



SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM

Természettudományi és Informatikai Kar

Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

MTA-SZTE Lendület Elméleti Reakciódinamika Kutatócsoport

OTDK DOLGOZAT

A $F^- + PH_2I$ reakció dinamikájának modellezése saját fejlesztésű *ab initio* potenciálisenergia-felületen

KÉSZÍTETTE:

Erdei Laura Csenge

Kémia BSc

TÉMAVEZETŐK:

Dr. Czakó Gábor

egyetemi docens

Dr. Papp Dóra

tudományos munkatárs

Szeged

2024

Lezárva: 2024. 06. 18.

Tartalmi összefoglaló

A számítógépek megjelenésével lehetőség nyílt szoftvereket is bevonni a tudományos kutatásokba. Ezek előnyeit használja ki az elméleti kémia is, ami különféle kémiai rendszerek és reakciók modellezésével foglalkozik. Számítógépes módszereket az egyik legfontosabb szerves reakciótípus, a bimolekuláris nukleofil szubsztitúció (S_N2) vizsgálatára is előszeretettel alkalmaznak. A szén- és nitrogén centrumon lejátszódó S_N2 reakciókat már jóval régebben elkezdtek felderíteni, ezért sok adat áll róluk rendelkezésre. A foszfor, mint központi atom szerepe azonban még kevésbé tisztázott.

Dolgozatom témája a $F^- + PH_2I$ reakció dinamikájának modellezése. Először a már rendelkezésre álló stacionárius pontokból kiindulva random kitérítéseket végeztünk, hogy előállítsuk a kezdeti illesztési készletet egy potenciálisenergia-felület (PES) fejlesztéséhez. Az így kapott pontokra *single point* energiaszámításokat végeztünk ManyHF-BCCD(T)-alapú kompozit módszerrel a MOLPRO programcsomag alkalmazásával. Az analitikus PES fejlesztését a ROBOSURFER programcsomaggal végeztük 1-50 kcal/mol ütközési energia tartományban. Ezután kvázi-klasszikus trajektória szimulációkat végeztünk hét különböző ütközési energián. Az így kapott adatokat saját készítésű elemzőkóddal értékeltük ki.

A *benchmark* és a PES-en kapott energiák jó egyezést mutatnak, átlagosan 1-2 kcal/mol az eltérés. A két fő termékcsatorna közül alacsony ütközési energiákon a szubsztitúció reaktivitása nagyobb, magasabb energiákon pedig a proton absztrakció válik kisebb mértékben dominánssá. A szórási szög eloszlás mindkét csatorna esetén előre szóródási hajlamot mutat, ami a lehasításos mechanizmusra utal. Szubsztitúció esetén a támadási szögnél 90° a preferált, ami egybevág a stacionárius pontok szerkezetével. A relatív translációs energia eloszlásokból azt állapítottuk meg, hogy a szubsztitúció az egész ütközési energia intervallumon inkább indirekt reakció, míg a proton absztrakció nagyobb energiákon direktté válik. Sztereokémiai szempontból a szubsztitúciós termékek nagyobb része inverziós, de az ütközési energia növekedésével a retenció aránya nő.

Eredményeink hozzájárulnak a központi atom és a távozó ion reakciódinamikára gyakorolt hatásának szélesebb körű megértéséhez.

Kulcsszavak: foszfor centrum, S_N2 , proton absztrakció, potenciálisenergia-felület, inverziós gát, ManyHF, kvázi-klasszikus trajektória

Tartalomjegyzék

Tartalmi összefoglaló	2
Tartalomjegyzék.....	3
Rövidítések jegyzéke	4
1. Bevezetés.....	5
2. Irodalmi áttekintés	6
3. Célkitűzések	11
4. Elméleti háttér.....	12
4.1. Kvantumkémiái számítási módszerek alapjai	12
4.1.1. A Hartree–Fock módszer	12
4.1.1.1. A ManyHF módszer	13
4.1.2. Korrelációs módszerek	13
4.1.2.1. Møller–Plesset féle perturbációs módszer	13
4.1.2.2. Csatolt klaszter módszer.....	14
4.1.2.3. Brueckner féle csatolt klaszter módszer.....	14
4.1.2.4. Explicit korrelációs módszerek	14
4.1.2.5. Effektív törzspotenciálok	14
4.1.3. Bázisok	15
4.2. Potenciálisenergia-felület fejlesztése.....	15
4.2.1. ROBOSURFER programcsomag	16
4.3. A kvázi-klasszikus trajektória módszer.....	17
4.4. Elemzőkód.....	19
5. Számítási módszerek	21
5.1. A potenciálisenergia-felület fejlesztése.....	21
5.2. A kvázi-klasszikus trajektóriák futtatása.....	22
6. Az eredmények bemutatása és értékelése.....	23
6.1. Stacionárius pontok és termékcsatornák	23
6.1.1. A reakció energetikája	24
6.2. Termékcsatornák reaktivitása	26
6.3. Szubsztitúciós termékcsatorna.....	27
6.3.1. Sztereokémia	28
6.4. Proton absztrakciós termékcsatorna	31
7. Összefoglalás	33
Irodalomjegyzék.....	35
Köszönetnyilvánítás	36
Függelék	37

Rövidítések jegyzéke

Rövidítés	Angol megnevezés	Magyar megnevezés
aug-cc-pVnZ	<i>augmented-correlation-consistent polarized-Valence-n-Zeta</i>	korreláció-konzisztens diffúz és polarizációs vegyérték n -zéta bázisfüggvények
BCCD	<i>Brueckner coupled cluster with double excitations</i>	Brueckner-féle csatolt klaszter kétszeres gerjesztésekkel
BCCD(T)	<i>Brueckner coupled cluster with double and perturbative triple excitations</i>	Brueckner-féle csatolt klaszter kétszeres és perturbatív háromszoros gerjesztésekkel
CC	<i>coupled cluster</i>	csatolt klaszter
CI	<i>configuration interaction</i>	konfigurációs kölcsönhatás
CCSD(T)	<i>coupled cluster with single, double and perturbative triple excitations</i>	csatolt klaszter egyszeres, kétszeres és perturbatív háromszoros gerjesztésekkel
ECP	<i>effective core potential</i>	effektív törzspotenciál
F12	<i>explicit correlation</i>	explicit korreláció
FS	<i>front-side attack</i>	előlről támadás
GTO	<i>Gauss-type orbital</i>	Gauss-típusú pálya
HF	<i>Hartree–Fock</i>	Hartree–Fock
ICS	<i>integral cross section</i>	integrális hatáskeresztmetszet
MP	<i>Møller–Plesset perturbation method</i>	Møller–Plesset-féle perturbációs módszer
PA	<i>proton abstraction</i>	proton absztrakció
PES	<i>potential energy surface</i>	potenciálisenergia-felület
QCT	<i>quasi-classical trajectory</i>	kvázi-klasszikus trajektória
RMS	<i>root mean square</i>	négyzetes középérték
SI	<i>self-inversion</i>	öninverzió
SCF	<i>self consistent field</i>	önkonzisztens tér
S _N 1	<i>unimolecular nucleophile substitution</i>	unimolekuláris nukleofil szubsztitúció
S _N 2	<i>bimolecular nucleophile substitution</i>	bimolekuláris nukleofil szubsztitúció
STO	<i>Slater-type orbital</i>	Slater-típusú pálya
TS	<i>transition state</i>	átmeneti állapot
W	<i>Walden inversion</i>	Walden inverzió
ZPE	<i>zero-point energy</i>	zérusponyi energia

1. Bevezetés

A számítógépek megjelenésével a XX. század második felében elindult a technológiai forradalom. Olyan tudományos feladatok és problémák is megoldhatóvá váltak, amelyek addig az emberi kapacitást és időt meghaladónak bizonyultak. A különböző ipari és kutatási folyamatok felgyorsultak, és a különböző tudományágak olyan területeit is lehetőség nyílt felderíteni, amikre azelőtt nem volt lehetőség. Egy ilyen új, számítógépes szoftvereket használó, innovatív tudományterületnek számít a kémián belül az elméleti kémia is.

A kémiát még most is a legtöbben csak kísérleti tudományként tartják számon, de ahogy a mondás tartja: elmélet nélkül nincs gyakorlat. Ez fokozottan igaz az elméleti és a kísérleti tudományterületek esetén is. Az elmélet meg tudja magyarázni a kísérlet kimenetelének okait, és ezáltal növeli a későbbi kísérletek tervezhetőségének hatékonyságát. A kísérlet pedig igazolni vagy cáfolni tudja egy újonnan kidolgozott elmélet helytállóságát.

Az elméleti kémia többek között a reakciók mechanizmusainak molekuláris szintű megismerésével és dinamikai vizsgálatával foglalkozik. Az elméleti alapjait a kvantummechanika, a matematika, az informatika és a kémia, azon belül is leginkább az atomok és molekulák szerkezetének leírása szolgáltatja. Ebből is látszik, hogy egy modern és sokrétű tudományterületről van szó. Számítógépek használatával lehetővé vált a számítások gyorsabb és pontosabb elvégzése, és az adatok kiértékelése is jóval hatékonyabb lett. A különböző programokkal készített szimulációk pedig láthatóvá és ezáltal könnyebben megérthetővé teszik a reakciók lejátszódásának és kimenetelének hátterét.

A számítógépes szimulációkat napjainkban előszeretettel alkalmazzák például a gyógyszertervezésben és -fejlesztésben a potenciális gyógyszermolekulák keresésekor. A molekulák tesztelése számítógéppel történik, így nem kell akár több ezer vegyületet szintetizálni és manuálisan ellenőrizni, hanem a rendelkezésre álló ismeretek alapján eldönthető, hogy az adott vegyület megfelel-e a kívánt célnak. Így elkerülhető az anyagpazarlás, ráadásul időt is takarítunk meg.

A szerves kémiai reakciók egyik legismertebb és leggyakoribb típusa a nukleofil szubsztitúció. Az ebbe a csoportba tartozó reakciók mechanizmusáról már sokat tudunk, de például a központi atom vagy a reaktánsokon lévő szubsztituens(ek) megváltoztatása kisebb-nagyobb hatással lehet a keletkező termékekre, a preferált mechanizmusokra, az aktiválási energiára stb... Ez rengeteg különböző reakció vizsgálatát jelenti, ami ezen a területen is indokoltá teszi a számítógépes modellezések használatát.

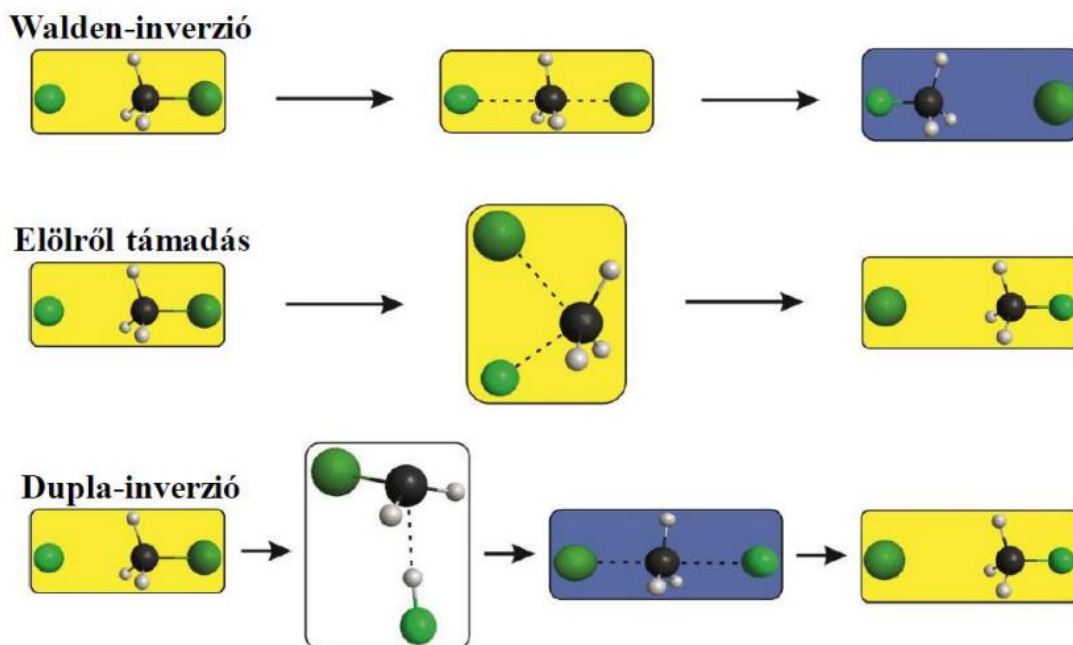
2. Irodalmi áttekintés

Az elektronszerkezet-számítások a hidrogénatom és -molekula, valamint a közöttük lévő reakció vizsgálatával kezdődtek,^{1,2} majd a folyamatos fejlesztéseknek és újabb módszereknek köszönhetően már nagyobb rendszámú atomokat is tartalmazó, poliatomos rendszerek is tanulmányozhatóvá váltak.

Napjainkban például a nukleofil szubsztitúciós (S_N) reakciók feltérképezése az egyik legelterjedtebb, mert a szerves kémiában és a biológiai folyamatokban ez az egyik leggyakoribb és legnagyobb jelentőséggel bíró reakciócsalád. Ezen belül két típus különíthető el a reakciómechanizmus alapján: az unimolekuláris nukleofil szubsztitúció (S_N1) során, az új csoport csak azután köt be, hogy a kezdetben a molekulán lévő szubsztituens már eltávozott, míg a bimolekuláris nukleofil szubsztitúció (S_N2) esetén a régi kötés szakadása és az új kötés létrejötte szimultán játszódik le egy átmeneti állapoton keresztül. Ezek közül az S_N2 az elterjedtebb, és a szén centrumú vegyületek esetén a leggyakoribb.

Ebből kifolyólag az S_N2 reakciókat szén centrumon már elméleti és kísérleti módszerekkel is sokan sokféleképpen tanulmányozták, így a reakciómechanizmusokat már széleskörűen sikerült feltérképezni. Kezdetben, a szubsztitúciós reakciók alapját képező $X^- + CH_3Y \rightarrow Y^- + CH_3X$ rendszereket vizsgálták, ahol X és Y hidrogén vagy halogén atomokat jelölnek. Már az elméleti kémia térhódítása előtt is ismerték az S_N2 reakciók két leggyakoribb mechanizmusát. Legkorábban a hátulról támadásos, vagy ismertebb nevén Walden-inverziós (W)³ és a kicsit ritkábban jelentkező, előlről támadásos (FS) mechanizmust⁴ fedezték fel.

Általában az alacsony gáttal rendelkező vagy akár gátnélküli W mechanizmussal inverziós, míg a viszonylag magas energiagáttal rendelkező FS esetén retenciós termék keletkezik. Inverzióról akkor beszélünk, amikor a reaktáns és a termék konfigurációja ellentétes, a reakció során a molekula esernyőszerűen átfordul, míg retenció esetén a két molekula konfigurációja megegyezik. Ez biztosítja a reakció sztereospecifitását. 2015-ben Szabó István és Czákó Gábor részletesen tanulmányozták a fent említett reakcióutakat a $F^- + CH_3Cl \rightarrow Cl^- + CH_3F$ reakcióra, ahol azt vették észre, hogy már alacsonyabb energiákon is jelentek meg nem várt retenciós termékek. Azt fedezték fel, hogy az így keletkező termékek az addig ismeretlen, dupla inverziós mechanizmussal jönnek létre. A mechanizmus első lépése egy proton absztrakció által indukált inverzió, majd Walden-inverzió megy végbe, ami retenciós terméket eredményez⁵ (1. ábra).



1. ábra: S_N2 reakciómechanizmusok típusai a $F^- + CH_3Cl \rightarrow Cl^- + CH_3F$ reakció példáján. A kék háttér jelöli az inverziót.⁵

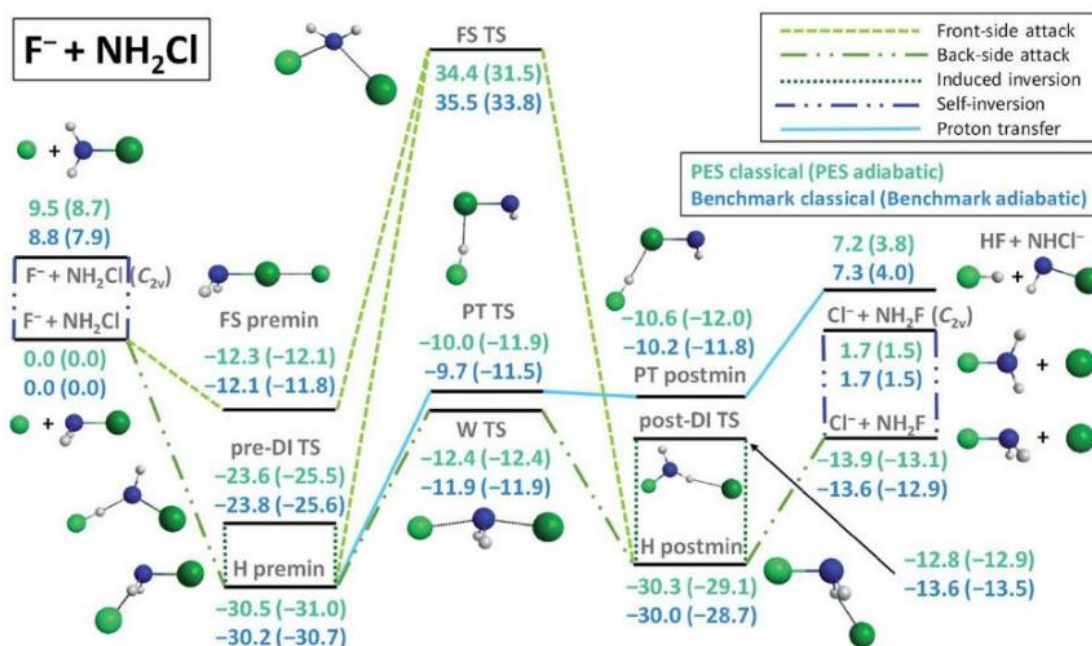
Ezek után kibővítették a reakciók körét és a $X^- + CH_3Y$ [$X, Y = F, Cl, Br, I$] rendszereken is vizsgálták az új mechanizmust, amely során megállapították, hogy a proton absztrakció által indukált inverzió egy általános mechanizmusnak tekinthető az S_N2 reakciókban.⁶

2014-ben egy nemzetközi együttműködés révén létrejött csoport a direkt és indirekt mechanizmusokat is vizsgálták egymással összehasonlítva.⁷ 2016-ban pedig Xie és Hase készített egy összefoglaló tanulmányt az akkor ismert S_N2 mechanizmusokról, amelyben szintén kiemelik az újonnan felfedezett dupla inverziót.⁸ Ezek után 2018-ban csoportunkban is átfogóan tanulmányozták az S_N2 mechanizmusokat a $F^- + CH_3Y$ [$Y = F, Cl, I$] reakciók dinamikáján keresztül.⁹

A mechanizmusok megértésén túl előtérbe került a távozó csoport reakciódinamikára gyakorolt hatásának vizsgálata is. Ennek egyik példája a 2016-ban Czakó Gábor és Roland Wester csoportjai közötti kooperáció során vizsgált $F^- + CH_3Cl$ és $F^- + CH_3I$ reakciók dinamikájának összehasonlítása.¹⁰ Czakó csoportja az elméleti számításokat végezte el, amely eredményeit Wester csoportja keresztezett molekulasugár kísérletekkel támasztotta alá. Mind az elméleti, mind a kísérleti eredményekből az derült ki, hogy a stacionárius pontok hasonlóságának ellenére, a dinamikában mégis különbségek mutatkoznak a távozó ion anyagi minőségétől, az ütközési paraméter nagyságától és a támadás irányától függően.

A központiatom-hatás vizsgálata érdekében egyre több esetben a szén centrumot szilíciumra vagy nitrogénre cserélték. Szilícium esetén a szénhez hasonló vegyértékhéj

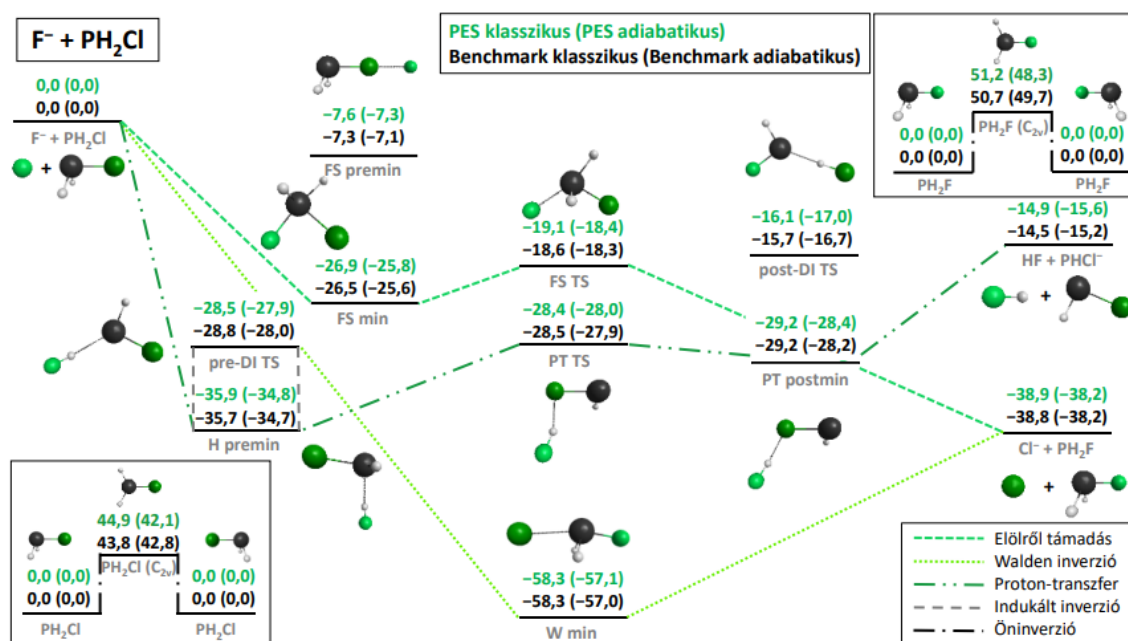
szerkezet ellenére is találtak eltéréseket,¹¹ de a nitrogén, mivel másik főcsoportban van, még több kérdést vetett fel. A négy helyett csupán három ligandum lehetővé teszi a reaktáns és a termék öniverzióját, ami a reaktivitást is növeli a szénközpontú rendszerekhez képest. Először a szénközpontú rendszerekhez hasonlóan $X^- + \text{NH}_2\text{Y}$ [$X, Y = \text{F, Cl, Br, I}$] reakciókat kezdtek vizsgálni, de ezek a számítások a mai módszerekhez képest még alacsony elméleti szinten történtek.¹² 2018-ban kutatócsoportunkban nagy pontosságú *ab initio* módszerekkel is elkezdték felderíteni az $X^- + \text{NH}_2\text{Y}$ [$X, Y = \text{F, Cl, Br, I}$] reakciók stacionárius pontjait¹³ és a $\text{F}^- + \text{NH}_2\text{Cl}$ rendszer dinamikáját a csoportunkban elsők között vizsgálták teljes dimenziós analitikus potenciálisenergia-felület (PES) fejlesztésével. A dinamika szimulációk során felfedezték az ún. hidrogénkötés által indukált multiinverziós mechanizmust is, ami az inkább szén centrumon jellemző dupla inverzió nitrogén centrumú analógiaként értelmezhető¹⁴ (2. ábra).



2. ábra: A $\text{F}^- + \text{NH}_2\text{Cl}$ reakció stacionárius pontjai és az általuk meghatározott sematikus potenciálisenergia-felület. A stacionárius pontok reaktánsokhoz viszonyított relatív energiái CCSD(T)-F12b/aug-cc-pV5Z (+ $\Delta\text{ZPE}[\text{CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ}]$) elméleti szinten és kcal/mol-ban értendőek.¹⁴

A nitrogén után, a periódusos rendszer V. főcsoportjában maradván a foszfor lett a következő állomás a központi atom hatására irányuló kutatásokban. Már 1985-ben megállapították, hogy foszfor centrumon sokkal nagyobb az öninverziós gát, mint a nitrogéntartalmú vegyületeknél, és a gát nagyságát a nagy elektronegativitású szubsztituensek, például a halogén atomok tovább növelik. Ezt azzal magyarázták, hogy a nitrogén könnyebben képez sp hibrid pályákat, így az átfordulás közbeni sík forma kialakulása kevésbé gátolt a

nagyobb kötőszögek miatt, tehát így az elektronok taszítása kisebb mértékű, mint a foszfor esetében.¹⁵ 2006-ban és 2007-ben Bochove, Swart és Bickelhaupt széleskörűen tanulmányozták a foszforcentrumon lejárásódó S_N2 reakciókat. Az eredményeket összehasonlították szén- és szilíciumtartalmú analóg rendszerekkel is. Számításaik alapján elmondható, hogy mind szterikus, mind elektronszerkezeti hatások (pl. a foszfor vegyértéke a molekulában és a szubsztituens anyagi minősége) befolyásolják a reakciógát nagyságát. Továbbá az addig, főleg szén centrumon ismert reakciódinamikától is eltéréseket tapasztaltak.^{16,17} A biológiai rendszerekben betöltött fontos szerepe miatt (pl. foszforiltranszfer) 2017-ben Kolodiazhnyi és Kolodiazhna S_N1 és S_N2 reakciókban is vizsgálta a foszfort tartalmazó rendszerek mechanizmusait és sztereodinamikáját. Azt találták, hogy az S_N2 reakcióban a termékek nagy része inverziós, ami a nagy öninverziós gátból következik.¹⁸ Az öninverzió bekövetkezésének kicsi valószínűsége miatt is érdekessé vált a foszfor centrumú rendszerek részletesebb vizsgálata. Például csoportunkban 2023-ban részletesen, nagy pontosságú *ab initio* módszerekkel feltérképezték az $X^- + PH_2Y$ [$X, Y = F, Cl, Br, I$] rendszerek stacionárius pontjait korrekciós számolásokkal is kiegészítve.¹⁹ Továbbá a $F^- + PH_2Cl$ rendszeren már potenciálisenergia-felület fejlesztésével a reakciódinamikát is tanulmányozták²⁰ (3. ábra).



3. ábra: A $F^- + PH_2Cl$ reakció stacionárius pontjai és az általuk meghatározott sematikus potenciálisenergia-felület. A stacionárius pontok reaktánsokhoz viszonyított relatív energiái CCSD(T)-F12b/aug-cc-pV5Z (+ ΔZPE [CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ]) elméleti szinten és kcal/mol-ban értendők.²⁰

Egy-egy paraméter változtatásán túl összetettebb számítássorozatot is végeztek már, ahol egyszerre több dolgot is vizsgáltak. Például egy 2018-ban végzett kutatásban a nukleofil

részecske, a távozó csoport és a központi atom hatásán túl az oldószert is figyelembe vették a számítások során.²¹

Összefoglalva az eddig leírtakat a foszforközpontú S_N2 reakciók dinamikája még sem a kutatócsoportunk által, sem nemzetközileg nem annyira feltérképezett, mint a szén- vagy nitrogéncentrumú reakcióké. Az eddig közölt eredmények azt mutatják, hogy a foszforcentrumú reakciók még sok érdekességet tartogathatnak a dinamikát illetően. Kutatócsoportunkban szén centrumon már széleskörűen vizsgálták a szubsztituens és távozó csoport hatását, ilyen például a már fentebb említett $F^- + CH_3I$ reakció.²² Továbbá nitrogén központi atommal is elkezdtek foglalkozni, és jelenleg is folyamatban vannak a $F^- + NH_2I$ reakció dinamikájával kapcsolatos számítások.²³ Foszfort tartalmazó rendszerre pedig rendelkezésre álltak stacionárius pontok potenciálisenergia-felület fejlesztéséhez. Ezek alapján a még általunk nem vizsgált $F^- + PH_2I$ reakció dinamikájának tanulmányozása volt a legkézenfekvőbb választás a dolgozatom témájának.

3. Célkitűzések

A jelenleg rendelkezésre álló irodalom feltérképezése és tanulmányozása után, azt állapítottuk meg, hogy már sokféle S_N2 reakciót vizsgáltak -főleg szén és nitrogén centrumú vegyületek esetén-, de a foszfor, mint központi atom reakciódinamikára gyakorolt hatása kvantumkémiai és klasszikus mechanikai számításokkal még kevésbé feltérképezett területnek számít. Továbbá a kutatócsoportunkban már rendelkezésre álltak az $X^- + PH_2Y$ [$X, Y = F, Cl, Br, I$] rendszerek *ab initio* stacionárius pontjai, amelyek alkalmasak potenciálisenergia-felület fejlesztésére. Mindezek alapján a $F^- + PH_2I$ rendszert választottuk ki dolgozatunk témájának.

Fő célunk mind a központi atom, mind a távozó csoport hatásának vizsgálata a $F^- + PH_2I$ reakció dinamikájának tanulmányozása révén. Célul tűztük ki egy nagy pontosságú, globális, teljes dimenziós *ab initio* potenciálisenergia-felület fejlesztését 0-50 kcal/mol ütközési energia tartományban, amelyet a csoportunkban fejlesztett ROBOSURFER programcsomag használatával szeretnénk megvalósítani. Ezután az így kapott potenciálisenergia-felületen különböző ütközési energiákon és azon belül különböző ütközési paraméter értékeken kvázi-klasszikus trajektória szimulációkkal szeretnénk vizsgálni a reakciódinamikát. A kvázi-klasszikus trajektóriák futtatásával nyert adatok elemzését és kiértékelését egy saját készítésű elemzőkóddal szeretnénk elvégezni. Az összes termékcsatornán célunk tanulmányozni a reakcióvalószínűséget és az integrális hatáskeresztmetszetet. A fontosabb termékcsatornák, a szubsztitúció és a proton transzfer esetén az előbbieket mellett a szórási szög, a támadási szög és a relatív translációs energia értékek elemzését is célul tűztük ki. Végül pedig a szubsztitúciós termékek sztereokémiáját is vizsgálni szeretnénk.

4. Elméleti háttér

4.1. Kvantumkémiai számítási módszerek alapjai

A kvantumkémia alapjait Heisenberg és Schrödinger fektették le a XX. század első felében. Heisenberg a mátrixmechanika területén volt úttörő, felfedezései a mai számítások alapjait képezik. Az időfüggő Schrödinger-egyenlet, ami a nemrelativisztikus kvantumkémia alapegyenletének számít, írja le a hullámfüggvény időbeli változását. Az időfüggetlen párja pedig a stacionárius állapotok meghatározását teszi lehetővé egy sajátérték-egyenlet formájában:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (1)$$

ahol $\hat{H}$ a Hamilton-operátor vagy más néven a teljes energia operátor, Ψ az egzakt hullámfüggvény és E a rendszer teljes energiája.

Azonban a Schrödinger egyenlet csak a hidrogénszerű, egy elektront tartalmazó rendszerekre oldható meg analitikusan. Így a többelektronos rendszerekre numerikus, közelítő számítási módszereket kell használni, amelyeknél egy alkalmas bázison sorfejtést alkalmazunk, hiszen sem az egzakt energia, sem a hullámfüggvény egzakt alakja nem ismert.

4.1.1. A Hartree–Fock módszer

A Hartree–Fock (HF) módszer az első volt az *ab initio*, vagyis az alapvető fizikai összefüggéseken és állandókon alapuló elektronszerkezetszámító módszerek közül. A hullámfüggvényt Slater-determináns alakban írjuk fel, ahol a hullámfüggvény egyelektron függvények (egy 3-változós térbeli- és egy 1-változós spinfüggvény) antiszimmetrizált szorzata. Ez a felírási forma biztosítja a Pauli-elv teljesülését, hiszen a Slater-determináns előjelet vált bármely két sor vagy oszlop felcserélésére. A HF módszer sajátértékegyenletei az ún. kanonikus-Hartree–Fock egyenletek:

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

ahol ε_i a pályaaenergia, φ_i a pályafüggvény és $\hat{F}$ az i -edik elektron Fock-operátora.

A számítás iteratív, önkonzisztens tér (*self consistent field*, SCF) módszer alapján dolgozik. Erre amiatt van szükség, mert kezdetben sem a Fock-operátor, sem az azt meghatározó pályafüggvények nem ismertek. Egy kezdetnek általunk választott függvény készlettel kiszámoljuk az energiát meghatározó Fock-operátort, majd azt visszahelyettesítjük a képletbe és így kapunk egy újabb függvényszettet, amivel ismét ki lehet számolni az energiát, és így tovább. Ezt addig ismételjük, amíg többször egymás után közel azonos eredményt nem

kapunk. Minél jobb kezdeti függvényeket választottunk, annál kevesebb iteráció szükséges az önkonzisztenssé váláshoz, és minél kisebb energiaértéket kapunk, annál közelebb kerültünk az egzakt energiához a variációs elv értelmében. Azonban ez a módszer a napjainkban alkalmazottakkal összehasonlítva pontatlannak számít, és az elektronok korrelációját sem veszi figyelembe, mert úgy kezeli az elektronokat, mintha azok egymás átlagos terében mozognának. Sokszor konvergencia problémák is előfordulnak, és azt sem garantálja semmi, hogyha konvergál is a számolás, akkor a HF a lehető legalacsonyabb energiát találta meg.²⁴

4.1.1.1. A ManyHF módszer

A HF-kal számolt energia pontosabbá tehető a ManyHF módszer alkalmazásával. Lényege, hogy a különböző kezdeti pályákkal és megszorításokkal számolt HF energiákat (pl. *Restricted Open-Shell Hartree–Fock* (ROHF), *Unrestricted Hartree–Fock* (UHF) nyílt- és *Restricted Hartree–Fock* (RHF) zárt héjú rendszerek esetén) összehasonlítjuk és kiválasztjuk közülük a legalacsonyabbat, vagyis azt, ami a legközelebb van az egzakt energiához. Előfordulhat az is, hogy a sima HF és a ManyHF módszerrel is ugyanazt az energiát kapjuk, de a legtöbb problémás esetben a ManyHF pontosít az eredményeken, ami hasznos lehet a későbbi gördülékenyebb PES fejlesztés érdekében.²⁵

4.1.2. Korrelációs módszerek

A minél pontosabb energia meghatározásához fontos az elektronok korrelációjának, csatolt mozgásának is a figyelembevétele. A korrelációs módszerek gerjesztett Slater-determinánsokat alkalmaznak, ami azt takarja, hogy bizonyos betöltött pályákat betöltetlen, ún. virtuális pályákra cserélünk. A cserék számától függően beszélhetünk egyszeresen, kétszeresen... gerjesztett determinánsokról. Ide tartoznak a konfigurációs kölcsönhatás (*configuration interaction*, CI), a Møller–Plesset-féle perturbációs (MP) és a csatolt klaszter (*coupled cluster*, CC) módszerek is, de csak az utóbbi kettőnek van napjainkban gyakorlati jelentősége, ezért alább csak ezeket fejtem ki részletesebben.²⁴

4.1.2.1. Møller–Plesset féle perturbációs módszer

A módszer azon alapszik, hogy a vizsgálandó rendszert egy már ismert rendszerhez hasonlítjuk, így a hullámfüggvény és az energia is hasonló lesz. A különbséget a perturbációs tag írja le a következő formula alapján:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V}, \quad (3)$$

ahol $\hat{H}_0$ a referencia operátor, ami az ismert rendszer Hamilton-operátora, λ a perturbációs paraméter és $\hat{V}$ az ún. perturbációs operátor.

A perturbáció rendje szerint beszélhetünk nulladrendű (MP0), elsőrendű (MP1) és másodrendű (MP2) módszerről. Az első még a HF-nál is pontatlanabb, a második a HF-kal azonos energiát ad, a harmadik viszont javulást mutat a HF-hoz képest, ezért ezt szokták alkalmazni. A módszer előnye, hogy méretkonzisztens, hátránya viszont, hogy nem teljesíti a variációs elvet.²⁴

4.1.2.2. Csatolt klaszter módszer

A csatolt klaszter módszerek esetén a hullámfüggvényt leíró egyenlet a következő:

$$\Psi = e^{\hat{T}} \Phi_0, \quad (4)$$

ahol $\hat{T}$ a gerjesztéseket előállító operátor és Φ_0 a referencia hullámfüggvény.

A figyelembe vett gerjesztésektől függően itt is több almódszerről beszélhetünk: csak egyszeres gerjesztés esetén CCS, egyszeres és kétszeres esetén CCSD, egyszeres, kétszeres és háromszoros esetén pedig CCSDT a módszer neve, ahol S, D és T a gerjesztések rendjét jelöli. A Gold Standard-nek jelenleg a CCSD(T) módszer számít, ami háromszoros perturbatív gerjesztést tartalmaz és ezáltal a legjobb számítási idő/pontosság arányt hozza. Hasonlóan az MP módszerekhez ez is méretkonzisztens, de nem variációs.

4.1.2.3. Brueckner féle csatolt klaszter módszer

A Brueckner-féle csatolt klaszter módszer (BCC) az eddigiektől eltérő, új pályákat állít elő a hullámfüggvény jellemzésére, amelyeket Brueckner-pályáknak nevezünk. A CC-hez hasonlóan erre is lehet alkalmazni a gerjesztési korrekciókat, azaz beszélhetünk BCCD és BCCD(T) módszerekről.

4.1.2.4. Explicit korrelációs módszerek

Az MP és CC módszereket kiegészítve explicit korrelált (F12) módszereket is alkalmazhatunk. Ilyenkor az elektronok helyzetének leírására olyan függvényeket használunk a Descartes-koordináták helyett, amelyek explicit módon függenek két elektron távolságától. Ezzel a módszerrel ugyan nő a számításigény, de a pontosság is javulni fog.

4.1.2.5. Effektív törzspotenciálok

Az effektív törzspotenciálok (*effective core potential*, ECP) a számítások további egyszerűsítésére és gyorsítására alkalmazhatóak. Nagyobb atomok esetén (pl. jód) az atommaghoz közelebb lévő elektronokat nem számítjuk bele a korrelációba, hanem egy átlagos potenciáltérként írjuk le őket. Mivel az ECP a skaláris relativisztikus effektusokat is figyelembe veszi a gyorsabb számolás általában pontosabb is.

4.1.3. Bázisok

A hullámfüggvényt, illetve a pályákat közelíthetjük atomokon centrált bázisfüggvények segítségével, amelyek különböző függvényalakokat vehetnek fel. A hidrogén atom Schrödinger egyenletének analitikus megoldásából származó pályák alapján az ún. Slater-típusú pályák (*Slater-type orbital*, STO) a legalkalmasabbak a feladatra, azonban ezekkel nehéz számolni. Ezért a kicsit pontatlanabb Gauss-típusú pályákat (*Gauss-type orbital*, GTO) használjuk az integrálás megkönnyítése érdekében. A STO közelíthető GTO-k lineáris kombinációjaként, ami növeli a pontosságot. Az így felírt bázisok a kontrahált bázisok. Minél több függvényt használunk, annál pontosabb eredményt kapunk, de ezzel együtt maga a számolás is több időbe telik.

Ezeket túl Dunning-féle, másnéven korreláció konzisztens bázisok is léteznek a korrelációs módszerekkel való számításokhoz. Ezek olyan kontrahált bázisok, amelyek tartalmazznak polarizációs- és akár diffúz függvényeket is. Előbbi az atomok környezetének leírását teszi pontosabbá, utóbbi pedig a hosszútávú kölcsönhatásokat hivatott leírni. Az ilyen típusú bázisokat a következőképpen szokás jelölni:

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

ahol a betűk a következőket jelentik: aug-diffúz függvények, cc-korreláció konzisztens, p-polarizációs függvények, V-vegyérték és nZ a felhasítás mértéke (azaz, hogy hány sorozat bázisfüggvényt alkalmazunk a vegyértékpályákra), ami például lehet kétszeres-zéta (*double-zeta*, DZ), háromszoros-zéta (*triple-zeta*, TZ) ...²⁴

4.2. Potenciálisenergia-felület fejlesztése

Kezdetben a reakciókat vizsgáló elméleti kémiai számítások a PES-ek stacionárius pontjainak (átmeneti állapotainak, minimumainak és termékeinek) megkeresésére korlátozódtak. Később azonban megjelentek a dinamika vizsgálatára irányuló módszerek is, amelyek elengedhetlenné váltak egy reakció teljes körű megismeréséhez. A nemrelativisztikus közelítésen kívül más közelítéseket is szokás alkalmazni a számítások egyszerűsítése érdekében. Az egyik legfontosabb ezek közül a Born–Oppenheimer közelítés, amely az atommagok és az elektronok mozgását választja szét. Az elmélet szerint az atommagoknál jóval könnyebb elektronok pillanatszerűen követik a „lassan” mozgó, így egyhelyben állónak tekinthető magokat. Így a mag- és az elektronmozgás és az ezekhez kapcsolódó egyenletek is külön kezelhetők, ami nagyban segíti a dinamikai leírásokat. Például a Hamilton-operátorból kiesik a magok kinetikus energiáját leíró tag, a mag-mag taszítás pedig

konstansnak vehető. A dinamikát a potenciálisenergia-felületen (PES) lehet vizsgálni, ami az atommagok elrendeződésének függvényében adja meg az elektronok energiáját (és a mag-mag taszítást):

$$\hat{H}_e \psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E(\mathbf{R}) \psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}), \quad (5)$$

ahol $\mathbf{r}$ az elektronok koordinátáit jelöli és E az elektronok potenciális energiája adott $\mathbf{R}$ magelrendezés esetén.

Először direkt dinamika módszerrel vizsgálták a reakciókat. A direkt számítások nagyon időigényesnek és nem elég pontosnak bizonyultak, mert milliós/milliárdos nagyságrendű pontban kellett hozzá kiszámolni az atommagokat mozgató erőt, ami az elektronok Schrödinger-egyenletéből számolt potenciális energia negatív gradiensevel egyenlő.

Ezzel szemben az analitikus függvénnyel történő illesztés esetén elegendő néhány tízezer energiapont, így drágább, de pontosabb módszerek is alkalmazhatóak az elektronszerkezeti számításokhoz. Egy $3N - 6$ (kétatomos molekulák esetén $3N - 5$) dimenziós (változós) felületről beszélünk, ahol N az atomok számát jelöli. A függvény néhány ezer paramétert tartalmaz, amelyeket kezdeti pontokra történő illesztéssel határozzuk meg. Így a PES pontosságát a kezdeti pontok és az illesztés határozzák meg. Utóbbi az illesztés négyzetes középhibájával (*root mean square*, RMS) jellemezhető. A függvény egzakt alakja azonban nem ismert, ezért itt is közelítést alkalmazunk. A függvények megválasztása szempontjából fontos tudni, hogy a PES-nek invariánsnak kell lennie a translációra, a rotációra és az azonos atomok permutációjára. Az első két feltétel teljesíthető egy belső koordinátarendszer alkalmazásával. A harmadik feltételt pedig a permutációra invariáns polinomok módszerével lehet biztosítani ún. Morse típusú változók bevezetésével:

$$y_{ij} = \exp\left(-\frac{r_{ij}}{a}\right), \quad (6)$$

ahol r_{ij} az atomok közötti távolságokat jelöli, a pedig egy rögzített paraméter, amely a függvény lecsengését befolyásolja.

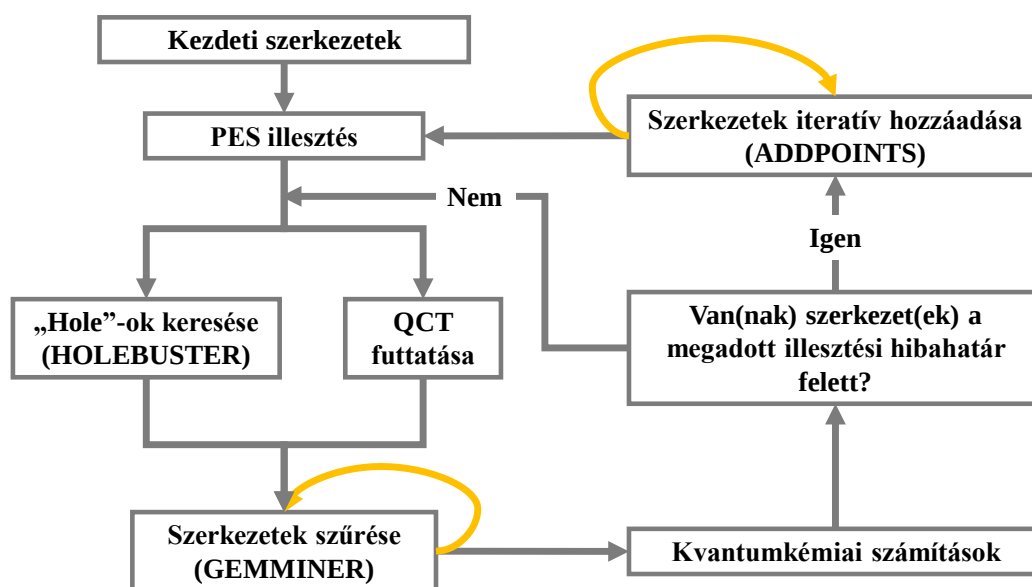
A PES függvényalakú leírásához manapság az invariáns polinomok elméletét veszik alapul. A fejlesztés során meghatározandó koefficiensek száma függ az illesztés rendjétől és az adott molekula permutációs szimmetriájától is. Minél szimmetrikusabb a molekula, annál kevesebb koefficiens szükséges.²⁶

4.2.1. ROBOSURFER programcsomag

A kutatócsoportunkban PES fejlesztésekhez a csoportunk egyik tagja, Győri Tibor által készített ROBOSURFER nevű programcsomagot használjuk.²⁷

A ROBOSURFER az analitikus függvény illesztésén alapuló, teljes dimenziós, globális PES fejlesztését automatizálja iteratív módszerrel. A működése a kezdeti pontokra illesztett PES-en generált új szerkezetek elektronszerkezeti számításán és különböző paraméterek szerinti osztályozásán alapszik. Az adott szerkezet bekerülhet az illesztési készletbe, a *spares* (nem felel meg a kívánt illesztési hiba követelménynek), a *rejects* (az energia a megadott ablakon kívül esik) vagy a *crashes* (a számítás során konvergencia probléma lépett fel) mappába. Így csak azok a pontok kerülnek az illesztési készletbe, amelyek javítják a PES-t.

A program több alegységből épül fel, amelyek meghatározott sorrendben ismétlődnek egy iteráción belül (4. ábra). A HOLEBUSTER alprogram biztosítja a fizikailag értelmetlen minimumok megjelenésének elkerülését, amit általában a kevés számú illesztési pont okoz. A GEMMINER alprogram hasonlítja össze a futtatott kvázi-klasszikus trajektóriákból (lásd bővebben 4.3. fejezet) származó új szerkezeteket a már meglévőkkel, és kiválasztja azokat, amelyek potenciálisan javíthatják a PES-t. Az ADDPOINTS alprogram a *single point* számítások után felülvizsgálja a *spares* tartalmát és szükség esetén áthelyez szerkezeteket. Az ütközési energia manuális növelésével az iterációk addig ismétlődnek, amíg nem találjuk a vizsgált rendszer szempontjából megfelelőnek a PES-t.



4. ábra: A ROBOSURFER programcsomag működésének sematikus rajza. Az ábra az eredeti, cikkbeli változat alapján készült.²⁷

4.3. A kvázi-klasszikus trajektória módszer

A magmozgás leírásához használhatunk kvantumos vagy klasszikus módszereket is, azonban előbbi négy atomnál nagyobb rendszerek esetén problémássá és/vagy

kivitelezhetetlenné teszi a teljes dimenziós számolást a hatalmas számításigény miatt, redukált dimenzióban pedig a reakció szempontjából fontos mozgások kimaradhatnak. Ezért mi egy köztes megoldást alkalmaztunk a magmozgás leírására, ami a klasszikus, newtoni dinamikán alapul és a lehető legtöbb kvantumos hatást is figyelembe veszi. Ezt kvázi-klasszikus trajektória (*quasi-classical trajectory*, QCT) módszernek nevezzük. A módszer előnyei közé tartozik, hogy összetett poliatomos rendszerekre is alkalmazható és a reaktánsok kezdeti belső energiája megfelel egy kvantummechanikai rezgési-forgási állapot energiájának.

Kezdeti feltételként a reaktánsokat egy jól definiált, kvantummechanikai rezgési és forgási állapotból indítjuk, vagyis a kezdeti koordinátákat és sebességvektorokat úgy kell megválasztani, hogy a rendszer energiája ennek megfeleljen. Ezt az állapotot normál-mód mintavételezéssel kaphatjuk meg:

$$Q_k = \frac{\sqrt{2E_k}}{\omega_k} \cos(2\pi R_k) \quad P_k = \sqrt{2E_k} \sin(2\pi R_k) \quad k = 1, 2, \dots, 3N - 6, \quad (7)$$

ahol Q_k a normálkoordináta, P_k az impulzus, N az atomok száma, $R_k \in [0, 1]$ egy random szám és ω_k a harmonikus frekvencia. Az E_k energiák pedig így írhatók fel:

$$E_k = \left(n_k + \frac{1}{2}\right) \omega_k \quad (8)$$

Ha a rezgési kvantumszám (n_k) nulla, akkor beszélünk a kvázi-klasszikus alapállapotról. A reaktánsok normálkoordinátáit és sebességvektorait egy transzformációs mátrix segítségével Descartes-koordinátákká kell alakítani és egy tömegközépponti rendszerben randomizálni kell a reaktánsok orientációját, hogy modellezni tudjuk a véletlenszerű ütközéseket. Egy bimolekuláris reakció esetén az egyik reaktáns tömegközéppontját az origóba helyezve a másik reaktáns tömegközépponti koordinátái így adhatók meg:

$$x = \sqrt{s^2 - b^2} \quad y = b \quad z = 0, \quad (9)$$

ahol s a reaktánsok tömegközéppontjainak kezdeti távolsága és b az ún. ütközési vagy más néven impakt paraméter. A reaktánsok relatív sebessége pedig a következőképpen számolható ki:

$$v_{\text{rel}} = \sqrt{2E_{\text{coll}} \frac{m_A + m_B}{m_A m_B}}, \quad (10)$$

ahol E_{coll} az ütközési energia, m_A és m_B a reaktánsok tömegei.

A QCT számításokat rögzített ütközési energia, ütközési paraméter és rezgési (n) és forgási (pl.: J , K) kvantumszám értékekkel végezzük. Ezek alapján a termékelemzés szempontjából az egyik legfontosabb mennyiség, a reakcióvalószínűség a következő képlettel számolható:

$$P(b, E_{\text{coll}}, n, J, K) = \frac{N_r(b, E_{\text{coll}}, n, J, K)}{N_{\text{össz}}(b, E_{\text{coll}}, n, J, K)}, \quad (11)$$

ahol N_r a reaktív és $N_{\text{össz}}$ az összes trajektóriák száma.

Majd a reakcióvalószínűség ismeretében az integrális hatáskeresztmetszet (*integral cross section*, ICS) is megkapható:

$$\sigma(E_{\text{coll}}, n, J, K) = \int_0^{b_{\text{max}}} 2\pi b P(b, E_{\text{coll}}, n, J, K) db \quad (12)$$

ahol b_{max} a maximális ütközési paraméter, amelynél nagyobb b értéknél már nem játszódik le reakció.²⁶

4.4. Elemzőkód

A QCT módszerrel kapott fájlokban lévő szerkezeteket egy saját készítésű elemzőkóddal értékeltük ki (lásd Függelék). Az elemzőkód *fortran* programozási nyelven íródott. A kód a beolvasott adatok alapján (a hely- és sebességvektorok koordinátái minden atomra mindegyik trajektória kezdetén és végén) a következőket vizsgálta meg és számolta ki: termékazonosítás, reakcióvalószínűség, integrális hatáskeresztmetszet, szórási szög, támadási szög, relatív translációs energia, inverzió és retenció elkülönítése. Továbbá a szórási szög, a támadási szög és a relatív translációs energia esetén eloszlásokat is számoltunk a két fő termékcsatornára, a szubsztitúcióra és a proton absztrakcióra. Az említett mennyiségek esetén az értékeket egyenlő nagyságú intervallumokba, ún. binekbe soroltuk. Ezután külön-külön a binekre is számoltunk reakcióvalószínűséget és integrális hatáskeresztmetszetet, amelyekből eloszlási görbéket készítettünk.

A termékazonosítás a termékek egyensúlyi szerkezetének ismeretében történt. A kötéshosszakra megfelelő számú feltételt megadva az adott termék egyértelműen azonosíthatóvá válik, továbbá az is megmondható, hogy egyáltalán történt-e reakció. Az atomok közötti kötéshosszakra az átlagosnál nagyobb értékeket adtunk meg, hogy a rezgésileg gerjesztett termékeknel az esetlegesen megnyúlt kötések is számításba vegye a program. A besorolás helyességét néhány esetben vizuálisan ellenőriztük a MacMolPlt program segítségével.

A szórási szög azt adja meg, hogy a reakció lejátszódása után a termékek milyen irányba szóródnak a reaktánsok kezdeti mozgásához viszonyított helyzethez képest. Ezt az értéket a megfelelő fragmensek tömegközépponti sebességvektorai által bezárt szöggént adjuk meg. A 180° jelenti a visszaszórást, a 0° pedig az előre szórást. Általában a szög koszinuszát számoljuk ki, így az eredmény egy -1 és $+1$ közé eső valós szám lesz.

A támadási szög azt mutatja meg, hogy a támadó részecske, ebben az esetben a F^- , milyen irányban közelíti meg a másik reaktánst, a PH_2I -t a reakció lejátszódása előtt. Ennek értékét a foszforból a jódba mutató helyvektor és a PH_2I molekula tömegközépponti sebességvektora által bezárt szög adja. A 0° jelenti az előlről, a 180° pedig a hátulról támadást.

A termékek relatív translációs energiáját a következő képlet alapján számítjuk ki:

$$E_{\text{trans}} = \frac{1}{2} \mu \mathbf{v}_{\text{rel}}^2, \quad (13)$$

ahol μ a redukált tömeg és $\mathbf{v}_{\text{rel}}$ a termékek relatív sebességvektora.

A sztereodinamikát csak a szubsztitúciós reakcióút termékei esetén vizsgáltuk, mert a már fentebb tárgyalt nagy öninverziós gát miatt foszforcentrumon kicsi az öninverzió esélye. Azt, hogy inverziós vagy retenciós terméket kaptunk, a helyvektorok segítségével határoztuk meg. A PH_2I reaktáns esetén kiszámítottuk a két vektort, ami a foszfortól a hidrogénekbe mutat, és vettük ezek keresztszorzatát. Majd a foszfortól a jódba mutató vektort is meghatároztuk, és az előzőleg számított keresztszorzati vektorral képeztük a skaláris szorzatát. Ugyanezt a PH_2F szubsztitúciós termékre is elvégeztük. Ha a kapott szám mindkét esetben pozitív vagy negatív, akkor a termék retenciós, az előjelek eltérése esetén pedig inverziós.

5. Számítási módszerek

5.1. A potenciálisenergia-felület fejlesztése

A PES fejlesztés kiindulásaként szolgáló stacionárius pontok CCSD(T)-F12b/cc-pVTZ-F12 elméleti szinten lettek optimalva¹⁹ a MOLPRO programcsomaggal, amit a későbbiekben is használtunk. Először az összes pontra kitérített szerkezeteket generáltunk a Descartes-koordináták random számmal történő szorzásával; a reaktánsok és a termékek esetén 1000, az átmeneti állapotoknál és minimumoknál pedig 500 darabot. A több fragmensből álló pontoknál a kisebb fragmenst véletlenszerűen körbe szórtuk a nagyobb tömegközéppontja körüli 2,5-15,0 Å intervallumban.

A csoportban folytatott korábbi számítások tapasztalatai alapján²⁰ egy kompozit módszert alkalmaztunk a kitérített szerkezetek *single point* számításainál. A módszer a CCSD-F12b és a Brueckner féle BCCD(T) módszerek kombinációjaként jön létre:

$$\text{CCSD-F12b/aug-cc-pVTZ} + \text{BCCD(T)/aug-cc-pVTZ} - \text{BCCD/aug-cc-pVTZ},$$

ahol a jó bázis konvergenciát az első tag biztosítja, a háromszoros perturbatív gerjesztést pedig a Brueckner módszer írja le.²⁸

Először HF alapú fejlesztéssel próbálkoztunk, de ez a vizsgált reakció esetében sikertelennek bizonyult. A fizikailag értelmetlen szerkezetek száma nagyon lassan csökkent, így nem tudtunk eljutni kellően magas ütközési energiáig. Ezután úgy döntöttünk, hogy megismételjük a *single point* számolásokat ManyHF módszerrel és így indítjuk el az újabb fejlesztést, amely végül a QCT-hez szükséges koefficienseket szolgáltatta.

A már korábban tárgyalt ROBOSURFER programcsomaggal történő fejlesztés 2377 iteráción keresztül zajlott hatodrendű illesztéssel a következő ütközési energiákon (kcal/mol): 1 (0), 10 (232), 20 (365), 30 (924), 40 (2048) és 50 (2230), ahol a zárójelben lévő szám jelöli az első olyan iterációt, ami az adott ütközési energián futott. Még a ManyHF alapú fejlesztés során is azt tapasztaltuk, hogy a csoport eddigi fejlesztéseihez viszonyítva lassabban javul a PES, ezért a hasonlósági paraméter²⁷ csökkentésével és a célpontosság²⁷ növelésével próbáltuk javítani az illesztési készletet. Mindkét paraméter a pontok illesztési készletbe való bekerülését szabályozza. A hasonlósági paramétert a következőképpen változtattuk: 0,030 (0) és 0,025 (340), ahol a zárójelben lévő szám jelöli az első olyan iterációt, ami az adott hasonlósági paraméterrel futott. A célpontosság értéke (kcal/mol-ban) pedig így változott a fejlesztés során: 0,5 (0), 1,0 (460), 1,5 (836) és 2,0 (1581), ahol a zárójelben lévő szám jelöli az első olyan iterációt, ami az adott célpontossággal futott. A fejlesztés végén 52662 pontot tartalmazott az

illesztési készlet és a szabad reaktánsok energiájához viszonyított legalsó régióban (ahol az energia kisebb mint 10,00 kcal/mol, a globális minimumhoz ($W_{\min}$) viszonyítva pedig kisebb, mint kb. 80,00 kcal/mol) az RMS értéke 1,71 kcal/mol volt.

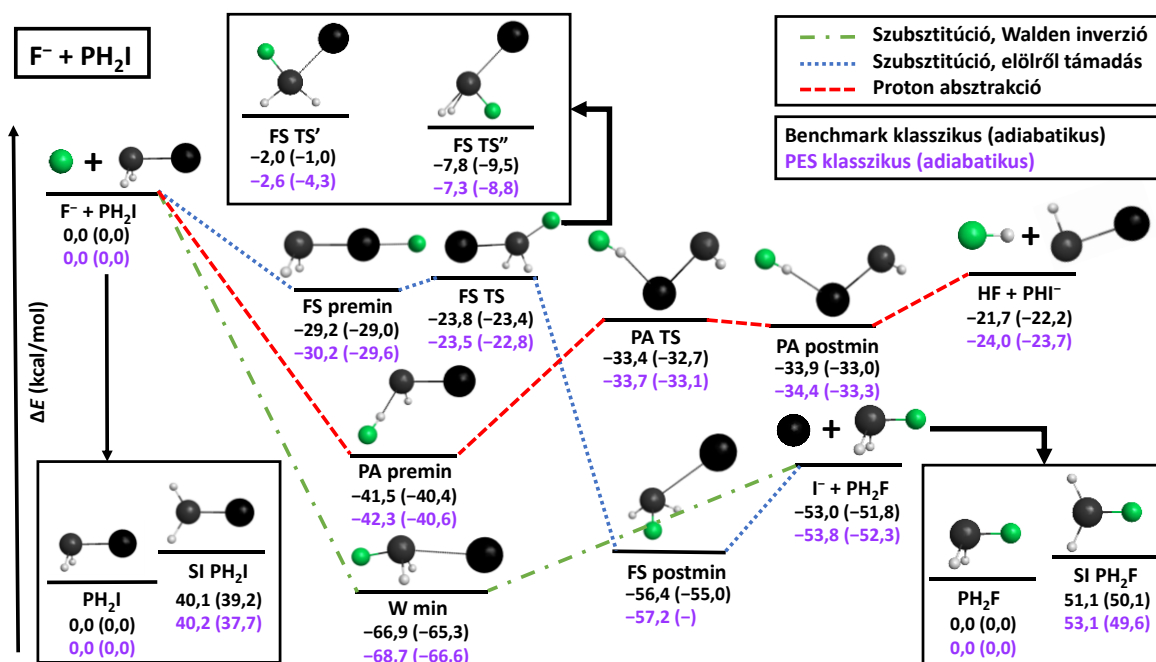
5.2. A kvázi-klasszikus trajektóriák futtatása

Az utolsó, 2377. iteráció koeficiensei alapján először optimáltuk a stacionárius pontokat a PES-en, hogy majd az így kapott klasszikus és adiabatikus energiák összehasonlíthatóak legyenek a már meglévő *benchmark* értékekkel.

A trajektóriák futtatását a 4.3. fejezetben tárgyalt kvázi-klasszikus módszer szerint végeztük. Csak alapállapotra vonatkozó trajektóriákat futtattunk 0,9; 6,9; 10,0; 20,0; 30,0; 40,0 és 46,1 kcal/mol ütközési energiákon (E_{coll}). Azért ezeket az energiákat használtuk, hogy a kapott eredmények összehasonlíthatóak legyenek a csoportunkban ugyanezek az energiákon vizsgált korábbi reakciók dinamikájával. A legkisebb ütközési energián 0-30 bohr, a többin pedig 0-17 bohr ütközési paraméter (b) értékeken dolgoztunk 1 bohr-os lépésközzel. Egy b értéken 5000 trajektóriát futtattunk, ami összesen 695.000 db trajektóriát jelent.

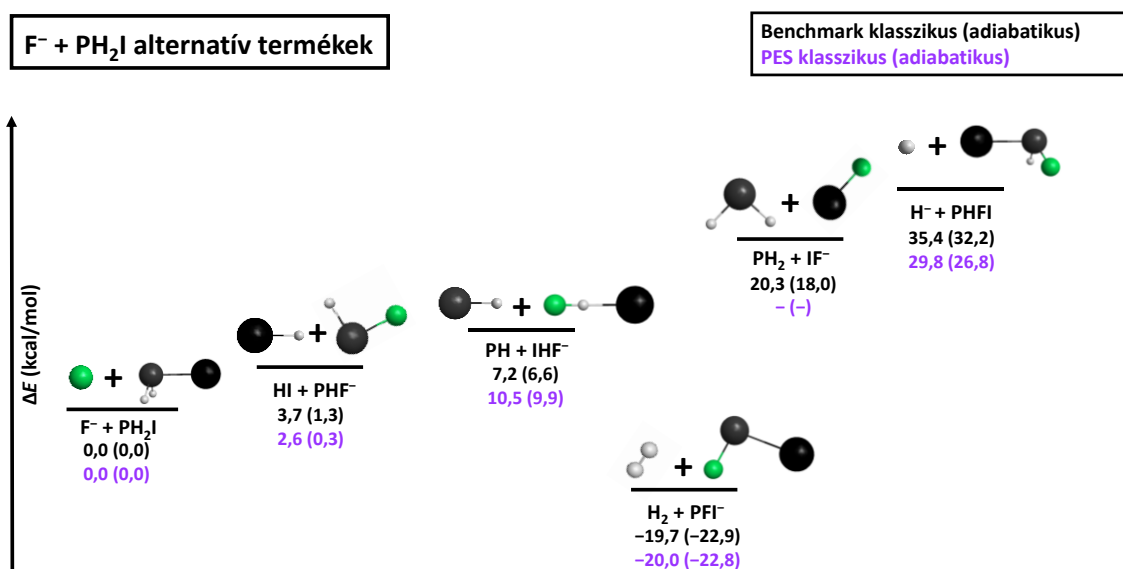
6. Az eredmények bemutatása és értékelése

6.1. Stacionárius pontok és termécsatornák



5. ábra: A $F^- + PH_2I$ reakció stacionárius pontjai és az általuk meghatározott sematikus potenciálisenergia-felület. A reaktánsokhoz viszonyított klasszikus (adiabatikus) *benchmark* és PES relatív energiák kcal/mol-ban értendők. A stacionárius pontok szerkezetei és a CCSD(T)-F12b/cc-pVQZ-F12 elméleti szinten, a megfelelő korrekciókkal számolt *benchmark* energiák Ballay Boldizsár korábbi munkájából származnak.¹⁹

Csoportunkban a $F^- + PH_2I$ reakció stacionárius pontjainak feltérképezése során (a reaktánsok és a termékek mellett) 5 minimumot és 4 átmeneti állapotot azonosítottak (lásd 5. ábra).¹⁹ A reakciónál két fő csatorna figyelhető meg: az egyik a szubsztitúció, ami $I^- + PH_2F$ termékeket eredményez, a másik pedig a proton absztrakció (PA) (másnéven proton transzfer (PT)), ami pedig $HF + PHI^-$ termékeket ad. Előbbi két különböző mechanizmussal is végbe mehet: Ha a rendszer a W min-be kerül, nagy valószínűséggel teljesen végbemegy a reakció, mivel így a reakció gátnélküli, és egy mély energiájú, termékszerű minimumon keresztül játszódik le. Ez máris eltér a C- és N-centrumú reakcióktól, ugyanis ezeknél magasabb energiájú W TS figyelhető meg.^{22,23} A másik szubsztitúciós mechanizmus az előlről támadás, ami a PA-hoz hasonlóan egy premin-TS-postmin úton megy végbe. A FS premin szerkezetében megjelenik a jódot tartalmazó rendszerekre jellemző (itt $I \cdots F$) halogén kötés.^{22,23} Összehasonlítva a $F^- + PH_2Cl$ reakcióval, a távozó csoport minősége a stacionárius pontok szerkezetét jelentősen nem befolyásolja, az energiaértékek is csak kisebb mértékben térnek el negatív irányba a jódot tartalmazó rendszer esetén.²⁰



6. ábra: A $F^- + PH_2I$ reakció alternatív termékei és azok klasszikus (adiabatikus) *benchmark* és PES energiái a reaktánsokhoz viszonyítva kcal/mol egységben. A termékek szerkezete és a CCSD(T)-F12b/cc-pVQZ-F12 elméleti szinten, a megfelelő korrekciókkal számolt *benchmark* energiák Ballay Boldizsár korábbi munkájából származnak.¹⁹

A 6. ábrán a reakció ötféle alternatív terméke látható. A későbbiekben tárgyalt kis reaktivitásuk miatt ezek részletes elemzése nem képezi a dolgozat részét.

6.1.1. A reakció energetikája

Összességében elmondható, hogy az összes stacionárius pont (bizonyos alternatív termékek kivételével) a reaktánsokhoz képest alacsonyabb energiával rendelkezik. Ez szintén újdonság a C- és N-centrumhoz képest, ahol viszont megjelennek pozitív energiaértékek is, például a proton absztrakciós termék reakcióhőjénél.^{22,23} A 5. ábra adatai alapján mind a termodinamikai (nagyon negatív, exoterm reakcióhő), mind a kinetikai (W min gátnélküli út) kontroll szerint az S_N2 reakció tűnik kedvezményezettnek a PA-val szemben. Az alternatív termékek esetén egyedül a $H_2 + PFI^-$ rendelkezik exoterm reakcióhővel, ami a többihez képest nagyobb reaktivitást feltételez.

A foszfor centrum egyik legnagyobb érdekességét a nitrogénhez képest jóval magasabb öninverziós (*self-inversion*, SI) gátak adják. (A szén centrum körül a ligandumok száma miatt gyakorlatilag nem lehetséges öninverzió.) Emiatt a reaktáns öninverziójának lehetősége nagyon csekély, ahogy azt már csoportunkban is bebizonyították.²⁰ Azonban a szubsztitúció nagyon exoterm reakcióhője miatt gerjesztett termék is keletkezhet, ami a PH_2F molekula invertálódását eredményezheti.

A *benchmark* és PES energiákat összehasonlítva az mondható el, hogy átlagosan 1,3 kcal/mol köztük az eltérés, vagyis az RMS értékét (1,71 kcal/mol) és az eltérő elméleti szinten

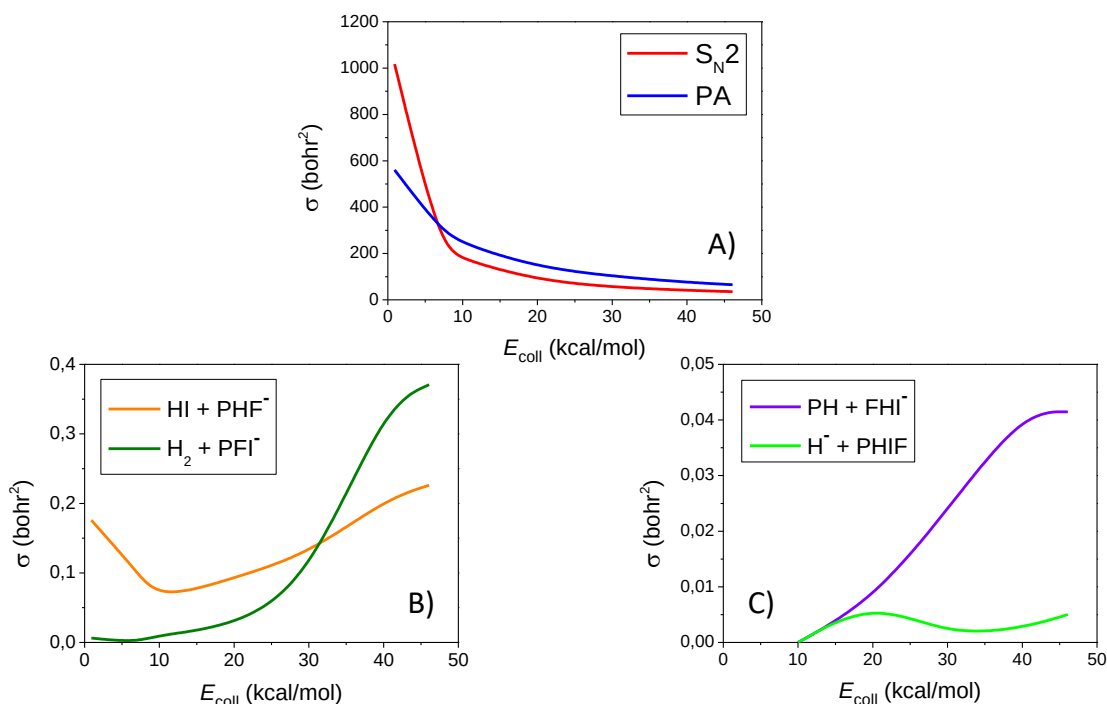
történő számolást is figyelembe véve jó egyezést mutatnak (a számok részletesebben az 1. táblázatban láthatóak). A fontosabb stacionárius pontok és termékek esetén a legtöbbször kevesebb, mint 1 kcal/mol a különbség, vagyis az alternatív termékek miatt nő meg az átlag. Ennek okát a $\text{PH}_2 + \text{FI}^-$ példáján szeretném bemutatni, amelynél látszik is, hogy a 6. ábrán nincs feltüntetve PES energia: Optimálás után a *benchmark* értékhez képest kb. 20 kcal/mol-lal nagyobb energiát kaptunk, ezért utána néztünk és rájöttünk, hogy ebben a régióban túl kevés kezdeti pont állt rendelkezésre. A kitérített szerkezetek több, mint fele nem konvergált a *single point* számolás során, így a ROBOSURFER-nek nem volt elegendő adata a pontos illesztéshez. Valószínűleg ez történt a többi alternatív termékénél is, csak kisebb mértékben. Az FS postmin-nél hiányzó PES adiabatikus energia értékét az optimáláskor kapott rossz frekvenciák és így a ZPE hiánya miatt nem közöltük.

1. táblázat: A $\text{F}^- + \text{PH}_2\text{I}$ reakció stacionárius pontjainak klasszikus és adiabatikus *benchmark* és PES-en optimált energiái, és a közöttük lévő különbség a reaktánsokhoz viszonyítva kcal/mol egységben.

	klasszikus			adiabatikus ^d		
	$E_{\text{rel}} (\text{PES})^a$	$E_{\text{rel}} (\text{bm})^b$	ΔE_{rel}^c	$E_{\text{rel}} (\text{PES})^a$	$E_{\text{rel}} (\text{bm})^b$	ΔE_{rel}^c
$\text{F}^- + \text{PH}_2\text{I}$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
W min	-68,73	-66,88	1,85	-66,65	-65,27	1,38
FS TS	-23,49	-23,78	0,29	-22,80	-23,38	0,58
FS TS'	-2,57	-1,98	0,59	-4,25	-1,02	3,23
FS TS''	-7,25	-7,83	0,58	-8,82	-9,46	0,64
FS premin	-30,21	-29,24	0,97	-29,57	-29,03	0,54
FS postmin	-57,23	-56,35	0,88	–	–	–
PA premin	-42,34	-41,52	0,82	-40,57	-40,35	0,22
PA postmin	-34,37	-33,94	0,43	-33,27	-32,99	0,28
PA TS	-33,69	-33,40	0,29	-33,10	-32,69	0,41
$\text{HF} + \text{PHI}^-$	-23,99	-21,69	2,30	-23,69	-22,15	1,54
$\text{I}^- + \text{PH}_2\text{F}$	-53,78	-52,98	0,80	-52,27	-51,78	0,49
SI PH_2F	-0,65	-1,92	1,27	-2,67	-1,72	0,95
SI PH_2I	40,19	40,05	0,14	37,69	39,20	1,51
$\text{HI} + \text{PHF}^-$	2,61	3,65	1,04	0,35	1,25	0,90
$\text{PH} + \text{FHI}^-$	10,51	7,17	3,34	9,92	6,58	3,34
$\text{PH}_2 + \text{FI}^-$	–	20,26	–	–	18,01	–
$\text{H}^- + \text{PHIF}$	29,77	35,42	5,65	26,77	32,16	5,39
$\text{H}_2 + \text{PFI}^-$	-19,97	-19,69	0,28	-22,75	-22,93	0,18

^a A reaktánsokhoz viszonyított PES-en kapott energia kcal/mol-ban; ^b A reaktánsokhoz viszonyított *benchmark* energia kcal/mol-ban; ^c Az előbbi két energia különbsége abszolútértékben; ^d A klasszikus és a zérusponti energia összege

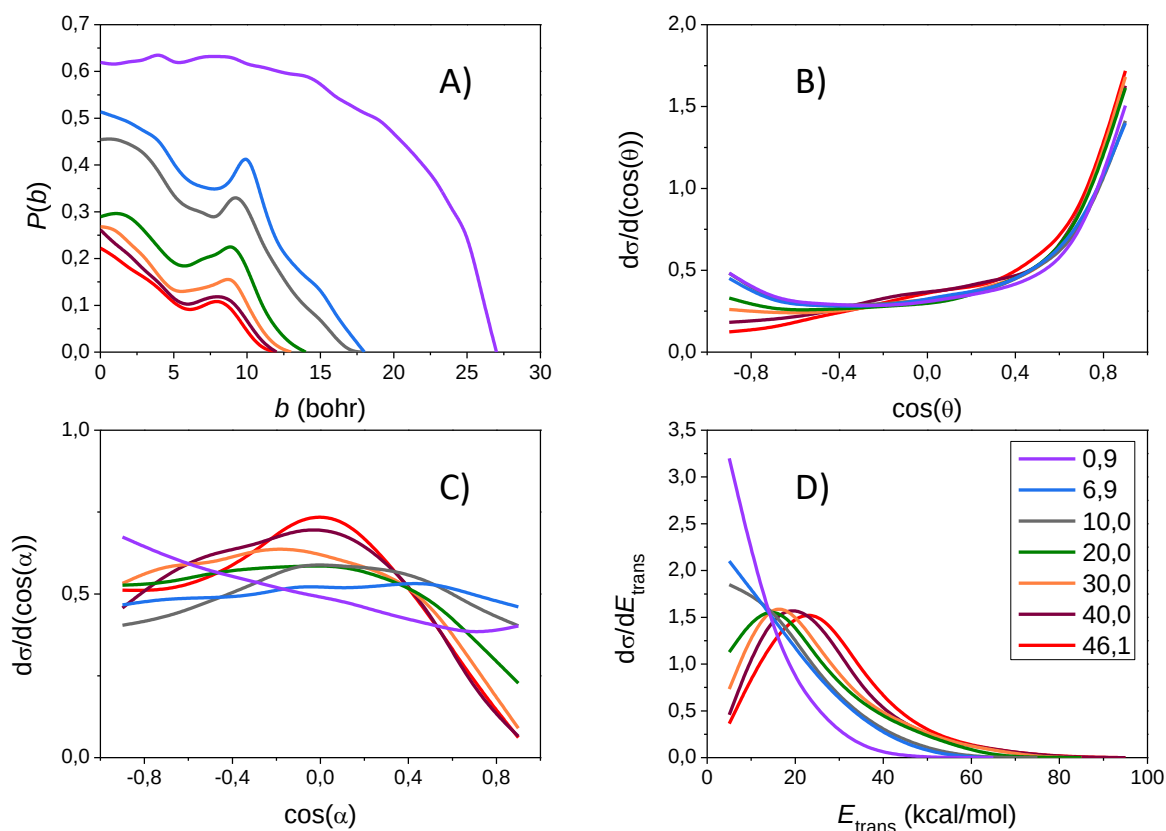
6.2. Termécsatornák reaktivitása



7. ábra: A $\text{F}^- + \text{PH}_2\text{I}$ reakció termécsatornáinak integrális hatáskeresztmetszet (σ) értékei az ütközési energia (E_{coll}) függvényében.

A dinamika vizsgálatát a reakcióvalószínűség, majd az abból számolt integrális hatáskeresztmetszet (*integral cross section*, ICS), másnéven reaktivitás elemzésével kezdtük. A 7. ábrán látható, hogy nagyságrendbeli különbségek vannak a reaktivitásban a fő- és alternatív termékek között. A vártan megfelelően alacsony ütközési energiákon a szubsztitúció bizonyult reaktívabbnak, viszont magasabb energiákon a PA dominál (7. ábra A) grafikon). Ez azzal magyarázható, hogy kis energiákon a rendszer könnyen „beleeshet” a mély W min-be, viszont a magasabb ütközési energiák csökkenő reakcióideje a PA (és az FS) útvonalaknak kedvez. Erről pontosabban azonban csak ZPE megszorításokkal kapott eredmények után lehet mondani. Az alternatív termékekről általánosságban az mondható el, hogy az ütközési energia növelésével nő az ICS értéke. Itt is a vártan megfelelően a $\text{H}_2 + \text{PFI}^-$ reaktivitása a legnagyobb, de a $\text{HI} + \text{PHF}^-$ is összemérhető vele (7. ábra B) grafikon). Ez amiatt lehet, hogy az esetlegesen rezgésileg gerjesztett szubsztitúciós termékeknél a jodidion képes leszakítani egy protont a PH_2F termékről. A másik két alternatív termék reaktivitása elhanyagolható mértékű (7. ábra C) grafikon).

6.3. Szubsztitúciós termékcsatorna



8. ábra: A $F^- + PH_2I$ rendszer S_N2 termékcsatornájára vonatkozó A) reakcióvalószínűségek (P) az ütközési paraméter (b) függvényében, B) szórási szög (θ) eloszlás, C) támadási szög (α) eloszlás és D) relatív transzlációs energia (E_{trans}) eloszlás különböző kcal/mol értékű ütközési energiákon (E_{coll}) feltüntetve.

A szubsztitúciós csatornánál a reakcióvalószínűség (P) és a legnagyobb ütközési paraméter érték (b_{max}), ami felett P nullával egyenlő, is csökken az ütközési energia (E_{coll}) növelésével (8. ábra A) grafikon). Amikor az ütközési energia 0,9 kcal/mol, akkor $b_{max}=27$ bohr, 46,1 kcal/mol értéknél viszont $b_{max}=12$ bohr. Kisebb ütközési energiákon több ideje van megfelelően orientálódni a reaktánsoknak, így nagyobb valószínűséggel játszódik le reakció. 5-10 bohr között egy lokális maximum látszik a görbéken, ami a nagyobb b értékeken megjelenő lehasítós mechanizmusra utal. Ezek a maximumok a $F^- + PH_2Cl$ reakció esetén csak kisebb mértékben jelentkeznek,²⁰ C- és N-centrumon pedig egyáltalán nem jelennek meg.^{22,23} A legkisebb ütközési energián még az indirekt és a visszapatтанásos mechanizmus is jellemző, ezért tér el a görbe alakja a többitől.

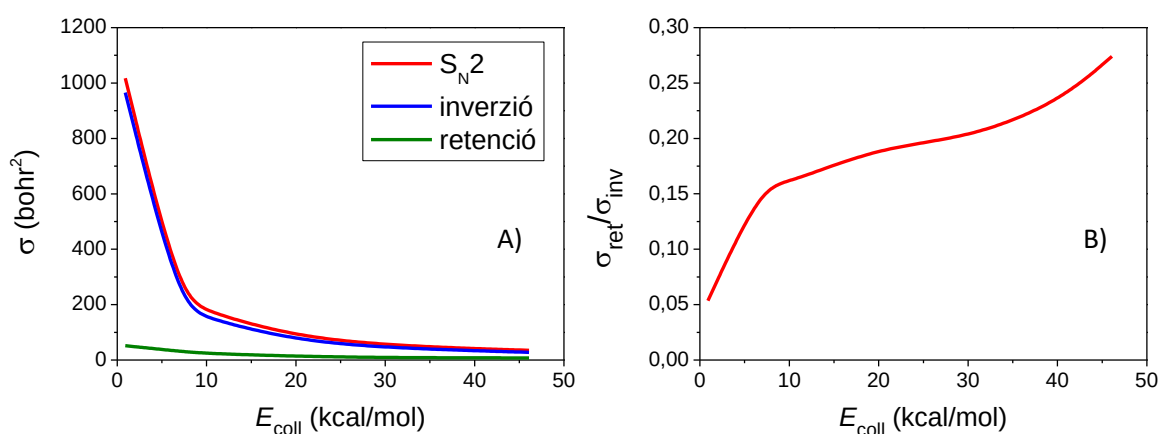
A szórási szög eloszlási görbék a vizsgált ütközési energia tartományban majdnem együtt futnak, vagyis a termékek reakció utáni tovább haladásának iránya kevésbé függ E_{coll} értékétől (8. ábra B) grafikon). A pozitív $\cos(\theta)$ értékek alapján megállapítható, hogy a PH_2F

szubsztitúciós termék nagy mértékben előre szóródik, ami a lehasításos mechanizmus velejárója. Tehát az A) és B) grafikont összegezve az mondható el, hogy kis b -n a visszaszórás, míg nagyobb b -n és magasabb ütközési energián az előre szórás dominál.

A támadási szög eloszlások (8. ábra C) grafikon) alacsonyabb ütközési energiákon megközelítőleg izotróp jellegűek, mert a reaktánsoknak ilyenkor van idejük orientálódni, így mindegy a támadó ion érkezési iránya. Azonban magasabb energiákon 90° ($\cos(\theta) = 0$) környékén maximum értéket vesznek fel a görbék. Ez a lehasításos mechanizmussal és az FS TS stacionárius pont szerkezetével magyarázható, hiszen a szerkezet kialakulásához az a legmegfelelőbb, ha a F^- a P-I kötéshez képest kb. merőlegesen érkezik. Továbbá az is észrevehető, hogy nagyobb energiákon jobban lecsökken az előlről támadás gyakorisága.

A relatív translációs energia eloszlásokból, a görbék alakját és a maximumok helyét figyelve, az látható, hogy a maximum helyek csak kis mértékben függenek az ütközési energiától (mindössze egy kb. 20 kcal/mol széles tartományban oszlanak el) és a kisebb energiákon jelentkeznek (8. ábra D) grafikon). Vagyis ebben az esetben a szubsztitúció komplexképződéssel járó, másnéven indirekt reakciónak tekinthető. Mivel konzervatív rendszerben dolgoztunk, a befektetett energia a translációs és a belső energia között oszlik meg. Így a szubsztitúció esetén az összes energiához képest kis E_{trans} értékek alapján arra következtethetünk, hogy az energia nagyobb része belső energiává alakul.

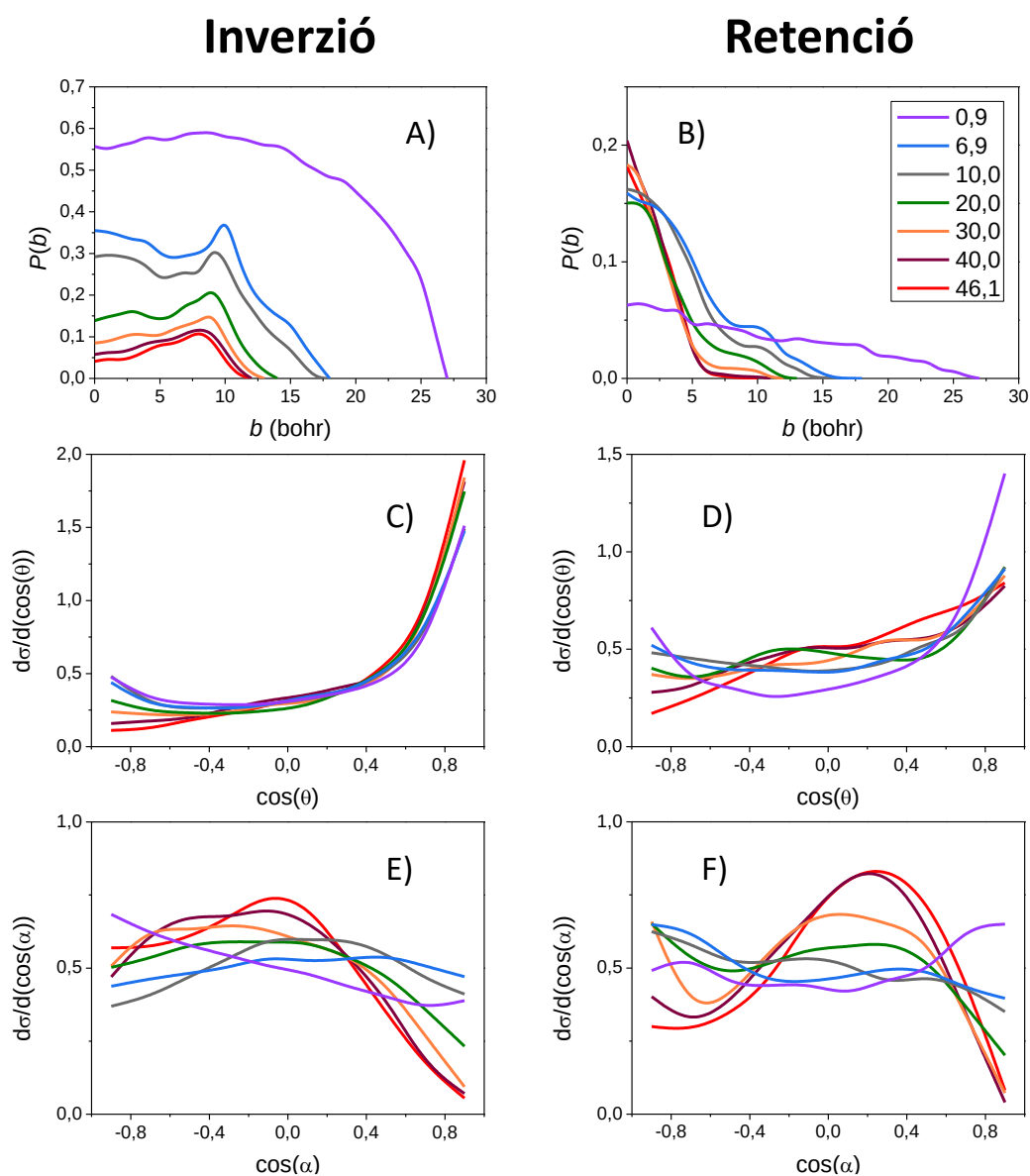
6.3.1. Sztereokémia



9. ábra: A $F^- + PH_2I$ rendszer S_N2 termékcsatornájának A) integrális hatáskeresztmetszet (σ) értékei az ütközési energia (E_{coll}) függvényében inverziós és retenciós ágra bontva. B) a retenció és inverzió integrális hatáskeresztmetszetének hányadosa szintén az ütközési energia függvényében.

A már említett termék-inverzió lehetősége miatt a szubsztitúciós termékeknél az inverziót és retenciót számítással megkülönböztettük. A 9. ábra A) grafikonján eléggé

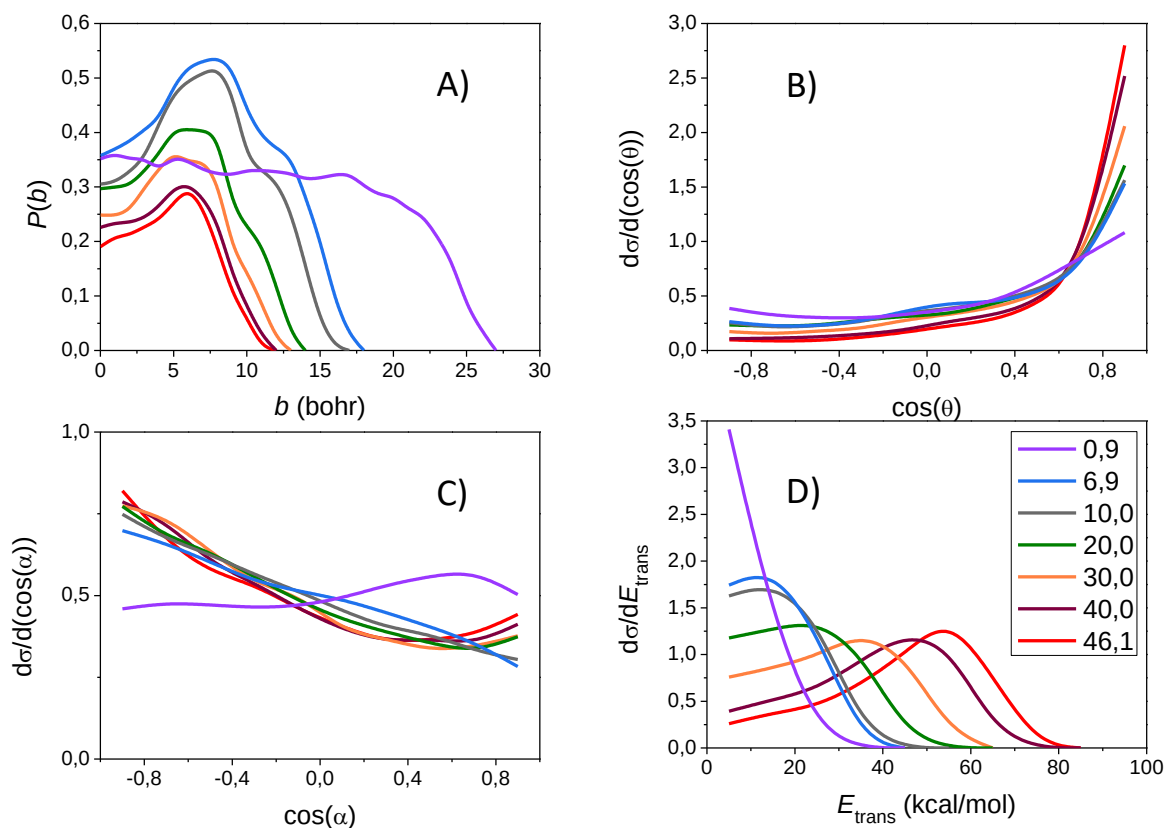
szembetűnő, hogy a szubsztitúció szinte egészét az inverzió teszi ki a $F^- + NH_2I$ rendszerrel ellentétben, ahol a kettő jobban összemérhető.²³ A B) grafikon viszont árnyalja a képet. Az ütközési energia növekedésével a retenciós aránya is nő az inverzióhoz képest. Ugyanezt figyelték meg a távozó ionban eltérő $F^- + PH_2Cl$ rendszer esetén is.²⁰ Ez a gerjesztett állapot indukálta inverzió mellett azzal is magyarázható, hogy kisebb E_{coll} értékeknél a mélyebb energiájú W min-en keresztül játszódik le a reakció, ami inverziós terméket eredményez, és a retenciós terméket adó előlről támadásos út csak magasabb energián nyílik meg. Tehát a magas öninverziós gát miatt feltételezett sztereoselektivitás nem teljesül.



10. ábra: A $F^- + PH_2I$ rendszer S_N2 termékcsatornájának inverziós és retenciós ágára vonatkozó A), B) reakcióvalószínűségek (P) az ütközési paraméter (b) függvényében, C), D) szórási szög (θ) eloszlási és E), F) támadási szög (α) eloszlási görbéi különböző kcal/mol értékű ütközési energiákon (E_{coll}) feltüntetve.

Az inverzió reakcióvalószínűséget, szórási és támadási szög eloszlást ábrázoló grafikonjai (10. ábra A), C) és E) grafikon) szinte teljesen azonosak az egész szubsztitúcióra vonatkozó grafikonokkal, ami az inverzió nagy reaktivitása miatt várható volt. A retenciónál azonban kisebb-nagyobb eltérések tapasztalhatóak az eddigiektől (10. ábra B), D) és F) grafikon). Például a P - b függvények sokkal meredekebben csengenek le és frontális ütközés esetén, ahol $b = 0$ a P értéke kevésbé függ az ütközési energiától (10. ábra B) grafikon). Továbbá a lehasításos mechanizmust jelző csúcs sem jelenik meg annyira szembetűnően a függvényalakokban. A szórási szög esetén a legalacsonyabb ütközési energián kiemelkedően nagy az előre szórás, míg a többi energián izotróp jellegű az eloszlás (10. ábra D) grafikon), ellentétben az inverziós esettel. A támadási szögnél csak a maximum értékében figyelhető meg különbség (10. ábra F) grafikon). Az látható, hogy a retenció esetén fontosabb a már korábban is említett 90° körüli orientáció, hiszen retenciós termék leginkább az FS TS-en keresztül jöhet létre.

6.4. Proton absztrakciós termékcsatorna



11. ábra: A $F^- + PH_2I$ rendszer proton absztrakciós (PA) termékcsatornájára vonatkozó A) reakcióvalószínűségek (P) az ütközési paraméter (b) függvényében, B) szórási szög (θ) eloszlás, C) támadási szög (α) eloszlás és D) relatív translációs energia (E_{trans}) eloszlás különböző kcal/mol értékű ütközési energiákon (E_{coll}) feltüntetve.

A proton absztrakciós (PA) csatorna P - b függvényeire is jellemző a szubsztitúciónál tárgyalt P és b_{max} értékek csökkenése, ami E_{coll} növelésekor jelentkezik (11. ábra A) grafikon). Szintén 5-10 bohr között figyelhetőek meg a lehasításos mechanizmusra utaló maximumok, amik itt a szubsztitúcióval ellentétben globálisak. Ebből arra lehet következtetni, hogy ezen csatorna esetén nagyobb a lehasításos mechanizmus jelentősége. A legkisebb ütközési energián azonban még gátolt ez a mechanizmus, amit a többitől eltérő görbealak is mutat.

A szórási szög eloszlás nagyon hasonló a szubsztitúcióéhoz. A különbség annyi, hogy az ütközési energia növekedésével nő az előre szóródás mértéke (11. ábra B) grafikon).

A támadási szögnél (11. ábra C) grafikon) szélesebb a nagyobb reaktivitású, kedvező szögintervallum, mint a szubsztitúció esetén, ezért is fordulhat meg a reaktivitásuk mértéke nagyobb ütközési energiákon. PA-nál a görbék jobban együtt futnak, vagyis kisebb az E_{coll} -függés és a hátulról támadás kissé preferáltabb, ami itt is a PA TS szerkezetével magyarázható.

A relatív translációs energia eloszlása pont a szubsztitúciónál tárgyalt eset ellentéte (11. ábra D) grafikon). A maximumok helye egy sokkal szélesebb, kb. 50 kcal/mol-os tartományon oszlik szét és E_{coll} növelésével egyre nagyobb translációs energiánál van a maximum helye, vagyis ez eloszlás erősen E_{coll} függő. Tehát a reakció egyre direktebb, a befektetett energia nagy része translációs energiává alakul.

7. Összefoglalás

Dolgozatomban a központi atom és a távozó csoport reakciódinamikára gyakorolt hatását vizsgáltuk a $F^- + PH_2I$ reakció modellezésével. A kutatócsoportunkban már korábban feltérképezett *ab initio* stacionárius pontokból¹⁹ indultunk ki. Random kitérítéseket végeztünk, majd az így előállított szerkezeteken *single point* számításokat végeztünk, hogy előállítsuk a dinamika vizsgálatához elengedhetetlen potenciálisenergia-felület kezdeti pontjait. Az energiaszámításokat a MOLPRO programcsomaggal végeztük ManyHF-, CCSD-F12b- és BCCD(T)-alapú kompozit módszerrel. Az analitikus, teljes dimenziós, globális PES fejlesztését a ROBOSURFER programcsomaggal vittük véghez 1-50 kcal/mol ütközési energia tartományban. Ezután kvázi-klasszikus trajektóriákat futtattunk hét különböző ütközési energián különböző ütközési paraméter értékek mellett, így több, mint félmillió trajektóriához jutottunk. Az adatokat saját készítésű elemzőkóddal értékeltük ki, amellyel vizsgáltuk a reakcióvalószínűséget, az integrális hatáskeresztmetszetet, a szórási- és támadási szög és a relatív translációs energia eloszlását a fő termékcsatornákon. A szubsztitúció esetén pedig az inverzió és retenció megkülönböztetésével is foglalkoztunk.

A sematikus PES alapján a következő fontosabb megállapításokat tettük: Két fő termékcsatorna figyelhető meg, a szubsztitúció és a proton absztrakció. Az összes stacionárius pont energiája alacsonyabb, mint a reaktánsoké és a globális minimum a Walden minimum, ami eltér a már vizsgált C- és N-centrumú rendszerektől.^{22,23} A távozó ion nem befolyásolja jelentősen sem a stacionárius pontokat, sem a dinamikát.²⁰

A dinamikát illetően alacsony ütközési energiákon a szubsztitúció reaktivitása nagyobb, de az ütközési energia növelésével a proton absztrakció jelentkezik nagyobb mértékben. Az alternatív termékek reaktivitása elhanyagolható.

Szubsztitúció esetén kis ütközési energiákon a visszapattanásos mechanizmus is jobban megjelenik, de összességében inkább a lehasításos mechanizmus jellemző. A szórási szöget illetően az előre szóródás dominál, ami igazolja az előző állítást. Támadási szögnél a 90° körüli érték a preferált. A relatív translációs energia eloszlása alapján indirekt reakciónak tekinthető. Sztereo-kémiai szempontból a szubsztitúciós termékek nagy része inverziós, de az ütközési energiával a retenció aránya is nő, ezért a reakció nem sztereospecifikus.

A proton absztrakciós termékcsatornánál nagyobb jelentősége van a lehasításos mechanizmusnak. Szintén az előre szórás a jellemző, ugyanakkor szélesebb támadási szög tartományban is lejátszódik a reakció. A szubsztitúcióval ellentétben a reakció direkt.

A dinamikát a $F^- + NH_2I$ rendszerrel összehasonlítva röviden az mondható el, hogy a két fő csatornára a szórási szög és a relatív translációs energia eloszlás hasonló eredményeket mutat, a támadási szög viszont kevésbé befolyásolja a reakciót nitrogén centrum esetén.²³

A dolgozatban közölt eredmények alapján a későbbiekben lehetőség nyílik a foszfor centrumon lejátszódó reakciók sztereokémiájának további vizsgálatára, továbbá az elemzőkód továbbfejlesztésével számított belső-, forgási- és rezgési energia eloszlásokból is további ismeretekhez juthatunk. A rezgési energia értékek alapján pedig ZPE megszorításokkal a proton absztrakciós csatornára vonatkozó reaktivitás értékek pontosabbá tehetők. Végül az alternatív termékeket is szeretnénk részletesebben vizsgálni. Az eredmények alapján egy nemzetközi publikáció beküldését is tervezzük a közeljövőben.

Irodalomjegyzék

- ¹ M. Karplus, R. N. Porter, R. D. Sharma, *J. Chem. Phys.* 1965, **40**, 2033.
- ² D. G. Truhlar, A. Kuppermann, *J. Chem. Phys.* 1970, **52**, 3841.
- ³ P. Walden, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1896, **29**, 133.
- ⁴ C. K. Ingold: *Structure and Mechanisms in Organic Chemistry*; Cornell Univ. Press, Ithaca, NY, 1953.
- ⁵ I. Szabó, G. Czakó, *Nat. Commun.* 2015, **6**, 5972.
- ⁶ I. Szabó, G. Czakó, *J. Phys. Chem.* 2015, **119**, 3134.
- ⁷ J. Xie, R. Otto, J. Mikosch, J. Zhang, R. Wester, W. L. Hase, *Acc. Chem. Res.* 2014, **47**, 2960.
- ⁸ J. Xie, W. L. Hase, *Science* 2016, **352**, 32.
- ⁹ I. Szabó, G. Czakó, *J. Phys. Chem. A* 2017, **121**, 9005.
- ¹⁰ M. Stei, E. Carrascosa, M. A. Kainz, A. H. Kelkar, J. Meyer, I. Szabó, G. Czakó, R. Wester, *Nat. Chem.* 2016, **8**, 151.
- ¹¹ A. P. Bento, M. Solà, F. M. Bickelhaupt, *J. Comput. Chem.* 2005, **26**, 1497.
- ¹² M. N. Glukhovtsev, A. Pross, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, **117**, 9012.
- ¹³ B. Hajdu, G. Czakó, *J. Phys. Chem. A* 2018, **122**, 1886.
- ¹⁴ D. Papp, G. Czakó, *Chem. Sci.* 2021, **12**, 5410.
- ¹⁵ S. Yabutshita, M. S. Gordon, *Chem. Phys. Lett.* 1985, **117**, 321.
- ¹⁶ M. A. van Bochove, M. Swart, F. M. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, **128**, 10738.
- ¹⁷ A. van Bochove, M. Swart, F. M. Bickelhaupt, *Chem. Phys. Chem.* 2007, **8**, 2452.
- ¹⁸ O. I. Kolodiazhnyi, A. Kolodiazhna, *Tetrahedron: Asymmetry* 2017, **28**, 1651.
- ¹⁹ B. Ballay, T. Szűcs, D. Papp, G. Czakó, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2023, **25**, 28925.
- ²⁰ A. Giricz, D. Papp, G. Czakó, *Chem. Eur. J.* 2023, DOI: 10.1002/chem.202302113
- ²¹ T. A. Hamlin, M. Swart, F. M. Bickelhaupt, *Chem. Phys. Chem.* 2018, **19**, 1315.
- ²² B. Olasz, I. Szabó, G. Czakó, *Chem. Sci.*, 2017, **8**, 3164.
- ²³ Gyimesi Réka Sára, BSc szakdolgozat, 2024
- ²⁴ Veszprémi T., Fehér M.: *A kvantumkémia alapjai és alkalmazásai*; Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 2002
- ²⁵ T. Győri, G. Czakó, *J. Chem. Phys.* 2022, **156**, 071101.
- ²⁶ Czakó Gábor, MTA doktori értekezés, 2015
- ²⁷ T. Győri, G. Czakó, *J. Chem. Theory Comput.* 2020, **16**, 51.
- ²⁸ D. A. Tasi, T. Győri, G. Czakó, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020, **22**, 3775.

Köszönetnyilvánítás

Ezúton is szeretném megköszönni témavezetőimnek, Czakó Gábornak és Papp Dórának a rengeteg segítséget, támogatást és hasznos tanácsot, amivel elláttak a dolgozat készítése során.

Köszönöm a kutatócsoport többi tagjának is, hogy bármikor fordulhattam hozzájuk, ha kérdésem volt. Külön köszönet illeti Gyimesi Rékát, Győri Tibort, Szűcs Tímeát és Tajti Viktort.

Végül, de nem utolsó sorban hálával tartozom családomnak és barátaimnak, hogy mindvégig támogattak és mellettem álltak.

Függelék

A saját készítésű elemzőkód forráskódja a 46,1 kcal/mol ütközési energiára vonatkozó fájlok példáján:

```
program code

use pes_shell
implicit none
integer i,j,ib,ibwr,it,iHmax,iHmin
integer
natom,ntr,nNR,nsub,nHF,nHI,nPH,nPH2,nH,nH2,n_inv,n_ret,nUP,natom_opt_sub,natom_opt_HF,n_file
real, parameter :: Econ=627.509
double precision, parameter :: ang = 1.8897259886
double precision, parameter :: Pi=dacos(-1.0d0)
real ICS_NR,ICS_sub,ICS_HF,ICS_HI,ICS_PH,ICS_PH2,ICS_H,ICS_H2,ICS_UP,ICS_inv,ICS_ret !ICS az
osszes trajektoriarra
double precision nstep,b,energy_f,energy_opt_sub,energy_opt_HF
double precision, dimension (5,6) :: y,x
double precision, dimension (18) :: PNR,Psub,PHF,PHI,PPH,PPH2,PH,PH2,PUP,Pinv,Pret
!valoszinuseg az osszes trajektoriarra
double precision rPH,rPHmax,rPF,rPI,rFI,rFHmax,rIHmax,rHH,rPHmin !atomtavolsagok
double precision
mH,mF,mI,mP,mPH2F,mHF,mPHI,mPH2,mHI,mPHF,mPH,mFHI,m_PH2,mFI,mPHIF,mH2,mPFI,mPH2I !tomegek
double precision vlPH2I,v_PH2I(3),l_PI(3),lPI,ca !tamadasi szog
double precision
vF,vI,vFI,ctsub,vrPH2F(3),vrsub(3),usub,rtEsub,Erot_PH2F,Ekin_PH2F,rtE_sub_max,rtE_sub_min
!sub
double precision
vlHF,vHF(3),ctHF,vrPHI(3),vrHF(3),uHF,rtEHF,vFHF,Erot_PHI,Ekin_PHI,rtE_HF_max,rtE_HF_min !HF
integer bctsub,bctHF,bctinv,bctret
integer, dimension (10,18) :: bin_ct_sub,bin_ct_HF,bin_ct_inv,bin_ct_ret
double precision
P_ct_sub(10,18),s_ct_sub(10),s_ct_sub_f,P_ct_HF(10,18),s_ct_HF(10),s_ct_HF_f,P_ct_inv(10,18),s
_ct_inv(10),s_ct_inv_f,P_ct_ret(10,18),s_ct_ret(10),s_ct_ret_f
double precision
P_ca_sub(10,18),s_ca_sub(10),s_ca_sub_f,P_ca_HF(10,18),s_ca_HF(10),s_ca_HF_f,P_ca_inv(10,18),s
_ca_inv(10),s_ca_inv_f,P_ca_ret(10,18),s_ca_ret(10),s_ca_ret_f
double precision
P_rtE_sub(10,18),s_rtE_sub(10),s_rtE_sub_f,P_rtE_HF(10,18),s_rtE_HF(10),s_rtE_HF_f
integer bcasub,bcaHF,bcainv,bcaret
integer, dimension (10,18) :: bin_ca_sub,bin_ca_HF,bin_ca_inv,bin_ca_ret
integer brtEsub,brtEHF
integer, dimension (10,18) :: bin_rtE_sub,bin_rtE_HF
double precision, dimension (3) :: iPH1,iPH2,iPI,ivPH,fPH1,fPH2,fPF,fvPH !inverzio/retencio
double precision PH2I_i,PH2F_f,ct_inv,ca_inv,ct_ret,ca_ret
character(len=2) atom(5) !vegyszer

call pes_init("/home/laura/nfs_zpool/Fm_PH2I/robosurfer/final_PES/coef")

open(150,file='beolvasas_hiba.out')

open(11,file='Fm_PH2I_2377_0.000_16131.0_0_0.dos') !fajlok megnyitasa
open(12,file='Fm_PH2I_2377_1.000_16131.0_0_0.dos')
open(13,file='Fm_PH2I_2377_2.000_16131.0_0_0.dos')
open(14,file='Fm_PH2I_2377_3.000_16131.0_0_0.dos')
open(15,file='Fm_PH2I_2377_4.000_16131.0_0_0.dos')
open(16,file='Fm_PH2I_2377_5.000_16131.0_0_0.dos')
open(17,file='Fm_PH2I_2377_6.000_16131.0_0_0.dos')
open(18,file='Fm_PH2I_2377_7.000_16131.0_0_0.dos')
open(19,file='Fm_PH2I_2377_8.000_16131.0_0_0.dos')
open(20,file='Fm_PH2I_2377_9.000_16131.0_0_0.dos')
open(21,file='Fm_PH2I_2377_10.000_16131.0_0_0.dos')
open(22,file='Fm_PH2I_2377_11.000_16131.0_0_0.dos')
open(23,file='Fm_PH2I_2377_12.000_16131.0_0_0.dos')
open(24,file='Fm_PH2I_2377_13.000_16131.0_0_0.dos')
open(25,file='Fm_PH2I_2377_14.000_16131.0_0_0.dos')
open(26,file='Fm_PH2I_2377_15.000_16131.0_0_0.dos')
open(27,file='Fm_PH2I_2377_16.000_16131.0_0_0.dos')
open(28,file='Fm_PH2I_2377_17.000_16131.0_0_0.dos')
n_file=18
```

```

open(1,file='Fm_PH2I_16131_QCT.out') !osszesített fajl

open(100,file='Fm_PH2I_szerkezet_elszallt.xyz') !besorolas ellenorzese
open(101,file='Fm_PH2I_szerkezet_NR.xyz')
open(102,file='Fm_PH2I_szerkezet_sub.xyz')
open(103,file='Fm_PH2I_szerkezet_HF.xyz')
open(104,file='Fm_PH2I_szerkezet_HI.xyz')
open(105,file='Fm_PH2I_szerkezet_PH.xyz')
open(106,file='Fm_PH2I_szerkezet_PH2.xyz')
open(107,file='Fm_PH2I_szerkezet_H.xyz')
open(108,file='Fm_PH2I_szerkezet_H2.xyz')

open(122,file='Fm_PH2I_costeta_sub.out') !szorasi szog fajlok reakcioutankent
write(122,*) '      b','      costeta_sub'
open(123,file='Fm_PH2I_costeta_HF.out')
write(123,*) '      b','      costeta_HF'

open(32,file='Fm_PH2I_rtE_sub.out') !relativ transzlacios energia fajlok
write(32,*) '      b','      rt_E_sub'
open(33,file='Fm_PH2I_rtE_HF.out')
write(33,*) '      b','      rt_E_HF'

open(42,file='Fm_PH2I_cosalfa_sub.out') !tamadasi szog fajlok
write(42,*) '      b','      cosalfa_sub'
open(43,file='Fm_PH2I_cosalfa_HF.out')
write(43,*) '      b','      cosalfa_HF'

open(52,file='Fm_PH2I_bin_costeta_sub.out') !szorasi szog binning fajlok
open(53,file='Fm_PH2I_bin_costeta_HF.out')

open(62,file='Fm_PH2I_bin_cosalfa_sub.out') !tamadasi szog binning fajlok
open(63,file='Fm_PH2I_bin_cosalfa_HF.out')

open(72,file='Fm_PH2I_bin_rtE_sub.out') !relativ transzlacios energia binning fajlok
open(73,file='Fm_PH2I_bin_rtE_HF.out')

open(98,file='Fm_PH2I_inv_ret_i.out')
open(99,file='Fm_PH2I_inv_ret_f.out')

mH=1.00794d0*1822.8880d0 !atomtomegek atomi egysegben
mP=30.97376d0*1822.8880d0
mF=18.99840329d0*1822.8880d0
mI=126.904473d0*1822.8880d0

ntr=5000 !vizsgalt trajektoriak szama
nstep=1.0d0 !utkozesi parameter (b) lepeskoze (bohr)

ICS_NR=0.0d0
ICS_sub=0.0d0
ICS_HF=0.0d0
ICS_HI=0.0d0
ICS_PH=0.0d0
ICS_PH2=0.0d0
ICS_H=0.0d0
ICS_H2=0.0d0
ICS_inv=0.0d0
ICS_ret=0.0d0

rtE_sub_max=0.0
rtE_sub_min=10.0
rtE_HF_max=0.0
rtE_HF_min=10.0

bin_ct_sub(:,:)=0
P_ct_sub(:,:)=0.0d0
s_ct_sub(:,:)=0.0d0
s_ct_sub_f=0.0d0

bin_ct_inv(:,:)=0
P_ct_inv(:,:)=0.0d0
s_ct_inv(:,:)=0.0d0
s_ct_inv_f=0.0d0

bin_ct_ret(:,:)=0
P_ct_ret(:,:)=0.0d0
s_ct_ret(:,:)=0.0d0
s_ct_ret_f=0.0d0

```

```

bin_ct_HF(:, :)=0
P_ct_HF(:, :)=0.0d0
s_ct_HF(:, :)=0.0d0
s_ct_HF_f=0.0d0

bin_ca_sub(:, :)=0
P_ca_sub(:, :)=0.0d0
s_ca_sub(:, :)=0.0d0
s_ca_sub_f=0.0d0

bin_ca_inv(:, :)=0
P_ca_inv(:, :)=0.0d0
s_ca_inv(:, :)=0.0d0
s_ca_inv_f=0.0d0

bin_ca_ret(:, :)=0
P_ca_ret(:, :)=0.0d0
s_ca_ret(:, :)=0.0d0
s_ca_ret_f=0.0d0

bin_ca_HF(:, :)=0
P_ca_HF(:, :)=0.0d0
s_ca_HF(:, :)=0.0d0
s_ca_HF_f=0.0d0

bin_rtE_sub(:, :)=0
P_rtE_sub(:, :)=0.0d0
s_rtE_sub(:, :)=0.0d0
s_rtE_sub_f=0.0d0

bin_rtE_HF(:, :)=0
P_rtE_HF(:, :)=0.0d0
s_rtE_HF(:, :)=0.0d0
s_rtE_HF_f=0.0d0

do ib=1,n_file

b=(ib-1)*nstep

ibwr=ib+10

nUP=0
nNR=0
nsub=0
nHF=0
nHI=0
nPH=0
nPH2=0
nH=0
nH2=0
n_ret=0
n_inv=0

do it=1,5000

ct_ret=0.0d0
ct_inv=0.0d0

write(150,*) b,it

read(ibwr,*) natom
read(ibwr,*)

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

read(ibwr,*)
read(ibwr,*) energy_f

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

rPHmax=0.0d0
iHmin=1

```

```

do i=1,2
  rPH=dsqrt((x(3,1)-x(i,1))**2+(x(3,2)-x(i,2))**2+(x(3,3)-x(i,3))**2)

  if (rPH.gt.rPHmax) then
    rPHmax=rPH
    iHmax=i
  else
    iHmin=i
  endif
enddo

  rPF=dsqrt((x(3,1)-x(4,1))**2+(x(3,2)-x(4,2))**2+(x(3,3)-x(4,3))**2) !atomtavolsagok a
termekazonositashoz
  rPI=dsqrt((x(3,1)-x(5,1))**2+(x(3,2)-x(5,2))**2+(x(3,3)-x(5,3))**2)
  rFI=dsqrt((x(5,1)-x(4,1))**2+(x(5,2)-x(4,2))**2+(x(5,3)-x(4,3))**2)
  rFHmax=dsqrt((x(iHmax,1)-x(4,1))**2+(x(iHmax,2)-x(4,2))**2+(x(iHmax,3)-x(4,3))**2)
  rIHmax=dsqrt((x(iHmax,1)-x(5,1))**2+(x(iHmax,2)-x(5,2))**2+(x(iHmax,3)-x(5,3))**2)
  rHH=dsqrt((x(1,1)-x(2,1))**2+(x(1,2)-x(2,2))**2+(x(1,3)-x(2,3))**2)
  rPHmin=dsqrt((x(iHmin,1)-x(3,1))**2+(x(iHmin,2)-x(3,2))**2+(x(iHmin,3)-x(3,3))**2)

!tamadasi szog szamolasa
mPH2I=mP+2*mH+mI

v_PH2I(1)=(mP*y(3,4)+mH*y(1,4)+mH*y(2,4)+mI*y(5,4))/mPH2I
v_PH2I(2)=(mP*y(3,5)+mH*y(1,5)+mH*y(2,5)+mI*y(5,5))/mPH2I
v_PH2I(3)=(mP*y(3,6)+mH*y(1,6)+mH*y(2,6)+mI*y(5,6))/mPH2I
v1PH2I=dsqrt(v_PH2I(1)**2+v_PH2I(2)**2+v_PH2I(3)**2) !PH2I tomegkozepponti
sebessegvektor hossza

l_PI(1)=y(5,1)-y(3,1)
l_PI(2)=y(5,2)-y(3,2)
l_PI(3)=y(5,3)-y(3,3)
lPI=dsqrt(l_PI(1)**2+l_PI(2)**2+l_PI(3)**2) !P-bol I-be mutato helyvektor hossza

ca=(v_PH2I(1)*l_PI(1)+v_PH2I(2)*l_PI(2)+v_PH2I(3)*l_PI(3))/(v1PH2I*lPI)

!termek azonositasa es egyeb szamolasok
vF=dsqrt(y(4,4)**2+y(4,5)**2+y(4,6)**2) !F sebessegvektor hossza

if ((rPHmax.lt.3.0).and.(rPI.lt.4.0).and.(rFI.gt.6.0)) then
  nNR=nNR+1
  write(101,*) natom !szerkezet fajlba iratasa ellenorzesre
  write(101,*) energy_f
  do i=1,natom
    write(101,'(A2,F14.5,F14.5,F14.5)') atom(i),x(i,1),x(i,2),x(i,3)
  enddo

elseif ((rPHmax.lt.2.9).and.(rPF.lt.3.5).and.(rPI.gt.5.0).and.(rFI.gt.5.0)) then
  nsub=nsub+1
  write(102,*) natom
  write(102,*) energy_f
  do i=1,natom
    write(102,'(A2,F14.5,F14.5,F14.5)') atom(i),x(i,1),x(i,2),x(i,3)
  enddo

  !szorasi szog (costeta) es binning
  vI=dsqrt(x(5,4)**2+x(5,5)**2+x(5,6)**2) !I sebessegvektor hossza
  vFI=y(4,4)*x(5,4)+y(4,5)*x(5,5)+y(4,6)*x(5,6) !skalari szorzat
  ctsub=-1.0*(vFI/(vF*vI))
  write(122,'(F8.3,F8.4)') b, ctsub

  bctsub=MIN(floor((ctsub+1.0)*10/2.0)+1,10)
  bin_ct_sub(bctsub,ib)=bin_ct_sub(bctsub,ib)+1

  !relativ transzlacios energia es binning
  mPH2F=mP+2*mH+mF
  vrPH2F(1)=(mP*x(3,4)+mH*x(1,4)+mH*x(2,4)+mF*x(4,4))/mPH2F !PH2F tomegkozepponti
sebessegvektora
  vrPH2F(2)=(mP*x(3,5)+mH*x(1,5)+mH*x(2,5)+mF*x(4,5))/mPH2F
  vrPH2F(3)=(mP*x(3,6)+mH*x(1,6)+mH*x(2,6)+mF*x(4,6))/mPH2F
  vrsb(1)=x(5,4)-vrPH2F(1) !termek (Im es PH2F) tomegkozepponti
sebessegvektora
  vrsb(2)=x(5,5)-vrPH2F(2)
  vrsb(3)=x(5,6)-vrPH2F(3)

  usub=(mI*mPH2F)/(mI+mPH2F) !redukalt tomeg

```

```

rtEsub=0.5*usub*(vrsub(1)**2+vrsub(2)**2+vrsub(3)**2)*Econ !kcal/mol

write(32,'(F8.3,F10.4)') b,rtEsub,real(it)

brtEsub=MIN(floor(rtEsub/10)+1,10) !rtE binning
bin_rtE_sub(brtEsub,ib)=bin_rtE_sub(brtEsub,ib)+1

if (rtEsub.gt.rtE_sub_max) then
    rtE_sub_max = rtEsub
endif

if (rtEsub.lt.rtE_sub_min) then
    rtE_sub_min = rtEsub
endif

!tamadasi szog kiiratas es binning
write(42,'(F8.3,F10.4)') b, ca
bcasub=MIN(floor((ca+1.0)*10/2.0)+1,10)
bin_ca_sub(bcasub,ib)=bin_ca_sub(bcasub,ib)+1

!inverzio/retencio
iPH1(1)=y(1,1)-y(3,1) !PH helyvektor PH2I-re
iPH1(2)=y(1,2)-y(3,2)
iPH1(3)=y(1,3)-y(3,3)

iPH2(1)=y(2,1)-y(3,1) !PH helyvektor
iPH2(2)=y(2,2)-y(3,2)
iPH2(3)=y(2,3)-y(3,3)

iPI(1)=y(5,1)-y(3,1) !PI helyvektor
iPI(2)=y(5,2)-y(3,2)
iPI(3)=y(5,3)-y(3,3)

ivPH(1)=iPH1(2)*iPH2(3)-iPH1(3)*iPH2(2) !PH vektorok keresztszorzata
ivPH(2)=iPH1(3)*iPH2(1)-iPH1(1)*iPH2(3)
ivPH(3)=iPH1(1)*iPH2(2)-iPH1(2)*iPH2(1)

PH2I_i=iPI(1)*ivPH(1)+iPI(2)*ivPH(2)+iPI(3)*ivPH(3) !skalaris szorzat
write(98,*) PH2I_i

fPH1(1)=x(1,1)-x(3,1) !PH helyvektor PH2F-re
fPH1(2)=x(1,2)-x(3,2)
fPH1(3)=x(1,3)-x(3,3)

fPH2(1)=x(2,1)-x(3,1)
fPH2(2)=x(2,2)-x(3,2)
fPH2(3)=x(2,3)-x(3,3)

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

fvPH(1)=fPH1(2)*fPH2(3)-fPH1(3)*fPH2(2)
fvPH(2)=fPH1(3)*fPH2(1)-fPH1(1)*fPH2(3)
fvPH(3)=fPH1(1)*fPH2(2)-fPH1(2)*fPH2(1)

PH2F_f=fPF(1)*fvPH(1)+fPF(2)*fvPH(2)+fPF(3)*fvPH(3)
write(99,*) PH2F_f

!retencio es inverzio
if ((PH2I_i.lt.0.0).and.(PH2F_f.lt.0.0)) then
    n_ret=n_ret+1
    ct_ret=ctsub
    ca_ret=ca

    bcaret=MIN(floor((ca_ret+1.0)*10/2.0)+1,10)
    bin_ca_ret(bcaret,ib)=bin_ca_ret(bcaret,ib)+1

    bctret=MIN(floor((ct_ret+1.0)*10/2.0)+1,10)
    bin_ct_ret(bctret,ib)=bin_ct_ret(bctret,ib)+1

elseif ((PH2I_i.gt.0.0).and.(PH2F_f.gt.0.0)) then
    n_ret=n_ret+1
    ct_ret=ctsub
    ca_ret=ca

    bcaret=MIN(floor((ca_ret+1.0)*10/2.0)+1,10)

```

```

        bin_ca_ret(bcaret,ib)=bin_ca_ret(bcaret,ib)+1

        bctret=MIN(floor((ct_ret+1.0)*10/2.0)+1,10)
        bin_ct_ret(bctret,ib)=bin_ct_ret(bctret,ib)+1

    elseif ((PH2I_i.lt.0.0).and.(PH2F_f.gt.0.0)) then
        n_inv=n_inv+1
        ct_inv=ctsub
        ca_inv=ca

        bcainv=MIN(floor((ca_inv+1.0)*10/2.0)+1,10)
        bin_ca_inv(bcainv,ib)=bin_ca_inv(bcainv,ib)+1

        bctinv=MIN(floor((ct_inv+1.0)*10/2.0)+1,10)
        bin_ct_inv(bctinv,ib)=bin_ct_inv(bctinv,ib)+1

    elseif ((PH2I_i.gt.0.0).and.(PH2F_f.lt.0.0)) then
        n_inv=n_inv+1
        ct_inv=ctsub
        ca_inv=ca

        bcainv=MIN(floor((ca_inv+1.0)*10/2.0)+1,10)
        bin_ca_inv(bcainv,ib)=bin_ca_inv(bcainv,ib)+1

        bctinv=MIN(floor((ct_inv+1.0)*10/2.0)+1,10)
        bin_ct_inv(bctinv,ib)=bin_ct_inv(bctinv,ib)+1

    else
        write(*,*) "rossz"

    endif

elseif ((rPHmax.gt.5.5).and.(rPF.gt.5.5).and.(rFHmax.lt.2.8).and.(rPI.lt.4.0)) then
    nHF=nHF+1
write(103,*) natom
write(103,*) energy_f
do i=1,natom
write(103,'(A2,F14.5,F14.5,F14.5)') atom(i),x(i,1),x(i,2),x(i,3)
enddo
!szorasi szog szamitasa es binig
mHF=mH+mF
vHF(1)=(mH*x(iHmax,4)+mF*x(4,4))/mHF
vHF(2)=(mH*x(iHmax,5)+mF*x(4,5))/mHF
vHF(3)=(mH*x(iHmax,6)+mF*x(4,6))/mHF
vlHF=dsqrt(vHF(1)**2+vHF(2)**2+vHF(3)**2) !HF tkp sebessegevektor hossza
vPHF=y(4,4)*vHF(1)+y(4,5)*vHF(2)+y(4,6)*vHF(3)
ctHF=vPHF/(vF*vlHF)
write(123,'(F8.3,F8.4)') b, ctHF

bctHF=MIN(floor((ctHF+1.0)*10/2.0)+1,10)
bin_ct_HF(bctHF,ib)=bin_ct_HF(bctHF,ib)+1

!relativ transzlacios energia
mPHI=mP+mH+mI
vrPHI(1)=(mP*x(3,4)+mH*x(iHmin,4)+mI*x(5,4))/mPHI !PHI tkp sebessegevektora
vrPHI(2)=(mP*x(3,5)+mH*x(iHmin,5)+mI*x(5,5))/mPHI
vrPHI(3)=(mP*x(3,6)+mH*x(iHmin,6)+mI*x(5,6))/mPHI

vrHF(1)=vHF(1)-vrPHI(1) !termekek tkp sebessegevektora
vrHF(2)=vHF(2)-vrPHI(2)
vrHF(3)=vHF(3)-vrPHI(3)

uHF=(mHF*mPHI)/(mHF+mPHI)

rtEHF=0.5*uHF*(vrHF(1)**2+vrHF(2)**2+vrHF(3)**2)*Econ
write(33,'(F8.3,F10.2)') b, rtEHF, real(it)

if (rtEHF.gt.rtE_HF_max) then
    rtE_HF_max = rtEHF
endif

if (rtEHF.lt.rtE_HF_min) then
    rtE_HF_min = rtEHF
endif

brtEHF=MIN(floor(rtEHF/10)+1,10) !rtE binning
bin_rtE_HF(brtEHF,ib)=bin_rtE_HF(brtEHF,ib)+1

```

```

!tamadasi szog kiiratas es binning
write(43, '(F8.3,F10.4)') b, ca
bcaHF=MIN(floor((ca+1.0)*10/2.0)+1,10)
bin_ca_HF(bcaHF,ib)=bin_ca_HF(bcaHF,ib)+1

elseif ((rPHmax.gt.5.5).and.(rPF.lt.3.7).and.(rPI.gt.6.0).and.(rIHmax.lt.3.8)) then
    nHI=nHI+1
write(104,*) natom
write(104,*) energy_f
do i=1,natom
write(104, '(A2,F14.5,F14.5,F14.5)') atom(i),x(i,1),x(i,2),x(i,3)
enddo

elseif ((rPHmax.gt.5.5).and.(rFHmax.lt.3.0).and.(rIHmax.lt.3.2)) then
    nPH=nPH+1
write(105,*) natom
write(105,*) energy_f
do i=1,natom
write(105, '(A2,F14.5,F14.5,F14.5)') atom(i),x(i,1),x(i,2),x(i,3)
enddo

elseif ((rPHmax.lt.3.5).and.(rPF.gt.5.5).and.(rPI.gt.5.5).and.(rFI.lt.4.0)) then
    nPH2=nPH2+1
write(106,*) natom
write(106,*) energy_f
do i=1,natom
write(106, '(A2,F14.5,F14.5,F14.5)') atom(i),x(i,1),x(i,2),x(i,3)
enddo

elseif
((rPHmax.gt.5.5).and.(rPF.lt.4.5).and.(rPF.gt.1.5).and.(rPI.lt.4.0).and.(rPI.gt.1.7).and.(rFI.
gt.2.2).and.(rPHmin.lt.3.5)) then
    nH=nH+1
write(107,*) natom
write(107,*) energy_f
do i=1,natom
write(107, '(A2,F14.5,F14.5,F14.5)') atom(i),x(i,1),x(i,2),x(i,3)
enddo

elseif
((rPHmax.gt.5.5).and.(rPF.lt.3.5).and.(rPI.lt.4.0).and.(rPI.gt.1.5).and.(rFI.gt.2.2).and.(rHH.
lt.2.0)) then
    nH2=nH2+1
write(108,*) natom
write(108,*) energy_f
do i=1,natom
write(108, '(A2,F14.5,F14.5,F14.5)') atom(i),x(i,1),x(i,2),x(i,3)
enddo

else
    nUP=nUP+1
write(100,*) natom
write(100,*) energy_f
do i=1,natom
write(100, '(A2,F14.5,F14.5,F14.5)') atom(i),x(i,1),x(i,2),x(i,3)
enddo

endif
enddo

!osszes trajektoriara
PNR(ib)=dfloat(nNR)/ntr
ICS_NR=ICS_NR+2*Pi*b*PNR(ib)*nstep

Psub(ib)=dfloat(nsub)/ntr
ICS_sub=ICS_sub+2*Pi*b*Psub(ib)*nstep

PHF(ib)=dfloat(nHF)/ntr
ICS_HF=ICS_HF+2*Pi*b*PHF(ib)*nstep

PHI(ib)=dfloat(nHI)/ntr
ICS_HI=ICS_HI+2*Pi*b*PHI(ib)*nstep

PPH(ib)=dfloat(nPH)/ntr
ICS_PH=ICS_PH+2*Pi*b*PPH(ib)*nstep

```

```

PPH2(ib)=dfloat(nPH2)/ntr
ICS_PH2=ICS_PH2+2*Pi*b*PPH2(ib)*nstep

PH(ib)=dfloat(nH)/ntr
ICS_H=ICS_H+2*Pi*b*PH(ib)*nstep

PH2(ib)=dfloat(nH2)/ntr
ICS_H2=ICS_H2+2*Pi*b*PH2(ib)*nstep

PUP(ib)=dfloat(nUP)/ntr
ICS_UP=ICS_UP+2*Pi*b*PUP(ib)*nstep

Pinv(ib)=dfloat(n_inv)/ntr
ICS_inv=ICS_inv+2*Pi*b*Pinv(ib)*nstep

Pret(ib)=dfloat(n_ret)/ntr
ICS_ret=ICS_ret+2*Pi*b*Pret(ib)*nstep

!összesített kiiratas
write (1,*) "b=",real(b)
write (1,*)
write (1,*) "Reakciout darabszam"
write (1,*)
write (1,*) "Nincs reakcio ", nNR
write (1,*) "Szubsztitucio ", nsub
write (1,*) "Inverzio-szubsztitucio", n_inv
write (1,*) "Retencio-szubsztitucio", n_ret
write (1,*) "HF + PHI      ", nHF
write (1,*) "HI + PHF      ", nHI
write (1,*) "PH + FHI      ", nPH
write (1,*) "PH2 + FI       ", nPH2
write (1,*) "H + PHFI      ", nH
write (1,*) "H2 + PFI      ", nH2
write (1,*) "Elszallt      ", nUP
write (1,*)
write (1,*)
write (1,*) "inv/ret ellenorzes", n_inv+n_ret
write (1,*) "trajektoriak szama adott b-n", nNR+nsub+nHF+nHI+nPH+nPH2+nH+nH2+nUP
write (1,*) "reakciovaloszinuseg ellenorzes",
real(PNR(ib)+Psub(ib)+PHF(ib)+PHI(ib)+PPH(ib)+PPH2(ib)+PH(ib)+PH2(ib)+PUP(ib))
write (1,*)
write (1,*)
write (1,*)
enddo

write(*,*) "rtE_sub_max", rtE_sub_max
write(*,*) "rtE_sub_min", rtE_sub_min
write(*,*)
write(*,*) "rtE_HF_max", rtE_HF_max
write(*,*) "rtE_HF_min", rtE_HF_min

!reakciovaloszinuseg kiiratas
write(1,*)"Reakciovaloszinuseg - nincs reakcio"
write(1,*)
do i = 1,n_file
write(1, '(F10.6, F12.8)') real(i-1), PNR(i)
enddo
write (1,*)
write (1,*)

write(1,*)"Reakciovaloszinuseg - szubsztitucio"
write(1,*)
do i = 1,n_file
write(1, '(F10.6, F12.8)') real(i-1), Psub(i)
enddo
write (1,*)
write (1,*)

write(1,*)"Reakciovaloszinuseg - inv_szubsztitucio"
write(1,*)
do i = 1,n_file
write(1, '(F10.6, F12.8)') real(i-1), Pinv(i)
enddo
write (1,*)
write (1,*)

write(1,*)"Reakciovaloszinuseg - ret_szubsztitucio"

```

```

write(1,*)
do i = 1,n_file
write(1,'(F10.6, F12.8)') real(i-1), Pret(i)
enddo
write (1,*)
write (1,*)

write(1,*)"Reakciovaloszinuseg - HF + PHI"
write(1,*)
do i = 1,n_file
write(1,'(F10.6, F12.8)') real(i-1), PHF(i)
enddo
write (1,*)
write (1,*)

write(1,*)"Reakciovaloszinuseg - HI + PHF"
write(1,*)
do i = 1,n_file
write(1,'(F10.6, F12.8)') real(i-1), PHI(i)
enddo
write (1,*)
write (1,*)

write(1,*)"Reakciovaloszinuseg - PH + FHI"
write(1,*)
do i = 1,n_file
write(1,'(F10.6, F12.8)') real(i-1), PPH(i)
enddo
write (1,*)
write (1,*)

write(1,*)"Reakciovaloszinuseg - PH2 + FI"
write(1,*)
do i = 1,n_file
write(1,'(F10.6, F12.8)') real(i-1), PPH2(i)
enddo
write (1,*)
write (1,*)

write(1,*)"Reakciovaloszinuseg - H + PHFI"
write(1,*)
do i = 1,n_file
write(1,'(F10.6, F12.8)') real(i-1), PH(i)
enddo
write (1,*)
write (1,*)

write(1,*)"Reakciovaloszinuseg - H2 + PFI"
write(1,*)
do i = 1,n_file
write(1,'(F10.6, F12.8)') real(i-1), PH2(i)
enddo
write (1,*)
write (1,*)

write(1,*)"Reakciovaloszinuseg - elszallt"
write(1,*)
do i = 1,n_file
write(1,'(F10.6, F12.8)') real(i-1), PUP(i)
enddo
write (1,*)
write (1,*)
write (1,*)

!cos teta binning kiirasa es szigma szamolas
!sub
write(52,'(F25.1,F12.1,F12.1,F12.1,F12.1)') 0.0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0
write(52,*)
do i=1,10
write(52,*) i,bin_ct_sub(i,:)
enddo

P_ct_sub(:,:)=dfloat(bin_ct_sub(:,:))/ntr
do i=1,10
do j=1,n_file
s_ct_sub(i)=s_ct_sub(i)+2*Pi*(j-1)*P_ct_sub(i,j)*nstep !/(0.2*ICS_sub) normalizalas
enddo

```

```

enddo
write(52,*)
write(52,*)
write(52,*)
write(52,*) 'szigma_ct_sub_1=',s_ct_sub(1)
write(52,*) 'szigma_ct_sub_2=',s_ct_sub(2)
write(52,*) 'szigma_ct_sub_3=',s_ct_sub(3)
write(52,*) 'szigma_ct_sub_4=',s_ct_sub(4)
write(52,*) 'szigma_ct_sub_5=',s_ct_sub(5)
write(52,*) 'szigma_ct_sub_6=',s_ct_sub(6)
write(52,*) 'szigma_ct_sub_7=',s_ct_sub(7)
write(52,*) 'szigma_ct_sub_8=',s_ct_sub(8)
write(52,*) 'szigma_ct_sub_9=',s_ct_sub(9)
write(52,*) 'szigma_ct_sub_10=',s_ct_sub(10)
do i=1,10
s_ct_sub_f=s_ct_sub_f+s_ct_sub(i)
enddo

write(1,*) "Szorasi szog - szubsztitucio"
write(1,*) "szigmak osszege", real(s_ct_sub_f)
do i=1,10
write(1,'(F10.6,F10.6)') (-1+((i-1)*0.2))+0.1, s_ct_sub(i)/(0.2*ICS_sub)
enddo
write(1,*)
write(1,*)

!inv
P_ct_inv(:, :)=dfloat(bin_ct_inv(:, :))/ntr
do i=1,10
do j=1,n_file
s_ct_inv(i)=s_ct_inv(i)+2*Pi*(j-1)*P_ct_inv(i,j)*nstep
enddo
enddo
do i=1,10
s_ct_inv_f=s_ct_inv_f+s_ct_inv(i)
enddo

write(1,*) "Szorasi szog - inv_szubsztitucio"
write(1,*) "szigmak osszege", real(s_ct_inv_f)
do i=1,10
write(1,'(F10.6,F10.6)') (-1+((i-1)*0.2))+0.1, s_ct_inv(i)/(0.2*ICS_inv)
enddo
write(1,*)
write(1,*)

!ret
P_ct_ret(:, :)=dfloat(bin_ct_ret(:, :))/ntr
do i=1,10
do j=1,n_file
s_ct_ret(i)=s_ct_ret(i)+2*Pi*(j-1)*P_ct_ret(i,j)*nstep
enddo
enddo
do i=1,10
s_ct_ret_f=s_ct_ret_f+s_ct_ret(i)
enddo

write(1,*) "Szorasi szog - ret_szubsztitucio"
write(1,*) "szigmak osszege", real(s_ct_ret_f)
do i=1,10
write(1,'(F10.6,F10.6)') (-1+((i-1)*0.2))+0.1, s_ct_ret(i)/(0.2*ICS_ret)
enddo
write(1,*)
write(1,*)

!HF
write(53,'(F25.1,F12.1,F12.1,F12.1,F12.1)') 0.0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0
write(53,*)
do i=1,10
write(53,*) i,bin_ct_HF(i,:)
enddo

P_ct_HF(:, :)=dfloat(bin_ct_HF(:, :))/ntr
do i=1,10
do j=1,n_file
s_ct_HF(i)=s_ct_HF(i)+2*Pi*(j-1)*P_ct_HF(i,j)*nstep !/(0.2*ICS_sub) normalizalas

```

```

        enddo
    enddo
    write(53,*)
    write(53,*)
    write(53,*)
    write(53,*) 'szigma_ct_HF_1=',s_ct_HF(1)
    write(53,*) 'szigma_ct_HF_2=',s_ct_HF(2)
    write(53,*) 'szigma_ct_HF_3=',s_ct_HF(3)
    write(53,*) 'szigma_ct_HF_4=',s_ct_HF(4)
    write(53,*) 'szigma_ct_HF_5=',s_ct_HF(5)
    write(53,*) 'szigma_ct_HF_6=',s_ct_HF(6)
    write(53,*) 'szigma_ct_HF_7=',s_ct_HF(7)
    write(53,*) 'szigma_ct_HF_8=',s_ct_HF(8)
    write(53,*) 'szigma_ct_HF_9=',s_ct_HF(9)
    write(53,*) 'szigma_ct_HF_10=',s_ct_HF(10)
    do i=1,10
        s_ct_HF_f=s_ct_HF_f+s_ct_HF(i)
    enddo

    write(1,*) "Szorasi szog - HF + PHI"
    write(1,*) "szigmak osszege", real(s_ct_HF_f)
    do i=1,10
        write(1, '(F10.6,F10.6) ') (-1+((i-1)*0.2))+0.1,s_ct_HF(i)/(0.2*ICS_HF)
    enddo
    write(1,*)
    write(1,*)

!cos alfa binning kiiratas
!sub
write(62, '(F25.1,F12.1,F12.1,F12.1,F12.1)') 0.0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0
write(62,*)
do i=1,10
    write(62,*) i,bin_ca_sub(i,:)
enddo

P_ca_sub(:,:)=dfloat(bin_ca_sub(:,:))/ntr
do i=1,10
    do j=1,n_file
        s_ca_sub(i)=s_ca_sub(i)+2*Pi*(j-1)*P_ca_sub(i,j)*nstep !/(0.2*ICS_sub) normalizalas
    enddo
enddo
write(62,*)
write(62,*)
write(62,*)
write(62,*) 'szigma_ca_sub_1=',s_ca_sub(1)
write(62,*) 'szigma_ca_sub_2=',s_ca_sub(2)
write(62,*) 'szigma_ca_sub_3=',s_ca_sub(3)
write(62,*) 'szigma_ca_sub_4=',s_ca_sub(4)
write(62,*) 'szigma_ca_sub_5=',s_ca_sub(5)
write(62,*) 'szigma_ca_sub_6=',s_ca_sub(6)
write(62,*) 'szigma_ca_sub_7=',s_ca_sub(7)
write(62,*) 'szigma_ca_sub_8=',s_ca_sub(8)
write(62,*) 'szigma_ca_sub_9=',s_ca_sub(9)
write(62,*) 'szigma_ca_sub_10=',s_ca_sub(10)
do i=1,10
    s_ca_sub_f=s_ca_sub_f+s_ca_sub(i)
enddo
!write(*,*) s_ca_sub_f

write(1,*) "Tamadasi szog - szubsztitucio"
write(1,*) "szigmak osszege", real(s_ca_sub_f)
do i=1,10
    write(1, '(F10.6,F10.6) ') (-1+((i-1)*0.2))+0.1, s_ca_sub(i)/(0.2*ICS_sub)
enddo
write(1,*)
write(1,*)

!inv
P_ca_inv(:,:)=dfloat(bin_ca_inv(:,:))/ntr
do i=1,10
    do j=1,n_file
        s_ca_inv(i)=s_ca_inv(i)+2*Pi*(j-1)*P_ca_inv(i,j)*nstep
    enddo
enddo
do i=1,10

```

```

s_ca_inv_f=s_ca_inv_f+s_ca_inv(i)
enddo

write(1,*) "Tamadasi szog - inv_szubsztitucio"
write(1,*) "szigmak osszege", real(s_ca_inv_f)
do i=1,10
write(1,'(F10.6,F10.6)') (-1+((i-1)*0.2))+0.1, s_ca_inv(i)/(0.2*ICS_inv)
enddo
write(1,*)
write(1,*)

!ret
P_ca_ret(:, :)=dfloat(bin_ca_ret(:, :))/ntr
do i=1,10
do j=1,n_file
s_ca_ret(i)=s_ca_ret(i)+2*Pi*(j-1)*P_ca_ret(i,j)*nstep
enddo
enddo
do i=1,10
s_ca_ret_f=s_ca_ret_f+s_ca_ret(i)
enddo

write(1,*) "Tamadasi szog - ret_szubsztitucio"
write(1,*) "szigmak osszege", real(s_ca_ret_f)
do i=1,10
write(1,'(F10.6,F10.6)') (-1+((i-1)*0.2))+0.1, s_ca_ret(i)/(0.2*ICS_ret)
enddo
write(1,*)
write(1,*)

!HF
write(63,'(F25.1,F12.1,F12.1,F12.1,F12.1)') 0.0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0
write(63,*)
do i=1,10
write(63,*) i,bin_ca_HF(i,:)
enddo

P_ca_HF(:, :)=dfloat(bin_ca_HF(:, :))/ntr
do i=1,10
do j=1,n_file
s_ca_HF(i)=s_ca_HF(i)+2*Pi*(j-1)*P_ca_HF(i,j)*nstep !/(0.2*ICS_sub) normalizalas
enddo
enddo
write(63,*)
write(63,*)
write(63,*)
write(63,*) 'szigma_ca_HF_1=',s_ca_HF(1)
write(63,*) 'szigma_ca_HF_2=',s_ca_HF(2)
write(63,*) 'szigma_ca_HF_3=',s_ca_HF(3)
write(63,*) 'szigma_ca_HF_4=',s_ca_HF(4)
write(63,*) 'szigma_ca_HF_5=',s_ca_HF(5)
write(63,*) 'szigma_ca_HF_6=',s_ca_HF(6)
write(63,*) 'szigma_ca_HF_7=',s_ca_HF(7)
write(63,*) 'szigma_ca_HF_8=',s_ca_HF(8)
write(63,*) 'szigma_ca_HF_9=',s_ca_HF(9)
write(63,*) 'szigma_ca_HF_10=',s_ca_HF(10)
do i=1,10
s_ca_HF_f=s_ca_HF_f+s_ca_HF(i)
enddo
!write(*,*) s_ca_HF_f

write(1,*) "Tamadasi szog - HF + PHI"
write(1,*) "szigmak osszege", real(s_ca_HF_f)
do i=1,10
write(1,'(F10.6,F10.6)') (-1+((i-1)*0.2))+0.1,s_ca_HF(i)/(0.2*ICS_HF)
enddo
write(1,*)
write(1,*)

!rtE binning kiiratas
!sub
write(72,'(F25.1,F12.1,F12.1,F12.1,F12.1)') 0.0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0
write(72,*)
do i=1,10

```

```

write(72,*) i,bin_rtE_sub(i,:)
enddo

P_rtE_sub(:, :)=dfloat(bin_rtE_sub(:, :))/ntr
do i=1,10
  do j=1,n_file
    s_rtE_sub(i)=s_rtE_sub(i)+2*Pi*(j-1)*P_rtE_sub(i,j)*nstep !/(0.2*ICS_sub) normalizalas
  enddo
enddo
write(72,*)
write(72,*)
write(72,*)
write(72,*) 'szigma_rtE_sub_1=',s_rtE_sub(1)
write(72,*) 'szigma_rtE_sub_2=',s_rtE_sub(2)
write(72,*) 'szigma_rtE_sub_3=',s_rtE_sub(3)
write(72,*) 'szigma_rtE_sub_4=',s_rtE_sub(4)
write(72,*) 'szigma_rtE_sub_5=',s_rtE_sub(5)
write(72,*) 'szigma_rtE_sub_6=',s_rtE_sub(6)
write(72,*) 'szigma_rtE_sub_7=',s_rtE_sub(7)
write(72,*) 'szigma_rtE_sub_8=',s_rtE_sub(8)
write(72,*) 'szigma_rtE_sub_9=',s_rtE_sub(9)
write(72,*) 'szigma_rtE_sub_10=',s_rtE_sub(10)
do i=1,10
  s_rtE_sub_f=s_rtE_sub_f+s_rtE_sub(i)
enddo
!write(*,*) s_rtE_sub_f

write(1,*) "Relativ translacios energia - szubsztitucio"
write(1,*) "szigmak osszege", real(s_rtE_sub_f)
do i=1,10
  write(1, ' (F10.6,F10.6) ') real((0+((i-1)*10))+5), s_rtE_sub(i)/(0.2*ICS_sub)
enddo
write(1,*)
write(1,*)

!HF
write(73, ' (F25.1,F12.1,F12.1,F12.1,F12.1) ') 0.0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0
write(73,*)
do i=1,10
  write(73,*) i,bin_rtE_HF(i,:)
enddo

P_rtE_HF(:, :)=dfloat(bin_rtE_HF(:, :))/ntr
do i=1,10
  do j=1,n_file
    s_rtE_HF(i)=s_rtE_HF(i)+2*Pi*(j-1)*P_rtE_HF(i,j)*nstep !/(0.2*ICS_sub) normalizalas
  enddo
enddo
write(73,*)
write(73,*)
write(73,*)
write(73,*) 'szigma_rtE_HF_1=',s_rtE_HF(1)
write(73,*) 'szigma_rtE_HF_2=',s_rtE_HF(2)
write(73,*) 'szigma_rtE_HF_3=',s_rtE_HF(3)
write(73,*) 'szigma_rtE_HF_4=',s_rtE_HF(4)
write(73,*) 'szigma_rtE_HF_5=',s_rtE_HF(5)
write(73,*) 'szigma_rtE_HF_6=',s_rtE_HF(6)
write(73,*) 'szigma_rtE_HF_7=',s_rtE_HF(7)
write(73,*) 'szigma_rtE_HF_8=',s_rtE_HF(8)
write(73,*) 'szigma_rtE_HF_9=',s_rtE_HF(9)
write(73,*) 'szigma_rtE_HF_10=',s_rtE_HF(10)
do i=1,10
  s_rtE_HF_f=s_rtE_HF_f+s_rtE_HF(i)
enddo
!write(*,*) s_rtE_HF_f

write(1,*) "Relativ translacios energia - HF + PHI"
write(1,*) "szigmak osszege", real(s_rtE_HF_f)
do i=1,10
  write(1, ' (F10.6,F10.6) ') real((0+((i-1)*10))+5), s_rtE_HF(i)/(0.2*ICS_HF)
enddo
write(1,*)
write(1,*)

!ICS kiiratas
write(1,*)

```

```
write(1,*) "ICS_NR= ",ICS_NR
write(1,*) "ICS_sub= ",ICS_sub
write(1,*) "ICS_sub_inv= ",ICS_inv
write(1,*) "ICS_sub_ret= ",ICS_ret
write(1,*) "ICS_HF= ",ICS_HF
write(1,*) "ICS_HI= ",ICS_HI
write(1,*) "ICS_PH= ",ICS_PH
write(1,*) "ICS_PH2= ",ICS_PH2
write(1,*) "ICS_H= ",ICS_H
write(1,*) "ICS_H2= ",ICS_H2
end
```