



SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM

Természettudományi és Informatikai Kar

Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

MTA-SZTE Lendület Elméleti Reakciódinamika Kutatócsoport

TDK DOLGOZAT

**A $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{CN}$ reakció absztrakciós és szubsztitúciós
útvonalainak nagypontosságú kvantumkémiai feltérképezése**

Készítette:

Tóth Petra

Kémia alapszakos hallgató

Témavezetők:

Szűcs Tímea

PhD hallgató

Dr. Czakó Gábor

Egyetemi docens

Szeged

2022

Tartalmi összefoglaló

Munkánk célja a $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{CN}$ rendszer reakcióinak nagy pontosságú *ab initio* feltérképezése volt. Négy lehetséges reakcióutat vizsgáltunk, ezek a hidrogén-absztrakciós, metil-szubsztitúciós, hidrogén-szubsztitúciós és cianid-szubsztitúciós útvonalak, melyek sorban a $\text{HCl} + \text{CH}_2\text{CN}$, $\text{ClCN/CNCl} + \text{CH}_3$, $\text{ClCH}_2\text{CN} + \text{H}$ és $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{CN}$ termékekhez vezetnek. A hidrogén absztrakció az egyetlen exoterm reakció, mely csak egy alacsony energiagáttal rendelkezik, míg a többi csatorna mind endoterm, magas gáttal. A hidrogén- és cianid-szubsztitúciós útvonalak Walden-inverzióval vagy előlről támadásos mechanizmussal is végbe mehetnek. Az előlről támadásos reakciók mindig magasabb energiagáttal rendelkeznek, mint a megfelelő Walden-inverziós utak. A metil-csoport szubsztitúciós mechanizmusa kevésbé endoterm és alacsonyabb az energiagátja abban az esetben, ha a Cl atom a -CN-csoport C atomja felől támad, mint amikor a N atom oldaláról.

A számítások során nagy pontosságú *ab initio* megközelítést alkalmaztunk. A stacionárius pontok egyensúlyi szerkezetének feltérképezését MP2/aug-cc-pVDZ elméleti szinten végeztük, majd a kapott minimumok és nyeregponatok további optimalizálásához és a harmonikus rezgési frekvenciák számolásához a nagyobb pontosságú explicit-korrelált CCSD(T)-F12b módszert alkalmaztuk. A stacionárius pontok reaktánsokhoz viszonyított benchmark relatív energiáit CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ elméleti szinten számolt abszolút energiák felhasználásával határoztuk meg. A pontosabb klasszikus relatív energia meghatározása érdekében az alábbi energiakorrekciókat is figyelembe vettük: CCSD(T)-n túli elektronkorreláció, törzselektron korreláció, skaláris relativisztikus hatás és a klór-atom relativisztikus spin-pálya csatolásából származó effektus. A rezgésileg adiabatikus relatív energiák számolása esetén ezeken felül a zérusponti energiával is korrigáltunk. Ezek a hozzájárulások nem elhanyagolhatók a szubkémiai pontosság (< 1 kcal/mol) eléréséhez.

Kulcsszavak: *ab initio*, stacionárius pont, $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{CN}$ reakció, reakcióút, csatolt klaszter módszer

Tartalomjegyzék

1. BEVEZETÉS	4
2. IRODALMI ÖSSZEFOGLALÓ.....	5
3. CÉLKITŰZÉSEK	7
4. ELMÉLETI ALAPOK	8
4.1. A Hartree–Fock-módszer	9
4.2. Bázisfüggvények.....	11
4.2.1. STO- <i>n</i> G bázisok.....	11
4.2.2. Felhasított vegyérték bázisok.....	12
4.2.3. Polarizációs és diffúz függvények.....	12
4.2.4. Korreláció konzisztens bázisok.....	12
4.3. Korrelációs módszerek	13
4.3.1. Møller–Plesset perturbációs módszer	13
4.3.2. Csatolt klaszter módszer.....	14
4.3.3. Korrelációs módszerek F12 változata	15
4.3.4. Multi-referencia konfigurációs kölcsönhatás módszer	16
5. SZÁMÍTÁSI MÓDSZEREK	17
6. EREDMÉNYEK.....	19
6.1. A reakcióutak vizsgálata	19
6.2. A relatív energiák pontossága.....	22
7. ÖSSZEFOGLALÁS	29
8. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	31
9. RÖVIDÍTÉSEK JEGYZÉKE.....	32
10. IRODALOMJEGYZÉK.....	34

1. Bevezetés

A kémia egyik fő célja a reakciók mechanizmusának megértése a legmélyebb atomi és molekuláris szinteken. A 21. századra eljutott oda a kémiai tudomány, hogy erre már nem csak kísérletileg, hanem pontos elméleti számolások útján is lehetőség nyílik. Az elmélet sokszor még mélyebb betekintést is adhat egy reakció lefolyásába, mint a kísérlet, hiszen kísérletileg sokszor csak a termékeket lehet detektálni, de arról kevesebbet tudunk, hogy hogyan jutunk el a reaktánsoktól a termékekig. Számításokkal a kémiai reakciók gyakorlatilag lépésről lépésre követhetőek, valós időben kiszámolható az atomok mozgása, kémiai kötések bomlása, illetve az új kötések kialakulása. Sőt néha a számolás még költséghatékonyabb is, mint egy drága kísérlet elvégzése és sokszor gyorsabb is.

A reakciók vizsgálatának első lépése a potenciálisenergia-felület (*potential energy surface*, PES) stacionárius pontjainak feltérképezése. Kisméretű, néhány atomos rendszerek esetében, mint például a Cl atom reakciói H_2 , H_2O , NH_3 , CH_4 stb. molekulákkal, a modern kvantumkémiai módszerek képesek kémiai pontosságon belül meghatározni a stacionárius pontok energiáit, ezáltal feltárják a lehetséges reakcióutakat és a kísérletek, potenciálisenergia-felület fejlesztések és reakciódinamikai vizsgálatok alapjául szolgálnak.

Az összetettebb molekulák (pl. C_2H_6 , CH_3OH és CH_3NH_2) és a Cl atom reakciói esetén a fő reakcióút a hidrogén-absztrakció, mely HCl molekulát és gyökterméket képez. Emellett viszont számos más, kevésbé vizsgált termékcsatorna is lehetséges. Az általunk tanulmányozott $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{CN}$ rendszer esetében a hidrogén-, metil- és cianid-szubsztitúciós útvonal is végbe mehet. A kvantumkémiai számításokkal meghatározhatók ezen folyamatok reakcióentalpiái és gátmagasságai, ezáltal feltárhatók a termodinamikai és kinetikai követelmények.

Az elméleti kémiai számolások segítséget nyújthatnak a kísérletek körülményeinek meghatározásához, továbbá eredményeik értelmezéséhez. Gyakran alkalmazzák gyógyszerfejlesztések során például a vegyületek lehetséges reakcióinak gyorsabb felderítéséhez, vagy a felmerülő hatóanyagok szelektálásához, így a kísérleteket már csak pár vegyületen kell elvégezni a több száz helyett. Szerves kémiai reakciókhoz is segítséget nyújthatnak a gyakorlatilag elvégezhetetlen kísérletek kiszűrésében, vagy a mérgező, bomlékony anyagok reakcióinak vizsgálatában.

2. Irodalmi összefoglaló

Az első kvantumkémiai számolásokat Heitler és London¹ végezték 1927-ben a hidrogén molekulára a vegyértékkötés elmélet alapján. Már 1977-ben jelent meg publikáció a Cl atom reakciójának kvantumkémiai vizsgálatáról, melyben Persky a $\text{Cl} + \text{H}_2$ reakciót tanulmányozta a kvázi-klasszikus trajektória módszerrel.² A későbbiekben leginkább a klóratom kisebb molekulákkal való reakcióit vizsgálták, így több tanulmány is született például a víz-, az ammónia, illetve a metán reakcióira. Ezek a vizsgálatok már szubkémiai pontossággal képesek voltak feltérképezni a reakciók stacionárius pontjait. Kiemelném közülük Czako és Bowman³ 2011-es Science cikkét, melyben egy teljes-dimenziós potenciálisenergia-felületet adtak meg a $\text{Cl} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HCl} + \text{CH}_3$ reakcióra, valamint a kvázi-klasszikus trajektória módszerrel nagy pontosságú dinamika vizsgálatot is végeztek. Később, szintén Czako és Bowman⁴ a Cl atomon kívül még a F, Br és O atomok reakciójára is elvégezték ezeket a számolásokat és jó egyezést kaptak a kísérleti eredményekkel. Az egyszerűbb molekulák reakciói mellett egyre nagyobb figyelmet kapott a komplexebb rendszerek vizsgálata is. A C_2H_6 molekula halogénnel⁵, illetve OH gyökkel⁶ való reakcióinak tanulmányozása során már nem csak a hidrogén-absztrakciós, hanem a hidrogén- és metil-szubsztitúciós reakciókat is feltárták. Több sikertelen próbálkozás után 2020-ban sikerült a kísérletekkel jó egyezést mutató elméleti eredményeket publikálni a $\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_6$ reakció dinamikai vizsgálatáról.⁷ A $\text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}$ reakció esetén többek között Lu és munkatársai⁸ is végeztek dinamikai és kinetikai vizsgálatokat, a $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{Cl}$ rendszerre pedig 2021-ben sikerült nagy pontosságú PES feltérképezést végezni a hidrogén-absztrakció mellett elsőként az amino-, metil- és hidrogén-szubsztitúciós útvonalakra is.⁹ Habár azon reakciócsatornák, melyek magas energiagáttal rendelkeznek és normál termikus körülmények között nem mennek végbe, keresztsugaras technikákkal vagy hipertermikus ütközési energiák mellett még lejátszódhatnak. Minton és munkatársai¹⁰ is ezeket a módszereket alkalmazták az $\text{O}(^3\text{P}) + \text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$ reakciók esetében, amelyek így új reakcióutakat tártak fel, mint például a H szubsztitúció, CH_3 szubsztitúció stb. A $\text{F} + \text{CH}_3\text{CN}$ rendszerre elérhetőek különböző dinamikai vizsgálatok.^{11–14} Ezen reakciók során a HF forgási eloszlása a kulcsfontosságú dinamikai tulajdonság, amely pontos meghatározása sok éven át kihívást jelentett az elméleti vizsgálatoknak, különösen a hasonló, HCl termék esetében.

A dolgozatom tárgyát képező $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{CN}$ reakció az elmúlt évtizedekben szintén jelentős kísérleti és elméleti figyelmet kapott. Ennek oka, hogy a $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{CN} \rightarrow \text{HCl} + \text{CH}_2\text{CN}$ reakció

lejátszódik a sztratoszférában, így felkeltette a kutatók érdeklődését. Többféle kísérleti vizsgálatot végeztek, melyekkel meghatározták a folyamat sebességi állandóit. Poulet és mtsai¹⁵, Olbregts és mtsai¹⁶, illetve Kurylo és mtsai¹⁷ is különböző kinetikai méréseket végeztek, és azt állapították meg, hogy atmoszférikus körülmények között az acetonitril Cl atommal való reakciója nagyságrendekkel lassabb, mint ugyanilyen körülmények esetén a hidroxil-gyökökkel való reakció, ezáltal a sztratoszférában is sokkal nagyobb valószínűséggel reagál a CH₃CN molekula az OH-gyökökkel. Tyndall, Orlando és munkatársaik¹⁸ szintén a reakció kinetikai tulajdonságait vizsgálták lézeres villanófény-fotolízissel és atom rezonancia-fluoreszcenciával. Eredményeik közt szerepel, hogy a két reaktáns találkozásával túlnyomóan, ha nem kizárólagosan a hidrogén-absztrakciós útvonal játszódik le. Egy későbbi tanulmányukban¹⁹ azt vizsgálták, hogy a termékek továbbalakulásával milyen lehetséges vegyületek keletkeznek, viszont az elsődleges reakcióra ekkor sem detektáltak a hidrogén-absztrakciós termékektől eltérő molekulákat. Kísérleti²⁰ és elméleti²¹ módszerekkel tanulmányozták egy elektron fotoleválását a Cl⁻...CH₃CN anion komplexről is, ezzel a semleges rendszert elemezve. Az elméleti vizsgálatok általában a sűrűségfunkcionál elméletet, MP2, QCISD(T) és CCSD(T) módszereket alkalmazták háromszoros zeta bázissal, és csak a H-absztrakciós csatornát vizsgálták. Ez teljesül Li és Wang²² munkájára is, melyben a Cl + CH₃CN → HCl + CH₂CN reakció stacionárius pontjait térképezték fel kizárólag az említett útvonalra. Direkt dinamikai vizsgálatot végzett erre a csatornára Pei és Li²³, hasonlóan alacsony elméleti szinten és analitikus potenciálisenergia-felület fejlesztése nélkül.

3. Célkitűzések

Az előző fejezetben bemutatott irodalmi előzmények alapján dolgozatom elsődleges célja a $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{CN}$ reakció új reakcióútvonalainak és termékcsatornáinak feltárása, illetve azok energetikai követelményeinek meghatározása. A munka során tanulmányozásra kerülnek a hidrogén-absztrakciós, illetve a hidrogén-, metil- és cianid-szubsztitúciós útvonalak. Célunk továbbá az irodalomban található korábbi munkák^{21–23} során kapott eredmények pontosságának javítása. Ennek érdekében az explicit-korrelált csatolt klaszter módszert és négyszeres zeta báziskészletet használunk a számítások során, valamint további energiakorrekciós tagokat is figyelembe veszünk: az úgynevezett „aranystandard” CCSD(T)-n túli elektronkorreláció, törzselektron korreláció, skaláris relativisztikus effektus és spin-pálya csatolás. Ezek a magas szintű *ab initio* eredmények alapját képezik egy teljes dimenziós analitikus potenciálisenergiafelület fejlesztésnek, illetve reakciódinamikai számításoknak, melyek a dolgozatomon túlmutató célkitűzések. A $\text{F} + \text{CH}_3\text{CN}$ „testvérrendszerre” végzett dinamika vizsgálatok^{11–14} motivációként szolgálnak, hogy megvizsgáljuk a $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{CN}$ reakciót, hogy megtudhassuk, miként hat a CN ligandum a HCl molekula forgási eloszlására. Ebbe az irányba tett első lépésként először ismertetem az alkalmazott módszerek elméleti alapjait a 4. fejezetben, majd a saját számítások részleteit az 5. fejezetben. Az eredményeket ezt követően, a 6. fejezetben tárgyalom, végül a dolgozat az összefoglalással zárul.

4. Elméleti alapok

A kvantummechanika elvének megszületéséhez vezetett néhány, a klasszikus fizikával nem értelmezhető jelenség, mint a fekete-test sugárzás, a fotoelektromos effektus, a Compton-effektus, az atomok vonalas színeképe stb. Az új elmélet fontos axiómája, hogy egy rendszer állapotát állapotfüggvény írja le. A kvantummechanika alapegyenlete az időfüggő Schrödinger-egyenlet, mely a rendszer állapotának időfüggését adja meg. Amennyiben úgynevezett stacionárius állapotról, tehát időben változatlan rendszerről beszélünk, akkor az időfüggés leválasztható, így megkapjuk az időfüggetlen Schrödinger-egyenletet²⁴:

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

ahol $\hat{H}$ a Hamilton-operátor, Ψ a rendszer állapotát leíró hullámfüggvény, E a rendszer teljes energiája. A Hamilton-operátor öt tagból tevődik össze: elektronok kinetikus energiája, elektron-elektron taszítás, elektron-mag vonzás, mag-mag taszítás és a magok kinetikus energiája. Az egyenlet bonyolultsága miatt analitikus megoldás csak a hidrogén atom (és néhány modell probléma) esetén van, egyéb rendszerekre közelítéseket, illetve numerikus módszereket alkalmazunk.

Az első közelítés a relativisztikus hatások elhanyagolása, amit már a Schrödinger-egyenlet is tartalmaz. Ez az úgynevezett nem-relativisztikus kvantummechanika. Talán a legfontosabbnak mondható egyszerűsítés a Born–Oppenheimer közelítés, mely szétválasztja a mag- és elektronmozgást. Az atommagok nagyságrendekkel nehezebbek az elektronoknál, így a közelítés szerint a gyors elektronok pillanatszerűen képesek követni a magok mozgását. Ennek következtében a magok helyzetét rögzíthetjük, a mag-mag taszítást pedig konstans értéknek tekintjük, tehát az így megoldott Schrödinger-egyenlet az elektronok energiáját és a mag-mag taszítást tartalmazó potenciális energiát adja eredményül. Ha ábrázoljuk a magtávolság függvényében az adott geometria esetén számolt potenciális energiát, akkor az adott molekula potenciálisenergia-felületét kapjuk. A felület szélsőértékei az úgynevezett stacionárius pontok, ezek lehetnek minimumok, maximumok vagy nyeregponatok. Azt a távolságot, ahol az energia minimális, egyensúlyi magtávolságnak nevezzük, tehát itt a molekula stabilis konformációt vesz fel. Az elsőrendű nyeregponatokhoz az átmeneti állapotok tartoznak, melyek nem stabil szerkezetek.

A harmadik fontos közelítés az egyelektron módszer használata, mely az összes elektron koordinátáitól függő hullámfüggvényt egyelektron függvények szorzatainak lineáris kombinációjaként közelíti. Például egy két elektronos rendszerre:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \phi_1(\mathbf{x}_1) \cdot \phi_2(\mathbf{x}_2) - \phi_1(\mathbf{x}_2) \cdot \phi_2(\mathbf{x}_1), \quad (2)$$

ahol ϕ_i az i -edik elektron koordinátájától függő egyelektron függvény. Ez a felírás teljesíti a kvantummechanika hatodik axiómáját, miszerint egy többrészesecske rendszerben a hullámfüggvény előjelet vált két fermion felcserélése esetén. Általánosan N elektronból álló rendszerre a hullámfüggvény a Slater-determinánssal adható meg:

$$\Psi(1, 2 \dots N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \dots & \phi_1(N) \\ \vdots & & \vdots \\ \phi_N(1) & \dots & \phi_N(N) \end{vmatrix} \quad (3)$$

Az elektronok közötti kölcsönhatást átlagosan vesszük figyelembe, azaz úgy tekintjük, hogy minden elektron a többi átlagos terében mozog, viszont az összes többitől függetlenül. Ezt nevezzük független részesecske modellnek.

4.1. A Hartree–Fock-módszer

A Hartree–Fock módszer a hullámfüggvényt a (3)-as egyenletben feltüntetett egydetermináns alakban keresi, amely mindig csak egy közelítése az egzakt hullámfüggvénynek. Az energia várható értékét a Hartree–Fock hullámfüggvény és a Hamilton-operátor felhasználásával egy határozott integrálként kaphatjuk meg:

$$E = \langle \Psi_{\text{HF}} | \hat{H} | \Psi_{\text{HF}} \rangle \quad (4)$$

Ebből következik, hogy az energia függ attól, hogy milyen függvényeket adunk meg a Slater-determinánsban. A módszer kihasználja a variációs elvet, mely szerint a közelítő hullámfüggvénnyel számolt energia mindig nagyobb vagy egyenlő az egzakt alapállapot energiánál. Emiatt a Hartree–Fock módszer tulajdonképpen egy minimalizációs probléma, mely során az energiafunkcionál elsőrendű variációja eltűnik. A funkcionál változói a determinánsban

szereplő függvények. Megállapítható, hogy azok a pályák tudják minimalizálni ezt a kifejezést, amelyek sajátfüggvényei az úgynevezett Fock-operátornak, így jutunk a kanonikus Hartree–Fock egyenletekhez:

$$\hat{F}(i)\phi_i = E_i\phi_i \quad (5)$$

Minden pályát külön sajátérték egyenletből kaphatunk meg, így $\hat{F}(i)$ csak az i -edik elektron koordinátájától függ, viszont függ az összes többi determinánsban szereplő függvénytől is. Emiatt a módszer iteratív módon működik: egy kezdeti függványsorozatból felépítjük a Fock-operátort, és ezzel oldjuk meg az egyenletet. A kapott új függvényeket visszahelyettesítjük a sajátérték egyenletbe, majd ezt addig folytatjuk, amíg önkonzisztenssé nem válik a rendszer. A gyakorlatban azonban az egyenletek bonyolultsága miatt újabb közelítést alkalmazunk: a determinánsban szereplő függvényeket bázisfüggvények lineáris kombinációjával állítjuk elő:

$$\phi_i \cong \sum_{k=1}^K c_{ik}\chi_k \quad (6)$$

Minél több bázist alkalmazunk, annál pontosabb az eredmény. Ha behelyettesítjük ezt a képletet a (7.) sajátérték egyenletbe, balról szorzunk a χ_l bázisfüggvénnyel, illetve integráljuk mindkét oldalt az elektron koordinátái szerint, akkor a következő egyenletet kapjuk:

$$\sum_{k=1}^K \langle \chi_l | \hat{F}(i) | \chi_k \rangle c_{ik} = \varepsilon_i \sum_{k=1}^K \langle \chi_l | \chi_k \rangle c_{ik} \quad (7)$$

ahol $i = 1, \dots, n$. A $\langle \chi_l | \hat{F}(i) | \chi_k \rangle$ kifejezés eljelölhető F_{lk} -val, illetve $\langle \chi_l | \chi_k \rangle$ S_{lk} -val, ahol ezek az **F** és **S** mátrixok l -ik sorának k -ik oszlopának elemei. Így:

$$\sum_{k=1}^K F_{lk} c_{ik} = \varepsilon_i \sum_{k=1}^K S_{lk} c_{ik} \quad (8)$$

Illetve mátrix formában átírva:

$$\mathbf{F}\mathbf{c}_i = \varepsilon_i \mathbf{S}\mathbf{c}_i \quad (9)$$

Összességében így először kiválasztunk egy kiindulási c_{ik}^0 sorozatot és felépítjük vele a Fock-operátort. Megoldva az egyenleteket új c_{ik}^1 értékeket kapunk. Ezt addig ismétljük, amíg a rendszer önkonzisztenssé válik.

4.2. Bázisfüggvények

A H atomra létezik analitikus megoldása a Schrödinger-egyenletnek, így a bázisfüggvények alakjának meghatározásánál, a megoldásként kapott analitikus függvényeket vették alapul. Egy ilyen függvény egy radiális és egy szögfüggő részből áll. A szögfüggő részt a harmonikus gömbfüggvények jól leírják, a radiális rész alakjának leírására viszont több megoldás is született. Az atomi egyrészecske pályákat jól leíró Slater-típusú pályának (STO) az atommag közelében a deriváltja nem nulla. A Gauss-típusú függvényeknek (GTO) azonban $r = 0$ helyen a gradiense nulla és az atommagtól távolodva a lecsengése jóval gyorsabb, mint a Slater esetében. Az eltérések ellenére mégis ez utóbbi terjedt el széleskörben, mivel főként a kételektron integrálok számítása során használata jelentősen megkönnyíti a műveleteket. A Gauss-függvények hibájának javítására gyakori módszer, hogy több GTO lineáris kombinációjával állítanak elő egy STO-t:

$$\chi_k = \sum_{p=1}^P d_{kp} g_p \quad (10)$$

ahol a g_p függvényeket primitív Gauss-függvényeknek nevezzük, míg az így előállított bázist kontrahált bázisnak. A d_{kp} együtthatókat már korábban optimálták, így ezek a számítások során állandó értékek.

4.2.1. STO- n G bázisok

A legegyszerűbb bázis, mely esetén minden atompályát (Slater-típusú pályát) n db Gauss-függvény kombinációjával közelítünk. Ezt a típusú bázist ma már nem gyakran alkalmazzák, hiszen pontossága a legkevésbé kielégítő, de nagy rendszerekre még előfordul az STO-3G bázis használata.

4.2.2. Felhasított vegyérték bázisok

Amennyiben a pályákat törzs- és vegyértékpályák szerint szétválasztjuk, akkor felhasított vegyérték bázisokhoz jutunk. A belső héjak egyszeres zeta, míg a vegyértékhéjak DZ (*double zeta*) vagy TZ (*triple zeta*) minőségűek. A 6-31G bázis esetén a belső pályát 6 primitív Gauss-függvényből építjük fel, míg a vegyértékhéj DZ minőségű. Az egyik kontrahált bázis 3, míg a másik 1 primitív függvényből áll. A leggyakrabban alkalmazott felhasított vegyérték bázisok a 3-21G, a 6-31G és a 6-311G, melyek pontosabb eredményt biztosítanak, mint az STO-3G bázisok.

4.2.3. Polarizációs és diffúz függvények

A polarizációs függvények olyan bázisfüggvények, melyek az atom legkülső betöltött pályájánál nagyobb mellékkvantumszámmal rendelkeznek. Használatuk szükséges ahhoz, hogy az atomok közötti bázisfüggvényeket pótoljuk, illetve általuk a bázis flexibilisebbé válik. Ha minden atomra alkalmazzuk őket akkor „*”-gal, ha csak a nehézatomokra (hidrogének kivételével minden atom), akkor „*”-gal jelöljük, például 3-21G*. Alkalmazásuk jelentősen javítja az elektronszerkezet leírását, sokszor nélkülözhetetlennek is bizonyulnak.

A diffúz függvények valamilyen lassan lecsengő bázisfüggvények, melyek kisebb l „kvantumszámmal” rendelkeznek. Használatuk anionos vagy gyengén kölcsönható rendszereknél szükséges. Jelölése a polarizációs függvényekhez hasonlóan, „++” vagy „+” jellel történik, például 3-21+G.

4.2.4. Korreláció konzisztens bázisok

Ezek a bázisok már szisztematikusan épülnek fel, egyre növekvő számú polarizációs függvényt tartalmaznak és figyelembe veszik, hogy nagyobb javulást lehet elérni a növekvő l kvantumszámú pályák alkalmazásával, mint több, azonos l értékű függvénnyel. Ezek a polarizációs függvények már alapvetően be vannak építve a bázisba. Jelölése: aug-cc-pVnZ, ahol a cc a korreláció konzisztens angol rövidítése, az aug kifejezés a diffúz bázisfüggvények használatát, p a polarizációs függvények alkalmazását, V a vegyértéket, míg nZ a kétszeres (DZ), háromszoros (TZ) stb a felhasítás mértékét jelöli.

4.3. Korrelációs módszerek

A Hartree–Fock módszer nagy hibája az egyelektronos közelítés, ugyanis az elektronok mozgása valójában korrelált, hatással vannak egymásra. A kölcsönhatást az átlagos elektrontaszítási potenciállal nem lehet pontosan leírni. A módszer javítása csak az elektronkorreláció figyelembevételével lehetséges.

A bázisfüggvények száma (K) megadja a pályák számát is. Ha utóbbiakat sorba rendezzük növekvő pályaeenergia szerint, akkor elmondható, hogy az elektronok számával (N) megegyező számú betöltött pálya lesz, melyek a legkisebb pályae energiákkal rendelkeznek és ezek szerepelnek a determinánsban is. Vannak továbbá virtuális pályák is, $K - N$ db, melyek magasabb energiájúak. Gerjesztett determinánsokat állíthatunk elő, ha néhány betöltött pályát kicserélünk ugyanannyi virtuálisra. Például ϕ_i^a egyszeresen gerjesztett determináns, ahol az i -edik betöltött pályát lecseréljük az a -adik virtuálisra. Hasonlóképp kétszeresen, háromszorosan stb. gerjesztett determinánsok is előállíthatók.

A korrelációs módszerek ezeket a determinánsokat is figyelembe veszik valamilyen módon, így a konfigurációs kölcsönhatás (CI), a Møller–Plesset perturbációs (MP), és a csatolt klaszter (CC) módszer is. Ezek mind a HF módszeren alapulnak: a HF determinánst állítják elő elsőként, majd abból készítik el a gerjesztetteket.

4.3.1. Møller–Plesset perturbációs módszer

A perturbációs számítás alapja, hogy azt feltételezzük, hogy az egzakt Hamilton operátor alakja csak kis mértékben tér el egy már ismert rendszer Hamilton operátorától. Ekkor az eredeti operátort felbonthatjuk egy referencia- és egy perturbáló operátorra:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W} \quad (11)$$

A különböző felbontások különböző módszereket eredményeznek. A Møller–Plesset particionálás a referencia operátort a Fock-operátorok összegeként állítja elő:

$$\hat{H}_0 = \sum_i \hat{F}_i \quad (12)$$

Az elsőrendű MP módszer magát a HF energiát adja vissza, míg a másodrendű (MP2) módszer már pontosabb eredményt szolgáltat, ahol a HF energiához hozzáadódik a perturbációs operátor energiakorrekciója is:

$$E_{\text{MP2}} = E_{\text{HF}} + \sum_i \sum_{j>i} \sum_a \sum_{b>a} \frac{|\langle \phi_{ij}^{ab} | \hat{W} | \phi_0 \rangle|^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j} \quad (13)$$

ahol ϕ_0 az alapállapotú, ϕ_{ij}^{ab} pedig a kétszeresen gerjesztett determináns.

Az MP2 módszer méretkonzisztens, tehát két részrendszer energiájának összege megegyezik a teljes rendszerre számolt energiával. Általában képes a korrelációs energia kb. 80-90%-át figyelembe venni, a gépideje pedig csupán 20-50%-kal több, mint a megfelelő HF számolásé, emiatt gyakran alkalmazzák a számolásokhoz. Hátránya viszont, hogy nem variációs módszer, valamint csak domináns ϕ_0 esetén képes jó eredményt szolgáltatni. A megszorítás nélküli változat (*unrestricted* MP2, UMP2 módszer) esetén UHF, míg a megszorításos MP2 (*restricted* MP2, RMP2) esetén RHF hullámfüggvényen végezzük el az MP2 számítást. Az UHF pályák mind különböző energiájúak, míg az RHF pályák kétszeresen betöltöttek, így a számolások során pont kétszer annyi UHF egyenletre van szükségünk, mint amennyire az RHF esetén.

4.3.2. Csatolt klaszter módszer

A módszer során a gerjesztett operátorokat részoperátorok állítják elő:

$$\hat{T}_1 \phi_0 = \sum_i \sum_a t_i^a \phi_i^a \quad (14)$$

$$\hat{T}_2 \phi_0 = \sum_i \sum_{j>i} \sum_a \sum_{b>a} t_{ij}^{ab} \phi_{ij}^{ab} \quad (15)$$

$\hat{T}$ az összes gerjesztett determinánst előállító operátor, mely felírható a részoperátorok összegével:

$$\hat{T} = 1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots \quad (16)$$

A módszer során a gerjesztett konfigurációkat előállító operátorok alkalmazásával adjuk meg a hullámfüggvényt:

$$\Psi_{\text{CC}} = e^{\hat{T}} \phi_0 \quad (17)$$

ahol az exponenciális tag Taylor-sorba fejthető és ezzel is felírhatjuk a hullámfüggvényt:

$$\Psi_{\text{CC}} = \left(1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 + \hat{T}_3 + \hat{T}_1 \hat{T}_2 + \frac{1}{3!} \hat{T}_3 + \hat{T}_4 + \frac{1}{2} \hat{T}_2^2 + \frac{1}{2} \hat{T}_2 \hat{T}_1^2 + \dots \right) \phi_0 \quad (18)$$

Amennyiben a kifejtésben legfeljebb a kétszeresen, illetve a háromszorosan gerjesztett determinánsok szerepelnek, akkor megkapjuk a CCSD és CCSDT módszereket, így pl.:

$$\Psi_{\text{CCSD}} = \left(1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 + \hat{T}_1 \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_2^2 + \dots \right) \phi_0 \quad (19)$$

Az egyes operátorok szorzatai és hatványai is szerepelnek a képletben, így magasabb rendű, háromszoros (pl. $\hat{T}_1 \hat{T}_2$), négyszeres (pl. $\hat{T}_2^2$) stb. gerjesztéseket is figyelembe veszünk, melyek javítják a pontosságot és megoldják a méretkonzisztencia problémáját.

A CCSDT módszer már jóval nagyobb számításigényű, viszont a háromszoros gerjesztések fontos szerepe miatt kidolgozták a CCSDT-t közelítő CCSD(T) módszert. Az eljárás során CCSD számolás elvégzése után a háromszoros gerjesztések koefficienseit a kétszeresekéből származtatja, nem iterációs módon határozza meg. Ez a korrekciós tag már sokkal gyorsabban számolható, de általában hasonlóan pontos eredményt szolgáltat, mint a CCSDT módszer.

4.3.3. Korrelációs módszerek F12 változata

A korrelált mozgás attól függ, hogy hol helyezkednek el az elektronok egymáshoz képest. Helyzetük megadható Descartes-féle derékszögű koordináta rendszerben is, de érdekesebb két elektron távolságát (R_{12}) megadni. Áttérhetünk olyan koordináta rendszerre, amelyek ezeket az R_{12} távolságokat tartalmazzák: az R12 explicit korrelált elektronszámító módszerek ilyen típusú koordináta rendszert használnak. Előnyük, hogy gyorsabban konvergálnak a bázis növelésével. A korrelációs módszerek F12 változatai olyan továbbfejlesztések, melyek az R_{12} koordináták helyett azoknak egy függvényét tartalmazzák, pl. MP2-F12, CCSD(T)-F12 stb. Ezek már bonyolultabb számolások, de egy kicsit több gépidővel a pontosság tekintetében nagyságrendeket lehet lépni a bázisoknál (DZ bázis használatával TZ, QZ pontosság).

4.3.4. Multi-referencia konfigurációs kölcsönhatás módszer

Ez a módszer (MRCI) figyelembe veszi a dinamikus és a nemdinamikus elektronkorrelációt is. Lényege, hogy kiválasztjuk a fontos konfigurációkat, melyek a referencia konfigurációk lesznek, majd ezek mindegyikéhez előállítjuk a gerjesztett determinánsokat. A referencia is lehet gerjesztett, így az ebből kiinduló kétszeres gerjesztés az alapállapot háromszorosan, vagy többszörösen gerjesztett konfigurációját eredményezi. Az MRCI módszer nem méretkonzisztens, hiszen a referencia konfigurációk kiválasztása és ezáltal a sor csonkítása is önkényes.

5. Számítási módszerek

A $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{CN}$ reakció potenciálisenergia-felületének fontos stacionárius pont geometriáit először a megszorításos nyílthéjú (*restricted open-shell*) másodrendű Møller–Plesset perturbációs módszerrel (RMP2)²⁵ határoztuk meg, korreláció-konzisztens aug-cc-pVDZ²⁶ báziskészlet felhasználásával. A geometriai optimalizálás kezdeti paramétereit kémiai intuíció és korábbi tanulmányok alapján választottuk meg. A kapott minimumok és nyeregpon-geometriák további optimalizálásához, valamint a harmonikus rezgési frekvenciák kiszámításához a megszorításos nyílthéjú Hartree–Fock (ROHF) alapú, explicit-korrelált csatolt klaszter módszert egyszeres, kétszeres és perturbatív háromszoros gerjesztésekkel (CCSD(T)-F12b)²⁷ alkalmaztuk, az aug-cc-pVDZ és aug-cc-pVTZ báziskészletekkel. CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ elméleti szinten kiszámítottuk a „single point” energiákat is a CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ szinten kapott szerkezetek felhasználásával. A szubkémiai pontosság elérése érdekében további energiahozzájárulásokat is vizsgáltunk az alábbiak szerint.

A CCSD(T)-n túli elektron korrelációs korrekciókat a következőképp határoztuk meg:

$$\delta[\text{CCSDT}] = \Delta E(\text{CCSDT}/\text{aug-cc-pVDZ}) - \Delta E(\text{CCSD(T)}/\text{aug-cc-pVDZ}) \quad (20)$$

$$\delta[\text{CCSDT(Q)}] = \Delta E(\text{CCSDT(Q)}/\text{aug-cc-pVDZ}) - \Delta E(\text{CCSDT}/\text{aug-cc-pVDZ}), \quad (21)$$

ahol megszorítás nélküli CCSD(T)²⁸, CCSDT²⁹ és CCSDT(Q)³⁰ módszereket használtunk az aug-cc-pVDZ alapkészlettel és megszorítás nélküli Hartree–Fock (UHF) referenciával.

A törzselektron-korreláció a vegyértékhéjon (*frozen core*, FC) és a vegyértékhéjon, illetve az alatta lévő héjon elhelyezkedő összes elektron (*all electron*, AE) korreláció mellett számolt energiák közötti különbség:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{törzs}} = & \Delta E(\text{AE-CCSD(T)-F12b/cc-pCVTZ-F12}) \\ & - \Delta E(\text{FC-CCSD(T)-F12b/cc-pCVTZ-F12}), \end{aligned} \quad (22)$$

ahol ebben az esetben az FC megközelítés csak a vegyértékelektronokat korrelálja, míg az AE számítások az $1s^2$ (C és N) és $2s^2 2p^6$ (Cl) elektronokat is. Az FC és AE energiákat az ROHF-UCCSD(T)-F12b/cc-pCVTZ-F12 elméleti szinten^{27,31} határoztuk meg.

A skaláris relativisztikus effektust a következő képlettel számoltuk:

$$\Delta_{\text{rel}} = \Delta E(\text{DK-AE-CCSD(T)}/\text{aug-cc-pwCVTZ-DK}) - \Delta E(\text{AE-CCSD(T)}/\text{aug-cc-pwCVTZ}), \quad (23)$$

ahol a másodrendű Douglas–Kroll (DK)³² relativisztikus energiákat az AE-CCSD(T)/aug-cc-pwCVTZ-DK^{28,33} elméleti szinten számítottuk ki.

A spin-pálya (SO) korrekciók meghatározása a kölcsönható állapotok megközelítéssel,³⁴ Davidson-korrigált³⁵ AE multi-referencia konfigurációs kölcsönhatás (MRCI+Q) módszerrel³⁶ történt, aug-cc-pwCVTZ³⁷ báziskészlettel. A magasabb rendű korrelációs energiahatásokat a Davidson-korrekcióval (+Q) becsüljük meg. Az SO sajátállapotokat egy 6×6 -os SO mátrix diagonalizálásával biztosítjuk, ahol a korrigált MRCI energiák helyettesítik az átló mentén szereplő elemeket. A SO korrekciók meghatározása a következőképpen lehetséges:

$$\Delta_{\text{SO}} = \text{SO}_1(\text{MRCI+Q}/\text{aug-cc-pwCVTZ}) - \text{non-SO}_1(\text{MRCI+Q}/\text{aug-cc-pwCVTZ}), \quad (24)$$

ahol SO_1 és non-SO_1 az SO és a nem-SO alapállapot energiái.

Minden számítást a MOLPRO programcsomag³⁸ felhasználásával végeztünk, kivéve a CCSD(T), CCSDT, és CCSDT(Q) számításokat, ahol az energiákat a MOLPRO-hoz csatolt MRCC^{39,40} programmal határoztuk meg.

A benchmark klasszikus relatív energiákat a következőképp számoltuk:

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{klasszikus}} = & \text{CCSD(T)-F12b}/\text{aug-cc-pVQZ} + \delta[\text{CCSDT}] \\ & + \delta[\text{CCSDT(Q)}] + \Delta_{\text{törzs}} + \Delta_{\text{rel}} + \Delta_{\text{SO}}. \end{aligned} \quad (25)$$

A benchmark adiabatikus relatív energiákat az alábbi képlettel határoztuk meg:

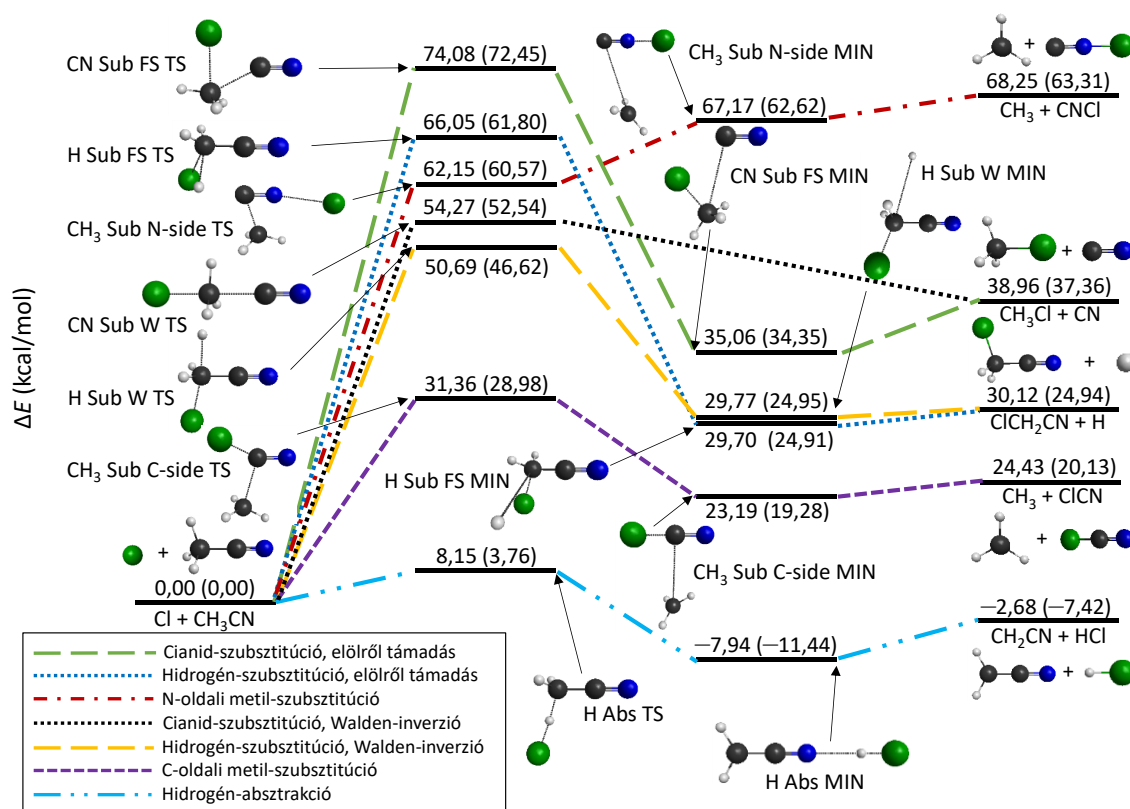
$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{adiabatikus}} = & \text{CCSD(T)-F12b}/\text{aug-cc-pVQZ} + \delta[\text{CCSDT}] \\ & + \delta[\text{CCSDT(Q)}] + \Delta_{\text{törzs}} + \Delta_{\text{rel}} + \Delta_{\text{SO}} + \Delta_{\text{ZPE}}, \end{aligned} \quad (26)$$

ahol Δ_{ZPE} a zérusponthoz tartozó energia korrekció, amelyet a CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ elméleti szinten határoztuk meg a harmonikus rezgési frekvencia számításokból.

6. Eredmények

6.1. A reakcióutak vizsgálata

Az 1. ábra mutatja be a $\text{Cl}(^2\text{P}_{3/2}) + \text{CH}_3\text{CN}$ reakció hét lehetséges útvonalát, a stacionárius pontok reaktánsokhoz viszonyított klasszikus és adiabatikus energiáit is feltüntetve. A stacionárius pontok legfontosabb, különböző elméleti szinteken meghatározott szerkezeti paramétereit a 2. ábrán tüntettem fel.



1. ábra A $\text{Cl}(^2\text{P}_{3/2}) + \text{CH}_3\text{CN}$ reakció útvonalainak sematikus potenciálisenergia-felülete a stacionárius pontok benchmark klasszikus (adiabatikus) relatív energiáinak feltüntetésével

A hidrogén-absztrakció az egyetlen exoterm reakciócsatorna, melynek termékei a HCl és a CH_2CN . A reakció klasszikus (adiabatikus) relatív energiája 2,68 (–7,42) kcal mol^{–1}. Egy kis, 8,15 (3,76) kcal mol^{–1} magasságú energiagáttal rendelkezik, illetve a termékcsatorna $\text{N}\cdots\text{HCl}$ -kötésű komplexe (H Abs MIN) 5,26 (4,02) kcal mol^{–1} nagyságú D_e (D_0) disszociációs energiával bír. Az összes többi reakcióút endoterm.

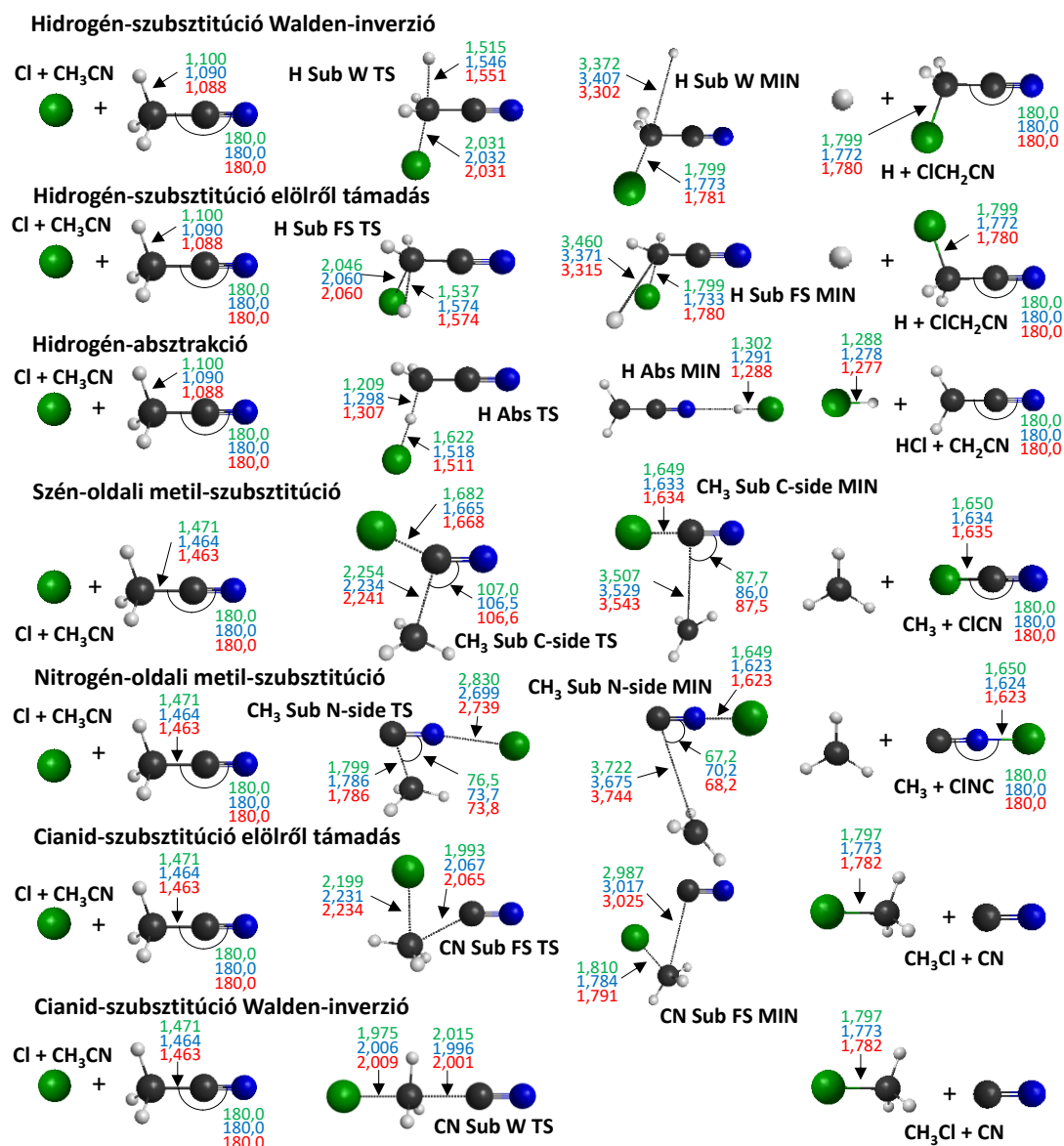
A hidrogén-absztrakció után a C-oldali metil-szubsztitúció (CH_3 Sub C-side) rendelkezik a legalacsonyabb energiagáttal, mely $31,36$ ($28,98$) kcal mol^{-1} nagyságú. Ez a csatorna a CH_3 és ClCN termékekhez vezet, amelyek ΔE (ΔH_0) = $24,43$ ($20,13$) kcal mol^{-1} relatív energiával rendelkeznek. A nitrogénoldali metil-szubsztitúciós (CH_3 Sub N-side) termékek (CH_3 és CNCl) azonban a legnagyobb relatív energiával bírnak, mely $68,25$ ($63,31$) kcal mol^{-1} , így ez a legendotermébb folyamat. A N-oldali reakció gátja $30,79$ ($31,59$) kcal mol^{-1} értékkel magasabb, mint a C-oldali metil-szubsztitúcióé, míg a CH_3 Sub-komplexek D_e (D_0) disszociációs energia értékei meglehetősen hasonlóak, $1,24$ ($0,85$) és $1,08$ ($0,69$) kcal mol^{-1} .

A H-hez és ClCH_2CN -hez vezető hidrogénszubsztitúció (H Sub) esetén a termékek relatív energiája $30,12$ ($24,94$) kcal mol^{-1} . Ez a reakció Walden-inverziós (W) átmeneti állapoton (TS) vagy előlről támadásos (front-side, FS) TS-en keresztül is végbemehet. A Walden-inverziós átmeneti állapot gátmagassága $50,69$ ($46,62$) kcal mol^{-1} , míg az előlről támadásos esetben lényegesen magasabb, $66,05$ ($61,80$) kcal mol^{-1} ez az érték. A klasszikus relatív energia különbség a termékek és a termékszerű minimumkomplexek között mindössze $0,35$ (W) és $0,42$ (FS) kcal mol^{-1} , azonban a ZPE korrekciókat figyelembe véve a komplexek D_0 disszociációs energiái még közelebb állnak a nullához ($-0,01$ (W) és $0,03$ (FS) kcal mol^{-1}). Ezek alapján úgy tűnik, hogy ezek a sekély termékutak nem támogatják a stabil rezgési alapállapotú komplexeket.

A H Sub-hoz hasonlóan, a Walden TS-en keresztüli cianid-szubsztitúció (CN Sub) is alacsonyabb gáttal rendelkezik, mint az FS útvonal. Sőt, az utóbbi rendelkezik a legmagasabb gáttal, ($74,08$ ($72,45$) kcal mol^{-1}) a jelen munkában vizsgált mechanizmusok közül. Ez a reakció a CN és CH_3Cl termékekhez vezet, amelyek ΔE (ΔH_0) = $38,96$ ($37,36$) kcal mol^{-1} értékkel rendelkeznek, és a $\text{ClCH}_3 \cdots \text{CN}$ komplex D_e (D_0) disszociációs energiája az FS útvonal mentén $3,90$ ($3,01$) kcal mol^{-1} . A cianid-szubsztitúció Walden-inverziós mechanizmusának útvonalában a termékoldali komplex egyensúlyi szerkezetét nem sikerült azonosítani.

A fent említett termék-komplex disszociációs energiák eltérését a kémiai kölcsönhatások különbsége okozza. Például a H Abs komplex ($\text{H}_2\text{CCN} \cdots \text{HCl}$) olyan dipól-dipól kölcsönhatást tartalmaz, amely erősebb, mint a dipól-indukált dipól kölcsönhatás a CH_3 Sub komplexekben ($\text{ClCN/CNCl} \cdots \text{CH}_3$), így a D_e (D_0) érték a H Abs komplex esetén nagyobb. A H Sub reakció esetében a hidrogénatom rendkívül kis polarizálhatósága miatt a $\text{ClH}_2\text{CCN} \cdots \text{H}$ komplexek meglehetősen instabilak, és disszociációs energiájuk értéke is alacsony. Mind a H Abs ($\text{H}_2\text{CCN} \cdots \text{HCl}$), mind a CN Sub ($\text{ClCH}_3 \cdots \text{CN}$) komplexek esetén dipólus-dipólus kölcsönhatás

van jelen, azonban a HCl molekula dipólusmomentuma nagyobb, mint a CN gyöké, ezért a H Abs komplex stabilabb.



2. ábra A Cl + CH₃CN reakció stacionárius pontjainak szerkezetei és azok legfontosabb kötreshosszai (Å) és kötésszögei (°), különböző elméleti szinteken meghatározva: MP2/aug-cc-pVDZ (zöld), CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ (kék), és CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ (piros)

Az MP2-vel és a CCSD(T)-F12b-vel kapott atom-atom távolságok többnyire körülbelül 0,01 Å-el térnek el, míg az aug-cc-pVDZ és aug-cc-pVTZ báziskészletekkel meghatározott CCSD(T)-F12b kötreshosszak közötti különbség általában alig 0,001 Å. Nagyságrendekkel is nagyobb

különbségek jelenhetnek meg a nagy, molekulák közötti távolságok esetén, mivel ezek az eltérések nem okoznak jelentős változást a relatív energiaértékekben.

6.2. A relatív energiák pontossága

A relatív energiák konvergenciáját az 1. táblázat és a 3. ábra mutatja be.

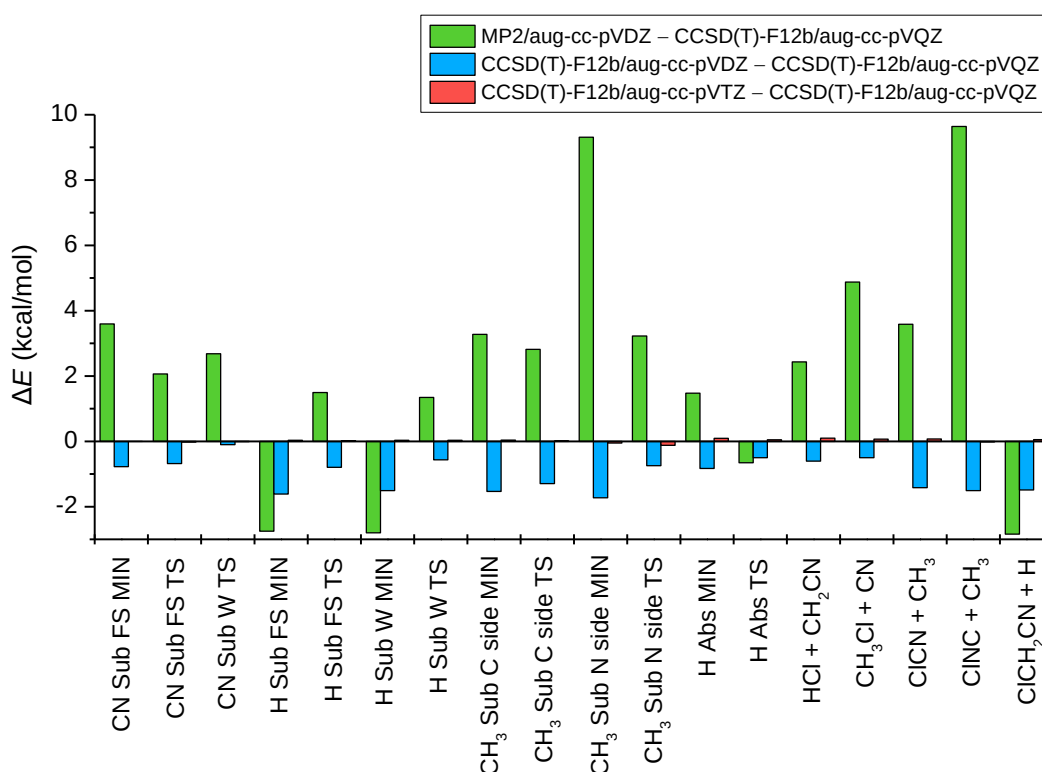
1. táblázat A $\text{Cl}(\text{}^2\text{P}_{3/2}) + \text{CH}_3\text{CN}$ reakció stacionárius pontjainak és termékcsatornáinak energia értékei a reaktánsokhoz viszonyítva (kcal/mol) különböző elméleti szinteken meghatározva, illetve azok kiegészítő korrekciói (kcal/mol)

Stacionárius pontok	MP2	CCSD(T)-F12b				$\delta[\text{T}]^{\text{e}}$	$\delta[(\text{Q})]^{\text{f}}$	$\Delta_{\text{törzs}}^{\text{g}}$	$\Delta_{\text{rel}}^{\text{h}}$	$\Delta_{\text{SO}}^{\text{i}}$	Klasszikus ^j	$\Delta_{\text{ZPE}}^{\text{k}}$	Adiabatikus ^l
	aVDZ ^a	aVDZ ^b	aVTZ ^c	aVQZ ^d									
H Abs TS	7,28	7,43	7,98	7,93	−0,36	−0,26	−0,04	+0,07	+0,80	8,15	−4,39	3,76	
CH ₃ Sub C side TS	33,90	29,78	31,09	31,08	−0,64	−0,36	+0,28	+0,18	+0,83	31,36	−2,38	28,98	
H Sub W TS	51,62	49,71	50,31	50,27	−0,23	−0,43	+0,21	+0,05	+0,81	50,69	−4,07	46,62	
CN Sub W TS	57,51	54,73	54,82	54,83	−1,32	−0,67	+0,65	+0,01	+0,78	54,27	−1,73	52,54	
CH ₃ Sub N side TS	64,25	60,28	60,90	61,02	−0,13	−0,09	+0,77	−0,11	+0,68	62,15	−1,58	60,57	
H Sub FS TS	67,41	65,12	65,93	65,92	−0,39	−0,48	+0,18	+0,00	+0,83	66,05	−4,25	61,80	
CN Sub FS TS	77,14	74,40	75,05	75,07	−1,49	−0,86	+0,64	−0,10	+0,81	74,08	−1,63	72,45	
H Abs MIN	−6,95	−9,26	−8,33	−8,43	−0,45	−0,09	−0,07	+0,27	+0,83	−7,94	−3,50	−11,44	
CH ₃ Sub C side MIN	25,53	20,72	22,29	22,25	+0,02	−0,23	+0,12	+0,20	+0,83	23,19	−3,90	19,28	
H Sub W MIN	26,00	27,29	28,83	28,80	+0,15	−0,23	+0,04	+0,18	+0,83	29,77	−4,83	24,95	
CH ₃ Sub N side MIN	75,18	64,14	65,81	65,87	−0,15	−0,05	+0,51	+0,16	+0,83	67,17	−4,55	62,62	
H Sub FS MIN	25,98	27,11	28,76	28,73	+0,15	−0,23	+0,04	+0,18	+0,83	29,70	−4,79	24,91	
CN Sub FS MIN	38,82	34,44	35,21	35,22	−1,17	−0,45	+0,52	+0,11	+0,83	35,06	−0,71	34,35	
HCl + CH ₂ CN	−0,78	−3,82	−3,11	−3,21	−0,48	−0,06	+0,00	+0,23	+0,83	−2,68	−4,74	−7,42	
ClCN + CH ₃	27,06	22,05	23,55	23,48	+0,02	−0,22	+0,13	+0,20	+0,83	24,43	−4,30	20,13	
ClCH ₂ CN + H	26,30	27,65	29,19	29,14	+0,15	−0,22	+0,04	+0,18	+0,83	30,12	−5,18	24,94	
CINC + CH ₃	76,55	65,41	66,89	66,91	−0,16	−0,03	+0,52	+0,17	+0,83	68,25	−4,94	63,31	
CH ₃ Cl + CN	44,32	38,94	39,51	39,44	−1,59	−0,48	+0,60	+0,15	+0,83	38,96	−1,60	37,36	

^a MP2/aug-cc-pVDZ relatív energiák az MP2/aug-cc-pVDZ geometriákon meghatározva. ^b CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ relatív energiák a CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ geometriákon meghatározva. ^c CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ relatív energiák a CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ geometriákon meghatározva. ^d CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ relatív energiák a CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ geometriákon meghatározva. ^e CCSDT – CCSD(T) a CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ geometriákon és az aug-cc-pVDZ báziskészlettel meghatározva. ^f CCSDT(Q) – CCSDT a CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ geometriákon és az aug-cc-pVDZ báziskészlettel meghatározva. ^g Törzselektron korrelációs korrekció az AE és FC CCSD(T)-F12b/cc-pCVTZ-F12 relatív energiák közötti különbséggént, a CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ geometriákon meghatározva. ^h Skaláris relativisztikus effektus a DK-AE-CCSD(T)/aug-cc-pwCVTZ-DK és AE-CCSD(T)/aug-cc-pwCVTZ relatív energiák közötti különbséggént, a CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ geometriákon meghatározva. ⁱ Spin-pálya (SO) korrekciók az SO és non-SO

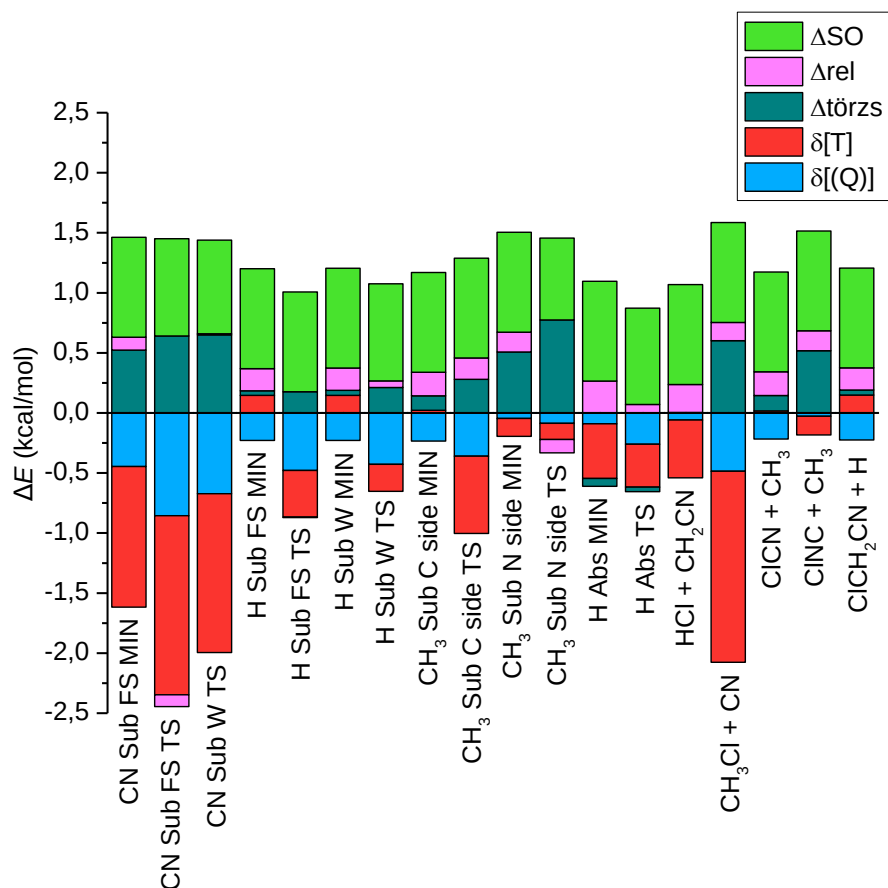
alapállapotok MRCI+Q/aug-cc-pwCVTZ relatív energiáinak különbségeként, a CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ geometriákon meghatározva. ^j Benchmark klasszikus relatív energiák a CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ relatív energiák + $\delta[T]$ (e) + $\delta[(Q)]$ (f) + Δ_{core} (g) + Δ_{rel} (h) + Δ_{SO} (i) összegeként meghatározva. ^k Zérusponi energia (ZPE) korrekciók a CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ elméleti szinten meghatározva. ^l Benchmark rezgésileg adiabatikus relatív energiák a klasszikus relatív energiák (j) + Δ_{ZPE} (k) összegeként meghatározva.

Az MP2/aug-cc-pVDZ és a megfelelő CCSD(T)-F12b relatív energiák átlagos eltérése körülbelül 3-4 kcal mol⁻¹, de bizonyos esetekben akár 9 kcal mol⁻¹-nél is magasabb lehet. Következésképpen a CCSD(T)-F12b módszer alkalmazása elengedhetetlen a kémiai vagy szubkémiai pontosság eléréséhez. A CCSD(T)-F12b esetében az aug-cc-pVDZ relatív energiák átlagos abszolút különbsége az aug-cc-pVQZ értékekhez képest kb. 1 kcal mol⁻¹, míg az aug-cc-pVTZ energiák eltérése már csak körülbelül 0,04 kcal mol⁻¹, ami a CCSD(T)-F12b módszer kiemelkedő báziskonvergenciáját mutatja.



3. ábra A Cl + CH₃CN reakció stacionárius pontjainak és termékeinek relatív energia konvergenciája különböző elméleti szinteken meghatározva: MP2 módszer aug-cc-pVDZ báziskészlettel, és CCSD(T)-F12b módszer aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ, és aug-cc-pVQZ bázisokkal

Annak ellenére, hogy a nagy bázisú CCSD(T)-F12b számítások meglehetősen pontos eredményt biztosítanak, a „tényleges” energiák megközelítéséhez figyelembe kell venni néhány további energia-hozzájárulást is. Ezeket a kiegészítő korrekciókat az 1. táblázat, valamint a 4. és az 5. ábra mutatja.



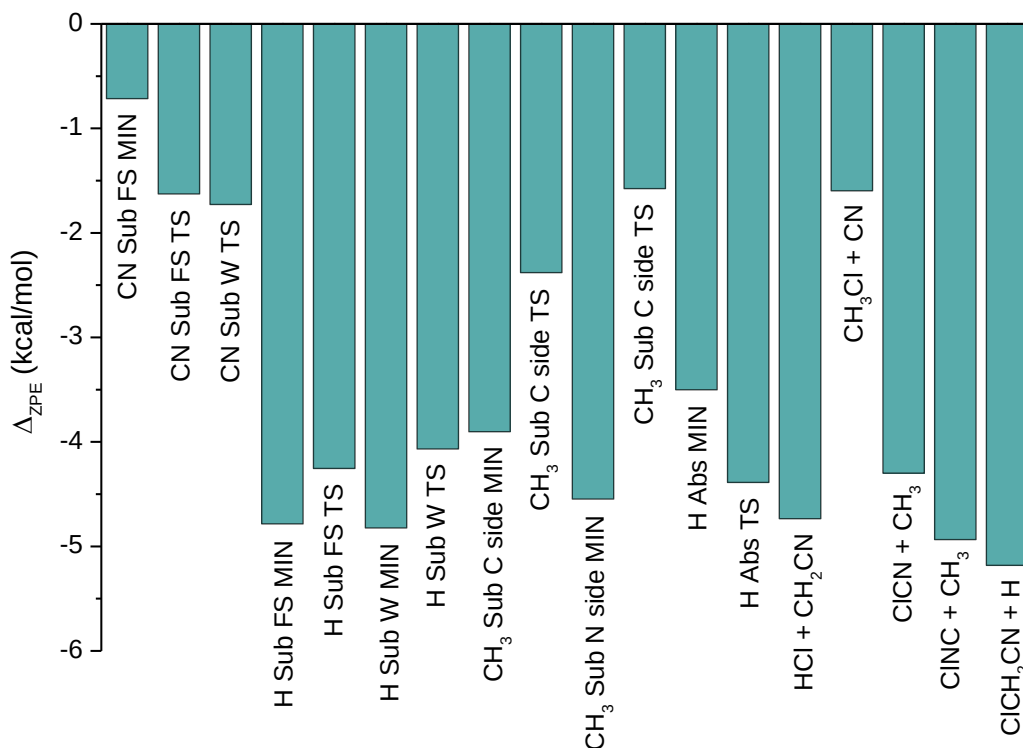
4. ábra A CCSD(T)-n túli elektronkorreláció ((20)-as és (21)-es egyenlet), a törzselektron korreláció ((22)-es egyenlet), a skaláris relativisztikus effektus ((23)-as egyenlet) és a spin-pálya csatolás ((24)-es egyenlet) hozzájárulása a Cl + CH₃CN reakció stacionárius pontjainak és termékeinek relatív energiáihoz

A CCSD(T)-n túli korrelációs korrekciók általában negatív hozzájárulást jelentenek. A $\delta[CCSDT]$ korrekció jellemzően nagyobb, mint a $\delta[CCSDT(Q)]$ korrekció, és a legtöbb esetben az abszolút hozzájárulás egy 0-0,5 kcal mol⁻¹ körüli érték. A CN Sub esetében azonban a $\delta[CCSDT]$ korrekciók 1 kcal mol⁻¹ felett vannak. A törzselektron korrekciók ($\Delta_{törzs}$) általában kicsi és pozitív hozzájárulások a -0,06 és 0,77 kcal mol⁻¹ tartományban. A skaláris relativisztikus effektus (Δ_{rel}) értéke körülbelül 0,1 kcal mol⁻¹, és általában ezek a hozzájárulások kisebbek, mint a törzselektron

korrekciók. A H Abs kivételével, a nyeregpontok abszolút hozzájárulása mindig nagyobb, mint a minimumoké, míg a Δ_{rel} korrekciók esetében kivétel nélkül az ellenkezője teljesül.

Figyelembe kell venni a Cl atom relativisztikus spin-pálya csatolásának hozzájárulását is. A Cl atom energiája körülbelül $0,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ értékkel csökken a spin-pálya csatolás következtében, így a stacionárius pontok relatív energiája ezzel az értékkel nő. A nyeregpontok esetében eltérések mutatkozhatnak, például a N-oldali CH_3 Sub TS-nél a hozzájárulás mindössze $0,68 \text{ kcal mol}^{-1}$. Erről a korrekcióról ebben a részben még részletesebben lesz szó.

Bár egyes korrekciók értéke nagyobb, mint 1 kcal mol^{-1} , az ellentétes előjel miatt gyakran kiegyenlítik egymást. Ennek ellenére nem elhanyagolhatók, hiszen például a N-oldali CH_3 Sub esetében a korrekciók összege $1,12\text{-}1,33 \text{ kcal mol}^{-1}$, tehát ezek elhagyásával nem lehetne a kémiai pontosságon belüli értékeket meghatározni.



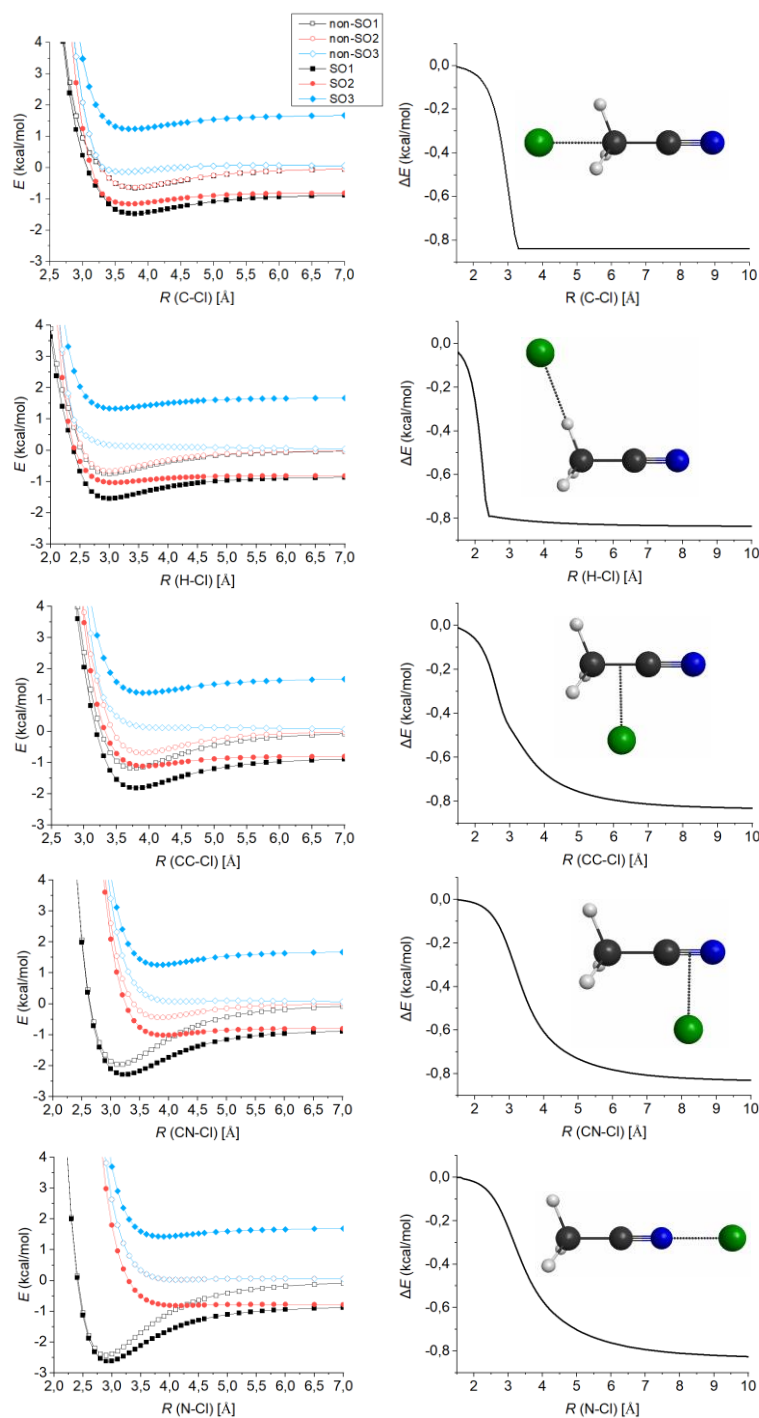
5. ábra A $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{CN}$ reakció stacionárius pontjainak és termékeinek zéruspointi energia korrekciója

A harmonikus ZPE korrekciót figyelembe kell venni ahhoz, hogy kísérletileg is mérhető mennyiségeket kapjunk. Ez a korrekció jelenti a legnagyobb hatást a relatív energia értékekre. A ZPE abszolút hozzájárulása a $0,7\text{-}5,2 \text{ kcal mol}^{-1}$ tartományba esik, átlagosan pedig $3,5 \text{ kcal mol}^{-1}$.

A ZPE korrekciók minden esetben negatívnak bizonyulnak, és a termékek általában nagyobb korrekciókkal rendelkeznek, mint a megfelelő nyeregponatok és minimumok (1. táblázat és 5. ábra).

A fent említett spin-pálya (SO) kölcsönhatás miatt a Cl atom (2P) nem relativisztikus alapállapota két energiaszintre, a $^2P_{1/2}$ -re és a $^2P_{3/2}$ -re hasad. A $^2P_{3/2}$ alapállapot energiája $\varepsilon/3$ -al kisebb, míg a gerjesztett $^2P_{1/2}$ állapot energiája $2\varepsilon/3$ -al nagyobb, mint a 2P állapot energiája, ahol ε a SO felhasadás. Ahogy a Cl atom közeledik a molekulához, a gömbszimmetria megváltozik, így a négyszeresen degenerált $^2P_{3/2}$ alapállapot SO alapállapotra (SO_1) és SO gerjesztett állapotra (SO_2) bomlik. A hatszorosan degenerált nem-relativisztikus 2P állapot is felbomlik, nem SO alap- (non- SO_1) és két nem SO gerjesztett (non- SO_2 és non- SO_3) állapotokra. A kapott állapotok mind kétszeresen degeneráltak. Csak az SO_1 és a non- SO_1 alapállapotok reaktívak, azaz adiabatikusan korrelálnak az alapállapotú termékekkel.

Ahogy a 6. ábrán látható, a Cl atom öt különböző irányból való támadását vizsgáltuk. A van der Waals völgyek mélysége függ az iránytól. A legsekélyebb, $0,7/0,6$ kcal mol $^{-1}$ mélységű völgy ahhoz az esethez tartozik, amikor a Cl a metilcsoport oldaláról közelít, míg a legmélyebb $1,8/2,4$ kcal mol $^{-1}$ mélységű (SO kölcsönhatással/anélkül) akkor figyelhető meg, amikor a Cl atom a N atom irányából támadja a molekulát. Amint látható, az SO csatolás fontos szerepet játszik a bemeneti csatornában, és csökkenti a völgy mélységét, ha a kölcsönhatási energia jelentős. Továbbá, ahogy a 6. ábrán is látható, az SO_1 és a non- SO_1 potenciálok közötti különbség csökken, ahogy a Cl atom közeledik a CH_3CN molekulához, és kis intermolekuláris távolságokban a két potenciál egyesül, így ennek következtében az SO_1 – non- SO_1 energiakülönbségek általában nullára esnek.



6. ábra A $\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{Cl}$ rendszer potenciális energia görbéi az MRCI+Q/aug-cc-pwCVTZ elméleti szinten, öt különböző támadási irányt vizsgálva. A Cl atom megközelítheti a CH_3CN molekulát a metil-csoport felől a C_3 tengely mentén (első sor), a metil-csoport H atomja felől (második sor), merőlegesen a C–C kötést (harmadik sor) illetve a C–N kötést (negyedik sor), és közelíthet a N atom felől a C_3 tengely mentén (ötödik sor). A CH_3CN egységet az egyensúlyi geometriájában változtatlanul tartjuk. A spin-pálya (SO_1) és a nem spin-pálya alapállapotok (non-SO_1) különbségének távolságfüggése (jobb oldali ábra)

Az Active Thermochemical Tables (ATcT)^{41,42} segítségével összevetettük a kiszámított benchmark rezgésileg adiabatikus relatív energiákat a rendelkezésre álló „kísérleti” adatokkal. Három reakcióentalpiát tudunk összehasonlítani: az ATcT(általunk meghatározott) 0 K reakcióentalpiák: $-7,01 \pm 0,17(-7,42)$, $20,10 \pm 0,13(20,13)$, és $38,65 \pm 0,09(37,36)$ kcal mol⁻¹, a H Abs, a CH₃ Sub, illetve a CN Sub esetén. A CH₃ Sub reakció adja a legjobb egyezést, a kísérleti és az általunk számított értékek között mindössze 0,03 kcal mol⁻¹ a különbség. A H Abs esetében ez az eltérés 0,41 kcal mol⁻¹, ami még mindig jóval a kémiai pontosság alatt van. A CN Sub esetében az abszolút eltérés jóval nagyobb, 1,29 kcal mol⁻¹, ami akár az elmélettel, akár az ATcT-vel kapcsolatos problémára utalhat.

7. Összefoglalás

A dolgozatban a $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{CN}$ reakció absztrakciós és szubsztitúciós útvonalait vizsgáltuk. A stacionárius pontok tulajdonságait nagy pontosságu kompozit *ab initio* módszerrel tanulmányoztuk. A potenciálisenergia-felület feltérképezését RMP2 módszer és korreláció konzisztens aug-cc-pVDZ báziskészlet használatával végeztük, majd a kapott eredményeket tovább optimaltunk az explicit-korrelált CCSD(T)-F12b módszerrel, valamint aug-cc-pVDZ és aug-cc-pVTZ bázisokkal. Mindhárom elméleti szinten meghatároztuk a harmonikus rezgési frekvenciákat is. A CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ geometriákon single-point energiaszámítást végeztünk a CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ elméleti szinten. Ennek a felhasználásával határoztuk meg a benchmark klasszikus és rezgésileg adiabatikus energiákat.

Öt energiakorrekciót is figyelembe vettünk a pontosabb eredmény elérése érdekében. Ezek a CCSD(T)-n túli elektronkorreláció, a törzselektron korreláció, a skaláris relativisztikus hatás, a Cl atom relativisztikus spin-pálya csatolásából származó effektus, illetve a zérusponti energia korrekciója. A legnagyobb hozzájárulást a ZPE korrekció jelenti, mely minden esetben egy negatív érték. Jelentős hozzájárulásnak számítanak a (T)-n túli korrelációs hatások, különösen a cianid-szubsztitúciós reakciók esetében. A törzselektron- és a skaláris relativisztikus korrekciók általában kis pozitív hozzájárulások, míg a spin-pálya csatolásból származó hatás szinte minden esetben egy körülbelül $0,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ nagyságú relatív energianövekedést jelent.

A már korábban is tanulmányozott H-absztrakciós útvonal mellett feltérképeztük a H-szubsztitúciós, a CH_3 -szubsztitúciós és a CN-szubsztitúciós reakcióutakat is. A hidrogén Abs, amely a HCl és CH_2CN termékekhez vezet, az egyetlen exoterm ($\Delta H_0 = -7,42 \text{ kcal mol}^{-1}$) reakció, azonban ennek is van egy kis energiagátja: $8,15 (3,76) \text{ kcal mol}^{-1}$. A H-szubsztitúció Walden-inverziós és előlről támadásos mechanizmussal is lejátszódhat, termékei a H és a ClCH_2CN . A Walden-inverziós útvonal 15 kcal mol^{-1} -al alacsonyabb gáttal rendelkezik. Hasonló eredményre jutottunk a CN-szubsztitúciós reakció esetén is, mely a CN és CH_3Cl -termékekhez vezet ($\Delta H_0 = 37,36 \text{ kcal mol}^{-1}$): a Walden-inverziós gát $54,27 (52,54) \text{ kcal mol}^{-1}$, míg az előlről támadásos TS magasabb, a relatív energiája $74,08 (72,45) \text{ kcal mol}^{-1}$. A CH_3 szubsztitúció esetén két reakciócsatorna is lehetséges: a Cl atom a CN csoport C atomjánál vagy N atomjánál is kapcsolódhat a molekulához, így a termékek $\text{CH}_3 + \text{ClCN}$ ($\Delta H_0 = 20,13 \text{ kcal mol}^{-1}$) vagy $\text{CH}_3 + \text{CNCl}$ ($\Delta H_0 = 63,31 \text{ kcal mol}^{-1}$) lehetnek.

Az eredményeinkből készült tanulmány megjelent a *Journal of Physical Chemistry A* folyóiratban.⁴³ E tanulmány alapján a jövőben lehetőség nyílik a Cl + CH₃CN rendszer globális analitikus potenciálisenergia-felületének fejlesztésére, amely megalapozza a reakciódinamikai vizsgálatokat, és így mélyebb betekintést nyerhetünk e többcsatornás reakció atomi szintű mechanizmusába.

8. Köszönetnyilvánítás

Szeretném megköszönni témavezetőimnek, hogy végig mellettem álltak a kutatási munkák kezdetétől egészen a dolgozat befejezéséig. Köszönet illeti Dr. Czakó Gábort az átadott szaktudásért, a jó tanácsokért, és a belém vetett bizalomért, amivel folyamatosan motivált. Szeretném megköszönni Szűcs Tímeának a sok biztatást, a személyes és szakmai támogatást, a lelkiismeretes irányítást, valamint hogy nem sajnálta az időt és fáradságot, ha segítségre volt szükségem.

9. Rövidítések jegyzéke

Rövidítés	Angol	Magyar
AE	all-electron	összes elektron korrelációja
aug-cc-pVnZ	augmented correlation-consistent polarized-Valence- <i>n</i> -Zeta	korreláció-konzisztens polarizált vegyérték <i>n</i> -zeta diffúz függvényekkel
aug-cc-pwCVnZ	augmented correlation-consistent polarized weighted Core-Valence- <i>n</i> -Zeta	korreláció-konzisztens polarizált súlyozott törzs-vegyérték <i>n</i> -zeta diffúz függvényekkel
cc-pCVnZ	correlation-consistent polarized-Core-Valence- <i>n</i> -Zeta	korreláció-konzisztens polarizált törzs-vegyérték <i>n</i> -zeta
CH ₃ Sub	methyl-substitution	metil-szubsztitúció
CN Sub	cyanide-substitution	cianid-szubsztitúció
C-side	carbon-side	szén-oldal
CCSD(T)	coupled-cluster with singles, doubles and perturbative triples	csatolt-klaszter egyszeres, kétszeres és perturbatív háromszoros gerjesztésekkel
CCSD(T)-F12b	explicitly-correlated CCSD(T)	explicit-korrelált CCSD(T)
DK	Douglas–Kroll	Douglas–Kroll
FC	frozen core	fagyasztott törzs
FS	front-side attack	előlről támadás
GTO	Gaussian-type orbital	Gauss-típusú pálya
H Abs	hydrogen-abstraction	hidrogén-absztrakció
H Sub	hydrogen-substitution	hidrogén-szubsztitúció
HF	Hartree–Fock	Hartree–Fock
MP2	second-order Møller–Plesset	másodrendű Møller–Plesset
MRCI+Q	multi-reference configuration interaction + Davidson correction	multi-referencia konfigurációs kölcsönhatás + Davidson korrekció
N-side	nitrogen-side	nitrogén-oldal

PES	potential energy surface	potenciálisenergia-felület
SO	spin-orbit	spin-pálya
STO	Slater-type orbital	Slater-típusú pálya
TS	transition state	átmeneti állapot
W	Walden inversion	Walden-inverzió
ZPE	zero-point energy	zérusponti energia

10. Irodalomjegyzék

-
- ¹ Heitler, W.; London, F. Interaction of Neutral Atoms and Homeopolar Bonding According to Quantum Mechanics. *Z. Physik.* **1927**, *44*, 455–472.
- ² Persky, A. Quasiclassical Trajectory Studies of the Chlorine–Hydrogen System. I. $\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}$. *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 2932–2942.
- ³ Czakó, G.; Bowman, J. M. Dynamics of the Reaction of Methane with Chlorine Atom on an Accurate Potential Energy Surface. *Science* **2011**, *334*, 343–346.
- ⁴ Czakó, G.; Bowman, J. M. Reaction Dynamics of Methane with F, O, Cl, and Br on ab Initio Potential Energy Surfaces. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 2839–2864.
- ⁵ Papp, D.; Gruber, B.; Czakó, G. Detailed Benchmark ab Initio Mapping of the Potential Energy Surfaces of the $\text{X} + \text{C}_2\text{H}_6$ [$\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$] Reactions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 396–408.
- ⁶ Gruber, B.; Czakó, G. Benchmark ab Initio Characterization of the Abstraction and Substitution Pathways of the $\text{OH} + \text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ Reactions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 14560–14569.
- ⁷ Papp, D.; Tajti, V.; Győri, T.; Czakó, G. Theory Finally Agrees with Experiment for the Dynamics of the $\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_6$ Reaction. *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 4762–4767.
- ⁸ Lu, D.; Li, J.; Guo, H. Comprehensive Investigations of the $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{HCl} + \text{CH}_3\text{O}/\text{CH}_2\text{OH}$ Reaction: Validation of Experiment and Dynamic Insights. *CCS Chem.* **2020**, *2*, 882–894.
- ⁹ Szűcs, T.; Czakó, G. Benchmark ab Initio Stationary-Point Characterization of the Complex Potential Energy Surface of the Multi-Channel $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{NH}_2$ Reaction. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, *23*, 10347–10356.
- ¹⁰ Garton, D. J.; Minton, T. K.; Troya, D.; Pascual, R.; Schatz, G. C. Hyperthermal Reactions of $\text{O}(^3\text{P})$ with Alkanes: Observations of Novel Reaction Pathways in Crossed-Beams and Theoretical Studies. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 4583–4587.
- ¹¹ Bogan, D. J.; Setser, D. W. HF Infrared Chemiluminescence: Energy Disposal and the Role of the Radical Fragment in the Abstraction of Hydrogen from Polyatomic Molecules by F Atoms. *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 586–602.
- ¹² Smith, D. J.; Setser, D. W.; Kim, K. C.; Bogan, D. J. HF Infrared Chemiluminescence. Relative Rate Constants for Hydrogen Abstraction from Hydrocarbons, Substituted Methanes, and Inorganic Hydrides. *J. Phys. Chem.* **1977**, *81*, 898–905.

-
- ¹³ Dehe, K.; Heydtmann, H. HF Infrared Emission from the Reactions of Atomic Fluorine with Methylcyanide, Methylisocyanide, Dimethylsulfide and Dimethyldisulfide. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 262, 683–688.
- ¹⁴ Pratihari, S.; Ma, X.; Xie, J.; Scott, R.; Gao, E.; Ruscic, B.; Aquino, A. J. A.; Setser, D. W.; Hase, W. L. Post-Transition State Dynamics and Product Energy Partitioning Following Thermal Excitation of the $F\cdots HCH_2CN$ Transition State: Disagreement with Experiment. *J. Chem. Phys.* **2017**, 147, 144301.
- ¹⁵ Poulet, G.; Laverdet, G.; Jourdain, J. L.; Le Bras, G. Kinetic Study of the Reactions of Acetonitrile with Cl and OH Radicals. *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 6259–6263.
- ¹⁶ Olbregts, J.; Brasseur, G.; Arijs, E. Reaction of Acetonitrile and Chlorine Atoms. *J. Photochem.* **1984**, 24, 315–322.
- ¹⁷ Kurylo, M. J.; Knable, G. L. A Kinetics Investigation of the Gas-Phase Reactions of $Cl(^2P)$ and $OH(X^2\Pi)$ with CH_3CN : Atmospheric Significance and Evidence for Decreased Reactivity between Strong Electrophiles. *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 3305–3308.
- ¹⁸ Tyndall, G. S.; Orlando, J. J.; Wallington, T. J.; Sehested, J.; Nielsen, O. J. Kinetics of the Reactions of Acetonitrile with Chlorine and Fluorine Atoms. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 660–668.
- ¹⁹ Tyndall, G. S.; Orlando, J. J.; Wallington, T. J.; Hurley, M. D. Products of the Chlorine-Atom- and Hydroxyl-Radical-Initiated Oxidation of CH_3CN . *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 5380–5384.
- ²⁰ Markovich, G.; Perera, L.; Berkowitz, M. L.; Cheshnovsky, O. The Solvation of Cl^- , Br^- , and I^- in Acetonitrile Clusters: Photoelectron Spectroscopy and Molecular Dynamics Simulations. *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 2675–2685.
- ²¹ Rode, M. F.; Roszak, S.; Szymczak, J. J.; Sadlej, J.; Leszczynski, J. The Effect of Electron Detachment on the Structure and Properties of the Chlorine-Acetonitrile Anionic Complex. *J. Chem. Phys.* **2004**, 121, 6277–6281.
- ²² Li, Q. S.; Wang, C. Y. A Theoretical Study on the Two Reactions of Acetonitrile with Atomic Chlorine and Bromine. *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 8883–8890.
- ²³ Pei, K.; Li, H. Direct ab Initio Dynamics Studies of Hydrogen Abstraction Reaction: $Cl + CH_3CN \rightarrow HCl + CH_2CN$. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2004**, 677, 67–71.
- ²⁴ Veszprémi, T.; Fehér, M. A kvantumkémia alapjai és alkalmazása. Budapest, Műszaki Könyvkiadó, **2002**.

-
- ²⁵ Amos, R. D.; Andrews, J. S.; Handy, N. C.; Knowles, P. J. Open-Shell Møller–Plesset Perturbation Theory. *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *185*, 256–264.
- ²⁶ Dunning, Jr., T. H. Gaussian Basis Sets for Use in Correlated Molecular Calculations. I. The Atoms Boron Through Neon and Hydrogen. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007–1023.
- ²⁷ Knizia, G.; Adler, T. B.; Werner, H.-J. Simplified CCSD(T)-F12 Methods: Theory and Benchmarks. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 054104.
- ²⁸ Raghavachari, K.; Trucks, G. W.; Pople, J. A.; Head-Gordon, M. A Fifth-Order Perturbation Comparison of Electron Correlation Theories. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 479–483.
- ²⁹ Noga, J.; Bartlett, R. J. The Full CCSDT Model for Molecular Electronic Structure. *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 7041–7050.
- ³⁰ Kállay, M.; Gauss, J. Approximate Treatment of Higher Excitations in Coupled-Cluster Theory. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 214105.
- ³¹ Hill, J. G.; Mazumder, S.; Peterson, K. A. Correlation Consistent Basis Sets for Molecular Core-Valence Effects with Explicitly Correlated Wave Functions: The Atoms B–Ne and Al–Ar. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 054108.
- ³² Douglas, M.; Kroll, N. M. Quantum Electrodynamical Corrections to the Fine Structure of Helium. *Ann. Phys.* **1974**, *82*, 89–155.
- ³³ de Jong, W. A.; Harrison, R. J.; Dixon, D. A. Parallel Douglas–Kroll Energy and Gradients in NWChem: Estimating Scalar Relativistic Effects Using Douglas–Kroll Contracted Basis Sets. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 48–53.
- ³⁴ Berning, A.; Schweizer, M.; Werner, H.-J.; Knowles, P. J.; Palmieri, P. Spin-Orbit Matrix Elements for Internally Contracted Multireference Configuration Interaction Wavefunctions. *Mol. Phys.* **2000**, *98*, 1823–1833.
- ³⁵ Langhoff, S. R.; Davidson, E. R. Configuration Interaction Calculations on the Nitrogen Molecule. *Int. J. Quantum Chem.* **1974**, *8*, 61–72.
- ³⁶ Werner, H.-J.; Knowles, P. J. An Efficient Internally Contracted Multiconfiguration–Reference Configuration Interaction Method. *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 5803–5814.
- ³⁷ Peterson, K. A.; Dunning, Jr., T. H. Accurate Correlation Consistent Basis Sets for Molecular Core–Valence Correlation Effects: The Second Row Atoms Al–Ar, and the First Row Atoms B–Ne Revisited. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 10548–10560.

-
- ³⁸ Werner, H.-J.; Knowles, P. J.; Knizia, G.; Manby, F. R.; Schütz, M.; Celani, P.; Györffy, W.; Kats, D.; Korona, T.; Lindh, R., et al. MOLPRO, version 2015.1, a package of ab initio programs, see <http://www.molpro.net>.
- ³⁹ Kállay, M.; Nagy, P. R.; Mester, D.; Rolik, Z.; Samu, G.; Csontos, J.; Csóka, J.; Szabó, B. P.; Gyevi-Nagy, L.; Hégyel, B., et al. MRCC, a quantum chemical program suite, see www.mrcc.hu.
- ⁴⁰ Kállay, M.; Nagy, P. R.; Mester, D.; Rolik, Z.; Samu, G.; Csontos, J.; Csóka, J.; Szabó, P. B.; Gyevi-Nagy, L.; Hégyel, B., et al. The MRCC Program System: Accurate Quantum Chemistry from Water to Proteins. *J. Chem. Phys.* **2020**, *152*, 074107.
- ⁴¹ Ruscic, B.; Pinzon, R. E.; Morton, M. L.; von Laszewski, G.; Bittner, S.; Nijssure, S. G.; Amin, K. A.; Minkoff, M.; Wagner, A. F. Introduction to Active Thermochemical Tables: Several “Key” Enthalpies of Formation Revisited. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 9979–9997.
- ⁴² Ruscic, B.; Bross, D. H. Active Thermochemical Tables (ATcT) values based on ver. 1.122r of the Thermochemical Network (2021); available at ATcT.anl.gov.
- ⁴³ Tóth, P.; Szűcs, T.; Czako, G. Benchmark ab Initio Characterization of the Abstraction and Substitution Pathways of the Cl + CH₃CN Reaction. *J. Phys. Chem. A* **2022**, *126*, 2802–2810.