LÉGKÖRKÉMIAI FONTOSSÁGÚ KISEBB GYÖKÖK ÉS MOLEKULÁK *AB INITIO* TERMOKÉMIÁJA

Doktori (Ph.D.) értekezés tézisei

NAGY BALÁZS
okleveles vegyész

Témavezető:
DR. TASI GYULA
egyetemi docens

Kémia Doktori Iskola

Szegedi Tudományegyetem
Természettudományi és Informatikai Kar
Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

Szeged, 2013

1. Bevezetés és célkitűzés

Az elmúlt néhány évtizedben kiéleződött a versengés az elméleti és kísérleti termokémia között az egyre pontosabb, egyre kisebb bizonytalansággal rendelkező referenciaadatok közléséért. Az egyik ilyen kulcsfontosságú adat a kémiai szpécieszek standard képződési entalpiája. Emellett természetesen más paraméterek, mint az entrópia, a szabadentalpia vagy a kémiai reakciók különböző termodinamikai függvényei is fontos szerepet játszanak pl. légköri folyamatok modellezésében vagy technológiai folyamatok tervezésében.

A kísérleti módszerek közül a legpontosabb adatokat a különféle spektroszkópiai módszerek szolgáltatják. Gyakran azonban még a legkiválóbb technikákkal meghatározott entalpiaértékek pontossága is megkérdőjelezhető. További problémát jelent a nagy reaktivitással és/vagy rövid élettartammal bíró nyílt vagy zárt héjú gyökök és molekulák kísérleti kezelése. A pontosság növelésével a mérések egyre bonyolultabbá, esetenként kivitelezhetetlenné válhatnak, és világszerte mindössze néhány laboratóriumnak van lehetősége referenciaként használható termokémiai adatok mérésére.

A rendelkezésünkre álló technikai háttér maximális kihasználásával a hullámfüggvényalapú kvantumkémiai módszerek olyan (relatív) energiaértékeket szolgáltatnak, melyek pontossága sok esetben vetekszik a spektroszkópiai adatokéval. Azonban a többatomos rendszerek spektroszkópiai mérésének pontossága elméletileg 1 cm^{-1} alatt van, ami a legszofisztikáltabb *ab initio* módszerekkel is csak komoly erőfeszítések árán érhető el. Mindazonáltal a kísérletek során is ritka az ilyen nagy pontosság elérése, általában ennél egy nagyságrenddel nagyobb bizonytalanság jelentkezik a méréseknél. Számítási szempontból szintén problémát jelent a sokatomos rendszerek pontos kezelése. A gyököt vagy molekulát felépítő atomok, illetve végső soron az elektronok számának növekedésével, az alkalmazható elméleti szintek kiválasztásában kompromisszumos megoldásokra kényszerülünk: a rendszer méretének növekedésével ugyanis csökkentenünk kell a számítások elméleti szintjét, esetleg újabb közelítéseket kell beépítenünk a leíráshoz használt modellünkbe. Természetesen az elméleti szint csökkentése az eredmények bizonytalanságának növekedésével jár együtt, azaz a számított eredményeink becsült hibája nőni fog. Mindezek ellenére – az alkalmazott módszer megfelelő kiválasztása mellett – a magasabb szintű elméleti kémiai modellek megbízható, referenciaként használható termokémiai paramétereket szolgáltatnak.

A kvantumkémiai módszerek nagyléptékű fejlődése, kiegészülve a számítástechnikában végbement óriási forradalommal, megdönteni látszik azt a feltevést, miszerint az elméleti kémiához szükséges referenciaadatok kísérleti eredményekből származnak. Dolgozatomban bemutatom, hogy egyes esetekben a helyzet éppen fordított: az elméleti úton számított termokémiai és spektroszkópiai adatok pontossága sokszor felülmúlja a kísérletiekét, és így az előbbiek ismeretében az utóbbiak szorulnak revideálásra.

Az egyes kémiai rendszerek termodinamikai paraméterei felépítésüket tekintve szekvenciális vagy hálózatos termokémiai táblázatokban, illetve adatbázisokban listázva megtalálhatók a szakirodalomban. Ezekhez az adatokhoz azonban ritkán tartozik jól definiált hibahatár, és számos molekula, sőt, molekulacsalád esetén az értékek megbízhatósága kérdéses, ami a későbbi felhasználhatóságukat nyilvánvalóan korlátozza.

Doktori munkám elsődleges célja olyan kisebb molekulák és szabadgyökök termokémiai tulajdonságainak nagy pontosságú elméleti számítása volt, melyek számottevő légkörkémiai

fontossággal rendelkeznek és az irodalomban hozzáférhető termokémiai paramétereik nem kielégítő pontosságúak. Ennek érdekében három kompozit elméleti kémiai modellt fejlesztettem és alkalmaztam. A cél olyan, többé-kevésbé rendszerspecifikus, de adott molekulacsaládokra biztonságosan használható modellek definiálása volt, melyekkel a kémiai pontosságnak megfelelő adatok számíthatók költségkímélő módon, belátható időn belül.

2. Számítási módszerek

Munkám során három különböző, de felépítésében hasonló kompozit termokémiai modellt alkalmaztam a formaldehid molekulára (*focal-point* analízis, FPA), az ebből szubsztitúcióval és/vagy eliminációval levezethető halogéntartalmú származékokra [HEAT-345(Q) protokoll], valamint kénatomot is tartalmazó kémiai rendszerekre [HEAT-345+*d*(Q) protokoll]. A három módszer közötti alapvető különbség az egyes hozzájárulások esetén alkalmazott számítási szintekben rejlik.

A kompozit módszerek általánosan azon a megfigyelésen alapulnak, hogy a teljes energiára felírt összegben figyelembe vett egyes hozzájárulások különböző elméleti szinteken, különböző bázisok alkalmazásával érnek el konvergenciát. Azaz pl. a magasabb rendű elektronkorrelációs járulékok meghatározásához elegendő egy kisebb bázis használata a Hartree-Fock (HF-SCF) szintű taghoz képest.

A formaldehid molekulára alkalmazott FPA eljárás koncepciójában különbözik a két HEAT-típusú megfelelőjétől. Az FPA ugyanis azon alapul, hogy a teljes energia minden egyes hozzájárulását a lehetőség szerinti legmagasabb szinten vesszük figyelembe, biztosítva ezzel a járulékok megfelelő konvergenciáját. A jelen munkában kidolgozott modell CCSD(T)/aug-cc-pCVQZ szintű egyensúlyi geometria használatával a teljes energiát CCSD, CCSD(T), CCSDT, CCSDT(Q), CCSDTQ és CCSDTQ(P) szinteken számított hozzájárulások összegéből állítja elő. A korrelációs energia megfelelő konvergenciájának vizsgálata érdekében kiegészítő explicite korrelált F12-CCSD(T) számításokat is végeztünk. A fentiek szerint előálló nemrelativisztikus Born-Oppenheimer elektronenergiát a pontosság növelése érdekében további additív hozzájárulásokkal egészítettük ki, az FPA koncepciójának megfelelően szintén a lehetőségek szerinti legmagasabb elméleti szinteken. Egyrészt figyelembe vettük a relativisztikus hatások hozzájárulását, melyeket a tömeg-sebesség és egyelektron-Darwin tag (MVD1) számítások, valamint a Douglas-Kroll-Hess elméletből származó eredmények átlagolásával kaptunk. Másrészt a Born-Oppenheimer közelítés hibáját a megfelelő diagonális korrekció (DBOC) figyelembevételével korrigáltuk. Végül számítottuk a zéruspont rezgési energia (ZPE) harmonikus és anharmonikus hozzájárulását egyaránt. Az FPA eljárás nagy előnye, hogy – felépítéséből következően – a számított termokémiai mennyiségekhez pontos hibaértékeket definiálhatunk.

A formaldehidből levezethető származékok esetén a többé-kevésbé kötött, receptszerű algoritmus szerint felépülő HEAT-345(Q) elnevezésű elméleti kémiai modellt használtam. A kérdéses protokoll az alábbi egyenletnek megfelelően adja meg a vizsgált rendszer teljes energiáját:

$$E_{\mathrm{TOT}} = E^{\infty}_{\mathrm{HF}} + \Delta E^{\infty}_{\mathrm{CCSD(T)}} + \Delta E^{\infty}_{\mathrm{CCSDT}} + \Delta E_{\mathrm{CCSDT(Q)}} + \Delta E_{\mathrm{ZPE}} + \Delta E_{\mathrm{DBOC}} + \Delta E_{\mathrm{REL}}. \qquad (1)$$

A fenti egyenletben az egyes hozzájárulások rendre a következők: *i)* a végtelen bázishoz tartozó Hartree-Fock (HF-SCF) határenergia; *ii-iv)* a korrelációs energia hozzájárulása CCSD(T), CCSDT és CCSDT(Q) elméleti szinteken; *v)* a VPT2 elmélet szerint CCSD(T) szinten számított harmonikus és anharmonikus ZPE; *vi)* a diagonális Born-Oppenheimer korrekció CCSD szinten; és *vii)* a skaláris relativisztikus hatások MVD2 (tömeg-sebesség, valamint egy- és kételektronos Darwin-tag) elmélet szerinti korrekciója CCSD(T) szinten megadva. A relativisztikus tag magában foglalja a szénatomra mint referenciaállapotra vonatkozó spin-pálya kölcsönhatásból származó járulékot is, melyet kísérleti adatokból számítottam.

A kénatomot tartalmazó rendszerekre alkalmazott HEAT-345+d(Q) protokoll a fentiekhez hasonló összeg szerint adja meg a rendszer teljes energiáját:

$$E_{\mathrm{TOT}} = E^{\infty}_{\mathrm{HF}} + \Delta E^{\infty}_{\mathrm{CCSD(T)}} + \Delta E_{\mathrm{CCSDT(Q)}} + \Delta E^{\infty}_{\mathrm{törzs}} + \Delta E_{\mathrm{ZPE}} + \Delta E_{\mathrm{DBOC}} + \Delta E_{\mathrm{REL}}. \tag{2}$$

Alapvető különbség a két HEAT modell között, hogy az utóbbi a vegyérték- és törzselektronok korrelációs hatásait különválasztva tárgyalja. Azaz az (1) egyenletben a $\Delta E^{\infty}_{\mathrm{CCSD(T)}}$ tag számítása során az összes elektron szerepel a korrelációs kezelésben, míg a (2) összegben ugyanezen járulék meghatározása során csupán a vegyértékelektronokat vettem figyelembe. A befagyasztott mag közelítésből származó hibát a (2) összefüggésben a $\Delta E^{\infty}_{\mathrm{törzs}}$ tag korrigálja, mely tulajdonképpen a törzselektronok korrelációs járulékát tartalmazza. Az elektronok régiók szerinti szeparálása atomizációs energiák esetén legfeljebb 0.5 kJ mol^{-1}-es hibát okoz. A kénatom jelenléte miatt a tradicionális (aug-)cc-pVXZ típusú Dunning-féle bázisok helyett az ún. szoros d-típusú függvénnyel kiegészített (aug-)cc-pV(X+d)Z megfelelőket kellett használnom, hogy biztosítsam az egyes járulékok helyes konvergenciáját. Ez főleg a HF-SCF számítások esetén fontos, bár a célul kitűzött pontosság eléréséhez a korrelációs számítások esetén is szükséges a bázisok kiegészítése.

A kéntartalmú rendszerek esetén két további közelítő módszer használata is szükségessé vált. A három legnagyobb molekula esetén (S_2COH, SCSOH és $HOSO_2$) a CCSDT, valamint a CCSDT(Q) számítások technikailag nem voltak kivitelezhetők. A kérdéses járulékokat az ún. MP2 FNO közelítő módszerrel határoztuk meg és az ebből származó hibát figyelembe vettük a végeredmények származtatásakor. Szükség volt továbbá a zéruspont rezgési energia, a hőmérsékleti korrekció, valamint az entrópia pontosítására azoknál a molekuláknál, melyek gátolt belső rotációs mozgásokat tartalmaznak és ezért a merev rotátor–harmonikus oszcillátor (RRHO) közelítés nem alkalmazható rájuk automatikusan. Ezeknél a molekuláknál konformációs analízist végeztem CCSD(T)/cc-pVTZ elméleti szinten, melynek eredményeiből a korrekciók számíthatók. A képződési entalpiák 0 K hőmérsékletre vonatkozó értékét – a HEAT-345(Q) modell analógiájára – az elemekből történő képződési reakciók bázisán számítottam, ahol a mind szén, mind a kén megfelelő elemi állapotának az alapállapotú atomot választottam.

A doktori munkámban közölt számítások legnagyobb részét a CFOUR, illetve ennek elődje, az ACESII-MAB programcsomagokkal végeztem. A magasabb rendű csatolt-klaszter számítások az MRCC programmal futottak, míg az aug-cc-pCV6Z bázissal meghatározott HF-SCF járulékok a MOLPRO csomaggal kapott eredmények. A nyers számítási adatok feldolgozásához, illetve a végeredményeim származtatásához több általam írt vagy módosított kisebb rutint és szkriptet is felhasználtam.

3. Új tudományos eredmények tézisszerű összefoglalása

T.1. A formaldehid molekula képződési entalpiája

1.1. A *focal-point* analízis filozófiájának megfelelően minden eddigi kísérleti és elméleti vizsgálatot meghaladó pontossággal számítottuk a formaldehid molekula képződési entalpiáját, valamint protonaffinitását. A módszer a molekulák teljes nemrelativisztikus elektronenergiáját számítja 0 K hőmérsékleten, melynek egyes hozzájárulásait (HF-SCF, CCSD, CCSD(T), ...) a legnagyobb Dunning-féle bázisok és az ezekre épülő extrapolációs formulák együttes alkalmazásával a lehető legmagasabb elméleti szinteken vesszük figyelembe. A módszer a nemrelativisztikus energiát további additív korrekciókkal – relativisztikus és Born-Oppenheimer korrekció, harmonikus és anharmonikus ZPE – egészíti ki, melyeket az FPA filozófiája szerint szintén a lehető legmagasabb szinteken adunk meg. Az FPA módszerben figyelembe vett egyes hozzájárulások konvergenciájának vizsgálata alapján a számított termokémiai mennyiségeinkhez pontos hiba is definiálható.

1.2. Az FPA eljárás segítségével három reakció bázisán számítottuk a formaldehid molekula 0 K-en érvényes képződési entalpiáját. A 298.15 K-en érvényes adatot a statisztikus termodinamika összefüggései szerint (RRHO közelítés) származtatott hőmérsékleti korrekciók ismeretében származtattuk. Az eredményeket az alábbi táblázat foglalja össze:

1. táblázat
A formaldehid különböző reakciók bázisán számított képződési entalpiája (kJ mol^{-1}) 0 K-en.

A számítás bázisául szolgáló reakció	$\Delta_f H_0^\circ(H_2CO)$
$H_2 + CO = H_2CO$	-105.42
$H_2O + C = H_2CO$	-105.58
$2\,H + C + O = H_2CO$	-105.63

A három reakció közül az elsőt fogadtuk el a legpontosabbnak, melyet egyrészt a számítási eredmények táblázata szerint számítható maradék hibák indokolnak, másrészt az, hogy a reakció kizárólag zárt héjú molekulákat tartalmaz, melyek közül a CO képződési entalpiája az irodalomban nagy pontossággal hozzáférhető.

Az FPA modellel számított végeredmények tehát: $\Delta_f H_0^\circ(H_2CO) = -105.42 \pm 0.40$ kJ mol^{-1} és $\Delta_f H_{298}^\circ(H_2CO) = -109.23 \pm 0.40$ kJ mol^{-1}.

T.2. A formaldehid származékainak *ab initio* termokémiája

2.1. A formaldehid származékainak korábbi kísérleti módszerekkel és elméleti számításokkal meghatározott képződési entalpiái és entrópiái a formaldehid megfelelő adataihoz hasonlóan szintén nem elegendően pontosak, és esetenként komoly bizonytalansággal terheltek. Ezért a kérdéses molekulacsaládra egy csekély mértékben módosított HEAT-típusú elméleti kémiai modellt, a HEAT-345(Q) protokollt alkalmaztam. A modell segítségével egy kötött, receptszerű algoritmus szerint számítottam a molekulák, valamint az azokat felépítő atomok, illetve elemek

teljes relativisztikus elektronenergiáját. A modellben foglalt minden számítás az egyes molekulák CCSD(T)/cc-pVQZ szinten optimalizált egyensúlyi szerkezetének felhasználásával történt.

2.2. A modell pontosságának vizsgálata érdekében tanulmányoztam a HF-SCF energiákra vonatkozó extrapolációs formulákat. A kérdéses járulék konvergenciájának tanulmányozásán keresztül összehasonlítottam a két legelterjedtebben alkalmazott összefüggéssel, a Feller-féle hárompontos [(3a) egyenlet] és a Karton-Martin-féle kétpontos [(3b) egyenlet] formulákkal számított határenergiákat.

$$E_{\mathrm{HF}}^{X} = E_{\mathrm{HF}}^{\infty} + b \cdot e^{-cX} \tag{3a}$$

$$E_{\mathrm{HF}}^{X} = E_{\mathrm{HF}}^{\infty} + a\,(X+1)\,e^{-9\sqrt{X}}, \tag{3b}$$

ahol X jelöli a számításhoz használt Dunning-féle bázis kardinális számát, E_{HF}^{X} és E_{HF}^{∞} a kérdéses bázissal számított és az extrapolált HF-SCF energia, a és b pedig extrapolációs paraméterek. Eredményeim alapján elmondható, hogy a Karton-Martin-féle összefüggéssel, az aug-cc-pCV[Q és 5]Z bázisokkal extrapolált eredmények kielégítő pontossággal becsülik a HF-SCF végső energiákat, így az 1 kJ mol^{-1} alatti pontosságot célzó munkákban célszerű ennek a formulának a használata. Eredményeimből egyértelműen látszik, hogy a háromszoros-ζ minőségű bázissal (aug-cc-pCVTZ) számított HF-SCF energia túlságosan messze van a határenergiától. Emiatt az extrapoláció, amely ezzel a bázissal számított eredményt is felhasznál, nyilvánvalóan nem kielégítő pontossággal becsüli a HF-SCF végső energiát. Mindazonáltal az 1-2 kJ mol^{-1}-es pontosságot célul kitűző modellek esetében a Feller-féle képlettel ez a bázis is megbízhatóan használható.

2.3. A HEAT-345(Q) modellel számított teljes energiák felhasználásával az elemekből történő képződési reakciók bázisán számítottam a formaldehid származékainak 0 K-en érvényes képződési entalpiáit. A 298.15 K-en érvényes adatot, valamint az erre a hőmérsékletre érvényes képződési entrópiát az RRHO közelítés szerint számított korrekciók felhasználásával határoztam meg. Irodalomban közölt eredményekkel való alapos összehasonlítás után az általam számított összes képződési entalpia, és a legtöbb esetben az entrópia is, pontosabbnak bizonyult minden korábbi elméleti vagy kísérleti úton meghatározott adatnál. Ezért a jelen munka során vizsgált 8 formaldehid származék esetén az általam számított képződési entalpiákat, valamint 4 molekula képződési entrópiáját javasoltam referenciaként történő felhasználásra. A végeredményeket a 2. táblázatban listáztam.

T.3. Kéntartalmú molekulák *ab initio* termokémiája. A kénatom képződéshője.

3.1. A kéntartalmú molekulákra kidolgozott HEAT-345+d(Q) modell az előző HEAT-345(Q)-ból egyszerűsítésekkel levezethető új, többé-kevésbé rendszerspecifikusnak mondható *ab initio* termokémiai protokoll. Teljesítőképességét egy négy molekulából (H_2S, S_2, SO és SO_2) álló tesztkészleten keresztül vizsgáltam, melyekre kielégítő pontosságú kísérleti termokémiai adat állt rendelkezésre. Összehasonlító számításaim során kiderült, hogy a kénatom irodalmi képződéshője nem elegendően pontos: a tesztkészletre végzett számítások eredményei jelentősen eltértek a rendelkezésre álló pontos kísérletiektől. Ezért az NIST-JANAF adatbázisban szereplő $\Delta_f H_0^{\circ}(\mathrm{S}_{\text{gáz}})$ adatot egy közelmúltban megjelent, az S_2 molekula disszociációs energiájának kí-

sérleti meghatározásával foglalkozó tanulmány eredményével korrigáltam. Az így származtatott atomi képződéshővel, $\Delta_f H_0^\circ(\mathrm{S_{gáz}}) = 277.25 \pm 0.3\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$, a kísérletiekkel kiválóan egyező számítási eredményeket kaptam. A későbbi termokémiai számításokban, modellezésekben az új atomi entalpiaadatot javasoltam felhasználásra.

3.2. A molekulacsalád hat képviselőjére CCSD(T)/cc-pVTZ szinten konformációs analízist végeztem, melynek eredményeiből a kisfrekvenciás belső rotációs mozgáshoz tartozó gátmagasságok számíthatók, valamint a rotációs mozgás potenciális energiagörbéje felvehető. Az eredmények felhasználásával az RRHO közelítéssel kapott statisztikus termodinamikai mennyiségek egy egydimenziós Schrödinger-egyenlet megoldásával korrigálhatók.

3.3. A 0 K-en érvényes képződési entalpiák számítása a HEAT-345(Q) modellel analóg módon, az elemekből történő képződési reakciók bázisán történt. A kénatom mint referenciaállapot képződési entalpiája a 3.1. pontban tárgyalt atomi képződéshő volt. A 298 K hőmérsékletre vonatkozó entalpia- és entrópiaadatok az RRHO közelítéssel számított eredményeken alapulnak, illetve három esetben a 3.2. pontban számított korrekciókat is figyelembe vettem. Egy kivételtől (SH gyök) eltekintve a jelen munkában számított képződési entalpia és entrópia értékek bizonyultak az eddigi legpontosabb eredményeknek, melyeket későbbi felhasználásra javasoltam. A számított adatokat a 2. táblázat mutatja be.

3.4. A HOS és a szerkezeti izomer HSO gyökök képződési entalpiájára vonatkozó kísérleti eredmények ellentmondásosak. A saját számított adataim alapján megállapítottam, hogy a mérések során az eredetileg feltételezett HSO helyett a HOS gyök képződését figyelték meg.

3.5. Szintén ellentmondásos kísérleti eredmények születtek a $CS_2 + OH$ reakció termékére vonatkozó mérések során. Egyes vizsgálatok szerint a kérdéses folyamatban a termodinamikailag stabilabb S_2COH gyök képződése figyelhető meg, míg más tanulmányok ezt a reakcióutat kinetikailag gátoltnak feltételezve a szerkezeti izomer SCSOH gyök keletkezését valószínűsítették. Számítási eredményeim felhasználásával meghatároztam mindkét reakcióúthoz tartozó reakcióentalpiát ($\Delta_r H_{298}^\circ$), -entrópiát ($\Delta_r S_{298}^\circ$), -szabadentalpiát ($\Delta_r G_{298}^\circ$), valamint a folyamat egyensúlyi állandóját. Az elméleti úton meghatározott termodinamikai adataimat a kísérletiekkel összehasonlítva egyértelműen látható, hogy a $CS_2 + OH$ reakció a termodinamikailag kevésbé stabil SCSOH gyök képződéséhez vezet.

2. táblázat

A számítási eredményeim összegzése: hőmérsékleti korrekciók, képződési entalpiák (kJ mol^{-1} egységben) 0 és 298.15 K hőmérsékleten és standard moláris entrópiák (J K^{-1} mol^{-1} egységben) 298.15 K-en. A dőlttel szedett értékek kivételével ezeket az eredményeket javasoltam referenciaként a későbbi termokémiai számításokban.

Molekula	$H^\circ_{298} - H^\circ_0$	Képződési entalpia $\Delta_f H^\circ_0$	Képződési entalpia $\Delta_f H^\circ_{298}$	S°_{298}
CF_2O	11.1	-603.4 ± 1.2	-606.5 ± 1.2	*258.6 ± 1.5*
FCO	10.4	-177.2 ± 0.9	-176.7 ± 0.9	248.8 ± 1.5
HFCO	10.4	-378.8 ± 1.2	-382.5 ± 1.2	*246.5 ± 1.5*
HClCO	11.0	-180.8 ± 1.7	-184.2 ± 1.7	*258.7 ± 1.5*
FClCO	11.9	-408.4 ± 1.7	-410.9 ± 1.7	*276.4 ± 1.5*
cisz-HOCO	10.9	-174.6 ± 1.2	-177.8 ± 1.2	251.7 ± 1.5
transz-HOCO	10.9	-181.3 ± 1.2	-184.5 ± 1.2	251.4 ± 1.5
NH_2CO	12.5	-7.2 ± 1.5	-13.1 ± 1.5	256.5 ± 1.5
HSO	10.1	-19.6 ± 2.3	-22.6 ± 2.3	241.4 ± 1.5
HOS	10.1	-2.4 ± 2.3	-5.3 ± 2.3	240.0 ± 1.5
$HOSO_2$	13.6	-367.5 ± 4.4	-375.7 ± 4.4	294.1 ± 1.5
transz-HSNO	12.4	112.4 ± 2.7	107.3 ± 2.7	266.4 ± 1.5
cisz-HSNO	12.4	115.8 ± 2.7	110.7 ± 2.7	266.1 ± 1.5
SH	*9.3*	*142.8 ± 1.9*	*143.4 ± 1.9*	*195.4 ± 1.5*
CH_2SO	11.7	-28.3 ± 3.1	-35.1 ± 3.1	261.4 ± 1.5
CH_2SH	13.4	165.3 ± 3.1	160.2 ± 3.1	270.0 ± 1.5
SCSOH	16.0	111.4 ± 5.0	108.9 ± 5.0	321.8 ± 1.5
S_2COH	13.5	20.1 ± 4.6	15.1 ± 4.6	296.9 ± 1.5

4. Az értekezés alapjául szolgáló közlemények

1. **Proton affinity and enthalpy of formation of formaldehyde**
   G. Czakó, B. Nagy, G. Tasi, Á. Somogyi, J. Šimunek, J. Noga, B. J. Braams, J. M. Bowman and A. G. Császár
   International Journal of Quantum Chemistry, **109**(11), 2393-2409 (2009).
   IF_{2012}=1.306

2. **High-Accuracy Theoretical Study on the Thermochemistry of Several Formaldehyde Derivatives**
   B. Nagy, J. Csontos, M. Kállay and G. Tasi
   Journal of Physical Chemistry A, **114**(50), 13213-13221 (2010).
   IF_{2012}=2.771

3. **High-Accuracy Theoretical Thermochemistry of Atmospherically Important Sulfur-Containing Molecules**
   B. Nagy, P. Szakács, J. Csontos, Z. Rolik, G. Tasi and M. Kállay
   Journal of Physical Chemistry A, **115**(26), 7823-7833 (2011).
   IF_{2012}=2.771

4. **Correction to „High-Accuracy Theoretical Thermochemistry of Atmospherically Important Sulfur-Containing Molecules"**
   B. Nagy, P. Szakács, J. Csontos, Z. Rolik, G. Tasi and M. Kállay
   Journal of Physical Chemistry A, **117**(24), 5220-5220 (2013).
   IF_{2012}=2.771

5. Az értekezés témájához nem kapcsolódó közlemények

5. **Comment on "Enthalpy Difference between Conformations of Normal Alkanes: Raman Spectroscopy Study of n-Pentane and n-Butane"**
   G. Tasi and B. Nagy
   Journal of Physical Chemistry A, **114**(24), 6728-6728 (2010).
   IF_{2012}=2.771

6. **Similarity analysis of the conformational potential energy surface of *n*-pentane**
   G. Tasi, B. Nagy, G. Matisz and T. S. Tasi
   Computational and Theoretical Chemistry, **963**(2-3), 378-383 (2011).
   IF_{2012}=1.139

7. **Benchmarking Experimental and Computational Thermochemical Data: A Case Study of the Butane Conformers**
   D. Barna, B. Nagy, J. Csontos, A. G. Császár and G. Tasi
   Journal of Chemical Theory and Computation, **8**(2), 479-486 (2012).
   IF_{2012}=5.389

8. **Dissociation of the fluorine molecule**
   B. Csontos, B. Nagy, J. Csontos, and M. Kállay
   Journal of Physical Chemistry A, **117**(26), 5518-5528 (2013).
   IF_{2012}=2.771

6. Konferencia részvételek

1. ***Poszter:*** **Dissociation of the Fluorine Molecule: A Benchmark Study**
   B. Nagy, J. Csontos, B. Csontos, and M. Kállay
   7th Molecular Quantum Mechanics – Electron Correlation: The Many-Body Problem at the Heart of Chemistry. An International Conference in Honour of Rodney J. Bartlett.
   Lugano, Switzerland, **2013**.

2. ***Poszter:*** **Transition State Theory Calculations at Higher Levels of Electronic Structure Theory: The HO_2 + ClO reaction**
   B. Nagy, and M. Kállay
   XIV. International Congress of Quantum Chemistry
   Boulder, CO, USA, **2012**.

3. ***Poszter:*** **Accurate ab initio heats of formation and standard molar entropies for several atmospherically important formyl derivatives**
   B. Nagy, J. Csontos, M. Kállay, and G. Tasi
   9th Central European Symposium on Theoretical Chemistry
   Novy Smokovec, Slovakia, **2010**.

4. ***Szóbeli előadás:*** **A formaldehid *ab initio* termokémiája**
   B. Nagy
   Országos Tudományos Diákköri Konferencia, OTDK
   Debrecen, **2009**.

5. ***Szóbeli előadás:*** **A *n*-pentán konformációs potenciális energiafelületének feltérképezése**
   B. Nagy
   XXXII. Kémiai Előadói Napok, KEN
   Szeged, **2009**.

6. ***Poszter:*** **Exploring the full conformational potential energy surface of *n*-pentane**
   G. Matisz, B. Nagy, I. Hannus, I. Kiricsi, and G. Tasi
   Molecular Quantum Mechanics – Analytic Gradients and Beyond. An International Conference in Honour of Professor Peter Pulay.
   Budapest, Hungary, **2007**.

Összes referált közlemény:	8	ebből az értekezéshez kapcsolódik:	4
Összesített impakt faktor:	21.689	ebből az értekezéshez kapcsolódik:	9.619
Összes független hivatkozás:	30	ebből az értekezéshez kapcsolódik:	23