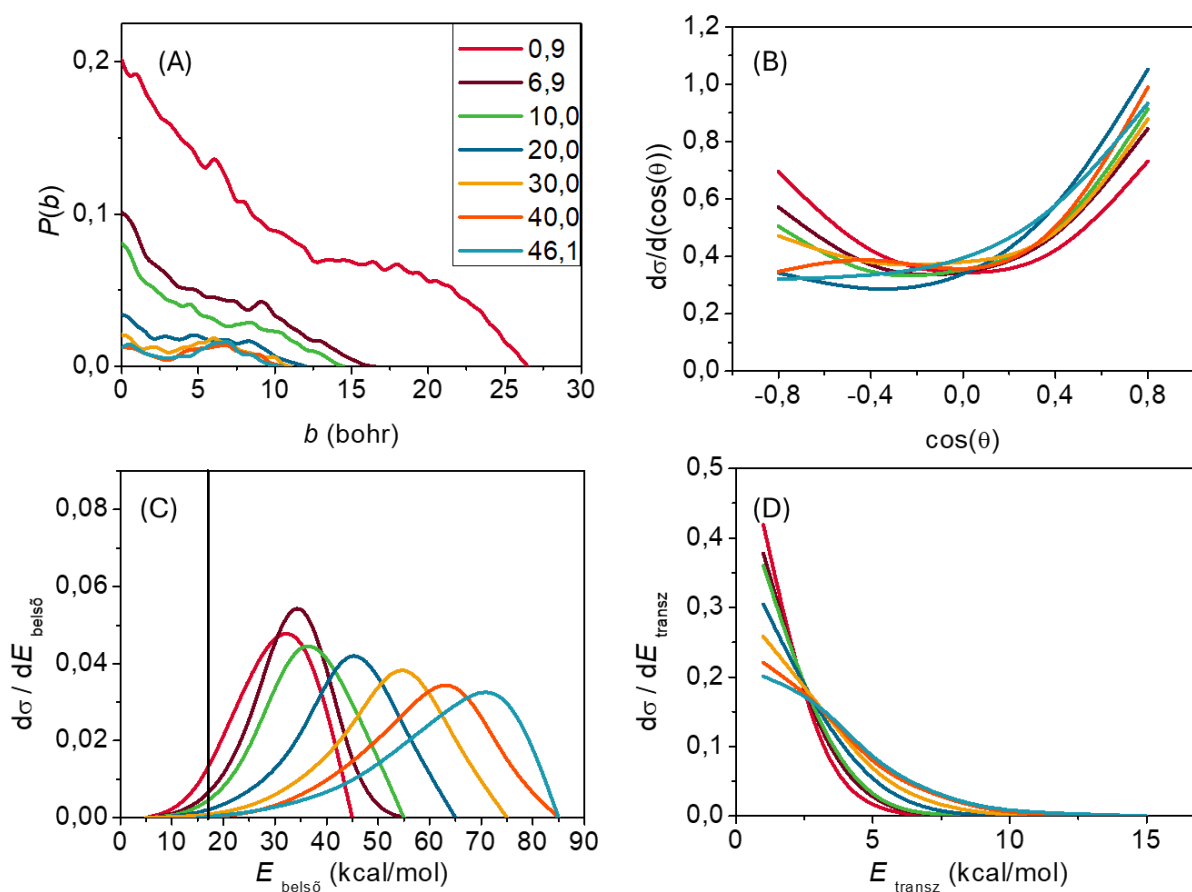
4. ábra: A $I + F^- + NH_2$ reakciócsatorna ICS értékei az ütközési energia függvényében (bal) és reakcióvalószínűsége a b ütközési paraméter függvényében ütközési energiánként bontva, amelyek értéke kcal/mol-ban van megadva.

Az S_N2 és a PT utak mellett más termékcsatornákat is kerestünk. Ilyen pl. a $IF^- + NH_2$, $IHF + NH^-$, $IH + NHF^-$, $NIF^- + H_2$ vagy a $I + F^- + NH_2$ termékek képződése. A legtöbb említett csatornából csak pár esetet találtunk, egyedül a legutóbbi volt jelen számottevő mennyiségben. A $I + F^- + NH_2$ termékcsatorna gerjesztési függvényeit és a különböző ütközési energiákon adódó reakcióvalószínűségét a 6. ábrán jelenítettük meg. Az említett termékek képződése a mély FS premin komplexen keresztül valósulhat meg, ami a rendszer globális minimuma.

5.3. Az S_N2 reakcióút

A 5. ábra mutatja, hogy az S_N2 reakció valószínűsége az ütközési paraméter függvényében a legkisebb ütközési energiákon a legmagasabb, de még így is alig éri el a 20%-ot a kis ütközési paraméterek esetében se, valamint a növekvő ütközési energiák felé haladva nagymértékben csökken. Azt a legnagyobb b értéket, ahol a reakcióvalószínűség nullára csökken $b_{\max}$ -nak nevezzük. Az S_N2 csatorna esetén a $b_{\max}$ értéke 26 bohr 0,9 kcal/mol ütközési energián, de 6,9 kcal/mol energián már csak 16 bohr. A kicsi ütközési energiák esetében a reaktánsok nagyobb távolságokból is kölcsönhatásba tudnak lépni, mert a nagyobb reakcióidő lehetővé teszi a reaktánsok közötti ion-dipól kölcsönhatás kialakulását egymástól messzebb lévő reaktánsok között is.

S_N2



5. ábra: (A) Opacitás függvények (reakcióvalószínűségek a b ütközési paraméter függvényében), (B) szóráseloszlás, (C) a NH_2F termék belsőenergia-eloszlása (a fekete függőleges vonal a termék zérus ponti energiáját jelöli) és (D) a termékek relatív transzlációsenergia-eloszlása különböző ütközési energiákon (kcal/mol-ban megadva, különböző színnel jelölve) a $F^- + NH_2I \rightarrow I^- + NH_2F$ S_N2 reakcióra.

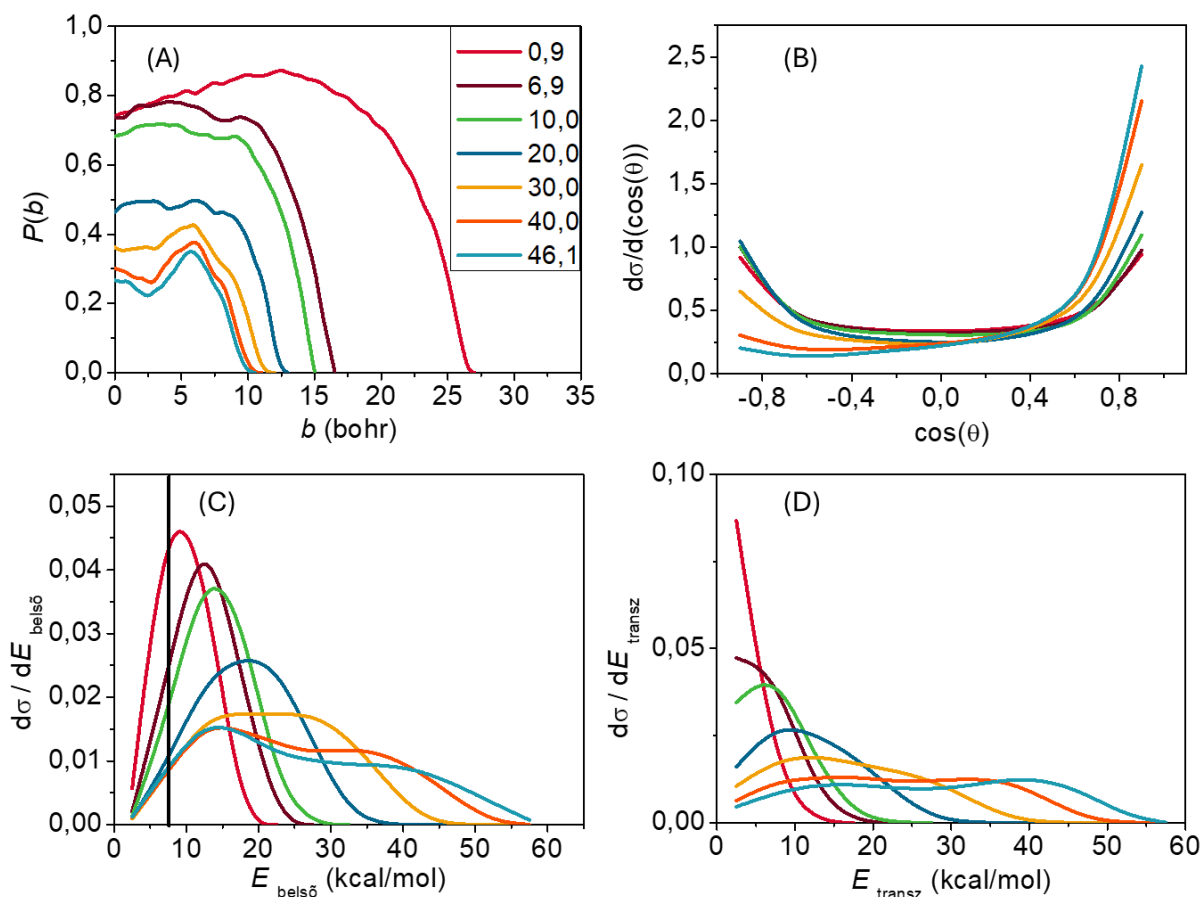
Az S_N2 reakció mechanizmusára a szórási-szögeloszlásból (5.(B) ábra) tudunk főként következtetni. Míg a kisebb ütközési energiákon a visszaszórás (negatív $\cos\Theta$ értékek) és az előreszórás (pozitív $\cos\Theta$ értékek) szinte azonos mértékben fordulnak elő (irányfüggetlenek), az $E_{\text{ütk}}$ növelésével ez előreszórás aránya is nő. Hátraszórást az ún. direkt visszapattanásos mechanizmus esetén figyelhetünk meg. Előreszórást eredményez az ún. lehasításos mechanizmus (a F^- leszakítja az NH_2 fragmenst a reaktánsról, miközben megőrzi eredeti mozgásirányát), ami a nagyobb ütközési paraméterekre jellemző. A direkt reakciók gyorsabban játszódnak le, míg az indirekt reakciók esetében nagyobb mértékben képződnek komplexek. Az indirekt reakciók kis ütközési energiákra jellemzőek, izotróp szögeloszlás jellemző rájuk és a termékeikben az energia inkább a belső szabadsági fokokba kerül, mint a translációs módokba. A kis $E_{\text{ütk}}$ esetében tapasztalható irányfüggetlen szögeloszlás, vagy más néven izotróp szögeloszlás, arra enged következtetni, hogy ebben az esetben a reaktánsoknak komplexeket képeznek, melyekben „elfelejtik” kezdeti irányukat, és izotróp módon válnak szét. Ezt igazolja a 5.(A) ábra is.

A 5.(C) és 5.(D) ábrákból kiderül, hogy a reakció során az energia inkább a termékek belső szabadsági fokaiba fordítódik, mint a relatív translációs energiákba. Ez utóbbi még a legmagasabb ütközési energia esetében sem éri el a 15 kcal/mol értéket. A belsőenergia-eloszlások Gauss-függvény alakúak, bár a maximálisan elérhető energiához kissé közelebb csúcsosodnak, ez indirektebb reakcióra utal. A N-központú rendszerekre jellemző az indirekt jelleg a korábban említett multiinverziós mechanizmus miatt.

5.4. A proton-transzfer csatorna

A proton-transzfer termékcsatorna opacitásfüggvényeinek (6.(A) ábra) viselkedése hasonló az S_N2 reakció esetében tapasztaltakhoz. Főleg nagyobb $E_{\text{ütk}}$ értékeknél látható, hogy a függvényeknek van egy maximuma, majd egyre intenzívebb lecsengése, ami a lehasításos mechanizmusnak kedvez. A PT direktebb reakció, ami a szórási-szögeloszlásokban is megmutatkozik a 6.(B) ábrán. A direktebb jelleg annak köszönhető, hogy a reakcióútnak nincs gátja, kevésbé mély minimumokon megy keresztül. A reakció direktségét bizonyítja a 6.(C) és 6.(D) ábra is. A termékek belsőenergia-eloszlása esetén a kapott görbék sokkal inkább egy Gauss-görbére hasonlítanak, a csúcs nem közelíti meg a maximálisan elérhető energiát. Ezzel szemben a termékek relatív translációsenergia-eloszlását megfigyelve látható, hogy a legmagasabb ütközési energián a translációs módokba kerülő energia majdnem négyszerese az S_N2 -nél kapott értéknek.

Proton-transzfer

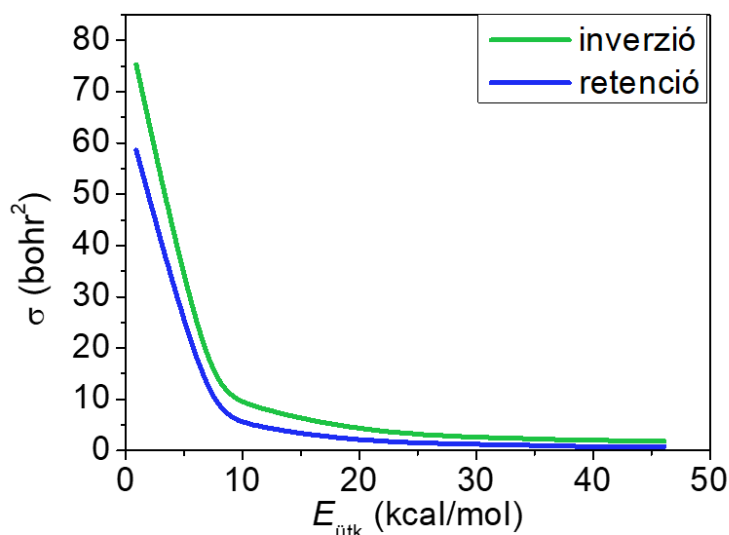


6. ábra: (A) Opacitás függvények (reakcióvalószínűségek a b ütközési paraméter függvényében), (B) szórás-szögeloszlás, (C) a NHI^- termék belsőenergia-eloszlása (a fekete függőleges vonal a termék zérus ponti energiáját jelöli) és (D) a termékek relatív translációsenergia-eloszlása különböző ütközési energiákon (kcal/mol-ban megadva, különböző színnel jelölve) a $\text{F}^- + \text{NH}_2\text{I} \rightarrow \text{HF} + \text{NHI}^-$ PT reakcióra.

5.5. A $\text{F}^- + \text{NH}_2\text{I}$ reakció sztereodinamikája

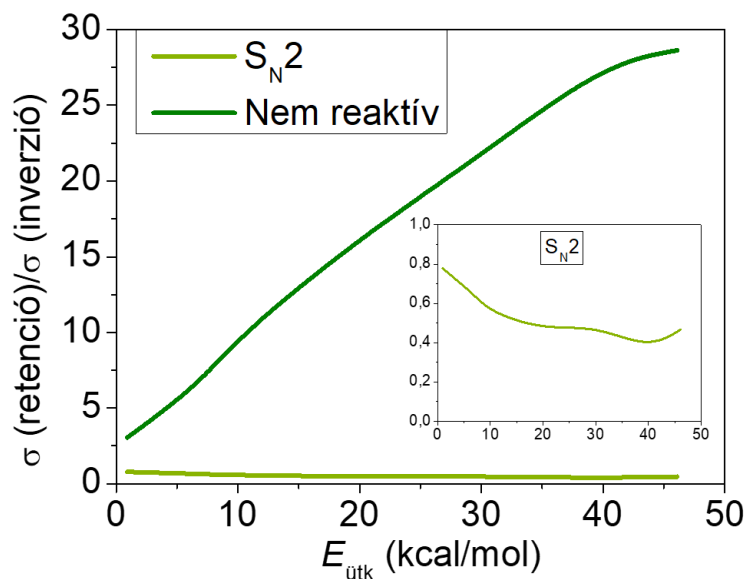
A nitrogén körüli ligandumok alacsony energiagátú esernyő-mozgása (kifordulása) két fontos következményt von maga után a sztereodinamika alakulásában. Egyrészt a szén-centrumhoz képest a nitrogén centrumon lehetővé válik az öninverzió a NH_2I reaktáns és a NH_2F termék esetében (csak 8,2 kcal/mol és 15,6 kcal/mol energiagátakkal, az utóbbi magasabb értéke onnan adódhat, hogy a N–F kölcsönhatás erősebb, mint a N–I). Másrészt a F^- ionnal kialakuló H-kötés még inkább csökkenti a reaktánsok inverziós gátját, a I^- azonban nincs nagy hatással a termék inverziójára, de ettől még a kimeneti csatornában is történhet inverzió. A 7. ábrán az $\text{S}_{\text{N}}2$ reakció inverziós és retenciós csatornáinak gerjesztési függvényei találhatók. Látható, hogy a két csatorna közel hasonló arányban oszlik meg, ami főként a multiinverziós mechanizmusra vezethető vissza, ami itt is megfigyelhető. A mechanizmus során számos helyen történhet inverzió. Egyrészt a bemeneti csatornában a H-kötéses átmeneti állapoton keresztül,

majd egy Walden-inverzó formájában is. Emellett a reaktáns öninverzióját is elősegíti a kialakuló H-kötéses átmeneti állapot. A kimeneti csatorna átmeneti állapotában is invertálódhat a komplex, bár az inverzió energiagátja nagyobb. Végül egy utolsó inverzióra is sor kerülhet, a termék öninverziója formájában.



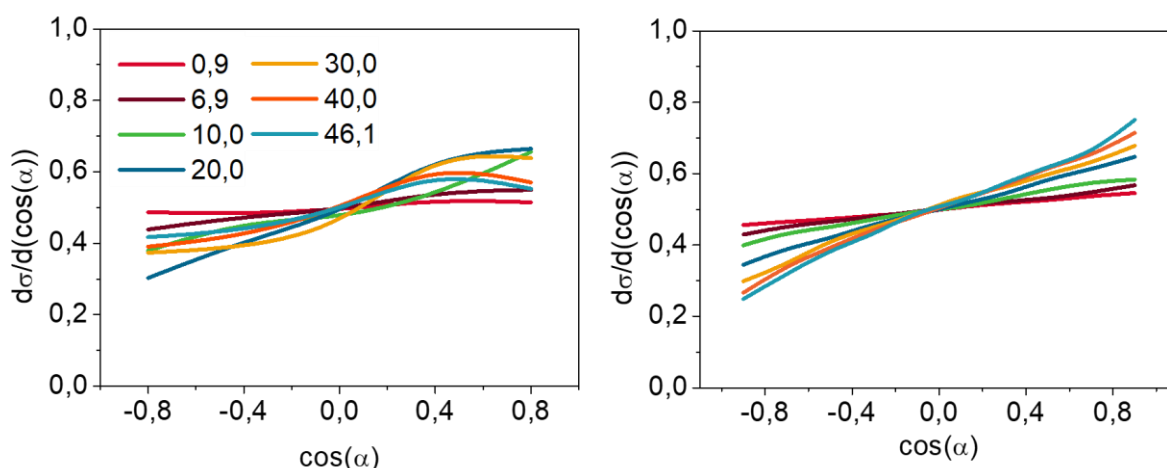
7. ábra: Az S_N2 csatorna inverziós és retenciós termékeinek ICS értékeik az ütközési energia függvényében.

A P- és a C- központú rendszerek esetében nem tud érvényesülni ez a mechanizmus vagy a rendszer energetikája miatt vagy a molekula térbeli elrendeződése okán [21].



8. ábra: A retenciós és inverziós terméket eredményező trajektóriák aránya S_N2 reakciónál és a nem reaktív esetekben, az ütközési energia függvényében ábrázolva (a belső diagram az S_N2 reakcióra kapott függvényt mutattja felnagyítva).

Megnéztük az retenciós és inverziós csatornák arányát az S_N2 reakció esetében, valamint az ütközés által indukált, azaz a H-kötéses pre-komplexen keresztül végbemenő inverzió vizsgálata érdekében a nem reaktív trajektóriáknál is (az utóbbi esetben terméknek véve a NH_2I^- -t). A kapott arányokat a 8. ábrán tüntettük fel az ütközési energia függvényében. A nem reaktív trajektóriák esetében kapott arányok szépen kirajzolják a H-kötés által indukált inverzió megvalósulását. A legkisebb ütközési energiértéken is a retenció-inverzió arány 3,05, ami arra utal, hogy ha elég időt hagyunk, valószínűsíthető, hogy még ha kis arányban is, de megtörténik az indukált inverzió.



9. ábra: Az S_N2 (bal) és a PT (jobb) termékcsatornáinak támadási-szögeloszlása különböző kcal/mol ütközési energiákon.

Vizsgáltuk még a fő reakcióutak támadási-szögeloszlását is, amit a 9. ábrán jelenítettünk meg. Pozitív $\cos\alpha$ értékeket akkor kapunk, ha a reakciónak az előlről-támadás kedvez (tehát a jódot mutat a F^- irányába), negatív értékeket pedig hátulról-támadás esetén kapunk. Meglepő eredmény, hogy a PT esetében a magasabb energiákon inkább az előlről-támadás tűnik kedvezőnek. Ennek magyarázatához még a trajektóriák vizuális vizsgálata szükséges. Az S_N2 csatornánál viszont érthető, hogy nagyobb ütközési energiákon az a kezdeti orientáció kedvező, amikor a F^- ion a I felőli oldalát támadja a reaktáns molekulának, hiszen ekkor a H atomok elrendeződése a lehasítós mechanizmusnak kedvez, ami magasabb energiákon a kedvezményezett mechanizmus.

6. Összefoglalás

A bimolekuláris nukleofil szubsztitúciós (S_N2) reakciók mechanizmusainak és lejátszódásának megértése nélkülözhetetlen, hiszen az S_N2 reakciók kiemelt szerepet töltenek be a szerves kémiában. Az elméleti kémiai módszerekkel lehetségessé válik a reakciók energetikájának pontos megismerése és beleláthatunk a dinamikájukba is. Kevésbé vizsgált terület a nitrogén-központú rendszerek S_N2 reakcióinak dinamikája, pedig ezeknek a rendszerek a viselkedését is érdemes megismerni.

Kutatómunkám során a $F^- + NH_2I$ rendszer energetikájának és dinamikájának vizsgálatát végeztük nagypontosságú kvantumkémiai elektronszámító- és kvázi-klasszikus trajektória(QCT)-módszerekkel. A korábban magas elméleti szinten meghatározott stacionárius pontok listáját kiegészítettük az általam megkeresett szerkezetek energiáival. A ROBOSURFER programcsomaggal [2] a lehető legpontosabb kvantumkémiai módszerekkel analitikus potenciálisenergia-felületet (PES) fejlesztettünk a $F^- + NH_2I$ rendszerre. Az elkészült PES-en QCT szimulációkat futtattunk olyan ütközési energiákon, hogy az eredmények összehasonlíthatóak legyenek a $F^- + NH_2Cl$ reakcióéval [3]. A dinamikai vizsgálat során kapott eredményeket az általam írt elemzőprogram-kód felhasználásával dolgoztuk fel. Az elemzés során szórási- és támadási-szögeloszlás mellett a termékek relatív translációs energiáját és belső energiájukat is számítottuk. A belső energia és a forgási energia kiszámítása után ezek különbségéből megkaptam a termékek rezgési energiáját. A proton-transzfer (PT) reakcióútra három féle zérusponti-energia megszorítást is alkalmaztam. Az eredményeimet összehasonlítottam a $F^- + NH_2Cl$ reakció eredményeivel [3], valamint egyes szén és foszfor központú rendszerekkel is.

A dinamikai vizsgálatok során sikerült azonosítani az ion-molekula reakciókra jellemző két reakcióutat: a S_N2 és a proton-transzfert. Az utóbbi az összes ütközési energián nagyobb valószínűséggel játszódik le. Hard ZPE megszorítás esetén azonban az tapasztalható, hogy a legkisebb ütközési energián a PT reakcióvalószínűsége a S_N2 reakcióé alá esik. Ez más nitrogén-centrumú reakcióval is egyezést mutat. A két fő reakcióút kompetitivitását főként a bemeneti csatornában található közös minimum és az ezt követő két nyeregponthoz egymáshoz közeli relatív energája adja. Az előlről támadásos mechanizmus mély nemreaktív orientációjú minimuma hátráltatta a termékek képződését (a mély minimumot egy magas nyeregpont követte, így ez a reakciócsatorna csak 30 kcal/mol ütközési energia felett nyílt meg). Az S_N2 reakció egy indirek módon lejátszódó reakciónak mutatkozott. A PT csatorna endoterm jellege ellenére

nagy valószínűséggel fordult elő. Az S_N2 -hoz képest jóval direkter módon lejátszódó reakciót tapasztaltunk.

Figyelmet fordítottunk a reakció sztereodinamikájára is. Ahogyan várható volt, a $F^- + NH_2I$ reakció nem sztereospecifikus. A szén-centrumra is jellemző duplainverziós mechanizmus mellett, ennél a rendszerrel a multiinverzió is megfigyelhető. A nitrogénatom körüli ligandumok lehetővé teszik az öninverziót, ami hozzájárul a multiinverziós mechanizmushoz és még összetettebbé teszi az S_N2 reakciók sztereodinamikáját.

A $F^- + NH_2I$ rendszerrel kapcsolatos eredményeink további kutatások, legyen az elméleti vagy kísérleti, alapjaiként is szolgálhatnak. A reakció további vizsgálata is szükséges a teljeskörű feltérképezés érdekében, valamint kutatócsoportunkban elindultak kutatások a $Cl^- + NH_2I$ reakció dinamikájának vizsgálatára is, aminek eredményeit a későbbiekben érdemes lesz összehasonlítani a $F^- + NH_2I$ rendszerre kapott eredményeinkkel.

Irodalomjegyzék

- [1] B. Hajdu, G. Czakó, J. Phys. Chem. A, 122, 1886 (2018)
- [2] T. Györi, G. Czakó, J. Chem. Theory Comput., 16, 51 (2020)
- [3] D. Papp, G. Czakó, Chem. Sci., 12, 5410 (2021)
- [4] G. C. Schatz, A. Kuppermann, J. Chem. Phys. 62, 2502 (1975)
- [5] A. Persky, J. Chem. Phys. 66, 2932 (1977)
- [6] A. Sinha, M. C. Hsiao, F. F. Crim, J. Chem. Phys. 92, 6333 (1990)
- [7] J. Xie, W. L. Hase, Science, 352, 32 (2012)
- [8] G. Czakó, Kémiai reakciók dinamikája *ab initio* potenciális energia felületeken (2015)
- [10] C. K. Ingold, Structure and Mechanisms in Organic Chemistry, Cornell Univ. Press (1953)
- [11] I. Szabó, A. G. Császár, G. Czakó, Chem. Sci., 4, 4362 (2013)
- [12] I. Szabó, G. Czakó, Nat. Commun, 6, 5972 (2015)
- [13] I. Szabó, G. Czakó, J. Phys. Chem. A, 119, 3134 (2015)
- [14] I. Szabó, G. Czakó, J. Phys. Chem. A, 121, 9005 (2017)
- [15] M. Stei, E. Carrascosa, M. A. Kainz, A. H. Kelkar, J. Meyer, I. Szabó, G. Czakó, R. Wester, Nat. Chem. 8, 151 (2016)
- [16] I. Szabó, B. Olasz, G. Czakó, J. Phys. Chem. Lett, 8, 2917 (2017)
- [17] I. Szabó, G. Czakó, J. Phys. Chem. A, 121, 9005 (2017)
- [18] A. Á. Dékány, Gy. Z. Kovács, G. Czakó, J. Phys. Chem. A, 125, 9645 (2021)
- [19] A. Á. Dékány, G. Czakó, J. Chem. Phys., 158, 224303 (2023)
- [20] B. Ballay, T. Szűcs, D. Papp, G. Czakó, Phys. Chem. Chem. Phys., 25, 28925 (2023)
- [21] A. Giricz, G. Czakó, D. Papp, Chem. Eur. J., 29, e202302113 (2023)
- [22] J. S. Helmick, K. A. Martin, J. L. Heinrich, M. Novak, J. Am. Chem. Soc., 113, 3459 (1991)
- [23] M. Novak, K. A. Martin, J. L. Heinrich, J. Org. Chem., 54, 5430 (1989)
- [24] R. Gareyev, S. Kato and V. M. Bierbaum, J Am Soc Mass Spectrom 12, 139 (2001)
- [25] S. A. Jarrett-Sprague, I. H. Hillier, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 86, 3991 (1990)
- [26] J. Lv, J. Zhang, D. Wang, Phys. Chem. Chem. Phys., 18, 6146 (2016)
- [27] X. Niu, P. Liu, D. Wang, J. Phys. Chem. A, 124, 141 (2020)

- [28] Y. Li, D. Wang, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 20, 12106 (2018)
- [29] T. Veszprémi, M. Fehér; *A kvantumkémia alapjai és alkalmazása* (2002)
- [30] H. Werner, P.J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schütz, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* 2, 242(2011)
- [31] G. Czakó, T. Győri, B. Olasz, D. Papp, I. Szabó, V. Tajti, D. A. Tasi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 22, 4298 (2020)

Köszönetnyilvánítás

Szeretném megköszönni témavezetőimnek, Dr. Papp Dórának és Dr. Czakó Gábornak, a támogatásukat és szakmai segítségüket, tanácsaikat. Köszönöm nekik a rám fordított rengeteg időt és a türelmüket.

Köszönetet mondanék még Dr. Tajti Viktornak, Győri Tibornak és Szűcs Tímeának a sok segítségért. Emellett köszönöm Dorinának, Bálintnak és Laurának a támogatásukat, türelmüket és építő ötleteiket.

Melléklet

Az elemzőprogram kódja:

program reakcioutak

use pes_shell

implicit none

integer nHabs, nSn2, nNH2, nIHF, nIH, nH2, n_nr, itraj, natom, n_elszallt, iHmax, iHmin, bin_ct, bin_Ert, ntraj, is, js, bin_ca, nIF_kulon

integer nSn2_ret, nSn2_inv, bin_ca_inv, bin_ca_ret, ct_ret, ct_inv, bin_ct_ret, bin_ct_inv, bin_Eforg, bin_EB

integer ntraj_zpeSOFT, ntraj_zpeHARD, ntraj_zpeNHI, n_zpeSOFT, n_zpeHARD, n_zpeNHI, n_nr_inv, n_nr_ret

integer i, ib_r, ib, gd, k

real b, j

double precision, parameter :: ang = 1.8897259886

double precision Pi, energy_beg, energy_fin, nstep, P_ell, Econ, energy_eq_PT, energy_eq_Sn2, ZPE_NHIm, ZPE_HF

double precision mH, mF, mN, ml, mNHI, mHF, mNH2F, mred_termek_Habs, mred_termek_Sn2, mNH2, mIF, mred_termek_NH2, mNH, mIHF, mred_termek_IHF, mNH2I

double precision rNF, rNH, rNHmax, rNHmin, rNI, r_NI, rHH, rIF

double precision vF_I, vHF_I, vH_I, vIF_I, vIHF_I, vNH2I_I, NH2Iv_rel

double precision costheta_Habs, costheta_Sn2, costheta_NH2, costheta_IHF, costheta_Habs_szigma_all, costheta_Sn2_szigma_all, Ert_Habs_szigma_all

double precision cosalpha, cosalpha_Habs_szigma_all, cosalpha_Sn2_szigma_all, ca_inv, ca_ret, cosalpha_inv_szigma_all, cosalpha_ret_szigma_all

double precision Ert_Sn2_szigma_all, costheta_HARD_szigma_all, cosalpha_HARD_szigma_all, Ert_HARD_szigma_all, EB_NHI_HARD_szigma_all

double precision costheta_inv_szigma_all, costheta_ret_szigma_all, EB_NHI_szigma_all, EB_NH2F_szigma_all

double precision Ert_Habs, Ert_Sn2, Ert_NH2, Ert_IHF, Erot_NHI, Erot_NH2I, Erot_NH2F, EB_NH2F, Epot_HF, Epot_NH2F, Epot_NHI

double precision ICS_Habs, ICS_nr, ICS_Sn2, ICS_elszallt, ICS_NH2, ICS_IHF, ICS_inv, ICS_ret, ICS_IF_kulon, ICS_zpeSOFT, ICS_zpeHARD, ICS_zpeNHI

double precision NH2I_rel, NH2F_rel, Ekin_NH2I, Ekin_NHI, nstep_costheta, Ert_Habs_max, Ert_Habs_min

double precision EB_NHI, Ekin_HF, EB_HF, EB_PT, Ekin_NH2F, Erezg_NHI, Erezg_NH2F, E, Ert_HARD, ICS_nr_inv, ICS_nr_ret

double precision Erot_HF, Erezg_HF, costheta_HARD, cosalpha_HARD, EB_HARD, Erot_HF_HARD, Erot_NHI_HARD, Erezg_HF_HARD, Erezg_NHI_HARD, EB_NHI_HARD

double precision, dimension (5,6) :: x, y

double precision, dimension (3) :: NI, vNH2I, vrt_IHF, vNH, vNH2, vrt_NH2, vIHF, vIF, vrt_Sn2, vNH2F, vNHI, vrt_Habs, vHF

double precision, dimension (3) :: NH_1_kk, NH_2_kk, NI_k, HNH_k, NH_1_vk, NH_2_vk, NF_k, HNH_v

double precision, dimension (3) :: NHI_eq_tkp, HF_tkp, H_HFtkp, F_HFtkp, NI_v

double precision, dimension (5,3) :: c, s_PT, s_Sn2

double precision, dimension (35) :: P_nr, P_Habs, P_Sn2, P_NH2, P_IHF, P_elszallt, P_IF_kulon, P_inv, P_ret, P_zpeSOFT, P_zpeHARD, P_zpeNHI, P_nr_inv, P_nr_ret

double precision, dimension (5) :: costheta_Sn2_szigma

double precision, dimension (10) :: costheta_Habs_szigma, cosalpha_Habs_szigma, cosalpha_Sn2_szigma, Ert_Sn2_szigma

double precision, dimension (10,35) :: cosalpha_ret_szigma, cosalpha_inv_szigma, costheta_inv_szigma, costheta_ret_szigma, EB_NH2F_szigma

double precision, dimension (10) :: costheta_HARD_szigma, cosalpha_HARD_szigma

double precision, dimension (12) :: EB_NHI_szigma, Ert_Habs_szigma, Ert_HARD_szigma, EB_NHI_HARD_szigma

double precision, dimension (5,35) :: costheta_Sn2_BIN, P_costheta_Sn2

double precision, dimension (10,35) :: costheta_Habs_BIN, costheta_NH2_BIN, Ert_NH2_BIN, costheta_IHF_BIN, Ert_Sn2_BIN

double precision, dimension (10,35) :: costheta_inv_BIN, costheta_ret_BIN, cosalpha_inv_BIN, cosalpha_ret_BIN, Eforg_NHI_BIN

double precision, dimension (10,35) :: Ert_IHF_BIN, P_costheta_Habs, cosalpha_Habs_BIN, cosalpha_Sn2_BIN, P_cosalpha_Habs, P_cosalpha_Sn2

double precision, dimension (10,35) :: P_cosalpha_inv, P_cosalpha_ret, P_costheta_ret, P_costheta_inv, EB_NH2F_BIN, P_EB_NH2F, P_Ert_Sn2

double precision, dimension (10,35) :: costheta_HARD_BIN, cosalpha_HARD_BIN, P_costheta_HARD, P_cosalpha_HARD

double precision, dimension (12,35) :: P_Ert_HARD, P_EB_NHI_HARD, EB_NHI_HARD_BIN

double precision, dimension (12,35) :: P_EB_NHI, P_Ert_Habs, EB_NHI_BIN, Ert_Habs_BIN, Ert_HARD_BIN

character (len=2) atom

call pes_init("/home/reka/nfs_zpool/robosurfer/Final_PES/coef")

open(100,file='NH2I_Fm_689_0.000_2420.0_0_0.dos')

open(101,file='NH2I_Fm_689_0.500_2420.0_0_0.dos')

open(102,file='NH2I_Fm_689_1.000_2420.0_0_0.dos')

open(103,file='NH2I_Fm_689_1.500_2420.0_0_0.dos')

open(104,file='NH2I_Fm_689_2.000_2420.0_0_0.dos')

open(105,file='NH2I_Fm_689_2.500_2420.0_0_0.dos')

open(106,file='NH2I_Fm_689_3.000_2420.0_0_0.dos')

open(107,file='NH2I_Fm_689_3.500_2420.0_0_0.dos')

open(108,file='NH2I_Fm_689_4.000_2420.0_0_0.dos')

open(109,file='NH2I_Fm_689_4.500_2420.0_0_0.dos')

open(110,file='NH2I_Fm_689_5.000_2420.0_0_0.dos')

open(111,file='NH2I_Fm_689_5.500_2420.0_0_0.dos')

open(112,file='NH2I_Fm_689_6.000_2420.0_0_0.dos')

open(113,file='NH2I_Fm_689_6.500_2420.0_0_0.dos')

open(114,file='NH2I_Fm_689_7.000_2420.0_0_0.dos')

```

open(115,file='NH2I_Fm_689_7.500_2420.0_0_0.dos')
open(116,file='NH2I_Fm_689_8.000_2420.0_0_0.dos')
open(117,file='NH2I_Fm_689_8.500_2420.0_0_0.dos')
open(118,file='NH2I_Fm_689_9.000_2420.0_0_0.dos')
open(119,file='NH2I_Fm_689_9.500_2420.0_0_0.dos')
open(120,file='NH2I_Fm_689_10.000_2420.0_0_0.dos')
open(121,file='NH2I_Fm_689_10.500_2420.0_0_0.dos')
open(122,file='NH2I_Fm_689_11.000_2420.0_0_0.dos')
open(123,file='NH2I_Fm_689_11.500_2420.0_0_0.dos')
open(124,file='NH2I_Fm_689_12.000_2420.0_0_0.dos')
open(125,file='NH2I_Fm_689_12.500_2420.0_0_0.dos')
open(126,file='NH2I_Fm_689_13.000_2420.0_0_0.dos')
open(127,file='NH2I_Fm_689_13.500_2420.0_0_0.dos')
open(128,file='NH2I_Fm_689_14.000_2420.0_0_0.dos')
open(129,file='NH2I_Fm_689_14.500_2420.0_0_0.dos')
open(130,file='NH2I_Fm_689_15.000_2420.0_0_0.dos')
open(131,file='NH2I_Fm_689_15.500_2420.0_0_0.dos')
open(132,file='NH2I_Fm_689_16.000_2420.0_0_0.dos')
open(133,file='NH2I_Fm_689_16.500_2420.0_0_0.dos')
open(134,file='NH2I_Fm_689_17.000_2420.0_0_0.dos')

!open(45,file='/home/reka/nfs_zpool/robosurfer/Final_PES/NHIm_HF_opt.xyz')
open(45,file='NHIm_HF_opt.xyz')
open(46,file='NH2F_lm_opt.xyz')
!Geometriak tarolasa, hogy ellenorizni lehessen
open(50,file='NHl_HF_reaction_2420.xyz')
open(51,file='NH2F_lm_reaction_2420.xyz')
open(52,file='Nem_reaktiv_2420.xyz')
open(53,file='Elszallt_2420.xyz')
open(54,file='lF_NH2_2420.xyz')
open(55,file='lHF_NH_2420.xyz')
open(56,file='lH_NHF_2420.xyz')
open(57,file='NlF_H2_2420.xyz')
open(58,file='NH2_l_F_2420.xyz')
open(60,file='costheta_Habs_2420.out')
open(61,file='costheta_Sn2_2420.out')
open(62,file='ics_test.out')
open(63,file='cosalpha_Habs_2420.out')
open(64,file='cosalpha_Sn2_2420.out')
open(70,file='szerkezet_ell.out')
open(71,file='error_traj_number.out')
open(72,file='Energy_ell.out')
open(73,file='Energy_ell_Sn2.out')
open(74,file='Ert_Sn2_ell.out')
open(80,file='Erot_ell_Habs.out')
open(81,file='Erot_ell_Sn2.out')
open(90,file='Habs_2420.out')
open(91,file='Sn2_2420.out')
open(10,file='NH2I_Fm_2420_results.txt')
open(11,file='Cosalpha_hiba.out')

Pi = dacos(-1.0d0)
Econ=627.509

mH = 1.00794d0*1822.8880d0
mF = 18.99840329d0*1822.8880d0
mN = 14.00674d0*1822.8880d0
ml = 126.904473d0*1822.8880d0

ZPE_NHIm = 7.066539225575427
ZPE_HF = 5.926963553061949

ntraj = 5000
nstep = 0.50d0
nstep_costheta = 0.2

vNH2I = 0.0d0
vNH= 0.0d0

```

```

read(45,*)
read(45,*) energy_eq_PT
do i=1,5
  read(45,*) atom, s_PT(i,:)
enddo

read(46,*)
read(46,*) energy_eq_Sn2
do i=1,5
  read(46,*) atom, s_Sn2(i,:)
enddo

costheta_Habs_BIN = 0.0d0
costheta_Sn2_BIN = 0.0d0
costheta_HARD_BIN = 0.0d0
costheta_HARD_BIN = 0.0d0
costheta_HARD_szigma = 0.0d0
costheta_HARD_szigma_all = 0.0d0
cosalpha_Habs_BIN = 0.0d0
cosalpha_Sn2_BIN = 0.0d0
cosalpha_inv_BIN = 0.0d0
cosalpha_ret_BIN = 0.0d0
cosalpha_HARD_BIN = 0.0d0
cosalpha_HARD_BIN = 0.0d0
cosalpha_HARD_szigma = 0.0d0
cosalpha_HARD_szigma_all = 0.0d0
costheta_NH2_BIN = 0.0d0
costheta_IHF_BIN = 0.0d0
vrt_IHF = 0.d0
Ert_IHF_BIN = 0.0d0
Ert_Habs_BIN = 0.0d0
Ert_Sn2_BIN = 0.0d0
Ert_IHF_BIN = 0.0d0

P_nr = 0.0d0
P_Habs= 0.0d0
P_Sn2 = 0.0d0
P_NH2 = 0.0d0
P_IHF = 0.0d0
P_IF_kulon = 0.0d0
P_elszallt = 0.0d0
P_ell = 0
P_inv = 0.0d0
P_ret = 0.0d0
P_zpeHARD = 0.0d0
P_costheta_HARD(:,) = 0.0d0

ICS_nr = 0.0d0
ICS_Habs = 0.0d0
ICS_Sn2 = 0.0d0
ICS_NH2 = 0.0d0
ICS_IHF = 0.0d0
ICS_IF_kulon = 0.0d0
ICS_elszallt = 0.0d0
ICS_inv = 0.0d0
ICS_ret = 0.0d0

costheta_Habs_szigma = 0.0d0
costheta_Habs_szigma_all = 0.0d0
costheta_Sn2_szigma = 0.0d0
costheta_Sn2_szigma_all = 0.0d0
cosalpha_Habs_szigma = 0.0d0
cosalpha_Habs_szigma_all = 0.0d0
cosalpha_Sn2_szigma = 0.0d0
cosalpha_Sn2_szigma_all = 0.0d0
costheta_inv_szigma = 0.0d0
costheta_inv_szigma_all = 0.0d0
costheta_ret_szigma = 0.0d0
costheta_ret_szigma_all = 0.0d0

```

```

cosalpha_inv_szigma = 0.0d0
cosalpha_inv_szigma_all = 0.0d0
cosalpha_ret_szigma = 0.0d0
cosalpha_ret_szigma_all = 0.0d0
costheta_ret_BIN = 0

Ert_Habs_max = 0.0d0
Ert_Habs_min = 100.0d0

! _____
!
!                                     b-k szerinti beolvasas
! _____

do ib_r = 1,35

nHabs = 0
nSn2 = 0
n_nr = 0
n_elszallt = 0
nNH2 = 0
nIHF = 0
nH2 = 0
nIH = 0
nIF_kulon = 0
nSn2_ret = 0
nSn2_inv = 0
n_nr_ret = 0
n_nr_inv = 0
n_zpeSOFT = 0
n_zpeHARD = 0
n_zpeNHI = 0

b = (ib_r*0.5)-0.5
ib = ib_r + 99

write(10,*)
write(10,*) b
write(10,*)

! _____
!
!      Trajektoriak beolvasasa adott b-n
! _____

do itraj = 1,ntraj

write(71,*) b, itraj

      read(ib,*) natom
      read(ib,*) energy_beg

      do i=1,natom
         read(ib,*) atom,y(i,1),y(i,2),y(i,3),y(i,4),y(i,5),y(i,6)
      enddo

      read(ib,*)
      read(ib,*) energy_fin

      do i=1,natom
         read(ib,*) atom,x(i,1),x(i,2),x(i,3),x(i,4),x(i,5),x(i,6)
      enddo

! _____
!
!----- ATOMTAVOLSAGOK -----
! _____

! H-H tavolsag

```

```

rHH = dsqrt( (x(1,1)-x(2,1))**2 + (x(1,2)-x(2,2))**2 + (x(1,3)-x(2,3))**2 )

! I-F tavolsag
rIF = dsqrt( (x(5,1)-x(4,1))**2 + (x(5,2)-x(4,2))**2 + (x(5,3)-x(4,3))**2 )

! N-F tavolsag, A N a harmadik, a F a negyedik atom a sorban
rNF = dsqrt( (x(3,1)-x(4,1))**2 + (x(3,2)-x(4,2))**2 + (x(3,3)-x(4,3))**2 )

! N-I tavolsag, A N a harmadik, a I az otodik atom a sorban
rNI = dsqrt((x(3,1)-x(5,1))**2 + (x(3,2)-x(5,2))**2 + (x(3,3)-x(5,3))**2 )

! Legnagyobb N-H tavolsag, N a harmadik atom, a H-ek az elso ketto
rNHmax = 0.0d0

do i=1,2
  rNH = dsqrt( (x(3,1)-x(i,1))**2 + (x(3,2)-x(i,2))**2 + (x(3,3)-x(i,3))**2 )
  if (rNH.gt.rNHmax) then
    rNHmax = rNH
    iHmax=i
  endif
enddo

rNHmin = 5.0d0

do i=1,2
  rNH = dsqrt( (x(3,1)-x(i,1))**2 + (x(3,2)-x(i,2))**2 + (x(3,3)-x(i,3))**2 )
  if (rNH.lt.rNHmin) then
    rNHmin = rNH
    iHmin = i
  endif
enddo

! _____

!----- TAMADASI SZOG SZAMOLAS -----
! _____

mNH2I = mN + 2*mH + mI
vNH2I(1) = (mN*y(3,4) + mH*y(1,4) + mH*y(2,4) + mI*(5,4))/mNH2I
vNH2I(2) = (mN*y(3,5) + mH*y(1,5) + mH*y(2,5) + mI*(5,5))/mNH2I
vNH2I(3) = (mN*y(3,6) + mH*y(1,6) + mH*y(2,6) + mI*(5,6))/mNH2I
vNH2I_1 = dsqrt(vNH2I(1)**2+vNH2I(2)**2+vNH2I(3)**2)

NI(1) = y(5,1) - y(3,1)
NI(2) = y(5,2) - y(3,2)
NI(3) = y(5,3) - y(3,3)
r_NI = dsqrt(NI(1)**2+NI(2)**2+NI(3)**2)

cosalpha = (vNH2I(1)*NI(1)+vNH2I(2)*NI(2)+vNH2I(3)*NI(3))/(vNH2I_1*r_NI)

if (cosalpha.gt.1.0) write(*,*) b, itraj
if (cosalpha.lt.-1.0) write(*,*) b, itraj
! _____
!
! TERMEKEK BEAZONOSITASA
! _____

!----- PT -----
if ((rNHmax.gt.2.5).and.(rNF.gt.3.0).and.(rNI.le.4).and.(rNHmin.le.2.5)) then !Megjegyzes: At kell irni a kotestavolsagot
  nHabs = nHabs + 1

  write (50,*) natom
  write (50,*) energy_fin
  write (50,*) "H", x(1,1),x(1,2),x(1,3),x(1,4),x(1,5),x(1,6)
  write (50,*) "H", x(2,1),x(2,2),x(2,3),x(2,4),x(2,5),x(2,6)
  write (50,*) "N", x(3,1),x(3,2),x(3,3),x(3,4),x(3,5),x(3,6)
  write (50,*) "F", x(4,1),x(4,2),x(4,3),x(4,4),x(4,5),x(4,6)
  write (50,*) "I", x(5,1),x(5,2),x(5,3),x(5,4),x(5,5),x(5,6)

```

```

!costheta számolás + binning
vF_l = dsqrt(y(4,4)**2 + y(4,5)**2 + y(4,6)**2)
vHF(1) = (mH*x(iHmax,4)+mF*x(4,4))/(mH + mF)
vHF(2) = (mH*x(iHmax,5)+mF*x(4,5))/(mH + mF)
vHF(3) = (mH*x(iHmax,6)+mF*x(4,6))/(mH + mF)
vHF_l = dsqrt(vHF(1)**2 + vHF(2)**2 + vHF(3)**2)

costheta_Habs = (y(4,4)*vHF(1) + y(4,5)*vHF(2) + y(4,6)*vHF(3)) / (vF_l*vHF_l)
write(60,'(F10.4,F10.4)') b, costheta_Habs

bin_ct=MIN(floor((costheta_Habs+1.0)*10/2.0)+1,10)
costheta_Habs_BIN(bin_ct,ib_r)= costheta_Habs_BIN(bin_ct,ib_r)+1

!relativ translacios energia
mNHI = mN + mH + ml
mHF = mH + mF
mred_termek_Habs = (mNHI*mHF)/(mNHI+mHF) ! termek redukalt tomege

vNHI(1) = (mH*x(iHmin,4)+mN*x(3,4)+ml*x(5,4))/(mH+mN+ml)
vNHI(2) = (mH*x(iHmin,5)+mN*x(3,5)+ml*x(5,5))/(mH+mN+ml)
vNHI(3) = (mH*x(iHmin,6)+mN*x(3,6)+ml*x(5,6))/(mH+mN+ml)
vrt_Habs(1) = vHF(1)-vNHI(1)
vrt_Habs(2) = vHF(2)-vNHI(2)
vrt_Habs(3) = vHF(3)-vNHI(3) !relativ sebessegevektor

Ert_Habs = 0.5*mred_termek_Habs*(vrt_Habs(1)**2 + vrt_Habs(2)**2 + vrt_Habs(3)**2)*Econ

bin_Ert=MIN(floor(Ert_Habs/5)+1,12) !binning relativ translacios energia, MENNYISEG
Ert_Habs_BIN(bin_Ert,ib_r) = Ert_Habs_BIN(bin_Ert,ib_r) + 1

if (Ert_Habs.gt.Ert_Habs_max) then
    Ert_Habs_max = Ert_Habs
endif

if (Ert_Habs.lt.Ert_Habs_min) then
    Ert_Habs_min = Ert_Habs
endif

!Cosalpha kiiratas
write(63,'(F10.4,F10.4)') b, cosalpha

bin_ca = MIN(floor((cosalpha+1.0)*10/2.0)+1,10)
cosalpha_Habs_BIN(bin_ca,ib_r)= cosalpha_Habs_BIN(bin_ca,ib_r) + 1

!_____
!_____
!   Forgasi + kinetikus energia számolás   |
!_____

call rotation (3,transpose(x([iHmin,3,5],:)), [mH,mN,ml], Erot_NHI, Ekin_NHI) !NHI -re
Erot_NHI = Erot_NHI*Econ
Ekin_NHI = Ekin_NHI*Econ

call rotation (2, transpose(x([iHmax,4],:)), [mH,mF], Erot_HF, Ekin_HF) !NHI -re
Ekin_HF = Ekin_HF*Econ

!_____
!_____
!   Belso + rezgesi energia számolás   |
!_____

!----- NHI -----
do i=1,3
    HF_tkp(i) = (mH*x(iHmax,i)+mF*x(4,i))/(mH + mF)
enddo

do i=1,3
    H_HFtkp(i) = x(iHmax,i) - HF_tkp(i)
    F_HFtkp(i) = x(4,i) - HF_tkp(i)

```

```

enddo

do i=1,3
NHI_eq_tkp(i) = (mH*s_PT(iHmin,i)+mN*s_PT(3,i)+mI*s_PT(5,i))/(mH+mN+mI)
enddo

do i=1,3
c(iHmin,i) = s_PT(1,i)
c(3,i) = s_PT(3,i)
c(5,i) = s_PT(5,i)

c(iHmax,i) = H_HFtkp(i) + NHI_eq_tkp(i)
c(4,i) = F_HFtkp(i) + NHI_eq_tkp(i)
enddo
c(iHmax,1) = c(iHmax,1) + 30.0
c(4,1) = c(4,1) + 30.0

E = f(real(reshape(transpose(c(:,1:3)),[15]),8))

Epot_NHI = energy_fin - E
Epot_NHI = Epot_NHI*Econ

EB_NHI = Ekin_NHI + Epot_NHI
Erezg_NHI = EB_NHI - Erot_NHI
write(72,*) Ekin_NHI, Epot_NHI, EB_NHI
write(72,*) Erot_NHI, Erezg_NHI

!---- HF ----

Epot_HF = E - energy_eq_PT
Epot_HF = Epot_HF*Econ

EB_HF = Ekin_HF + Epot_HF
Erezg_HF = EB_HF - Erot_HF
write(72,*) Ekin_HF, Epot_HF, EB_HF
write(72,*) Erot_HF, Erezg_HF
write(72,*)

EB_PT = EB_NHI + EB_HF
write(72,*) EB_PT
write(72,*)
write(72,*)

bin_EB=MIN(floor(EB_NHI/5)+1,12)
EB_NHI_BIN(bin_EB,ib_r)= EB_NHI_BIN(bin_EB,ib_r) + 1

! _____ !
!!                                     !!
!!           ZPE MEGSZORITASOK           !!
!! _____ !!
!
!           ! _____ !
!           !   SOFT   !
!           ! _____ !
if ((Erezg_NHI+Erezg_HF).gt.(ZPE_NHI+ZPE_HF)) then
    n_zpeSOFT = n_zpeSOFT + 1
endif
!
!           ! _____ !
!           !   HARD   !
!           ! _____ !
if ((Erezg_NHI.gt.ZPE_NHI).and.(Erezg_HF.gt.ZPE_HF)) then
    n_zpeHARD = n_zpeHARD + 1
endif
!
!           ! _____ !
!           !   NHI -   !
!           ! _____ !
if ((Erezg_NHI.gt.ZPE_NHI)) then

```

```

n_zpeNHI = n_zpeNHI + 1
endif

!----- Sn2 reakcio -----
elseif ((rNF.le.3.0).and.(rNHmax.le.2.5).and.(rNI.gt.4.0).and.(rNHmin.le.2.5)) then !Megjegyzes: At kell irni a kotestavolsag okat
nSn2 = nSn2 + 1

write (51,*) natom
write (51,*) energy_fin
write (51,*) "H", x(1,1),x(1,2),x(1,3),x(1,4),x(1,5),x(1,6)
write (51,*) "H", x(2,1),x(2,2),x(2,3),x(2,4),x(2,5),x(2,6)
write (51,*) "N", x(3,1),x(3,2),x(3,3),x(3,4),x(3,5),x(3,6)
write (51,*) "F", x(4,1),x(4,2),x(4,3),x(4,4),x(4,5),x(4,6)
write (51,*) "I", x(5,1),x(5,2),x(5,3),x(5,4),x(5,5),x(5,6)

!costhetha szamolas
vH_I = dsqrt(x(5,4)**2 + x(5,5)**2 + x(5,6)**2)
vNH2I(1) = (mN*y(3,4) + mH*y(1,4) + mH*y(2,4) + mI*y(5,4))/(mH*2 + mN + mI)
vNH2I(2) = (mN*y(3,5) + mH*y(1,5) + mH*y(2,5) + mI*y(5,5))/(mH*2 + mN + mI)
vNH2I(3) = (mN*y(3,6) + mH*y(1,6) + mH*y(2,6) + mI*y(5,6))/(mH*2 + mN + mI)
vNH2I_I = dsqrt( vNH2I(1)**2 + vNH2I(2)**2 + vNH2I(3)**2 )

costheta_Sn2 = (x(5,4)*vNH2I(1) + x(5,5)*vNH2I(2) + x(5,6)*vNH2I(3)) / (vH_I*vNH2I_I)
write(61,'(F10.4,F10.4)') b, costheta_Sn2

bin_ct=MIN(floor((costheta_Sn2+1.0)*5/2.0)+1,5)
costheta_Sn2_BIN(bin_ct,ib_r)=costheta_Sn2_BIN(bin_ct,ib_r)+1
write(64,'(F10.4,F10.4)') b, cosalpha

bin_ca=MIN(floor((cosalpha+1.0)*5/2.0)+1,5)
cosalpha_Sn2_BIN(bin_ca,ib_r)=cosalpha_Sn2_BIN(bin_ca,ib_r)+1

!relativ translacios energia
mNH2F = mN + mH*2 + mF
mred_termek_Sn2 = (mI*mNH2F)/(mI+mNH2F) ! termek redukalt tomege

vNH2F(1) = (mN*x(3,4)+mH*x(1,4)+mH*x(2,4)+mI*x(5,4))/(mH*2 + mN + mF)
vNH2F(2) = (mN*x(3,5)+mH*x(1,5)+mH*x(2,5)+mI*x(5,5))/(mH*2 + mN + mF)
vNH2F(3) = (mN*x(3,6)+mH*x(1,6)+mH*x(2,6)+mI*x(5,6))/(mH*2 + mN + mF)
vrt_Sn2(1) = x(5,4)-vNH2F(1)
vrt_Sn2(2) = x(5,5)-vNH2F(2)
vrt_Sn2(3) = x(5,6)-vNH2F(3) !relativ sebessegevektor

Ert_Sn2 = 0.5*mred_termek_Sn2*(vrt_Sn2(1)**2 + vrt_Sn2(2)**2 + vrt_Sn2(3)**2)*Econ

write(74,*) Ert_Sn2

bin_Ert=MIN(floor(Ert_Sn2/2)+1,10) !binning relativ translacios energia, MENNYISEG
Ert_Sn2_BIN(bin_Ert,ib_r)= Ert_Sn2_BIN(bin_Ert,ib_r) + 1

!inverzio-retencio azonositas

NH_1_kk(1) = y(1,1) - y(3,1)
NH_1_kk(2) = y(1,2) - y(3,2)
NH_1_kk(3) = y(1,3) - y(3,3)

NH_2_kk(1) = y(2,1) - y(3,1)
NH_2_kk(2) = y(2,2) - y(3,2)
NH_2_kk(3) = y(2,3) - y(3,3)

NI_k(1) = y(5,1) - y(3,1)
NI_k(2) = y(5,2) - y(3,2)
NI_k(3) = y(5,3) - y(3,3)

HNH_k(1) = NH_1_kk(2)*NH_2_kk(3) - NH_1_kk(3)*NH_2_kk(2)
HNH_k(2) = NH_1_kk(3)*NH_2_kk(1) - NH_1_kk(1)*NH_2_kk(3)
HNH_k(3) = NH_1_kk(1)*NH_2_kk(2) - NH_1_kk(2)*NH_2_kk(1)

NH2I_rel = NI_k(1)*HNH_k(1) + NI_k(2)*HNH_k(2) + NI_k(3)*HNH_k(3)

```

```

NH_1_vk(1) = x(1,1) - x(3,1)
NH_1_vk(2) = x(1,2) - x(3,2)
NH_1_vk(3) = x(1,3) - x(3,3)

NH_2_vk(1) = x(2,1) - x(3,1)
NH_2_vk(2) = x(2,2) - x(3,2)
NH_2_vk(3) = x(2,3) - x(3,3)

NF_k(1) = x(4,1) - x(3,1)
NF_k(2) = x(4,2) - x(3,2)
NF_k(3) = x(4,3) - x(3,3)

HNN_v(1) = NH_1_vk(2)*NH_2_vk(3) - NH_1_vk(3)*NH_2_vk(2)
HNN_v(2) = NH_1_vk(3)*NH_2_vk(1) - NH_1_vk(1)*NH_2_vk(3)
HNN_v(3) = NH_1_vk(1)*NH_2_vk(2) - NH_1_vk(2)*NH_2_vk(1)

NH2F_rel = NF_k(1)*HNN_v(1) + NF_k(2)*HNN_v(2) + NF_k(3)*HNN_v(3)

!_____
if ((NH2I_rel.ge.0.0).and.(NH2F_rel.ge.0.0)) then
    nSn2_ret = nSn2_ret + 1
    ca_ret = cosalpha
    ct_ret = costheta_Sn2

    write(11,*) " RET - 1"
    write(11,*) costheta_Sn2, ca_ret

    elseif ((NH2I_rel.lt.0.0).and.(NH2F_rel.lt.0.0)) then
        nSn2_ret = nSn2_ret + 1
        ca_ret = cosalpha
        ct_ret = costheta_Sn2

        write(11,*) " RET - 2"
        write(11,*) costheta_Sn2, ct_ret

        bin_ca_ret = MIN(floor((ca_ret+1.0)*5/2.0)+1,10)
        cosalpha_ret_BIN(bin_ca_ret,ib_r) = cosalpha_ret_BIN(bin_ca_ret,ib_r)+1

        bin_ct_ret = MIN(floor((costheta_Sn2+1.0)*5/2.0)+1,10)
        costheta_ret_BIN(bin_ct_ret,ib_r) = costheta_ret_BIN(bin_ct_ret,ib_r)+1

    elseif ((NH2I_rel.ge.0.0).and.(NH2F_rel.lt.0.0)) then
        nSn2_inv = nSn2_inv + 1
        ca_inv = cosalpha
        ct_inv = costheta_Sn2

        write(11,*) " INV - 1"
        write(11,*) costheta_Sn2, ca_inv

    elseif ((NH2I_rel.lt.0.0).and.(NH2F_rel.ge.0.0)) then
        nSn2_inv = nSn2_inv + 1
        ca_inv = cosalpha
        ct_inv = costheta_Sn2

        write(11,*) " INV - 2"
        write(11,*) ct_inv

        bin_ct_inv = MIN(floor((costheta_Sn2+1.0)*5/2.0)+1,10)
        costheta_inv_BIN(bin_ct_inv,ib_r) = costheta_inv_BIN(bin_ct_inv,ib_r)+1

        bin_ca_inv = MIN(floor((ca_inv+1.0)*5/2.0)+1,10)
        cosalpha_inv_BIN(bin_ca_inv,ib_r) = cosalpha_inv_BIN(bin_ca_inv,ib_r)+1

    else
        write(*,*) "baj van"
    endif
endif
!_____
!_____

```

```

!
! Forgasi + kinetikus energia szamolas
!
call rotation (4, transpose(x([1,2,3,5].:)), [mH,mH,mN,ml], Erot_NH2F, Ekin_NH2F) !NH2F-re
Erot_NH2F = Erot_NH2F*Econ
Ekin_NH2F = Ekin_NH2F*Econ
!write(80,*) Erot_NH2F

!
!
! Belso + rezgesi energia szamolas
!
Epot_NH2F = energy_fin - energy_eq_Sn2 !f(real(reshape(transpose(s(:,:)),[15])))
Epot_NH2F = Epot_NH2F * Econ

EB_NH2F = Ekin_NH2F + Epot_NH2F
Erezg_NH2F = EB_NH2F - Erot_NH2F
write(73,*) Ekin_NH2F, Epot_NH2F, EB_NH2F

bin_EB=MIN(floor(EB_NH2F/10)+1,10)
EB_NH2F_BIN(bin_EB,ib_r)= EB_NH2F_BIN(bin_EB,ib_r) + 1

elseif ((rNHmax.le.2.5).and.(rNFgt.3.0).and.(rNI.gt.4.0).and.(rNHmin.le.2.5).and.(rNI.le.3.5)) then
  nNH2 = nNH2 + 1
  write (54,*) natom
  write (54,*) energy_fin
  write (54, '(A2, F20.6, F20.6, F20.6)') "H", x(1,1),x(1,2),x(1,3)
  write (54, '(A2, F20.6, F20.6, F20.6)') "H", x(2,1),x(2,2),x(2,3)
  write (54, '(A2, F20.6, F20.6, F20.6)') "N", x(3,1),x(3,2),x(3,3)
  write (54, '(A2, F20.6, F20.6, F20.6)') "F", x(4,1),x(4,2),x(4,3)
  write (54, '(A2, F20.6, F20.6, F20.6)') "I", x(5,1),x(5,2),x(5,3)
elseif ((rNHmax.gt.2.5).and.(rNFgt.3.0).and.(rNI.gt.4.0).and.(rNHmin.le.2.5)) then
  nIHF = nIHF + 1
  write (55,*) natom
  write (55,*) energy_fin
  write (55,*) "H", x(1,1),x(1,2),x(1,3),x(1,4),x(1,5),x(1,6)
  write (55,*) "H", x(2,1),x(2,2),x(2,3),x(2,4),x(2,5),x(2,6)
  write (55,*) "N", x(3,1),x(3,2),x(3,3),x(3,4),x(3,5),x(3,6)
  write (55,*) "F", x(4,1),x(4,2),x(4,3),x(4,4),x(4,5),x(4,6)
  write (55,*) "I", x(5,1),x(5,2),x(5,3),x(5,4),x(5,5),x(5,6)
elseif ((rNF.le.3.0).and.(rNHmax.gt.2.5).and.(rNI.gt.4.0).and.(rNHmin.le.2.5)) then
  nIH = nIH + 1
  write (56,*) natom
  write (56,*) energy_fin
  write (56,*) "H", x(1,1),x(1,2),x(1,3),x(1,4),x(1,5),x(1,6)
  write (56,*) "H", x(2,1),x(2,2),x(2,3),x(2,4),x(2,5),x(2,6)
  write (56,*) "N", x(3,1),x(3,2),x(3,3),x(3,4),x(3,5),x(3,6)
  write (56,*) "F", x(4,1),x(4,2),x(4,3),x(4,4),x(4,5),x(4,6)
  write (56,*) "I", x(5,1),x(5,2),x(5,3),x(5,4),x(5,5),x(5,6)
elseif ((rNF.le.3.0).and.(rNHmin.gt.2.5).and.(rNI.le.4.0).and.(rHH.le.2.2)) then
  nH2 = nH2 + 1
  write (57,*) natom
  write (57,*) energy_fin
  write (57,*) "H", x(1,1),x(1,2),x(1,3),x(1,4),x(1,5),x(1,6)
  write (57,*) "H", x(2,1),x(2,2),x(2,3),x(2,4),x(2,5),x(2,6)
  write (57,*) "N", x(3,1),x(3,2),x(3,3),x(3,4),x(3,5),x(3,6)
  write (57,*) "F", x(4,1),x(4,2),x(4,3),x(4,4),x(4,5),x(4,6)
  write (57,*) "I", x(5,1),x(5,2),x(5,3),x(5,4),x(5,5),x(5,6)
elseif ((rNHmax.le.2.5).and.(rNFgt.3.0).and.(rNI.gt.4.0).and.(rNHmin.le.2.5).and.(rNI.gt.3.5)) then
  nIF_kulon = nIF_kulon + 1
  write (58,*) natom
  write (58,*) energy_fin
  write (58, '(A2, F20.6, F20.6, F20.6)') "H", x(1,1),x(1,2),x(1,3)
  write (58, '(A2, F20.6, F20.6, F20.6)') "H", x(2,1),x(2,2),x(2,3)
  write (58, '(A2, F20.6, F20.6, F20.6)') "N", x(3,1),x(3,2),x(3,3)
  write (58, '(A2, F20.6, F20.6, F20.6)') "F", x(4,1),x(4,2),x(4,3)
  write (58, '(A2, F20.6, F20.6, F20.6)') "I", x(5,1),x(5,2),x(5,3)
!nincs reakcio
elseif ((rNFgt.3.0).and.(rNHmax.le.2.5).and.(rNI.le.4.0)) then
  n_nr = n_nr + 1

```

```

write (52,*) natom
write (52,*) energy_fin
write (52,*) "H", x(1,1),x(1,2),x(1,3),x(1,4),x(1,5),x(1,6)
write (52,*) "H", x(2,1),x(2,2),x(2,3),x(2,4),x(2,5),x(2,6)
write (52,*) "N", x(3,1),x(3,2),x(3,3),x(3,4),x(3,5),x(3,6)
write (52,*) "F", x(4,1),x(4,2),x(4,3),x(4,4),x(4,5),x(4,6)
write (52,*) "I", x(5,1),x(5,2),x(5,3),x(5,4),x(5,5),x(5,6)

!inverzio-retencio azonositas
NH_1_kk(1) = y(1,1) - y(3,1)
NH_1_kk(2) = y(1,2) - y(3,2)
NH_1_kk(3) = y(1,3) - y(3,3)

NH_2_kk(1) = y(2,1) - y(3,1)
NH_2_kk(2) = y(2,2) - y(3,2)
NH_2_kk(3) = y(2,3) - y(3,3)

NI_k(1) = y(5,1) - y(3,1)
NI_k(2) = y(5,2) - y(3,2)
NI_k(3) = y(5,3) - y(3,3)

HNN_k(1) = NH_1_kk(2)*NH_2_kk(3) - NH_1_kk(3)*NH_2_kk(2)
HNN_k(2) = NH_1_kk(3)*NH_2_kk(1) - NH_1_kk(1)*NH_2_kk(3)
HNN_k(3) = NH_1_kk(1)*NH_2_kk(2) - NH_1_kk(2)*NH_2_kk(1)

NH2I_rel = NI_k(1)*HNN_k(1) + NI_k(2)*HNN_k(2) + NI_k(3)*HNN_k(3)

NH_1_vk(1) = x(1,1) - x(3,1)
NH_1_vk(2) = x(1,2) - x(3,2)
NH_1_vk(3) = x(1,3) - x(3,3)

NH_2_vk(1) = x(2,1) - x(3,1)
NH_2_vk(2) = x(2,2) - x(3,2)
NH_2_vk(3) = x(2,3) - x(3,3)

NI_v(1) = x(5,1) - x(3,1)
NI_v(2) = x(5,2) - x(3,2)
NI_v(3) = x(5,3) - x(3,3)

HNN_v(1) = NH_1_vk(2)*NH_2_vk(3) - NH_1_vk(3)*NH_2_vk(2)
HNN_v(2) = NH_1_vk(3)*NH_2_vk(1) - NH_1_vk(1)*NH_2_vk(3)
HNN_v(3) = NH_1_vk(1)*NH_2_vk(2) - NH_1_vk(2)*NH_2_vk(1)

NH2Iv_rel = NI_v(1)*HNN_v(1) + NI_v(2)*HNN_v(2) + NI_v(3)*HNN_v(3)
!
      if ((NH2I_rel.ge.0.0).and.(NH2Iv_rel.ge.0.0)) then
          n_nr_ret = n_nr_ret + 1
          !ca_ret = cosalpha
          !ct_ret = costheta_Sn2

          !write(110,*) " RET - 1"
          !write(110,*) costheta_Sn2, ca_ret
      elseif ((NH2I_rel.lt.0.0).and.(NH2Iv_rel.lt.0.0)) then
          n_nr_ret = n_nr_ret + 1
          ca_ret = cosalpha
          ct_ret = costheta_Sn2
      elseif ((NH2I_rel.ge.0.0).and.(NH2Iv_rel.lt.0.0)) then
          n_nr_inv = n_nr_inv + 1
      elseif ((NH2I_rel.lt.0.0).and.(NH2Iv_rel.ge.0.0)) then
          n_nr_inv = n_nr_inv + 1
      else
          write(*,*) "baj van"
      endif

!elszallt
else
    n_elszallt = n_elszallt + 1
    write (53,*) natom
    write (53,*) energy_fin
    write (53,*) "H", x(1,1),x(1,2),x(1,3),x(1,4),x(1,5),x(1,6)

```

```

write (53,*) "H", x(2,1),x(2,2),x(2,3),x(2,4),x(2,5),x(2,6)
write (53,*) "N", x(3,1),x(3,2),x(3,3),x(3,4),x(3,5),x(3,6)
write (53,*) "F", x(4,1),x(4,2),x(4,3),x(4,4),x(4,5),x(4,6)
write (53,*) "I", x(5,1),x(5,2),x(5,3),x(5,4),x(5,5),x(5,6)
write (70,*) b, itraj
write (70,*) rNHmax, rNF, rNI
endif

enddo

write (*,*)
write (*,*) b
write (*,*) "HF + NHI      ", nHabs
write (*,*) "I + NH2F      ", nSn2
write (*,*) "IF + NH2      ", nNH2
write (*,*) "IHF + NH      ", nIHF
write (*,*) "IH + NHF      ", nIH
write (*,*) "NIF + H2      ", nH2
write (*,*) "I + F + NH2    ", nIF_kulon
write (*,*) "Nincs reakció ", n_nr
write (*,*) "Elszallt ", n_elszallt
write (*,*)

write (*,*) "inv:", nSn2_inv
write (*,*) "ret:", nSn2_ret

write (10,*)
write (10,*) " _____ "
write (10,*)
write (10,*) b
write (10,*) " _____ "
write (10,*)
write (10,*) "HF + NHI      ", nHabs
write (10,*) "I + NH2F      ", nSn2
write (10,*) "IF + NH2      ", nNH2
write (10,*) "IHF + NH      ", nIHF
write (10,*) "IH + NHF      ", nIH
write (10,*) "NIF + H2      ", nH2
write (10,*) "I + F + NH2    ", nIF_kulon
write (10,*) "Nincs reakció ", n_nr
write (10,*) "Elszallt ", n_elszallt
write (10,*)

write (*,*) nHabs + nSn2 + nNH2 + nIHF + n_nr + n_elszallt + nH2 + nIH + nIF_kulon
write (10,*) "Traj. szam ellenorzes: ", nHabs + nSn2 + nNH2 + nIHF + n_nr + n_elszallt + nH2 + nIH + nIF_kulon

P_nr(ib_r)=dfloat(n_nr)/ntraj
P_Habs(ib_r)=dfloat(nHabs)/ntraj
P_Sn2(ib_r)=dfloat(nSn2)/ntraj
P_NH2(ib_r)=dfloat(nNH2)/ntraj
P_IHF(ib_r)=dfloat(nIHF)/ntraj
P_IF_kulon(ib_r)=dfloat(nIF_kulon)/ntraj
P_elszallt(ib_r)=dfloat(n_elszallt)/ntraj

P_inv(ib_r)=dfloat(nSn2_inv)/ntraj
P_ret(ib_r)=dfloat(nSn2_ret)/ntraj

P_nr_inv(ib_r)=dfloat(n_nr_inv)/ntraj
P_nr_ret(ib_r)=dfloat(n_nr_ret)/ntraj

ICS_nr = ICS_nr + 2*Pi*b*P_nr(ib_r)*nstep
ICS_Habs = ICS_Habs + 2*Pi*b*P_Habs(ib_r)*nstep
ICS_Sn2 = ICS_Sn2 + 2*Pi*b*P_Sn2(ib_r)*nstep
ICS_NH2 = ICS_NH2 + 2*Pi*b*P_NH2(ib_r)*nstep
ICS_IHF = ICS_IHF + 2*Pi*b*P_IHF(ib_r)*nstep
ICS_IF_kulon = ICS_IF_kulon + 2*Pi*b*P_IF_kulon(ib_r)*nstep
ICS_elszallt = ICS_elszallt + 2*Pi*b*P_elszallt(ib_r)*nstep

ICS_inv = ICS_inv + 2*Pi*b*P_inv(ib_r)*nstep

```

```

ICS_ret = ICS_ret + 2*Pi*b*P_ret(ib_r)*nstep

ICS_nr_inv = ICS_nr_inv + 2*Pi*b*P_nr_inv(ib_r)*nstep
ICS_nr_ret = ICS_nr_ret + 2*Pi*b*P_nr_ret(ib_r)*nstep

P_ell = P_nr(ib_r) + P_Habs(ib_r) + P_Sn2(ib_r) + P_NH2(ib_r) + P_IHF(ib_r) + P_elszallt(ib_r) + P_IF_kulon(ib_r)
Write (*,*) P_ell

!_____!
!_____!
! ZPE MEGSZORITASOK folytatás !
!_____!

ntraj_zpeSOFT = ntraj - (nHabs - n_zpeSOFT)
ntraj_zpeHARD = ntraj - (nHabs - n_zpeHARD)
ntraj_zpeNHI = ntraj - (nHabs - n_zpeNHI)

P_zpeSOFT(ib_r)=dfloat(n_zpeSOFT)/ntraj_zpeSOFT
P_zpeHARD(ib_r)=dfloat(n_zpeHARD)/ntraj_zpeHARD
P_zpeNHI(ib_r)=dfloat(n_zpeNHI)/ntraj_zpeNHI

ICS_zpeSOFT = ICS_zpeSOFT + 2*Pi*b*P_zpeSOFT(ib_r)*nstep
ICS_zpeHARD = ICS_zpeHARD + 2*Pi*b*P_zpeHARD(ib_r)*nstep
ICS_zpeNHI = ICS_zpeNHI + 2*Pi*b*P_zpeNHI(ib_r)*nstep

!_____
enddo

!_____
write (*,*)
write (*,*) Ert_Habs_max
write (*,*) Ert_Habs_min

write (10,*) " _____ "
write (10,*)
write (10,*) "ICS ERTEKEK "
write (10,*) " _____ "

write(10,*)
write(10,*)"ICS - PT, Sn2"
write(10,*)
write(10,*(F12.8, F12.8, F12.8)) ICS_Habs, ICS_Sn2

write(10,*)
write(10,*)"ICS - Inv, Ret"
write(10,*)
write(10,*(F12.8, F12.8)) ICS_inv, ICS_ret
write(10,*)
write(10,*)"ICS - NEM REAKTIV Inv, Ret"
write(10,*)
write(10,*(F20.8, F20.8)) ICS_nr_inv, ICS_nr_ret

write(10,*)
write(10,*)"ICS - I+F+NH2, NH2, IHF"
write(10,*)
write(10,*(F12.8, F12.8, F12.8)) ICS_IF_kulon, ICS_NH2, ICS_IHF
write(10,*)
write(10,*)"ICS - ZPE SOFT, HARD, NHI"
write(10,*)
write(10,*(F12.8, F20.8, F20.8)) ICS_zpeSOFT, ICS_zpeHARD, ICS_zpeNHI

!_____
write (10,*) " _____ "
write (10,*)
write (10,*) "REAKCIOVALOSZINUSEGEK"
write (10,*) " _____ "

write(10,*)
write(10,*)"Reakciovaloszinusegek - Habs"
write(10,*)

```

```

do i = 1,35
write(10,'(F10.6, F12.8)') real(i-1), P_Habs(i)
enddo
write(10,*)
write(10,*)"Reakciovaloszinusegek - PT ZPE HARD"
write(10,*)
do i = 1,35
write(10,'(F10.6, F12.8)') real(i-1), P_zpeHARD(i)
enddo

write(10,*)
write(10,*)"Reakciovaloszinusegek - Sn2"
write(10,*)
do i = 1,35
write(10,'(F10.6, F12.8)') real(i-1), P_Sn2(i)
enddo

write(10,*)
write(10,*)"Reakciovaloszinusegek - NH2 + F + I"
write(10,*)
do i = 1,35
write(10,'(F10.6, F12.8)') real(i-1), P_IF_kulon(i)
enddo
!_____
write (10,*) " _____ "
write (10,*)
write (10,*) "COSTHETA"
write (10,*) " _____ "

P_cstheta_Habs(:, :) = cstheta_Habs_BIN(:, :)/ntraj
do i=1,10
do k=1,35
j = k
cstheta_Habs_szigma(i) = cstheta_Habs_szigma(i) + 2*Pi*P_cstheta_Habs(i,k)*nstep*((real(j)*0.5)-0.5)
enddo
cstheta_Habs_szigma_all = cstheta_Habs_szigma_all + cstheta_Habs_szigma(i)
enddo
write (62,*) ICS_Habs
write (62,*) cstheta_Habs_szigma_all
write(10,*)
write(10,*) "cstheta - PT"
do i=1,10
write(10,'(F10.6, F12.8)') (-1+((i-1)*0.2))+0.1, cstheta_Habs_szigma(i)/(ICS_Habs*0.2)
enddo

!-----
P_cstheta_Sn2(:, :) = cstheta_Sn2_BIN(:, :)/ntraj
do i=1,5
do k=1,35
j = k
cstheta_Sn2_szigma(i) = cstheta_Sn2_szigma(i) + 2*Pi*P_cstheta_Sn2(i,k)*nstep*((real(j)*0.5)-0.5)
enddo
cstheta_Sn2_szigma_all = cstheta_Sn2_szigma_all + cstheta_Sn2_szigma(i)
enddo
write(10,*)
write(10,*) "cstheta - Sn2"
do i=1,5
write(10,'(F10.6, F12.8)') (-1+((i-1)*0.4))+0.2, cstheta_Sn2_szigma(i)/(ICS_Sn2*0.4)
enddo

!-----
P_cstheta_inv(:, :) = cstheta_inv_BIN(:, :)/ntraj
do i=1,10
do k=1,35
j = k
cstheta_inv_szigma(i) = cstheta_inv_szigma(i) + 2*Pi*((real(j)*0.5)-0.5)*P_cstheta_inv(i,k)*nstep
enddo
cstheta_inv_szigma_all = cstheta_inv_szigma_all + cstheta_inv_szigma(i)
enddo

```

```

write(10,*)
write(10,*) "costheta - Sn2(inv)"
do i=1,10
write(10,('F10.6, F12.8')) (-1+((i-1)*0.4))+0.2, costheta_inv_szigma(i)/(ICS_inv*0.4)
enddo

!-----
P_costheta_ret(:, :) = costheta_ret_BIN(:, :)/ntraj
do i=1,10
do k=1,35
j = k
costheta_ret_szigma(i) = costheta_ret_szigma(i) + 2*Pi*((real(j)*0.5)-0.5)*P_costheta_ret(i,k)*nstep
enddo
costheta_ret_szigma_all = costheta_ret_szigma_all + costheta_ret_szigma(i)
enddo
write(10,*)
write(10,*) "costheta - Sn2(ret)"
do i=1,10
write(10,('F10.6, F12.8')) (-1+((i-1)*0.4))+0.2, costheta_ret_szigma(i)/(ICS_ret*0.4)
enddo

!-----

write (10,*) " "
write (10,*)
write (10,*) "COSALPHA"
write (10,*) " "

P_cosalpha_Habs(:, :) = cosalpha_Habs_BIN(:, :)/ntraj
do i=1,10
do k=1,35
j = k
cosalpha_Habs_szigma(i) = cosalpha_Habs_szigma(i) + 2*Pi*((real(j)*0.5)-0.5)*P_cosalpha_Habs(i,k)*nstep
enddo
cosalpha_Habs_szigma_all = cosalpha_Habs_szigma_all + cosalpha_Habs_szigma(i)
enddo
write (62,*) cosalpha_Habs_szigma_all
write(10,*)
write(10,*) "cosalpha - PT"
do i=1,10
write(10,('F10.6, F12.8')) (-1+((i-1)*0.2))+0.1, cosalpha_Habs_szigma(i)/(ICS_Habs*0.2)
enddo

!-----
P_cosalpha_Sn2(:, :) = cosalpha_Sn2_BIN(:, :)/ntraj
do i=1,10
do k=1,35
j = k
cosalpha_Sn2_szigma(i) = cosalpha_Sn2_szigma(i) + 2*Pi*((real(j)*0.5)-0.5)*P_cosalpha_Sn2(i,k)*nstep
enddo
cosalpha_Sn2_szigma_all = cosalpha_Sn2_szigma_all + cosalpha_Sn2_szigma(i)
enddo
write(10,*)
write(10,*) "cosalpha - Sn2"
do i=1,10
write(10,('F10.6, F12.8')) (-1+((i-1)*0.4))+0.2, cosalpha_Sn2_szigma(i)/(ICS_Sn2*0.4)
enddo

write (62,*)
write (62,*) ICS_Sn2
write (62,*) ICS_inv
write (62,*) cosalpha_Sn2_szigma_all

!-----
P_cosalpha_inv(:, :) = cosalpha_inv_BIN(:, :)/ntraj
do i=1,10
do k=1,35
j = k
cosalpha_inv_szigma(i) = cosalpha_inv_szigma(i) + 2*Pi*((real(j)*0.5)-0.5)*P_cosalpha_inv(i,k)*nstep

```

```

enddo
cosalpha_inv_szigma_all = cosalpha_inv_szigma_all + cosalpha_inv_szigma(i)
enddo
write(10,*)
write(10,*) "cosalpha - Sn2(inv)"
do i=1,10
write(10,('F10.6, F12.8')) (-1+((i-1)*0.4))+0.2, cosalpha_inv_szigma(i)/(ICS_inv*0.4)
enddo

write (62,*) cosalpha_inv_szigma_all

!-----
P_cosalpha_ret(:,:)= cosalpha_ret_BIN(:,:)/ntraj
do i=1,10
do k=1,35
j = k
cosalpha_ret_szigma(i) = cosalpha_ret_szigma(i) + 2*Pi*((real(j)*0.5)-0.5)*P_cosalpha_ret(i,k)*nstep
enddo
cosalpha_ret_szigma_all = cosalpha_ret_szigma_all + cosalpha_ret_szigma(i)
enddo
write(10,*)
write(10,*) "cosalpha - Sn2(ret)"
do i=1,10
write(10,('F10.6, F12.8')) (-1+((i-1)*0.4))+0.2, cosalpha_ret_szigma(i)/(ICS_ret*0.4)
enddo

!-----
write (10,*) " "
write (10,*)
write (10,*) "TERMEKEK RELATIV TRANSZLACIOS ENERGIAJA"
write (10,*) " "

P_Ert_Habs(:,:)= Ert_Habs_BIN(:,:)/ntraj
do i=1,12
do k=1,35
j = k
Ert_Habs_szigma(i) = Ert_Habs_szigma(i) + 2*Pi*((real(j)*0.5)-0.5)*P_Ert_Habs(i,k)*nstep
enddo
Ert_Habs_szigma_all = Ert_Habs_szigma_all + Ert_Habs_szigma(i)
enddo
write(10,*)
write(10,*) "Ert - PT"
do i=1,12
write(10,('F10.6, F12.8')) ((i-1)*5.0)+2.5, Ert_Habs_szigma(i)/(ICS_Habs*10)
enddo

P_Ert_Sn2(:,:)= Ert_Sn2_BIN(:,:)/ntraj
do i=1,10
do k=1,35
j = k
Ert_Sn2_szigma(i) = Ert_Sn2_szigma(i) + 2*Pi*((real(j)*0.5)-0.5)*P_Ert_Sn2(i,k)*nstep
enddo
Ert_Sn2_szigma_all = Ert_Sn2_szigma_all + Ert_Sn2_szigma(i)
enddo
write(10,*)
write(10,*) "Ert - Sn2"
do i=1,10
write(10,('F10.6, F12.8')) ((i-1)*2.0)+1.0, Ert_Sn2_szigma(i)/(ICS_Sn2*2)
enddo

!-----
write (10,*) " "
write (10,*)
write (10,*) "BELSO ENERGIA"
write (10,*) " "

P_EB_NHI(:,:)= EB_NHI_BIN(:,:)/ntraj
do i=1,12
do k=1,35

```

```

j = k
EB_NHI_szigma(i) = EB_NHI_szigma(i) + 2*Pi*((real(j)*0.5)-0.5)*P_EB_NHI(i,k)*nstep
enddo
EB_NHI_szigma_all = EB_NHI_szigma_all + EB_NHI_szigma(i)
enddo
write(10,*)
write(10,*) "EB - NHI"
do i=1,12
write(10,'(F10.6, F12.8)') ((i-1)*5.0)+2.5, EB_NHI_szigma(i)/(ICS_Habs*10)
enddo

P_EB_NH2F(:, :) = EB_NH2F_BIN(:, :)/ntraj
do i=1,10
do k=1,35
j = k
EB_NH2F_szigma(i) = EB_NH2F_szigma(i) + 2*Pi*((real(j)*0.5)-0.5)*P_EB_NH2F(i,k)*nstep
enddo
EB_NH2F_szigma_all = EB_NH2F_szigma_all + EB_NH2F_szigma(i)
enddo
write(10,*)
write(10,*) "EB - NH2F"
do i=1,10
write(10,'(F10.6, F12.8)') ((i-1)*10.0)+5, EB_NH2F_szigma(i)/(ICS_Sn2*10)
enddo

end
!_____

subroutine pseudo_inverse ( m, matrix, inverse)
integer, intent(in) :: m
integer, parameter :: n = 3
double precision, dimension(n,n), intent(in) :: matrix
double precision, dimension(n,n), intent(out) :: inverse
! -----
!double precision, allocatable :: work(:)
double precision :: work(900)
double precision :: V(n,n), U(n,n), E(n), D(n,n), A(n,n)
character(len=1) :: jobz='V', uplo='u'
integer :: lwork = -1, info, i
!allocate(work(1))
A = matrix
!call dsyev(jobz, uplo, n, V, n, E, work, lwork, info)
!call dgesvd('A','A',n,n,A,n,E,U,n,V,n,work,lwork,info)
lwork = 900 ! work(1)
!if (allocated(work)) deallocate(work)
!allocate(work(lwork))
call dgesvd('A','A',n,n,A,n,E,U,n,V,n,work,lwork,info)
!call dsyev(jobz, uplo, n, V, n, E, work, lwork, info)
D=0.0d0
! write(*,*) 'eigv:', E
do i=1,n
if (dabs(E(i)) .gt. 1.0d-8) then
D(i,i) = 1.0/E(i)
endif
enddo
inverse = matmul(matmul(transpose(V),D),transpose(U))
! if (allocated(work)) deallocate(work)
end subroutine pseudo_inverse

subroutine cross(a, b, c)
double precision, DIMENSION(3), INTENT(OUT) :: c
double precision, DIMENSION(3), INTENT(IN) :: a, b

c(1) = a(2) * b(3) - a(3) * b(2)
c(2) = a(3) * b(1) - a(1) * b(3)
c(3) = a(1) * b(2) - a(2) * b(1)
END subroutine cross

subroutine calcCOM(n,xyz,mass,com)

```

```

implicit none
integer, intent(in) :: n
double precision, dimension(3, n), intent(in) :: xyz
double precision, dimension(n), intent(in) :: mass
double precision, dimension(3), intent(out) :: com
integer :: i
com=0.0
do i=1,n
    com=com+mass(i)*xyz(:,i)
enddo
com=com/sum(mass)
end subroutine calcCOM

subroutine rotation (n, xyz, mass, Erot, Ekin)

    implicit none
    integer, intent (in) :: n !fragmens atomjainak száma
    double precision, dimension (6,n), intent (in) :: xyz
    double precision, dimension (n), intent (in) :: mass
    double precision, intent (out) :: Erot, Ekin

    integer :: i
    double precision, dimension (3) :: com, vcom, j, temp, omega
    double precision, dimension (3,n) :: xc, vc!helyvektorok es seb.vektorok tomegkozepponti rendszerben
    double precision, dimension (3,3) :: moi, moi_inv ! moment of inertia (tehetetlensegi nyomatek)
    double precision, parameter :: ang = 1.8897259886

    call calcCOM (n, xyz(1:3,:), mass, com)    !angstrom
    call calcCOM (n, xyz(4:6,:), mass, vcom)

    xc = xyz(1:3,:) - spread(com,2,n)
    xc = xc*ang !bohr

    vc = xyz(4:6,:) - spread(vcom,2,n)
    !megvan a koordinatarendszer

    !perdulet (j)
    j = 0.0
    moi = 0.0
    Ekin = 0.0
    do i=1,n
        call cross (xc(:,i), vc(:,i), temp) !vektorok keresztszorzata
        j = j + mass(i)*temp

        moi = moi + mass(i)*(reshape([1,0,0,0,1,0,0,0,1],[3,3]) * dot_product(xc(:,i),xc(:,i)) - matmul(reshape(xc(:,i),[3,1]), reshape(xc(:,i),[1,3])))

        Ekin = Ekin + 0.5*mass(i)*dot_product(vc(:,i),vc(:,i)) !dot_product vektorok skalaris szorzatat adja
    enddo

    ! tehetetlensegi nyomatektenzor inverze
    call pseudo_inverse (3, moi, moi_inv)
    omega = matmul(moi_inv, j)

    Erot = 0.5 * dot_product(omega, j)
end subroutine rotation

```