

SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM

Természettudományi és Informatikai Kar

Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

Kémia BSc

MTA-SZTE Lendület Elméleti Reakciódinamika Kutatócsoport

Tudományos Diákköri Dolgozat

Az $O(^3P) + CH_4$ reakció dinamikájának vizsgálata egy új *ab initio* globális potenciálisenergia-felületen



Szerző:

Sipos Barnabás Iván

Témavezetők:

Dr. Czakó Gábor

Gruber Balázs

2022

Tartalomjegyzék

1 Tartalmi összefoglaló	3
2 Bevezetés.....	4
3 Irodalmi áttekintés	6
3.1 A hidrogén absztrakció áttekintése	6
3.2 Az eliminációs reakcióúttal foglalkozó tanulmányok áttekintése	11
4 Célkitűzések	15
5 Elméleti összefoglaló.....	16
5.1. <i>Ab initio</i> számítások	16
5.1.1 A Born-Oppenheimer közelítés	16
5.1.2 Az egyelektron módszer	17
5.1.3 A variációs módszer	18
5.1.4 A Hartree-Fock módszer.....	19
5.1.5 A Hartree-Fock-Roothaan módszer	20
5.1.6 Bázisok	21
5.1.7 A perturbációs módszer	22
5.1.8 Módszerek az elektron-korreláció számítására	22
5.2. Potenciálisenergia-felületek	26
5.2.1 Bevezetés	26
5.2.2. A PES alakja és illesztése	27
5.2.3. <i>Ab initio</i> energiák.....	29
5.2.4. Geometriai optimálás	29
5.3. A kvázi-klasszikus trajektória módszer.....	32
5.3.1 Bevezetés	32
5.3.2 Kezdeti feltételek	32
5.3.3 Végso feltételek	34
5.4 Automatikus PES fejlesztés a ROBOSURFER programcsomaggal	37
6 Eredmények bemutatása, kiértékelése	39
6.1 A számítások folyamata	39
6.2 Az eredmények ismertetése.....	42
6.2.1 <i>Ab initio</i> eredmények	42
6.2.2 A PES jellemzése.....	48
6.2.3 Dinamikai eredmények	50
7 Összefoglalás	56
8 Irodalomjegyzék	57
Köszönetnyilvánítás	59
Mellékletek.....	60
QCT elemzőkód: forráskód.....	60

1 Tartalmi összefoglaló

Jelen TDK dolgozat célja az $O(^3P) + CH_4$ reakció stacionárius pontjainak feltérképezése *benchmark ab initio* számítások segítségével, *ab initio* pontokra egy potenciálisenergia-felület (*potential energy surface*, PES) illesztése, majd ezen a PES-en a reakció dinamikájának vizsgálata kvázi-klasszikus trajektória (*quasi-classical trajectory*, QCT) módszerrel. A dolgozat során három reakcióutat vizsgáltam: a hidrogén-absztrakciós ($OH + CH_3$), a szubsztitúciós ($H + CH_3O$) és a jelenleg ismeretlen mechanizmusú $CH_2 + H_2O$ reakcióutat.

Az *ab initio* számításokat először RMP2/aug-cc-pVDZ és UMP2/aug-cc-pVDZ szinten végeztem. Az innen kapott geometriákkal aztán elvégeztem az optimálásokat és frekvenciaszámításokat UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ és UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ szinteken is. A legpontosabb geometriákon további, magasabb szintű energiaszámításokat végeztem, és kiszámítottam a törzselektronok korrelációjának, illetve a relativisztikus hatásnak a hozzájárulását az energiához. Az *ab initio* számításokkal meghatározott klasszikus energiához hozzáadva a zérusponthoz tartozó energiát megkaptam az adiabatikus energia értékét. A munkám során kapott *ab initio* energiákat olyan módszerekkel számoltam, melyek pontossága felülmúlja az irodalomban eddig használt módszerekét.

Az UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ *ab initio* pontokból kiindulva a csoportunkban fejlesztett ROBOSURFER programcsomag [1] segítségével permutációra invariáns polinom PES-t fejlesztettem. Ezen a PES-en QCT számítások segítségével meghatároztam a reakció dinamikai jellemzőit, és összehasonlítottam őket a kísérleti és elméleti eredményekkel. Számításaim megmutatták, hogy alacsony ütközési energián az absztrakció dominál, nagyobbakon pedig egyre kedvezettebb a szubsztitúciós reakcióút. A CH_3O termék izomerizációja hidroximetil gyökké az ütközési energia növelésével egyre kevésbé kedvező, míg a formaldehidre és hidrogénatomra való bomlása egyre inkább az. A $CH_2 + H_2O$ reakcióút közepes ütközési energiákon a legrelevánsabb. Ezek az eredmények kvalitatív egyezést mutatnak a kísérlettel.

Kulcsszavak: potenciálisenergia-felület, kvázi-klasszikus trajektória, reakciódinamika, metán, oxigén

2 Bevezetés

A XX. században a kvantummechanika megalkotása új alapokra helyezte a kis méretű rendszerek alapvető megértését. Segítségével addig ellentmondásokba ütköző kísérletek nyertek magyarázatot és egy olyan elméleti modellt adott a tudósok kezébe, mely segítségével a molekuláris és szubmolekuláris rendszerek fizikai tulajdonságai pontosan leírhatók váltak. Ezek a leírások azonban sokszor olyan bonyolultak voltak, hogy megoldásuk komoly kihívásokat jelentett.

Ezek a kihívások azonban a számítógépek fejlődésével egyre kezelhetőbbé váltak. A számítógépes kémia a kvantum- és klasszikus fizika törvényeit alkalmazva vizsgálja a kémiai rendszereket, számítógépek segítségével. Ez egy, a modern számítástechnika vívmányai miatt dinamikusán fejlődő tudományterület, mely kémiai rendszerek részletes és költséghatékony vizsgálatát teszi lehetővé.

A John Pople által fejlesztett Gaussian programcsomag az első kvantumkémiai elektronszerkezet-számító szoftvercsomagok között volt, és a vele végzett *ab initio* számolások sebessége miatt gyorsan elterjedt a 70-es években. [2] Az *ab initio* (latin: "a kezdetektől") azt jelenti, hogy a rendszer elektronokra vonatkozó Schrödinger-egyenletét oldjuk meg adott magkonfigurációknál. A későbbiekben további *ab initio* módszereket is tartalmazó kvantumkémiai programcsomagok jelentek meg, mint az ORCA, a GAMESS vagy a MOLPRO.

Az elméleti tanulmányok során a rendszerre egy potenciálisenergia-felületet (*potential energy surface*, PES) fejlesztünk, mely egy függvény, ami a rendszer potenciális energiájának a rendszer geometriájától való függését reprezentálja. Egy PES segítségével az adott rendszer dinamikája részletesen vizsgálható kísérletek nélkül. A PES-ek hasznos eszközök, melyek a gyakorlati kutatásokat kiegészítik, illetve előkészíthetik azokat. Ez a kapcsolat fordított irányban is működik: mivel a PES-ek (mint minden elméleti eszköz) célja a valóság modellezése, a kísérletekkel való egyezés egy fontos visszajelzés, aminek mentén az elméleti módszerek fejlesztendők.

Kísérletileg a reakciók dinamikáját keresztezett molekulásugár kísérletekkel vizsgálják, melyek során molekula- és/vagy atomforrásokat kereszteznek és detektálják az ütközés során végbemenő reakciók termékeit és vizsgálják többek között ezek keletkezésének arányát, kinetikus energiáját és szórási szög-eloszlását. Az ilyen kísérletekhez szükséges berendezések azonban meglehetősen költségesek, így az elméleti tanulmányok segítségével jóval költséghatékonyabb a rendszerek vizsgálata.

A metán és a triplett oxigén egy sokat tanulmányozott rendszer, mind elméletben, mind kísérletben. Ez nem véletlen: amellet, hogy a reakció mindkét résztvevője olcsó és könnyen előállítható, a reakciónak gyakorlati jelentősége is van. A szénhidrogének égésén kívül az alacsony Föld körüli pályán lévő berendezésekben található polimerek bomlási mechanizmusában is fontos szerepet játszik. [3]

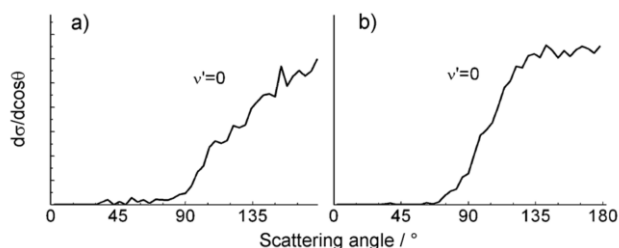
Jelen TDK dolgozatban a metán és oxigénatom reakciójára egy több reakcióutat átfogó PES-t fejlesztettem, a modern *benchmark* UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ módszerrel. A PES segítségével a reakció dinamikáját és energetikáját vizsgáltam annak érdekében, hogy egy átfogóbb megértést kapjunk a rendszerről, egyesítve az elmúlt évek elméleti és kísérleti tapasztalatait.

3 Irodalmi áttekintés

3.1 A hidrogén absztrakció áttekintése

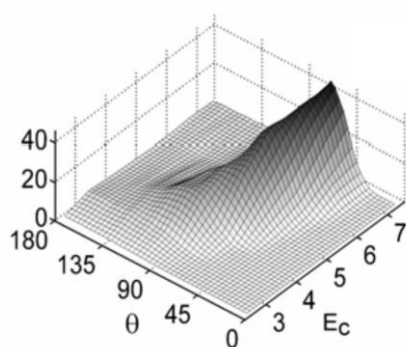
A hidrogén absztrakció - mely során metilgyök és hidroxilgyök keletkezik - a metán és triplett oxigén legvizsgáltabb reakcióútja, mind elméleti, mind kísérleti tekintetben.

A rendszer dinamikáját kísérletileg részletesen Liu és munkatársai vizsgálták keresztezett molekulásugár tanulmányaikban. 2005-ben a $\text{CD}_4 + \text{O}(^3\text{P}) = \text{OD} + \text{CD}_3$ rendszerrel vizsgálták a rezgési állapotok reaktivitását [4], majd 2010-ben a CHD_3 -nál vizsgálták a CH kötés gerjesztésének hatását a hatáskeresztmetszetre [5], illetve végeztek még reakciódinamikai vizsgálatokat 2011-ben [6]. A tanulmányok során általánosan tapasztalták, hogy a reakció a vizsgált ütközési energiákon hátrafelé szór és a maximum 180° körül van, ami tipikusan egy alacsony ütközési paraméterek által dominált direkt visszacsatolós mechanizmus jellemzője. Magasabb ütközési paramétereken azonban inkább az oldalra és előre szórás lesz a jellemző, ami arra utal, hogy a reakciómechanizmus az ütközési paraméter növelésével egy perifériás, lehasításos típusú mechanizmusba tolódik el [6]. A szórési szög-eloszlások a 3.1. ábrán láthatóak.

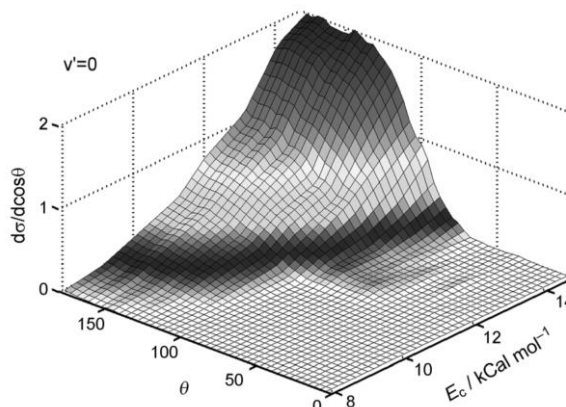


3.1. ábra: Az alapállapotú $\text{OH} + \text{CH}_3$ termékek kísérletileg meghatározott szórési szög-eloszlása a) 13.0 kcal/mol és b) 14.7 kcal/mol ütközési energiánál. Ábra Liu et al. cikkéből [6]

A szórési szög eloszlás 3D-s reprezentációja az ütközési energia függvényében is a direkt visszacsatolásra jellemző alakot vesz fel (3.3. ábra) [6]. Ezzel az ábrázolással jól látszik az analóg, szintén direkt visszacsatolós $\text{CH}_4 + \text{Cl}$ reakcióval való mechanizmusbeli eltérés is, mivel ennél a reakciónál a szórési szög eloszlás nagyobb ütközési energiákon az oldalra szórás felé tolódik el. Ez a 3.2. ábrán látható. [7].

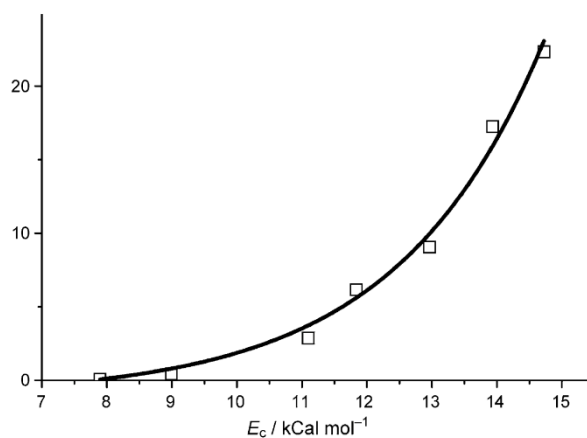


3.2. ábra A $\text{CH}_4 + \text{Cl}$ reakció szórési szög-eloszlása az ütközési energia függvényében. Ábra Nyman et al. cikkéből [7].



3.3. ábra A $\text{CH}_4 + \text{O}(^3\text{P})$ reakció szórési szög-eloszlása az ütközési energia függvényében. Ábra Liu et al. cikkéből [6].

A reakció hatáskeresztmetszetét az ütközési energia függvényében ábrázolva vesszük fel az ún. gerjesztési függvényt. Az absztrakciós reakció reaktív gerjesztési függvényét (3.4. ábra) vizsgálva azt láthatjuk, hogy a reakció energiagátja 8 kcal/mol körül van, és a hatáskeresztmetszet az ütközési energia növekedésével nő a vizsgált tartományban [6].



3.4. ábra: A $\text{CH}_4 + \text{O}(^3\text{P})$ reakció kísérletileg meghatározott gerjesztési függvénye. A vonal nem illesztés, csak illusztráció. Ábra Liu et al. cikkéből [6].

Minton et al. 2011-ben a reakciót magas ütközési energiákon (~64 kcal/mol) vizsgálta egy keresztezett molekulásugár tanulmányban. Megfigyelték, hogy a termékek szórásának az iránya ezen az energián sokszor megegyezik a respektív reaktánsokéval, tehát az OH előre, a CH_3 hátrafelé szór. Ez egy magasabb ütközési paramétereken lejátszódó, lehasításos reakciómechanizmus bizonyítéka. A hidroxilgyök azonban nem teljesen előre, hanem inkább valamennyire oldalra, 30-40°-ra szór. Ennek a szerzők szerint

az lehet az oka, hogy az előre szóródó hidroxilgyököt a szomszédos hidrogénatomok szterikus hatása kitéríti. A lehasításos mechanizmus mellett kisebb arányban itt is megfigyelhető a direkt visszacsatolásra jellemző hátrafelé szórás.

Ilyen magas ütközési energián már megfigyeltek más termékeket is: a 64 kcal/mol ütközési energia ugyanis átlépi az eliminációs reakcióút energiagátját. A termékek között $30\pm 10\%$ volt a $\text{CH}_3\text{O} + \text{H}$ termékek aránya, $70\pm 10\%$ pedig a $\text{CH}_3 + \text{OH}$ termékeké.

Azt is megfigyelték, hogy a legtöbb energia a termékek translációjára fordítódik (kb. 80%). Nem figyeltek meg rezgésileg gerjesztett CH_3 vagy OH termékeket, mivel a belső energia nagy része az OH forgatására fordítódik. Ezen eredmények mellett felmerülhet egy háromatomos modell a rendszer leírására, ahol a metilgyök belső szerkezetét elhanyagoljuk. [8]

A reakcióra több módszerrel is fejlesztettek PES-t és végeztek rajtuk kvázi-klasszikus trajektória számításokat. Espinoza-García et al. fejlesztett PES-t CCSD(T)/aug-cc-pVTZ *ab initio* számítások alapján egy saját, fél-empirikus Hamilton-operátorral [9]. Czakó és Bowman egy kompozit módszerrel fejlesztettek permutációra invariáns polinom PES-t [10]. González et al. egy pszeudo-háromatomos modellből indultak ki, ahol a CH_3 molekulát egy belső szerkezet nélküli részecskeként kezelték [3].

Czakó és Bowman az absztrakciós nyeregpont geometriáját meghatározták all-electron CCSD(T)/aug-cc-pVXZ ($X=\text{D}, \text{T}, \text{Q}$) szinteken, melyekkel jó egyezést mutat az általuk fejlesztett PES-en meghatározott geometria. A reakció benchmark endoergicitása 1861 cm^{-1} , melyet a CCSD(T) módszer aug-cc-pVDZ bázissal 913 , aug-cc-pVTZ bázissal 457 cm^{-1} -gyel becsült túl. Ezzel szemben ez az érték a PES-en mindössze 174 cm^{-1} -gyel tér el a benchmark értéktől, ami jól mutatja pontosságát. A Czakó-Bowman PES-en végzett QCT tanulmányok összehasonlították az alapállapotú és első rezgési szintre gerjesztett reakciót. Azt tapasztalták, hogy a CH -kötés nyújtási rezgésének mentén gerjesztett $\text{O}(^3\text{P}) + \text{CHD}_3 = \text{OH} + \text{CD}_3$ reakció alacsonyabb ütközési energiákon is lejátszódik és az ütközési energia növelésével a hatáskeresztmetszet jobban növekszik az alapállapotú reakciónál $2000\text{--}7000\text{ cm}^{-1}$ -ig vizsgálva. Ez konzisztens Liu és Wang kísérleti eredményeivel. A reakció szórási szög-eloszlásának vizsgálatával a PES-en is kimutatták, hogy a reakció hátrafelé szór 4000 cm^{-1} ütközési energián, ami szintén egyetértésben van Liu és Wang 2010-es tanulmányával. Szintén hasonló eredményt ad elmélet és kísérlet abban, hogy milyen hatása van a CH -kötés gerjesztésének a reakció-valószínűségre az ütközési paraméter függvényében. Mindkét tanulmányból látszik, hogy míg $b=0$ -n hasonló a

reakcióvalószínűség, a gerjesztett állapotú reakció magasabb ütközési paramétereken is lejátszódik és alacsonyabb ütközési paramétereken is nagyobb a valószínűsége. [5][10]

A Czakó és Bowman által fejlesztett PES-en Yang és Guo et al. 8 dimenziós kvantumdinamikai számolásokat is végeztek, melyek a rendszerre jellemző jelentős kvantumhatásokat (pl.: zérusponti energia, alagúteffektus) is figyelembe veszik. Így az eredmények jobban reprodukálják a rezgési alapállapotra a kísérletileg meghatározott hatáskeresztmetszetet a QCT tanulmányoknál. A jó egyezések a kísérletekkel további bizonyíték a Czakó-Bowman PES pontosságára. [11]

Az Espinoza-García et al. által fejlesztett PES az absztrakciós nyeregpont és a van der Waals-minimum geometriáit a Czakó-Bowman PES-hez hasonló pontossággal adja vissza. Ez a PES jóval jobban reprodukálja a kísérleti eredményeket, mint az Espinoza-García et al. által 2000-ben, hasonló módszerrel fejlesztett PES.

A gerjesztési függvény meghatározásához 100000 trajektóriával számoltak minden vizsgált ütközési energiára, az ütközési paramétert véletlen mintavételezéssel vették. Látható, hogy ezen a PES-en, habár a függvény alakja hasonló, a QCT-vel meghatározott hatáskeresztmetszetek valamivel magasabbak, mint a Czakó-Bowman PES-en. Ez valószínűleg azért van így, mert az Espinoza-García et al. által alkalmazott HB-All binning általában túlbecsüli a hatáskeresztmetszeteket, mivel olyan trajektóriákat is figyelembe vehet, melyek megsértik a zérusponti energia megmaradásának elvét. A szerző szerint egy kvantumdinamikai tanulmány jobb egyetértésben lenne a Czakó-Bowman PES-en végzett kvantumdinamikai tanulmányokkal. A szórási szög-eloszlás jó egyezést mutat a kísérleti adatokkal és a Czakó-Bowman PES-en meghatározottakkal. [9]

A González et al. által fejlesztett pseudo-háromatomos modellből kiinduló PES-en a közepes-alacsony ütközési energiák (11,5-15,0 kcal/mol) mellett magas (64 kcal/mol) ütközési energiákon végzett QCT-számítások is viszonylag jól reprodukálták a kísérleti eredményeket. Az eddigiekhez hasonlóan itt is kimutatták, hogy a reakció OH termékei alacsony ütközési energiákon hátra, magasabb ütközési energiákon előre-oldalra szórnak. Érdeklőség, hogy a szerzők nem számítottak arra, hogy a PES-sel a magas ütközési energián végzett kísérleti eredményeket is reprodukálni fogják, mivel a PES főleg a minimális energiaút mentén található pontokból áll. Ezek az eredmények bizonyítékként szolgálnak a háromatomos modellezés alkalmazásának validitására a rendszerrel. [3]

Egy 2022-ben közölt cikkben Peng et al. egy új PES-t fejlesztett a hidrogén absztrakciós reakcióútra nagy pontosságú *ab initio* elektronszerkezet-számítások alapján. A PES-t neurális hálózat segítségével illesztették. Ez a PES pontosan leírja az alapállapotú

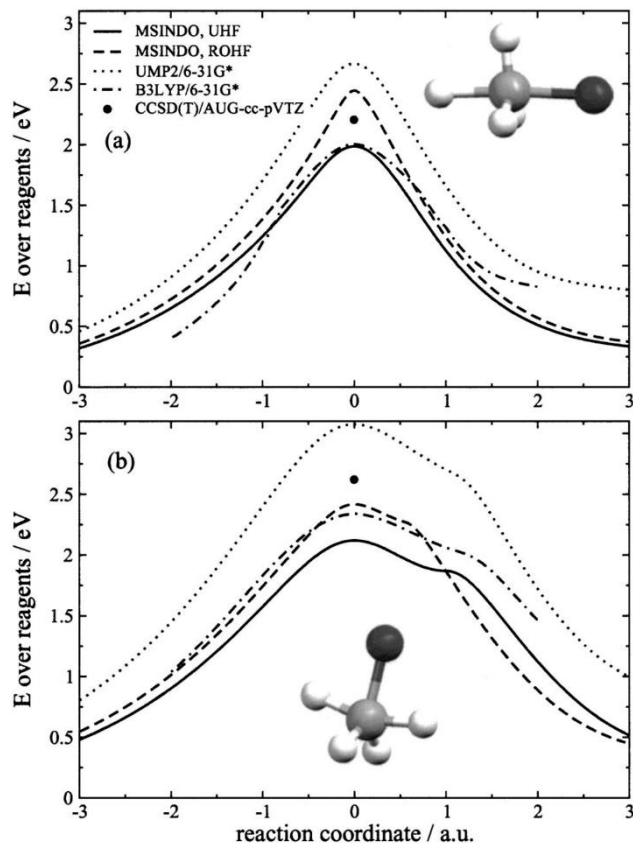
reakciót és emellett az elektron-gerjesztett 2^3A állapotról is teljes topológiát ad. A PES-en meghatározott két átmeneti állapotnál az energiagát-magasságra 14,41 és 14,45 kcal/mol-t számítottak. Ez a PES leírja még az alap és a gerjesztett elektronállapot kúpos metszetét is, mely a két állapot közti átmenet megjelenése az összesített PES-en, tehát azon pontok összessége, ahol a két állapot PES-e metszi egymást. Ezek a metszetek több kvantumrendszerenél jelen vannak, ezért leírásuk fontos ezek tanulmányozására. A PES meglehetősen pontos mindössze 0,391 kcal/mol és 0,442 kcal/mol négyzetes középhibával az alap és gerjesztett rendszerre respektíven. [12]

3.2 Az eliminációs reakcióúttal foglalkozó tanulmányok áttekintése

Az $\text{O}(^3\text{P}) + \text{CH}_4 = \text{H} + \text{OCH}_3$ reakciót egy összetett elméleti és kísérleti tanulmányban vizsgálták 2004-ben.

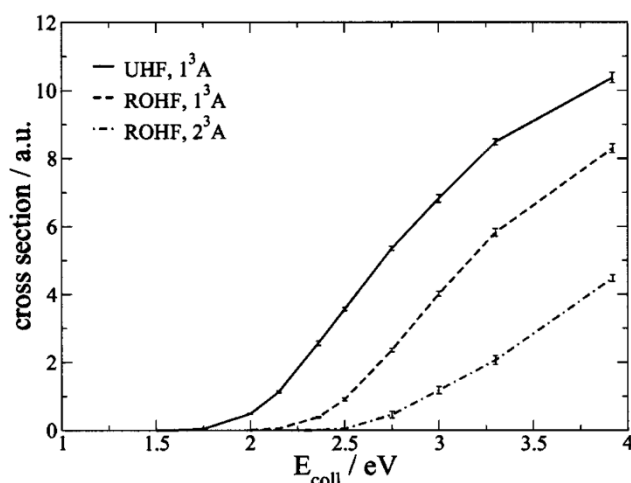
Az elméleti részt Troya et al. végezték, akik egy félempirikus MSINDO Hamilton-operátorral futtattak QCT direkt dinamikai számolásokat a rendszerre. Az reakció energiagátját és endotermicitását többféle módszerrel számolták: a reakcióhő körülbelül 0,6 eV (~13,84 kcal/mol), az energiagát pedig 2 eV (~46 kcal/mol) körül van. A képződéshőből kísérletileg meghatározott reakcióhő $0,62 \pm 0,04$ eV. Ezt az MSINDO számítások viszonylag jól visszaadják, de a használt *ab initio* (UMP2/6-31G*, CCSD(T)/aug-cc-pVTZ) és elektronsűrűség-funkcionál (B3LYP/6-31G*) módszerek közelebb vannak a kísérletekhez, habár a CCSD(T)/aug-cc-pVTZ számolások a módszerre elfogadható hibahatár kétszeresével túlbecsülték a kísérleti eredményeket. Ennek oka lehet a báziskészlet hiányossága, a magas kísérleti hibahatár, vagy mindkettő is.

A reakció termékeit és reagenseit két különböző átmeneti állapot köti össze. A tanulmányban mindkettőnek meghatározták a szerkezetét és az energiáját. Az alacsonyabb energiájú nyeregponthoz C_s , a magasabbhoz C_{2v} szimmetriájú. Ezek a 3.5. ábrán láthatóak.



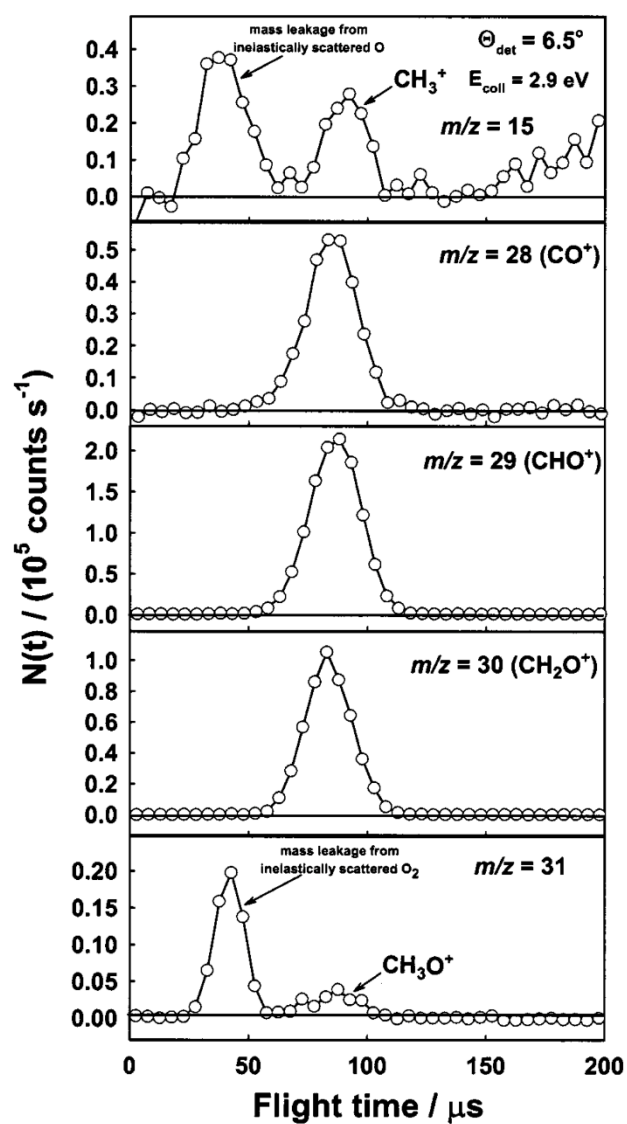
3.5. ábra Minimális energiájú reakcióutak a $\text{CH}_4 + \text{O}(^3\text{P})$ szubsztitúciós reakciójának átmeneti állapotai körül, több elméleti szinten meghatározva. Ábra Minton et al. cikkéből [13]

A C_s szimmetriájú nyeregpontra az ROHF MSINDO számolások $170,5^\circ$ -ot adtak a H-C-O kötésszögre. Ennek csökkentése növeli a rendszer potenciális energiáját, viszont gerjesztett állapotban ez a növekedés ugyanakkora kötésszög-csökkentés esetén nagyjából ötszörös az alapállapothoz képest. A 3.6. ábrán a gerjesztési függvények láthatóak UHF és ROHF (*restricted open-shell Hartree-Fock*) módszerekkel, az alapállapotú (1^3A) és egyszeresen gerjesztett állapotú (2^3A) PES-hez tartozó trajektóriákkal meghatározva. [13]



3.6. ábra A $CH_4 + O(^3P) = H + OCH_3$ reakció gerjesztési függvényei egyszeresen gerjesztett állapotú rendszerre ROHF (ROHF, 2^3A) és alapállapotú rendszerre ROHF (ROHF, 1^3A) és UHF (UHF, 1^3A) szinten meghatározva. Ábra Minton et al. cikkéből [13].

A tanulmány kísérleti részét Minton et al. végezték. A keresztezett molekulásugár kísérlet során az atomos oxigén-sugarat egy tiszta metán-sugárral egymásra merőlegesen keresztezték, 2,9 eV ütközési energiát alkalmazva. Az O és CH_4 molekulásugarakat és a termékeket egy forgatható tömegspektrométer-detektorral vizsgálták, mely egy elektron-impakt ionizálóból, egy kvadrupólus szűrőből és egy Daly-féle ionszámlálóból állt. A termékeket adott tömeg-töltés aránynál repülési idő-eloszlással vizsgálták, melyből minőségi és mennyiségi analízis is lehetséges. Az általuk meghatározott repülési idő-eloszlás diagramok a 3.7. ábrán láthatóak.



3.7. ábra A $\text{CH}_4 + \text{O}(^3P)$ reakció repülési idő-eloszlásai öt különböző tömeg-töltés aránynál meghatározva, 2,9 eV ütközési energiánál. Ábra Minton et al. cikkéből [13].

Az eredmények arra utalnak, hogy egy jelentős része az OCH_3 termékeknek akkora belső energiával képződik, amivel elbomolhat formaldehid-molekulára és hidrogénatomra, vagy izomerizálódhat hidroximetil gyökre. A hidroximetil gyök jelenlétét támogatja az $m/z=31$ -es tömeg-töltés aránynál fellelhető kisebb csúcs is, ugyanis míg a metoxi-ion (OCH_3^+) nem stabilis, a hidroximetil-ion már igen. A H_2CO , az OCH_3 és a CH_2OH publikált fragmentációs mintázatai, valamint a kísérletek relatív hozamai alapján becsülve 2,9 eV-on az formaldehid, metoxi gyök és hidroximetil gyök aránya a kísérletben 0,73:0,22:0,05 volt. Mivel az ionizációs fragmentációs mintázatokat különböző körülmények között gyűjtötték, ezen arányt tényleg csak közelítésként kell kezelni. Azonban ez a közelítés elég arra, hogy megállapítsuk, hogy az OCH_3 gyök fragmentációja egy valószínű, míg izomerizációja egy valószínűtlen folyamat. [13]

4 Célkitűzések

A Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék Elméleti Reakciódinamika Kutatócsoportjában végezett munkám célja a $\text{CH}_4 + \text{O}(^3\text{P})$ absztrakciós és szubsztitúciós reakcióútjainak, illetve a $\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ termékek vizsgálata egy globális potenciális energia hiperfelületen. Megjegyzendő, hogy a korábbi teljes-dimenziós PES-ek csak az absztrakciós reakcióutat írták le.

Ehhez az első lépés a reakció stacionárius pontjainak feltérképezése *benchmark ab initio* módszerekkel, mely során meghatározom az egyes pontokhoz tartozó geometriákat, energiákat és rezgési frekvenciákat. A számításokat először RMP2/aug-cc-pVDZ illetve UMP2/aug-cc-pVDZ szinteken végzem, majd ezeket a számításokat UCCSD(T)-F12b szinten pontosítom aug-cc-pVDZ bázissal, majd ezeket az eredményeket aug-cc-pVTZ bázissal.

Ezután az UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ geometriákon kiszámolom az energiát aug-cc-pVQZ és aug-cc-pV5Z bázisokkal, majd szintén ezekkel a geometriákon korrekciós számításokat végzek a törzselektronok, illetve a relativisztikus effektus hatására. A számolt frekvenciákkal zérusponthoz energiakorrekciót végzek, és számolom a $\delta(\text{CCSDT})$ és $\delta(\text{CCSDT(Q)})$ korrekciókat is.

A számolásokhoz MOLPRO és MRCC [14] [15], a molekulák megjelenítéséhez a wxMacMolPlt és Avogadro szoftvercsomagokat használom.

Az UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ geometriákkal és energiákkal PES-t fejleszték. Ehhez először minden stacionárius pontból kiindulva 500-500 random kitért geometriát generálok, melyeknek UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ szinten kiszámolom az energiáját. Ezeket a geometriákat és energiákat kiindulási készletként felhasználva a ROBOSURFER programcsomag segítségével PES-t fejleszték 10-100 kcal/mol ütközési energián, 10-esével emelve azt. Az illesztéshez Braams et al. illesztőkódját használom [16].

Az elkészült PES-en kvázi-klasszikus trajektória módszerrel dinamikai vizsgálatokat végzek. Ezekből meghatározom a különböző termékek integrált hatáskeresztmetszeteit és szórási szög-eloszlásait, és ezeket összehasonlítom a kísérleti eredményekkel. Ezáltal következtetéseket vonok le a reakciók mechanizmusairól.

A jövőbeli céljaim közé a dinamikai eredmények alapján a trajektóriák részletesebb vizsgálata és a $\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ reakció mechanizmusának beazonosítása, illetve az eredményeim publikálása egy nemzetközi tudományos folyóiratban.

5 Elméleti összefoglaló

5.1. *Ab initio* számítások

5.1.1 A Born-Oppenheimer közelítés

A Born-Oppenheimer tétel az egyik legalapvetőbb közelítés a kvantumkémiaiában, mely szerint mivel a magok és az elektronok tömege 3-5 nagyságrenddel különbözik, a magok nem követik az elektronok mozgását, így a kettő mozgás (így a kinetikus energia-operátor is) szétválasztható:

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{T}_n \quad (1)$$

ahol $\hat{H}_e$ az elektronok kinetikus energia-operátorát, $\hat{T}_n$ az összes potenciális energiatagot tartalmazza. Ha a változókat is szétválasztjuk, a hullámfüggvény szétválk:

$$\Psi(1,2, \dots, n, 1,2, \dots, N) = \Psi_e(1,2, \dots, n)\Psi_n(1,2, \dots, N) \quad (2)$$

ahol Ψ_e az elektronok, Ψ_n az atommagok koordinátáitól függ. Ezek alapján a Schrödinger-egyenlet:

$$(\hat{H}_e + \hat{T}_n)\Psi_e\Psi_n = (E_e + E_n)\Psi_e\Psi_n \quad (3)$$

és mivel Ψ_n független $\hat{H}_e$ -től és Ψ_e az alkalmazott közelítés miatt $\hat{T}_n$ -től, így

$$\frac{1}{\Psi_e}\hat{H}\Psi_e + \frac{1}{\Psi_n}\hat{T}\Psi_n = E_e + E_n \quad (4)$$

amiből következik, hogy az elektronmozgás Schrödinger-egyenlete

$$\hat{H}\Psi_e = E_e\Psi_e \quad (5)$$

a magok kinetikus energiáját leíró egyenlet pedig:

$$\hat{T}_n\Psi_n = E_n\Psi_n \quad (6)$$

A (4) és (5) egyenletekből következik, hogy

$$E_e + \frac{1}{\Psi_n}\hat{T}_n\Psi_n = E_e + E_n = E \quad (7)$$

melyből

$$(\hat{T}_n + E_e)\Psi_n = E\Psi_n \quad (8)$$

E_e az elektronok energiája rögzített magkonfiguráció mellett. Ez tehát a potenciális energiát leíró függvény, a potenciális energia hiperfelület, melynek meghatározása a kvantumkémia egyik legfontosabb feladata.

5.1.2 Az egyelektron módszer

A Born-Oppenheimer közelítés szerint Ψ_e (továbbiakban Ψ) csak az elektronok térbeli koordinátáitól, illetve spinjétől függ. Az egyelektron módszer célja, hogy Ψ -t az egyes elektronok koordinátáitól függő, négyváltozós Ψ_i egyelektron-függvények szorzatára bontsuk fel. Ehhez a Hamilton-operátort is fel kell bontanunk. Első közelítésben ezt $\hat{H}_0$, $\hat{H}_1$ és $\hat{H}_2$ operátorokra bontjuk, melyek respektíven 0, 1 és 2 elektron koordinátájától függenek:

$$\hat{H}_0 = e^2 \sum_{\alpha < \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} \quad (9)$$

$$\hat{H}_1 = \sum_{i=1}^n \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \frac{e^2 Z_\alpha}{r_{\alpha i}} \right) = \sum_{i=1}^n \hat{h}_1(i) \quad (10)$$

$$\hat{H}_2 = \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} = \sum_{i < j} \hat{h}_2(i, j) \quad (11)$$

ahol $R_{\alpha\beta}$ az atommagok távolsága, $r_{\alpha i}$ pedig az adott elektron és atommag távolsága. A Born-Oppenheimer közelítés miatt $\hat{H}_0$ konstans és $\hat{H}_1$ egyszerűen felbontható az egyes elektronokra vonatkozó tagokra, $\hat{H}_2$ -nél viszont erre már nincs mód. Ha egy háromelektronos rendszert vizsgálva ezt egy durva közelítés keretében egyszerűen elhagyjuk, a Schrödinger-egyenletet (5) képlethez hasonló alakban kapjuk meg, mely három egyelektronos egyenletre bontható fel:

$$\hat{h}_1 \Psi_1 = \epsilon_1 \Psi_1 \quad (12)$$

$$\hat{h}_1 \Psi_2 = \epsilon_2 \Psi_2 \quad (13)$$

$$\hat{h}_1 \Psi_3 = \epsilon_3 \Psi_3 \quad (14)$$

mely egy egyszerű megoldás ugyan, de eltekint az elektronok közti kölcsönhatástól.

Ezen kívül probléma még, hogy a szorzat alakú hullámfüggvény nem vált előjelet két tetszőleges elektron felcserélésekor, azaz nem teljesül rá a Pauli-elv. Ennek megoldására a hullámfüggvényt lineáris kombinációként írjuk fel, mely kételektronos rendszerre:

$$N[\Psi_1(1)\Psi_2(2) - \Psi_1(2)\Psi_2(1)] \quad (15)$$

ahol N az ún. normálási tényező. A Pauli-elv teljesüléséhez azonban a spint is figyelembe kell venni, így az egyelektron függvényeket a pálya- (Ψ) és spinfüggvények (η) szorzataként írjuk fel:

$$\phi_i = \Psi_i \eta_i \quad (16)$$

A fentebb leírt lineáris kombináció igazából egy mátrix determinánsának kifejtése, melynek alakja:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \cdots & \phi_1(n) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_n(1) & \cdots & \phi_n(n) \end{vmatrix} \quad (17)$$

az ún. Slater-determináns n elektronos rendszerre. Mivel két elektron tartózkodhat azonos térbeli pályán, ha spinjükben különböznek, a Slater-determináns felírható így is:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(1)\alpha(1) & \cdots & \Psi_1(n)\alpha(n) \\ \Psi_1(1)\beta(1) & \cdots & \Psi_1(n)\beta(n) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_{n/2}(1)\beta(1) & \cdots & \Psi_{n/2}(n)\beta(n) \end{vmatrix} \quad (18)$$

Az elektronok közti kölcsönhatások elhagyása azonban így is problémás az eredmény szempontjából. Ezeket az ún. független részecske modell segítségével vesszük figyelembe. E modell szerint minden elektron a többi által létrehozott átlagos erőterben mozog, tőlük függetlenül. Ebben az erőterben minden elektronra egy formális, effektív egyelektronos átlagpotenciál hat, mely az i -dik elektron kivételével az összes többitől függ. Így a Hamilton-operátor:

$$\hat{H} \simeq \sum_{i=1}^n \left(\hat{h}_1(i) + V_i^{eff}(i) \right) = \sum_{i=1}^n \hat{F}(i) \quad (19)$$

Az egyelektron modellből így a következő egyenlet írható fel:

$$\hat{F}(i)\phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (20)$$

ahol ϕ_i egyelektronos függvényekből a determináns hullámfüggvény (Φ) megszerkeszthető, ϵ_i pedig az i -edik pálya energiája.

5.1.3 A variációs módszer

Egy rendszer alapállapotú energiája E_0 , hullámfüggvénye Ψ_0 . Képezzük E energia középértékét Ω variációs próbafüggvénnyel, mely a Hilbert-tér eleme, de nem feltétlenül normált:

$$E = \frac{\langle \Omega | \hat{H} | \Omega \rangle}{\langle \Omega | \Omega \rangle} \quad (21)$$

A variációs elv szerint bármely Ω esetén igaz, hogy $E_0 \leq E$. Egyenlőség akkor áll fenn, ha $\Omega = \Psi_0$. Így a pontos energia meghatározása egy minimumkeresési problémává válik. Ehhez először Ω -t ϕ_n bázisfüggvények lineáris kombinációjaként írjuk fel, amit (21)-be behelyettesítve:

$$E = \frac{\langle (\sum_i c_i \phi_i) | \hat{H} | \sum_i c_i \phi_i \rangle}{\langle \sum_i \sum_j c_i \phi_i | c_j \phi_j \rangle} \quad (22)$$

$$E = \frac{\sum_i \sum_j c_i c_j \langle \phi_i | \hat{H} | \phi_j \rangle}{\sum_i \sum_j c_i c_j \langle \phi_i | \phi_j \rangle} = \frac{\sum_i \sum_j c_i c_j H_{ij}}{\sum_i \sum_j c_i c_j S_{ij}} \quad (23)$$

Ahol a Hamilton-operátor mátrixreprezentációja (**H**) és **S** átfedési integrál mátrixok:

$$H_{ij} = \langle \phi_i | \hat{H} | \phi_j \rangle \quad (24)$$

$$S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle \quad (25)$$

A feladat azoknak a c_i és c_j paramétereknek a megtalálása, ahol az energia c_i szerinti deriváltja minimális. Ez egy szélsőérték-probléma, melynek nem triviális megoldása:

$$|H - ES| = 0 \quad (26)$$

mely determinánst szekuláris determinánsnak nevezzük. Az ebből nyert polinom gyökei adják a rendszer energia-sajátértékeit. Ahhoz, hogy valós számításokban is alkalmazni tudjuk, $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n$ bázissorozat nem lehet végtelen nagyságú, így nem reprezentálja Ω -t tökéletesen. Így ez már egy közelítés.

5.1.4 A Hartree-Fock módszer

Ha egy rendszer energiáját szeretnénk megkeresni a variációs elv alapján, meg kell találnunk azokat a ϕ_i egyelektron-függvényeket, melyekre az energia minimális. Ezt a következő egyenlettel tesszük:

$$\hat{F}(i)\phi_i = \sum_j \epsilon_{ij}\phi_i \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (27)$$

ahol n az elektronok száma, $\hat{F}(i)$ a Fock-operátor, melynek alakja:

$$\hat{F}(i) = \hat{h}_1(i) + \sum_{j=1}^n \langle \phi_j(j) | \hat{h}_2(i, j) (1 - \hat{P}_{ij}) | \phi_j \rangle \quad (28)$$

A (27) egyenlet a Hartree-Fock (rövidítve HF) egyenlet, mely mátrix alakban is felírható, ahol ϕ egy sorvektor, ϵ pedig egy szimmetrikus négyzetes mátrix. Az ún. kanonikus HF egyenletekből határozhatjuk meg az ϵ_i sajátértékeket és a determináns hullámfüggvényeket:

$$\hat{F}(i)\phi_i = \epsilon_i\phi_i \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (29)$$

A Fock-operátor tartalmazza a ϕ_i függvényeket, így a megoldásához fel kell vennünk egy kezdeti függvénykészletet, melynek segítségével iterációsán oldjuk meg az egyenletet. Az eljárás bizonyos iteráció után konvergál, ezért önkonzisztens tér (*self-consistent field*, SCF) módszernek nevezzük.

Az egyszerűbb számítás érdekében ϕ_i függvényekre megszorításokat vezetünk be. Ilyen például, hogy ϕ_i függvények képezzék a molekula szimmetriacsoportjának

valamelyik irreducibilis reprezentációjának bázisát. A φ_i spinpálya függvények spin- és pályafüggvények szorzatai, tehát $\Psi_{i\alpha}$ vagy $\Psi_{i\beta}$ alakúak. Innen újabb megszorításra adódik lehetőség: ha a $\Psi_{i\alpha}$ és $\Psi_{i\beta}$ spinpálya függvényeket degenerálnak vesszük, feleannyi egyenletet kell megoldanunk. Ezt nevezzük megszorításos, nyílt héjú (*restricted, open-shell*) HF – azaz ROHF – módszernek. A spinfüggvények a valóságban nem degeneráltak, és ha ezt figyelembe vesszük, UHF, azaz megszorítás nélküli (*unrestricted*) HF módszerről beszélünk.

5.1.5 A Hartree-Fock-Roothaan módszer

A HF módszernél a Ψ_i egyelektronos pályafüggvényeket szerkesztjük meg és variáljuk. Ezt bonyolultabb esetekben azonban nehéz kivitelezni. Ennek kiküszöbölésére a Ψ_i pályafüggvényeket egy megfelelő függvénysorozat lineáris kombinációjával állítjuk elő:

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^m c_{i\mu} \chi_{\mu} \quad (30)$$

Így a függvények helyett a lineárkoefficienseket kell variálni. Ezzel a kanonikus HF egyenleteket a következő formában írjuk fel:

$$\hat{F}(i) \sum_{\mu=1}^m c_{i\mu} \chi_{\mu} = \epsilon_i \sum_{\mu=1}^m c_{i\mu} \chi_{\mu} \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (31)$$

Az egyenleteket balról χ_v -vel megszorozva:

$$\sum_{\mu=1}^m \langle \chi_v | \hat{F} \chi_{\mu} \rangle = \epsilon_i \sum_{\mu=1}^m \langle \chi_v | \chi_{\mu} \rangle c_{i\mu} \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (32)$$

Ha bevezetjük

$$F_{v\mu} = \langle \chi_v | \hat{F}(i) \chi_{\mu} \rangle \quad (33)$$

$$S_{v\mu} = \langle \chi_v | \chi_{\mu} \rangle \quad (34)$$

mátrixelemeket, az egyenletet mátrix formában is felírhatjuk

$$F c_i = \epsilon_i S c_i \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (35)$$

ahol **F** és **S** m*m-es mátrixok és **c_i** egy m-elemű oszlopvektor. Ez a Hartree-Fock-Roothaan (HFR) egyenlet. Az n darab egyenletet egy mátrixegyenlettel is felírhatjuk, ha **c_i** vektorokat egymás mellé írva képezzük **C** mátrixot:

$$FC = \epsilon SC \quad (36)$$

A HFR módszerhez veszünk egy kiindulási $c_{i\mu}^0$ sorozatot, melyekkel egy kiindulási **F⁰** mátrixot képzünk. Ezekből kiindulva iteratívan megoldjuk a HFR egyenleteket konvergenciáig.

5.1.6 Bázisok

A HFR módszer használata során fontos eldöntenünk a kiindulási bázisfüggvénykészletet. Az egyik opció az ún. Slater-típusú pályák (STO) használata. Ezek hasonlóak a hidrogénatom megoldására kapott analitikus függvényekhez, de a radiális rész le van egyszerűsítve az integrálszámítás megkönnyítésére:

$$\chi_{STO} = N r^{n-1} e^{-\alpha r} Y_l^m(\theta, \phi) \quad (37)$$

Azonban ezzel még így is nehéz nagyobb rendszerekre számolni, ezért ma főként Gauss-típusú függvényeket alkalmazunk, melyek a valóságnak egy durvább közelítése, de jóval egyszerűbb velük az integrálok kifejtése:

$$g_{kpq} = N x^k y^p z^q e^{-\alpha r^2} \quad (38)$$

A Gauss-típusú pályák (GTO) legnagyobb számítástechnikai előnye, hogy két Gauss-függvény szorzata is Gauss-függvény. Ezért a legtöbb ma használt bázis Gauss-függvényeket használ.

A bázisok méretének elméletileg nincs felső határa és egy végtelen méretű bázissal közelíthetnénk a Schrödinger-egyenlet analitikus megoldását. A valóságban azonban a bázisok méretének növelése a számítástechnikai igény növekedésével is jár, így ahhoz kell őket igazítani. A bázis minimális mérete megegyezik a pályák számával, de a gyakorlatban ennél több bázisfüggvényt szoktunk használni. Például, ha egy bázis *kétszeres zeta* (*double zeta*, DZ) minőségű, minden atompályára két bázisfüggvényt alkalmazunk, háromszoros zeta (*triple zeta*, TZ) esetén hármat stb.

A gyakorlatban a legtöbb használt bázis kontrahált bázis. Ez azt jelenti, hogy az egyes bázisfüggvényeket primitív Gauss-függvények lineáris kombinációjával álltjuk elő. Erre a legegyszerűbb példa az STO-nG típusú bázis, ahol n darab primitív Gauss-függvénnyel közelítünk egy Slater-típusú függvényt, de ezt ma már nem nagyon alkalmazzák. Elterjedtebbek a felhasított vegyérték (*split-valence*) bázisok, ahol a belső héjak egyszeres zeta, a vegyértékhéj pedig jobb, DZ vagy TZ minőségű. Például a 3-21G bázisnál minden atomnál a belső héjakat egy darab, három primitív Gauss-függvényből álló, kontrahált Gauss-függvénnyel írjuk le, a vegyértékhéjak pedig DZ minőségűek, egy két és egy egy darab primitív Gauss-függvényből álló pályával.

A bázisokat gyakran polarizációs és diffúz függvényekkel egészítjük ki. A polarizációs függvények gyakorlatilag a bázisfüggvények deriváltjait szimulálják, mellékkvantumszámuk nagyobb, mint a legfelső betöltött pályáké. Ez segít az atom helyi környezetének leírásában, és alkalmazásuk javítja az elektronszerkezet leírását. A diffúz

függvények kisebb mellékkvantumszámú és kis exponensű függvények, melyek a gyengén kölcsönható rendszerek és az anionok leírásában segítenek.

Sok modern bázis tartalmaz polarizációs és diffúz függvényeket. Ilyen például az aug-cc-pVTZ (diffúz függvényekkel kibővített, korreláció-konzisztens, polarizált, TZ) bázis, melyet nagy pontosságú csatolt klaszter számításoknál gyakran használnak. Ezeket korreláció-konzisztens bázisoknak nevezzük.

5.1.7 A perturbációs módszer

Ha a vizsgálandó rendszer csak kevéssel különbözik egy másik, ismert rendszertől, feltételezhetjük, hogy az ismeretlen rendszer megoldásai is hasonlítani fognak az ismertéire. Így, ha az ismert rendszer Schrödinger-egyenlete

$$\hat{H}^{(0)}\Psi^{(0)} = E^{(0)}\Psi^{(0)} \quad (39)$$

akkor az ismeretlen Schrödinger-egyenlete

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (40)$$

ahol

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda V \quad (41)$$

melyben V a két rendszer közötti eltérést reprezentáló potenciál, λ pedig a perturbációs paraméter, mely egy nagyon kis szám, tehát az új rendszert az eredeti perturbációjával, azaz annak kis deformálásával kapjuk. Mind Ψ és E felírható λ hatványsora szerint:

$$\Psi = \Psi^{(0)} + \lambda\Psi^{(1)} + \lambda^2\Psi^{(2)} + \dots \quad (42)$$

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots \quad (43)$$

Bizonyítható a következő összefüggés, mely a perturbációs számítások alapja:

$$\Psi^{(1)} = \sum_i \frac{\langle \Psi_i^{(0)} | V | \Psi^{(0)} \rangle}{E^{(0)} - E_i^{(0)}} \cdot \Psi_i^{(0)} \quad (44)$$

Ez alapján számíthatóak a perturbációs függvény nagyobb rendű tagjai is.

5.1.8 Módszerek az elektron-korreláció számítására

A HF módszerrel viszonylag jó eredményeket kaphatunk, de a bázis végtelenségig növelésével sem a Schrödinger-egyenlet egzakt megoldásához konvergál az eredmény. Ez azért van, mert az egyelektron-közelítésben az elektronok egymásra való hatását egy átlagos potenciállal vesszük figyelembe. A valóságban azonban az elektronok mozgása korrelált, azaz a részecskék pillanatról pillanatra módosítják egymás mozgását. A HF limit

és az egzakt, nem relativisztikus energia közti különbséget korrelációs energiának nevezzük.

Képezhetünk ún. gerjesztett determinánst (Φ_i^a), ahol az i -edik betöltött egyelektron-függvényt kicseréljük az a -edik virtuális ("üres") pályára. Kicserélhetünk két (három stb.) betöltött pályát is virtuálisokra, ilyenkor kétszeresen (háromszorosan stb.) gerjesztett determinánsról beszélünk. Végtelen sok pályából végtelen sok n -ed rendű determináns képezhető n -elektronos rendszerre, melyek segítségével akár az egzakt hullámfüggvény is sorba fejthető:

$$\Psi = \sum_{i=1}^{\infty} C_i \Phi_i \quad (45)$$

Az egyes gerjesztéseket megkülönböztetve:

$$\Psi = \Phi_0 + \sum_i \sum_a C_i^a \Phi_i^a + \sum_{i<j} \sum_{a<b} C_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} + \sum_{i<j<k} \sum_{a<b<c} C_{ijk}^{abc} \Phi_{ijk}^{abc} + \dots \quad (46)$$

Ez a hullámfüggvény az ún. konfigurációs kölcsönhatás (*configuration interaction*, CI) hullámfüggvény. A teljes CI hullámfüggvény a Schrödinger egyenlet egzakt megoldása. Ezzel azonban a gyakorlatban szinte lehetetlen számolni, így egyszerűsítésekre van szükség.

Természetesen a teljes CI kifejezést "levághatjuk" valamelyik tagnál, pl.: a CISD módszernél csak az egyszeres és kétszeres gerjesztéseket vesszük figyelembe. Ezzel azonban problémák adódnak, mert ez a módszer nem méretkonzisztens. Egy méretkonzisztens rendszerre igaz, hogy egy AB molekulában a kötéshosszat növelve a rendszer energiája A és B külön számolt energiájának összegéhez konvergál.

5.1.8.1 A többtest-perturbációs módszer

A többtest-perturbációs módszernél a perturbációs elméletet alkalmazzuk, és $\hat{H}^{(0)}$ operátort

$$\hat{H}^{(0)} = \sum_{i=1}^n \hat{F}_i \quad (47)$$

szerint írjuk fel, ahol n az elektronok száma. A V perturbáció legyen a zérusrendű és egzakt megoldás Hamilton-operátora közti különbség:

$$V = \hat{H} - \hat{H}^{(0)} = \sum_{i<j}^n \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_i V_1^{eff}(i) \quad (48)$$

Mivel egy adott Φ_k -hoz tartozó energia a benne foglalt pályák energiájának összege, az alapállapothoz és egy adott kétszeresen gerjesztett konfigurációhoz tartozó energia:

$$E_0 = \sum_{i=1}^n \epsilon_i \quad (49)$$

$$E_{k<l}^{pq} = \sum_{i=1}^n \epsilon_i - \epsilon_k - \epsilon_l + \epsilon_p + \epsilon_q = E_0 - \epsilon_k - \epsilon_l + \epsilon_p + \epsilon_q \quad (49)$$

Ha $\Psi^{(1)}$ -et sorba fejtjük $\hat{H}^{(0)}$ sajátfüggvényei szerint:

$$\Psi^{(1)} = \sum_{i=1}^{\infty} C_i \Phi_i \quad (50)$$

melyből a perturbációs elmélet szerint bizonyítható, hogy a hullámfüggvény elsőrendű korrekciója:

$$\Psi^{(1)} = \sum_i \frac{\langle \Phi_i | V \Phi^{(0)} \rangle}{E^{(0)} - E_i^{(0)}} \cdot \Phi_i \quad (51)$$

Ha a $\Psi^{(1)}$ -et a kétszeresen gerjesztett konfigurációk szerint fejtjük sorba, az elsőrendű korrekció:

$$\Psi^{(1)} = \sum_{i<j} \sum_{a<b} C_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} \quad (52)$$

$$\Psi^{(1)} = \sum_{i<j} \sum_{a<b} \frac{|\langle \Phi_{ij}^{ab} | V \Phi^{(0)} \rangle|}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_i - \epsilon_j} \cdot \Phi_{ij}^{ab} \quad (53)$$

Így a perturbációs elmélet szerint az energia másodrendű korrekciója:

$$E^{(2)} = \sum_{i<j} \sum_{a<b} \frac{|\langle \Phi_{ij}^{ab} | V \Phi^{(0)} \rangle|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_i - \epsilon_j} \cdot \Phi_{ij}^{ab} \quad (54)$$

A többtest-perturbációs módszer Møller-Plesset perturbációs módszerként is ismert, és az MP2, MP3 stb. rövidítésekkel jelöljük, hogy hányadik rendig számítjuk. Az MP1 módszer a HF eredményt adja vissza, így az MP2 az első szint, ami javulást eredményez.

5.1.8.2 A csatolt klaszter módszer

A csatolt klaszter módszernél a hullámfüggvényt a következőképpen írjuk fel:

$$\Psi_{cc} = e^{\hat{T}} \Phi_0 \quad (55)$$

ahol $\hat{T}$ operátor az összes gerjesztést fejezi ki:

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots + \hat{T}_N \quad (56)$$

Az operátor alkalmazásával a determináns hullámfüggvényre így a következőket kapjuk:

$$\hat{T}_1 \Phi_0 = \sum_i \sum_a t_i^a \Phi_i^a \quad (57)$$

$$\hat{T}_2 \Phi_0 = \sum_{i<j} \sum_{a<b} t_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} \quad (58)$$

stb.

A csatolt klaszter hullámfüggvény exponenciális sorba fejtésével megkapjuk a következő egyenletet:

$$\Psi = \left(1 + \hat{T} + \frac{1}{2!} \hat{T}^2 + \frac{1}{3!} \hat{T}^3 + \dots \right) \Phi_0 =$$

$$= \left(1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2!} \hat{T}_1^2 + \hat{T}_3 + \hat{T}_1 \hat{T}_2 + \frac{1}{3!} \hat{T}_1^3 + \hat{T}_4 + \frac{1}{2!} \hat{T}_2^2 + \frac{1}{2!} \hat{T}_2 \hat{T}_1^2 + \dots \right) (59)$$

Ebből az következik, hogy a $\hat{T}$ operátort indexei szerint szétválasztva egy-egy csoportba több gerjesztés is kerül, ezért a módszer már méretkonzisztens.

A csatolt klaszter módszereket aszerint jelöljük, hogy milyen gerjesztéseket vesz figyelembe, pl. a CCSD az egyszeres és kétszeres, a CCSDT ezek mellett a háromszoros gerjesztéseket is figyelembe veszi. Mivel a CCSDT módszer már nagyon teljesítményigényes, ezért gyakrabban használják a CCSD(T) módszert, ahol a háromszoros gerjesztéseket perturbációval közelítjük. Fontos még az explicit korrelált CCSD(T)-F12 módszer, amely belső koordináták használatával van felírva. A CCSD(T)-F12 módszernél jobb konvergenciákat lehet elérni, mint a CCSD(T) módszereknél. [17] [18]

5.2. Potenciálisenergia-felületek

5.2.1 Bevezetés

Ha a Born-Oppenheimer közelítés alapján megoldjuk egy két, egymástól adott távolságra lévő atomot tartalmazó rendszer Schrödinger-egyenletét, megkapjuk a rendszer energiáját. Ha az atommagok távolságát változtatjuk, a rendszer energiája is megváltozik. Így ábrázolható lesz a rendszer energiája az atommagok távolságának függvényében. A kapott függvényt potenciális energia görbének nevezzük, mivel az álló helyzetben lévő magok kinetikus energiája nulla. A potenciális energia görbe minimumához tartozó magtávolságot egyensúlyi kötéstávolságnak nevezzük.

Jóval bonyolultabb a helyzet a kettőnél több atomot tartalmazó rendszereknél, ahol nem csak egy kötéstávolságot kell figyelembe vennünk. Az ilyen rendszerek potenciális energiájának szerkezettől való függését a potenciális energia (hiper-) felület (*potential energy surface*, PES) segítségével írjuk le. A PES-t egy analitikus függvénnyel reprezentáljuk, melynek $N > 2$ atomos rendszer esetén $3N-6$ változója van, ami megegyezik a rendszer rezgési szabadsági fokainak számával.

A PES egy hasznos eszköz reakciódinamikai vizsgálatokban, ugyanis a potenciális energiát ábrázolja, melynek első deriváltja a klasszikus fizika törvényei szerint konzervatív erőterben az erő. Így az első deriváltakból felépített gradiens vektor effektíven reprezentálja az atommagok relatív helyzetének változásával járó erőhatást.

A PES legfontosabb pontjai a kritikus pontok, ahol az energia minden változó szerinti első parciális deriváltja – így a gradiens vektor is – nulla, tehát az atomok erőegyensúlyban vannak. Azt, hogy az adott kritikus pont minimum, maximum vagy inflexiós pont, a második derivált dönti el. Az egyes változók szerinti második deriváltakból felépítünk egy $3N \times 3N$ dimenziójú mátrixot, ahol N az atomok száma. Ez a mátrix a Hess-mátrix, mely a gradiens vektorhoz hasonlóan fizikai információt tartalmaz és a sajátértékei döntenek el az adott pont jellegét. Ha a sajátértékek pozitívak, lokális minimum, ha negatívak, lokális maximum a vizsgált kritikus pont. Ha a második derivált nulla, n -ed rendű nyeregpontra van dolgunk, ahol n azon sajátértékek száma, melyek adott pontban negatívak. Így egy elsőrendű nyeregpontra egy negatív sajátérték van, a többi pozitív, ami miatt egy irányban maximum, a többiben minimum.

A PES reakciódinamika szempontjából kitüntetetten fontos pontjai a minimumok, illetve az elsőrendű nyeregpontok. A minimumok stabil egyensúlyi szerkezetek, melyek

egy reakció kiindulási és végpontjai lehetnek. A minimumok között az elsőrendű nyeregponthoz keresztül haladunk át egy reakció során, így ezek az átmenet során maximális energiájú átmeneti állapotokat reprezentálnak, melyeknek ugyanakkor bármelyik másik irányból minimális az energiája. Erről az átmeneti pontról mindkét minimum elérhető úgy, hogy a legmeredekebb lejtőn indulunk lefelé az egyik, illetve a másik irányba. Mivel ez matematikailag is leírható, definiálható így az az elméleti reakcióút, amit egy klasszikus részecske infinitezimális sebességgel a potenciális energia gradiense mentén mozogva megtesz a két minimumot összekötő nyeregponthoz az egyes minimumokig. Ezt belső reakció koordinátának (intrinsic reaction coordinate, IRC) nevezzük. A valóságban azonban a reakciók során a részecskék nem infinitezimális sebességgel mozognak, így a kinetikus energiájuk sem elhanyagolható. Így, ha a PES-en akarunk elképzelni egy reakciót, a reaktánsok nem a PES felületén, hanem a kinetikus energiájuk értékével a fölött haladnak, ezért a reakció tényleges útvonala eltérhet az IRC által kijelöltől.

Az eddig tárgyalt modell a rezgéseket elhanyagolja, ami komoly valóságtól való eltéréseket eredményezhet. Azonban a magmozgás Schrödinger-egyenlete túl bonyolult ahhoz, hogy mai számítástechnikai keretek közt megoldjuk nagyobb rendszerekre. A megoldásra egy kivitelezhető, de durva közelítés, ha nem oldjuk meg a teljes magmozgás Schrödinger-egyenletét, hanem a PES minimumaira parabolát illesztünk. Ezt harmonikus közelítésnek nevezzük, és habár még mindig pontatlan, de legalább a zéruspontrezgés körül elfogadható becslést ad, ha elég mély a vizsgált minimum. [18]

5.2.2. A PES alakja és illesztése

A PES-t egy analitikus függvénnyel reprezentáljuk. A PES fejlesztés célja ennek a függvénynek a meghatározása. Ehhez *ab initio* energiapontokból indulunk ki, és megkeresünk egy olyan függvényt, mely jól leírja ezeket a pontokat és a köztük lévő szakaszokat is, anélkül, hogy bárhol fizikailag/kémiaiilag lehetetlen eredményt kapnánk. Erre többféle módszer létezik: 3-4 atomos rendszerekre a legkisebb négyzetes illesztést is használhatunk, nagyobb rendszerekre viszont a permutációra invariáns polinomok (PIP) módszere az elterjedtebb.

A PES-t reprezentáló analitikus függvény megválasztásakor figyelembe kell venni, hogy a PES invariáns a translációra, rotációra és az azonos atomok permutációjára. Az első két feltétel egyszerűen kielégíthető egy belső koordináta-rendszer alkalmazásával,

mivel az atomok helyzete egymáshoz képest változatlan a teljes rendszer eltolásakor és elforgatásakor.

A harmadik feltételt az említett permutációra invariáns polinom módszerrel elégítjük ki. Itt Morse-típusú koordinátákat használunk, ami azt jelenti, hogy

$$y_{ij} = e^{\frac{-r_{ij}}{a}} \quad (60)$$

ahol r_{ij} az i és j sorszámú atomok távolságát jelöli, a pedig konstans (általában 2 vagy 3 bohr). A Morse-koordináták biztosítják a translációs és rotációs invarianciát is. Egy N atomos rendszer esetén $N(N-1)/2$ atom-atom koordinátát használunk.

A PES-t reprezentáló analitikus függvény alakja

$$V = \sum_{n=0}^N C_n S(y_{12}^{n_{12}} y_{13}^{n_{13}} y_{14}^{n_{14}} \dots y_{23}^{n_{23}} y_{24}^{n_{24}}) \quad (61)$$

ahol S egy szimmetrizáló operátor, mely biztosítja minden tag azonos atomok permutációjára való invarianciáját. C_n [$\mathbf{n}=(n_{12}, n_{13}, \dots, n_{23}, n_{24}, \dots)$] a súlyozott lineáris legkisebb négyzetes illesztéssel meghatározott koefficienseket jelöli. Az illesztés fokánál $\mathbf{n}$ vektor n_{ij} elemeinek összege kisebb vagy egyenlő.

Az invariáns polinomok módszerének alkalmazásával a fent leírt függvényt a következő alakban írjuk fel:

$$V(y) = \sum_{n=0}^M h_n [p(y)] q_n(y) \quad (62)$$

ahol h_n az elsődleges invariáns polinomok polinomja és $q_n(\mathbf{y})$ a másodlagos invariáns polinomok. Ezeket a polinomokat úgy építjük fel, hogy az azonos atomok felcserélésekor értékük változatlan maradjon. Az illesztéssel meghatározandó koefficiensek száma függ az atomok számától, a rendszer permutációs szimmetriájától és az illesztés fokától. A permutációs szimmetria alatt azt értjük, hogy a rendszer egy fajta atomból mennyit tartalmaz, például a $\text{CH}_4 + \text{O}(^3\text{P})$ és a $\text{CH}_4 + \text{F}^-$ rendszerek ugyanabba a típusba tartoznak. A koefficiensek száma leginkább a permutációs szimmetria csökkenésével növekszik, így a nagy permutációs szimmetriájú rendszerekre (pl.: A_3 , ahol 3 ugyanolyan atom van) jóval egyszerűbb PES-t illeszteni.

Az illesztés során minden pontot egy w súlyozási állandóval látunk el, melyet a következőképpen számolunk:

$$w = \frac{E_0}{E+E_0} \cdot \frac{E_1}{E+E_1} \quad (63)$$

E a PES abszolút minimumától számolt relatív energia, E_0 és E_1 pedig általunk megválasztott, konstans súlyozási paraméterek.

5.2.3. *Ab initio* energiák

Egy analitikus PES fejlesztéséhez először megadott geometriák energiáit határozzuk meg *ab initio* számolásokkal. A releváns szerkezetek kiválasztásához először az ismert stacionárius pontokat számítjuk ki. Ez után e pontok Descartes koordinátáinak véletlenszerű kitérítésével újabb szerkezeteket generálunk. Így minden elsőrendű nyeregpontra és minimum közelében kapunk például 500 pontot. Bimolekuláris termék/reaktáns csatornáknál a reaktáns és termék specieszeket külön generáljuk, majd az összetartozókat egymástól nagy távolságra (pl. 10 Å) elhelyezzük.

A felsorolt módszerekkel kapott pontok mentén a rájuk végzett illesztés után futtatunk trajektóriákat a vizsgált reakciókra. Ezek közül néhány mentén új pontokat adunk a PES-hez és az illesztést megismételjük. A trajektóriák elemzése során vizsgáljuk a hibás trajektóriák számát, melyek fizikailag/kémiaileg lehetetlen eredményre vezetnek. A procedúrát úgy ismételjük, hogy a hozzáadott pontokkal a hibás trajektóriák száma csökkenjen. Nyomon követjük az illesztés pontosságát, melyet négyzetes középhibájának (*root mean square error*, RMS) számításával teszünk. Az RMS megmutatja, hogy a PES-en mennyire pontosan reprodukálhatóak a fejlesztéshez felhasznált *ab initio* pontok. Az illesztést addig folytatjuk, míg ez egy kívánt érték alá nem csökken.

A PES pontossága az illesztés pontosságán kívül függ még az *ab initio* energiák pontosságától. Az egyes *ab initio* számítások pontosságát több absztrakciós (F, O(³P), Cl + CH₄) és szubsztitúciós (F⁻, OH⁻ + CH₃F és F⁻ + CH₃Cl) reakció esetében Czakó et al. vizsgálta MP2, CCS, CCSD, CCSD(T), MP2-F12, CCSD(T)-F12 módszerekkel és több kompozit módszerrel is, különböző báziskészletekkel. A módszerek pontosságát RMS hibával jellemezték, a nagy pontosságú AE-CCSD(T)-F12b/cc-pCVQZ-F12 módszerhez viszonyítva. Azt tapasztalták, hogy az explicit korrelált F12 módszerek gyorsabban konvergálnak és pontosabb eredményt adnak azonos báziskészlettel, mint a sima csatolt klaszter számítások, így a CCSD(T)-F12 módszer ajánlott hasonló PES-ek fejlesztéséhez. [17]

5.2.4. Geometriai optimalás

A PES az energiát írja le a rendszer geometriájának függvényében, így a PES minimumaiban a legkisebb energiájú, egyensúlyi geometriák találhatók. Ezzel a PES az egyensúlyi geometriák meghatározására elméleti eszközt biztosít. Ha a rezgési szintek

hozzájárulását elhanyagoljuk, azokat a geometriai paramétereket kell meghatározni, melyek mellett az elektronenergia minimális. Mivel a molekulák tulajdonságainak számításához elengedhetetlen az egyensúlyi szerkezetek minél pontosabb ismerete, a geometria optimálását fontos bármilyen kvantumkémiai számítás előtt elvégezni. Ennek pontossága és időigénye természetesen függ a számoláshoz használt elméleti szint pontosságától, de az optimáláshoz választott algoritmustól is.

Az optimálás legegyszerűbb módja a Fletcher-Powell algoritmus. Ennek során először kiszámítjuk az elektronenergiát egy az egyensúlyi szerkezetet közelítő, választott kiindulási geometriánál. Ezután kiválasztunk egy tetszőleges belső koordinátát, ami mentén még két pontban meghatározzuk az energiát. A kapott három pontra parabolát illesztünk és megkeressük a minimumát, itt is kiszámítjuk az energiát, majd egy újabb tetszőleges belső koordináta mentén szintén meghatározzuk két pontban az energiát és egy újabb parabolát illesztünk a három pontra. A procedúrát addig ismételjük, míg a PES egy minimumába nem értünk. Ez az algoritmus bármely rendszerre és elméleti szintre alkalmazható, viszont nagyon lassú. Ezért jóval elterjedtebb a gradiensmódszer, melynek előnye, hogy sokkal gyorsabb és a legtöbb rendszerre és elméleti szintre ennek is van jól működő változata. Többféle ilyen algoritmus létezik, melyeknek lényege, hogy először kiszámítjuk a gradiensvektort és a Hess-mátrixot, melyek respektíven az adott irányba mutató erő nagyságát és az erőállandót képviselik. Ezután kiválasztunk egy egyensúlyi szerkezetet közelítő kiindulási geometriát, majd a gradiens vektorral ellentétes irányban adott nagyságú lépést teszünk. A gradiens irányában a PES-t parabolával közelítjük, és a következő lépést olyan nagyságú, hogy a parabola minimumába érjünk. Ebben az új pontban kiszámítjuk az energiát és a gradienst, és ennek irányába teszünk egy lépést. Az új pontban megint kiszámítjuk a gradiensvektort és így tovább, amíg a gradiensvektor minden eleme egy adott küszöbérték alá nem csökken. A hatékonyabb algoritmusok a Hess-mátrixot is kihasználják a becslések javításának érdekében. Gradiens alapú algoritmusokat az elsőrendű nyeregponatok optimalizálására is lehet alkalmazni. A gradiens algoritmusok általánosan preferáltak gyorsaságuk miatt és mert viszonylag kevés (N atomos rendszer esetén N és $2N$ közti) lépésből meghatározható velük az egyensúlyi geometria. A Fletcher-Powell algoritmust csak speciális esetekben alkalmazzák, amikor a gradiensmódszer nem lenne megfelelő.

A geometriai optimálás fontos része a PES fejlesztésnek: a stacionárius pontok pontos szerkezetének -és így energiájának- meghatározása elengedhetetlen egy PES

pontosságához. Ezért a PES fejlesztés első lépése a stacionárius pontok beazonosítása és egyensúlyi szerkezetük megkeresése a hozzájuk tartozó energiákkal. [18]

5.3. A kvázi-klasszikus trajektória módszer

5.3.1 Bevezetés

A potenciálisenergia-felületek lehetőséget adnak az atommagok mozgásának nyomon követésére és ezáltal rendszerek reakciódinamikai vizsgálatára. Az ehhez szükséges számításokat a kvantum- és a klasszikus mechanika oldaláról is meg lehet közelíteni. Kisebb rendszerek esetében még jól alkalmazhatóak a kvantummechanikai módszerek, de nagyobb rendszereknél már problémákba ütközik, mivel ezeknek a módszereknek a számítási igénye exponenciálisan nő a rendszer méretével.

Azonban az atommagok mozgása a klasszikus fizika törvényeivel is jól leírható, így nagyobb, gáz fázisú rendszerekre az ún. kvázi-klasszikus trajektória (*quasi-classical trajectory*, QCT) módszert alkalmazzuk. A módszer azért "kvázi-klasszikus", mert a számolások nagy részéhez a klasszikus fizika törvényeit használja, de olyan kezdeti feltételeket tartalmaz, hogy a rendszer energiája megfeleljen a kvantummechanika által leírt rezgési-forgási állapotnak. Ez azt is jelenti, hogy egy teljesen klasszikus modellel ellentétben a rendszernek 0K-en is van egy zérusponthoz közeli energiája.

5.3.2 Kezdeti feltételek

A rezgési állapotot normál-mód mintavételezéssel adjuk meg. A reaktánsok normál koordinátáit (Q_k) és a hozzájuk tartozó lendületeket (P_k) N darab atomra a

$$Q_k = \frac{\sqrt{2E_k}}{\omega_k} \cos(2\pi R_k) \quad P_k = \sqrt{2E_k} \sin(2\pi R_k) \quad k = 1, 2, \dots, 3N - 6 \quad (64)$$

képletek szerint adjuk meg, ahol $3N-6$ darab k rezgési móddal számolunk. R_k egy minden módushoz külön, véletlenszerűen generált szám 0 és 1 között. E_k a rezgési módusok energiája, amit

$$E_k = \frac{P_k^2 + \omega_k^2 Q_k^2}{2} \quad (65)$$

szerint számolunk. A képletekben ω_k a harmonikus frekvencia. A Q_k és P_k értékekből felépítjük a $\mathbf{Q}$ és $\mathbf{P}$ vektorokat és kiszámoljuk a $\mathbf{q}$ és $\mathbf{p}$ Descartes-koordinátákat a következő képletek alapján:

$$\mathbf{q} = \mathbf{q}_e + M^{-\frac{1}{2}} \mathbf{I} \mathbf{Q} \quad (66)$$

$$\mathbf{p} = M^{\frac{1}{2}} \mathbf{I} \mathbf{P} \quad (67)$$

ahol a $\mathbf{q}_e$ vektor az egyensúlyi geometriához tartozó koordinátákat tartalmazza, $\mathbf{M}$ az atomok tömegeit főátlójában tartalmazó diagonális vektor, $\mathbf{I}$ pedig a normál-mód sajátvektorokat tartalmazza. Az impulzusmomentumot a klasszikus fizika törvényei alapján számítjuk:

$$\mathbf{j}_0 = \sum_{i=1}^N \mathbf{q}_i \times \mathbf{p}_i \quad (68)$$

A trajektóriához kívánt impulzusmomentumot a sebességvektorok módosításával állítjuk be:

$$\mathbf{v}_i = \mathbf{v}_i^0 + \boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{q}_i \quad (69)$$

ahol

$$\boldsymbol{\Omega} = \mathbf{I}^{-1}(\mathbf{j} - \mathbf{j}_0) \quad (70)$$

és $\mathbf{I}$ a tehetetlenségi nyomaték tenzor.

A $\mathbf{q}$ és $\mathbf{v}$ koordináták, valamint a PES felhasználásával kiszámíthatjuk a reaktánsok belső energiáját:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i (\mathbf{v}_i)^T + V(\mathbf{q}) - V(\mathbf{q}_e) \quad (71)$$

A PES viszont anharmonikus jellegű, így az így számított energia nem egyezik meg a beállítani kívánt energiával, melyet

$$E(\mathbf{n}) = \sum_{k=1}^{3N-6} E_k + E_{rot} \quad \mathbf{n} = (n_1, n_2, \dots, n_{3N-6}) \quad (72)$$

képlettel adunk meg, ahol E_{rot} a forgási energia. E és $E(\mathbf{n})$ összehangolásához először a Descartes koordinátákat és az impulzusokat állítjuk be:

$$\mathbf{q}' = \mathbf{q}_e + (\mathbf{q} - \mathbf{q}_e) \left(\frac{E(\mathbf{n})}{E} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \mathbf{p}' = \mathbf{p} \left(\frac{E(\mathbf{n})}{E} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (73)$$

majd az így kapott $\mathbf{q}'$ és $\mathbf{p}'$ vektorokkal újra kiszámoljuk az impulzusmomentumot és az energiát (68), (69) és (71) alapján. Az eljárást addig iteráljuk, míg $|E - E(\mathbf{n})|$ egy kívánt érték alá nem csökken.

Ha a reaktáns több atomból áll, be kell állítani véletlenszerű orientációjukat. Atomból és többatomos molekulából álló reaktáns esetén normál-mód mintavételezést alkalmazunk. A Descartes-koordinátákat tartalmazó helyvektort ($\mathbf{q}$) és a sebességvektort ($\mathbf{v}$) tömegközépponti rendszerbe transzformáljuk, és $\mathbf{R}$ forgatási mátrixszal elforgatjuk őket.

$$\mathbf{q}' = R(\theta, \phi, \psi) \mathbf{q} \quad \mathbf{v}' = R(\theta, \phi, \psi) \mathbf{v} \quad (74)$$

A szögeket véletlenszerűen választjuk:

$$\cos\theta = 2R_1 - 1 \quad \phi = 2\pi R_2 \quad \psi = 2\pi R_3 \quad (75)$$

ahol R_1 , R_2 és R_3 különböző véletlenszerűen választott valós számok 0 és 1 között. Ha feltételezzük, hogy a többatomos molekula (A) tömegközéppontja az origóban van, az atomot (B) elhelyezhetjük randomizálás nélkül valamelyik síkban. Mivel A orientációja már véletlenszerű, így, ha az orientációtól függetlenül a B-t következetesen helyezzük el, A és B egymáshoz képesti orientációja véletlenszerű lesz. Ha az atomot az xy síkban helyezzük el, koordinátáit az alábbiak szerint adhatjuk meg:

$$x = \sqrt{s^2 - b^2} \quad y = b \quad z = 0 \quad (76)$$

Itt s A és B tömegközéppontjának távolsága, b pedig az ütközési paraméter. Az ütközési paraméter a sebességvektorok merőleges távolsága.

A és B relatív sebességét a következő képlet szerint adjuk meg:

$$v_{rel} = \left(2E_{coll} \frac{m_A + m_B}{m_A m_B} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (77)$$

ahol E_{coll} az ütközési energia, m_A és m_B pedig A és B tömegei. A relatív sebességet az x tengely mentén adjuk meg úgy, hogy a rendszer tömegközéppontja nyugalomban maradjon, tehát az eredő impulzusmomentum nulla legyen. A relatív sebességvektor elemei így A minden atomjára:

$$x = \frac{m_B}{m_A + m_B} v_{rel} \quad y = 0 \quad z = 0 \quad (78)$$

és B-re:

$$x = \frac{-m_A}{m_A + m_B} v_{rel} \quad y = 0 \quad z = 0 \quad (79)$$

5.3.3 Végző feltételek

A QCT számításokat rögzített forgási és rezgési kvantumszámok, valamint adott ütközési energia és ütközési paraméter mellett végezzük. A reakcióvalószínűséget így

$$P(b, E_{coll}, n, J, K) = \frac{N(b, E_{coll}, n, J, K)}{N_{össz}(b, E_{coll}, n, J, K)} \quad (80)$$

szerint kapjuk meg, ahol N_r a reaktív trajektóriák, $N_{össz}$ pedig az összes trajektória száma adott ütközési paraméteren, ütközési energián, n rezgési és J és K forgási kvantumszámokon. A reakcióra az integrált hatáskeresztmetszet

$$\sigma(E_{coll}, n, J, K) = \int_0^{b_{max}} 2\pi b P(b, E_{coll}, n, J, K) db \quad (81)$$

szerint számítható, ahol b_{max} az az ütközési paraméter, ahol a reakció még éppen lejátszódik. Ezt a gyakorlatban numerikus úton számoljuk, egymástól egyenlő távolságra lévő b értékekkel:

$$\sigma(E_{coll}, n, J, K) = \pi \sum_{n=1}^{n_{max}} [b_n - b_{n-1}] [b_n P(b_n, E_{coll}, n, J, K) + b_{n-1} P(b_{n-1}, E_{coll}, n, J, K)] \quad (82)$$

ahol $b_n = n \times d$, ahol $n=0,1,...,n_{max}$ és d pedig a b értékek távolsága egymástól (pl.: 0,5 vagy 0,25 bohr). [19]

A szórási szög meghatározásához először meghatározzuk a termékek és reaktánsok eredő sebességvektorjait:

$$\begin{aligned} v_r(x) &= v_o(x) - v_{CH_4}(x) & v_r(y) &= v_o(y) - v_{CH_4}(y) & v_r(z) &= \\ &= v_o(z) - v_{CH_4}(z) \end{aligned} \quad (83)$$

$$v_t(x) = v_B(x) - v_A(x) \quad v_t(y) = v_B(y) - v_A(y) \quad v_t(z) = v_B(z) - v_A(z) \quad (84)$$

ahol a $\mathbf{v}_r(x,y,z)$ és $\mathbf{v}_t(x,y,z)$ egyenként a reaktáns és a termék eredő sebességvektorjainak, $\mathbf{v}_o(x,y,z)$ és $\mathbf{v}_{CH_4}(x,y,z)$ az oxigénatom és a metán sebességvektorjainak, valamint $\mathbf{v}_A(x,y,z)$ és $\mathbf{v}_B(x,y,z)$ pedig a két termék sebességvektorjainak x , y és z irányú komponensei. Ezekből a termékek és a reaktánsok eredő sebességvektorjai által bezárt szög (a szórási szög) kosinusát a következő összefüggés szerint számoljuk:

$$\cos(\theta) = \frac{v_r \cdot v_t}{l_r \cdot l_t} \quad (85)$$

ahol l_r és l_t egyenként $\mathbf{v}_r$ és $\mathbf{v}_t$ vektorok hosszai.

Az így megszerzett $\cos(\theta)$ értékeket hisztogram binning-gel (HB) osztályozzuk. Ehhez először meghatározunk egy t paramétert, mely 0-10-ig terjed és $\cos(\theta)$ lineáris függvénye:

$$t = 5 \cdot \cos(\theta) + 5 \quad (86)$$

Ezek alapján a trajektóriákat egy adott reakcióra halmazokba rendeljük két szempont szerint. Az egyik szempont, hogy a reakció, amiből az adott t kijön, milyen ütközési paraméteren zajlott le. A másik a t értékek szerint különíti el a trajektóriákat úgy, hogy 0-10-es tartományt felosztjuk 10 részre és az adott trajektória abba a halmazba (bin-be) tartozik, amelybe a t értéke beleesik. Így például egy olyan trajektóriánál, ahol a szórási szög 60° , $\cos(\theta)$ 0.5 lesz, ami miatt $t=7.5$ lesz, tehát ez a trajektória a 8. bin-be fog esni, ami a 7-8-ig terjedő t -ket foglalja magába.

A differenciális hatáskeresztmetszetet (*differential cross section*, DCS) egy bin-re akkor kapjuk, ha az adott bin-ben lévő trajektóriák valószínűségét integráljuk b szerint, az ICS-hez hasonlóan:

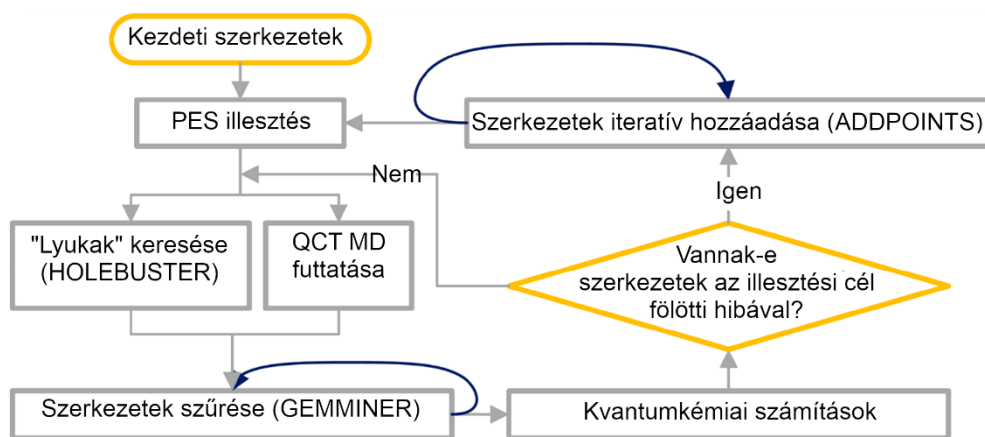
$$\sigma(\cos(\theta)) = 2\pi \int_0^{b_{max}} P(b, \cos(\theta)) b db \quad (87)$$

Így minden bin-hez egy adott DCS érték fog tartozni és a DCS-ek összege egyenlő az ICS-sel. A DCS-eket ábrázolva $\cos(\theta)$ függvényében a szórási szög-eloszlásról kapunk

információt, ami a reakciómechanizmus beazonosításában játszik szerepet. Az ábrán a normált DCS-eket ábrázoljuk, ami azt jelenti, hogy a DCS értékét elosztjuk az ICS értékével, illetve a bin szélességével.

5.4 Automatikus PES fejlesztés a ROBOSURFER programcsomaggal

A PES-ek fejlesztésére a Győri Tibor által írt ROBOSURFER programcsomagot használtuk. Ez a permutációra invariáns polinomok módszerével való PES fejlesztést automatizálja olyan módon, hogy az alap geometria készlethez (melyet a stacionárius pontok random kitérítésével hoztunk létre) pontokat ad, majd vizsgálja, mely pontok hozzáadásával csökken az RMS. Ezt iteratív módon addig végzi a program, míg működését meg nem szakítjuk. A program sematikus működését az 5.1 ábra szemlélteti.



5.1. A ROBOSURFER programcsomag működését vázlatosan szemléltető folyamatábra. Ábra Győri et al. cikkéből [1].

A GEMMINER alprogram alapvető célja, hogy a nagyszámú újonnan generált pontból kiválassza azokat, amik legnagyobb valószínűséggel javítják a PES-t, a felesleges számolások elkerülése végett. A program négy geometria-készletet tárol: egy az illesztéshez használt, illetve a "spares", "rejects" és "crashes" nevű készleteket. A "spares" készletben azok a geometriák vannak, melyekre a kvantumkémiai számítások hiba nélkül lementek és nem érvényes rájuk egy visszautasítási feltétel sem, de jelen iterációnál alacsony a skálázott illesztési hibája (*scaled fitting error*, SFE), melyet

$$f(E_{pot}) = \frac{E_{thresh}}{E_{thresh} + E_{pot} - E_{pot(max)}}, \text{ ha } E_{pot} > E_{pot(max)} + E_{thresh} \quad (88)$$

$$f(E_{pot}) = 1, \text{ ha } E_{pot} \leq E_{pot(max)} + E_{thresh} \quad (89)$$

szerint számolunk, ahol E_{thresh} a megcélzott illesztési hiba, E_{pot} a kvantumkémiai számolás által adott potenciális energia, $E_{pot(max)}$ pedig az a maximális energia, amin a felhasználó teljes pontosságot vár a fejlesztett PES-től. A "rejects" készletbe azok a geometriák kerülnek, melyekre a kvantumkémiai számolás lefutott ugyan, de energiájuk kívül esik a megengedett intervallumon. A "crashes" készletbe azok a geometriák kerülnek, melyekre a kvantumkémiai számolás nem futott le, többnyire konvergencia hiba miatt.

A geometriák szűrésénél a GEMMINER négyszer fut le. Az első futásnál azt ellenőrzi, hogy az új geometriák belül esnek-e a megadott energia- és geometria-kereteken. Ezek a határok általában nagyon lazák (pl. ± 500 kcal/mol és ± 200 Å respektíven), hogy tényleg csak a leginkább kiugró geometriákat dobja el ebben a lépésben. A következő három futás összehasonlítja a geometriákat a "spares" a "rejects" és a "crashes" készletekkel, és elveti azokat, amelyek valamelyikhez túlságosan hasonlóak. Az ezek után megmaradt új geometriákon a program elindítja a kvantumkémiai számításokat. Amint a használt kvantumkémiai program végzett a számításokkal a ROBOSURFER beolvassa az outputokat. A problémásokat hozzáadja a "rejects" vagy "crashes" készletekhez, a többit a "spares"-hez. Ha az utóbbiak közül valamelyik pontnak nagyobb az SFE-je, mint a beállított érték, elindul az ADDPOINTS alprogram, egyébként újabb iteráció kezdődik változatlan illesztési készlettel.

Az ADDPOINTS kiszámítja a "spares" készlet minden geometriájára az SFE-t. A megfelelően magas SFE-jű geometriákat áteszi az illesztési készletbe, újraszámolja az illesztést, majd az újonnan kapott koefficiensekkel újraszámolja az SFE-t a "spares" készletre. Addig ismétli ezt a procedúrát, amíg már nem tud pontokat hozzáadni az illesztési készlethez, tehát már nincs megfelelően nagy SFE-jű geometria a "spares"-ben.

A PES-en jelentkezhetnek nagyon mély, de fizikai jelentéssel nem rendelkező minimumok. Ezek a "lyukak" nagyban befolyásolják a QCT és a kvantumdinamikai számításokat is. Ezért a HOLEBUSTER alprogram ilyen helyeken random kitérítés segítségével olyan koordinátákat generál, melyek segítségével megszabadulhatunk a "lyukaktól". A HOLEBUSTER gyakorlatilag egy módosított geometria optimáló program, mely minden lépését elmenti és átadja a GEMMINER alprogramnak. [1]

6 Eredmények bemutatása, kiértékelése

6.1 A számítások folyamata

Az elektronszerkezet-számításokhoz a MOLPRO programcsomagot használtam, mellyel az előző fejezetben bemutatott módszerekkel számítottam ki a stacionárius pontok szerkezeteit és energiáit. A MOLPRO számolások bemeneti fájljaiban a geometriát ún. Z-mátrix formátumban kell megadni.

A Z-mátrix n-edik sorában az első oszlopban mindig az elhelyezett atom vegyjele található. A következő oszlopban megadjuk annak a sornak a számát, amiben az az atom található, amihez képest az atomot a 3. oszlopban jelölt távolságra elhelyezzük. A 4. oszlopban az az atom van, mellyel az előbb definiált kötés kötőszöget alkot, mely értékét az 5. oszlopban adjuk meg. Hasonló módon definiáljuk a 6. és 7. oszlopban a diéderes szöget. Értelemszerűen diéderes szöget 4-nél, kötőszöget 3-nál, kötéshosszat pedig 2-nél kevesebb atomnál nem értelmezünk, így ezeket először a 4., 3., 2. sorokban definiáljuk. Geometria optimálás során a MOLPRO a Z-mátrixban változóként megadott paramétereket változtatja. A Z-mátrixban lévő kötéshosszakat általában ångström-ben szokás megadni, de a MOLPRO a számításokat bohr-ban végzi, így ezeket átváltja. A MOLPRO a számításokhoz Descartes-koordináta-rendszert használ, így Z-mátrixot is átalakítja ebbe a formába.

Kutatómunkámat a stacionárius pontok feltérképezésével kezdtem. Ezeket először RMP2/aug-cc-pVDZ és UMP2/aug-cc-pVDZ módszerekkel kerestem meg. Az ezeken a szinteken számított szerkezetekkel UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ, majd az ebből kapott geometriákkal UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ számításokat végeztem. Meghatároztam a geometriai paramétereken kívül a szerkezetekhez tartozó potenciális energiát, rezgési frekvenciákat és a zérusponthoz tartozó energiákat.

A további energiaszámolásoknál az UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ szinten optimált geometriákból indultam ki. Ezekbe a számolásokba már nem tartozik bele a geometria optimálás és a frekvenciaszámítás.

Az UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ és UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pV5Z módszerek a nagyobb báziskészlet miatt pontosabb energiát adnak az UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ szerkezetre.

A törzselektron-korrekciót (Δ_{core}) úgy számoltam, hogy UCCSD(T)-F12b/cc-pCVTZ-F12 szinten kiszámoltam az energiát "fagyasztott törzs" (*frozen core*) és „összes

elektron” (*all electron*) módszerekkel. A kettő között a különbség, hogy az előbbi a korreláció-számításnál a törzselektronok hozzájárulását nem veszi figyelembe, tehát csak a vegyértékpályákkal képez gerjesztett determinánst. Megjegyzendő, hogy az eddig említett összes számítást *frozen core* módszerrel végeztük.

A relativisztikus hatás hozzájárulásának számításakor az UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pWCVTZ és UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pWCVTZ-DK szintek közti különbséget számoltam. Mindkettő *all electron* számítás, de az utóbbinál Douglas-Kroll egyelektronos integrálokat [20] használunk, melyekkel a relativisztikus hatást vehetjük figyelembe.

A MOLPRO-ból meghívható MRCC programcsomag segítségével számoltam a $\delta(\text{CCSDT})$ és a $\delta(\text{CCSDT(Q)})$ korrekciókat A $\delta(\text{CCSDT})$ az UHF-UCCSDT/aug-cc-pVDZ, és az UHF-UCCSD(T)/aug-cc-pVDZ energia különbsége, a $\delta(\text{CCSDT(Q)})$ az UHF-UCCSDT(Q)/aug-cc-pVDZ és az UHF-UCCSDT/aug-cc-pVDZ energia különbsége. Ezek a korrekciók megmutatják, hogy a CCSD(T)-nél magasabb rendű csatolt klaszter módszerek mennyivel javítják az energiát.

A PES fejlesztéshez először a stacionárius pontok körül azok random kitérésével legeneráltam 500-500 geometriát, melyeknek UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ szinten kiszámítottam az energiáját. Ezeket egy fájlba másoltam, melyet a ROBOSURFER programcsomag illesztési készletként használt.

A ROBOSURFER konfigurációjában az α -paramétert (60) képletből 2 bohr-nak vettem. A (63) képletben az E_0 súlyozási paramétert 0,1 hartree-nak, az E_1 súlyozási paramétert pedig 0,5 hartree-nak vettem. Az ütközési energiát a futtatás során manuálisan állítottam: 10 kcal/mol-ról indult és 10-esével növeltem, ha már adott ütközési energián huzamosabb ideig nem adott hozzá új pontokat, egészen 100 kcal/mol-ig. Az ütközési paraméter 0-5,75 bohr-ig 0,25 bohr-os lépéssel ment ciklusonként. Minden ciklusban összesen 1000 kvázi-klasszikus trajektóriát futtattattam. A GEMMINER alprogrammal 2 kcal/mol-os RMS-t céloztam meg.

Amikor a PES fejlesztésre használt 1000 trajektóriából megfelelően kevés adott fizikailag lehetetlen eredményt, a PES-en annak ellenőrzésére szolgáló trajektóriákat futtattam, 1000-et minden ütközési energián, 10-120 kcal/mol-ig tízesével emelve, 0 ütközési paraméteren. A végső trajektóriákból minden energián és ütközési paraméteren 5000-5000 trajektóriát futtattam. Az ütközési energiákat 10-100 kcal/mol-ig tízesével emeltem, az ütközési paramétereket 0,0-5,0 bohr-ig 0,5-ösével. Még futtattam trajektóriákat 2,9 eV (66,88 kcal/mol) ütközési energián is, a kísérlettel [13] való összehasonlítás végett.

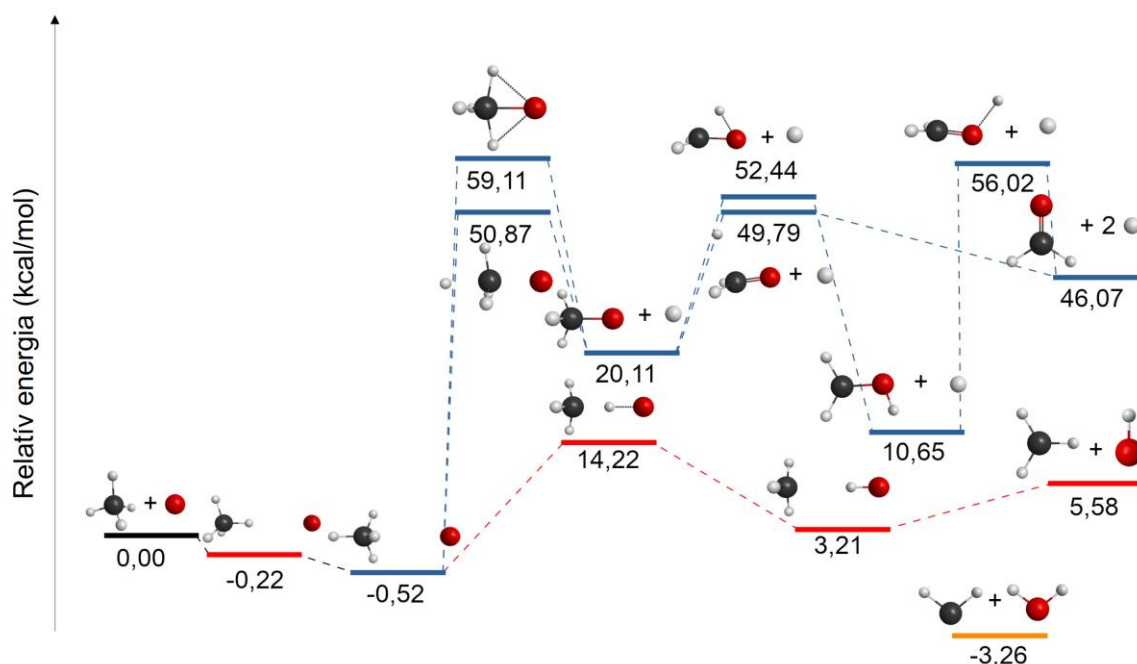
A QCT eredményeket egy általam, Fortran 90-ben írt kóddal elemeztem ki (9.1 melléklet). A kód az atomok koordinátaiból meghatározta a köztük lévő távolságokat, ami alapján besorolta őket egy termékhez. Az egyes termékek számából a hozzá vezető reakció valószínűségét, és ebből az ICS-ét lehetett meghatározni. A DCS meghatározásához a szórási szögek koszinuszát minden trajektória beazonosítása után, a sebességvektorokból határoztam meg.

6.2 Az eredmények ismertetése

6.2.1 *Ab initio* eredmények

6.2.1.1 Optimált szerkezetek

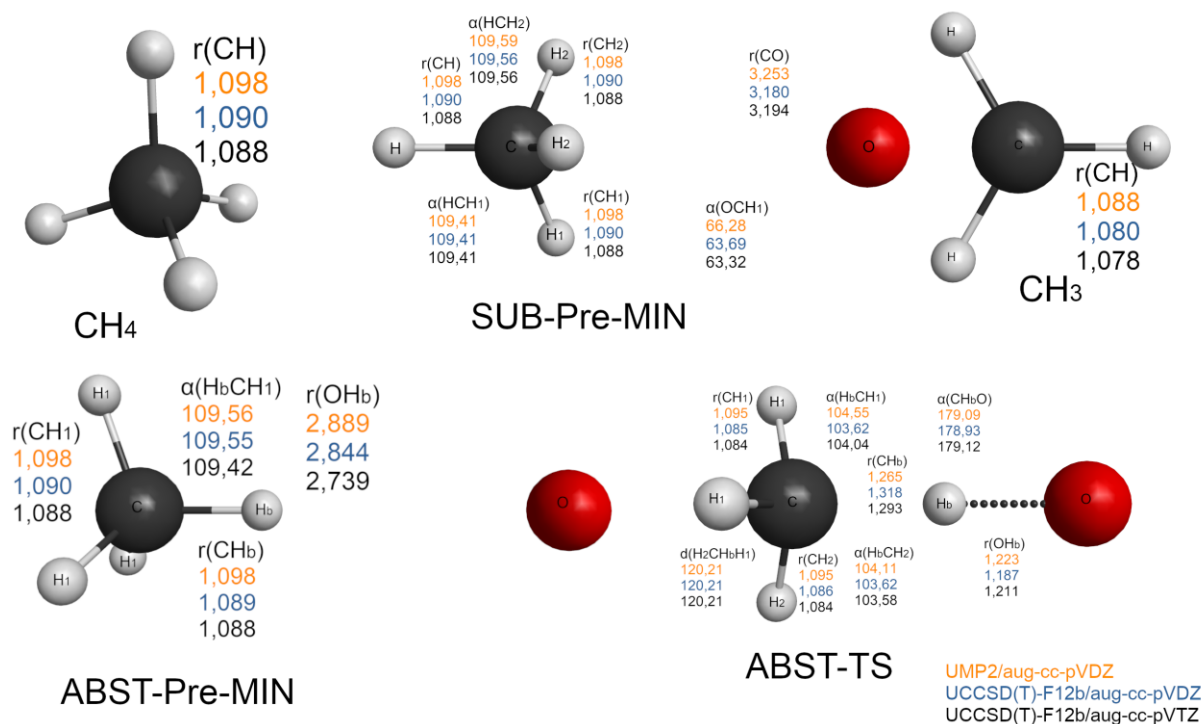
A 6.1. ábrán a három vizsgált reakcióút található, az UCCSD(T)/aug-cc-pVTZ energiákat és geometriákat feltüntetve.



6.1. ábra A $\text{CH}_4 + \text{O}(^3\text{P})$ reakció relatív energia diagramja. Az ábrázolt geometriák és relatív energiák UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ szinten voltak meghatározva.

A metán és az $\text{O}(^3\text{P})$ hidrogén-absztrakciós reakciója alig endoterm reakció, UCCSD(T)/aug-cc-pVTZ szinten 5,58 kcal/mol reakcióhővel, mely során metilgyök és hidroxilgyök keletkezik. A reakció tipikus példája a "centrális" energiagáttal rendelkező reakcióknak, melyeknél az átmeneti állapot se nem termékszerű, se nem reaktánszerű, hanem a kettő között van. A továbbiakban tárgyalt relatív potenciális energiákat UCCSD(T)/aug-cc-pVTZ szinten számoltam.

A reaktánsok és a nyeregpont (ABST-TS) között két sekély, -0,22 és -0,52 kcal/mol energiájú minimum (ABST-Pre-MIN, SUB-Pre-MIN) található. Az energiagát 14,22 kcal/mol magasságú. Az átmeneti állapot után szintén található egy minimum, 3,21 kcal/mol energiával (vdW-MIN), melyet a reaktánsok követnek. A stacionárius pontok geometriai paramétereit a 6.2. ábrán láthatjuk különböző elméleti szinteken számolva.



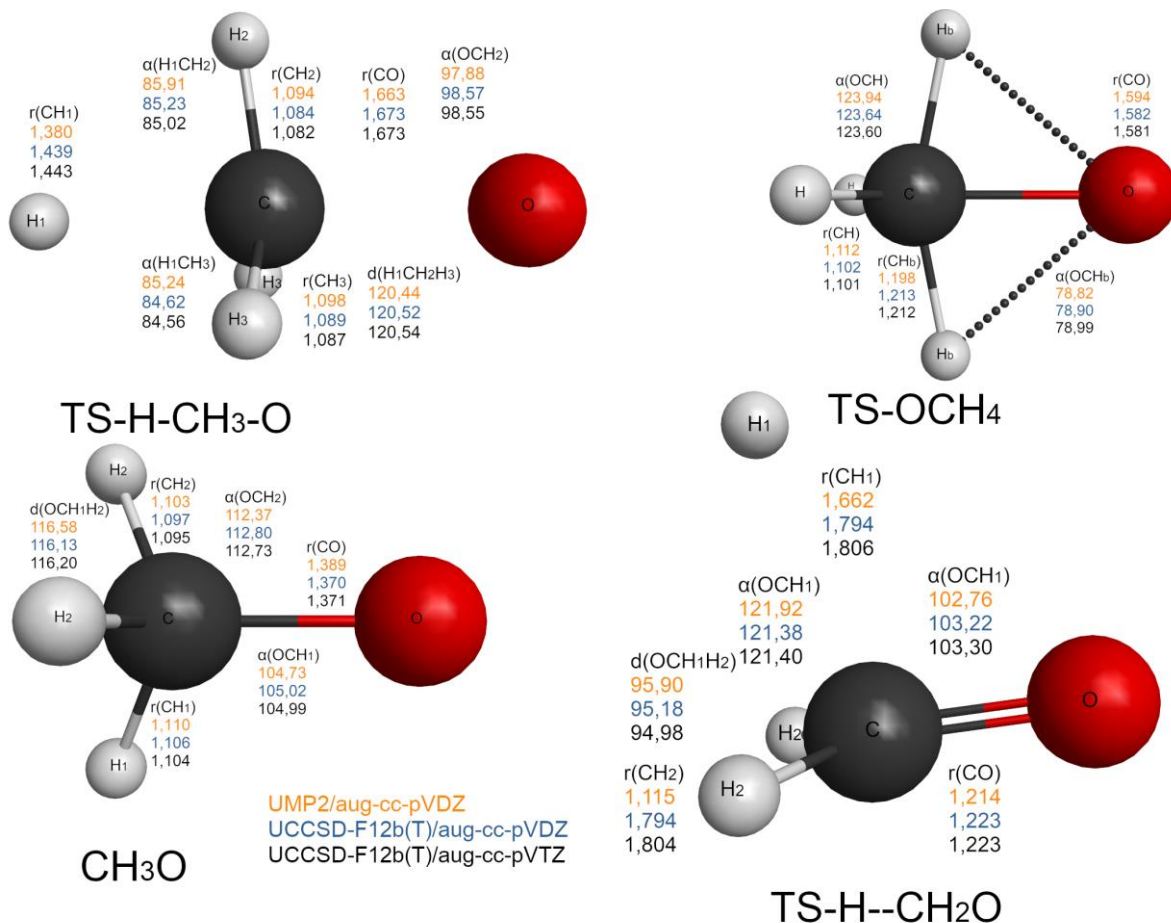
6.2. ábra A $\text{CH}_4 + \text{O}(^3\text{P})$ hidrogén-absztrakcióhoz tartozó stacionárius pontjainak geometriái UMP2/aug-cc-pVDZ, UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ és UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ szinteken meghatározva. A kötéshosszak angström-ben, a kötésszögek fokban vannak megadva.

A szubsztitúciós reakcióút során hidrogén-atom és metoxi-gyök keletkezik, mely tovább alakulhat izomerizációval hidroximetil-gyökké, vagy egy hidrogén leszakadásával formaldehiddé. A metoxi-gyökhöz vezető reakció egy 59,11 kcal/mol, C_{2v} szimmetriájú (TS- OCH_4), és egy 50,87 kcal/mol, C_s szimmetriájú (TS- $\text{H-CH}_3\text{-O}$) potenciális energiájú úton is végbe mehet. A metoxi-gyök és hidrogén potenciális energiája 20,11 kcal/mol.

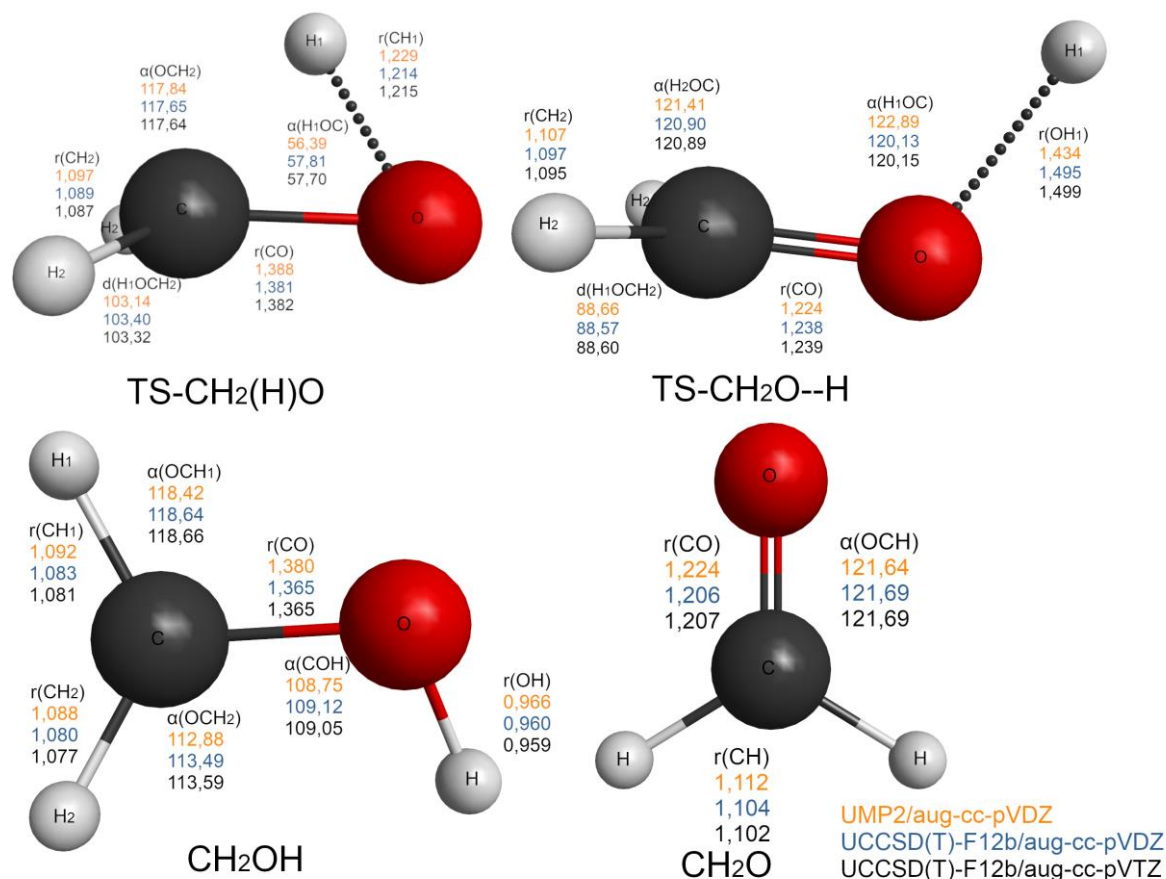
Ha a rendszer elég energiával rendelkezik ebben a pontban, a reakció két úton folytatódhat. A metoxi-gyök formaldehidre és hidrogénre bomolhat egy 49,79 kcal/mol energiájú átmeneti állapoton (TS- $\text{H--CH}_2\text{O}$) keresztül. A végtermék formaldehid és két hidrogén-atom relatív potenciális energiája 46,07 kcal/mol.

A metoxi-gyök még átalakulhat hidroximetil-gyökké is. Az izomerizáció egy 52,44 kcal/mol energiájú nyeregponton (TS- $\text{CH}_2(\text{H})\text{O}$) keresztül megy végbe. A hidroximetil-gyök egy meglehetősen mély (10,65 kcal/mol) minimumban van, de ha van elég energiája a rendszernek, innen egy 56,02 kcal/mol magas energiagáton (TS- $\text{CH}_2\text{O--H}$) keresztül formaldehidre és hidrogénre bomolhat. A -3,26 kcal/mol reakcióhőjű $\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ reakcióút mechanizmusa ismeretlen.

A fent tárgyalt stacionárius pontok geometriai paramétereit a 6.3.-6.4. ábrákon adom meg.



6.3. ábra A $\text{CH}_4 + \text{O}(^3\text{P})$ szubsztitúciós reakcióútjához tartozó stacionárius pontok geometriái UMP2/aug-cc-pVDZ, UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ és UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ szinteken meghatározva. A kötéshosszak angström-ben, a kötésszögek fokban vannak megadva.



6.4. ábra A $\text{CH}_4 + \text{O}(^3\text{P})$ szubsztitúciós reakcióútjához tartozó stacionárius pontok geometriái UMP2/aug-cc-pVDZ, UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ és UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ szinteken meghatározva. A kötéshosszak angström-ben, a kötésszögek fokban vannak megadva. (folyt.)

6.2.1.2 Relatív energiák, energiakorrekciók

A relatív energiák minden stacionárius pontra a 6.5. táblázatban láthatóak.

6.5. táblázat A $CH_4 + O(^3P)$ reakció stacionárius pontjainak relatív energiái kcal/mol-ban.

Stacionárius pont	RMP2	UMP2	UCCSD(T)-F12b			$\Sigma\Delta$	Klasszikus	ΔZPE	Adiabatikus
	aVDZ	aVDZ	aVDZ	aVTZ	aVQZ	aV5Z			
Abst-preMIN	-0,34	-	-0,47	-0,22	-0,17	-0,15	-0,01	-0,16	0,20
Sub-preMIN	-0,51	-0,52	-0,64	-0,52	-0,47	-0,45	-0,01	-0,46	0,11
Abst-TS	17,40	17,73	14,43	14,22	14,19	14,28	-0,33	13,95	-3,76
vdW-MIN	4,13	4,50	3,58	3,21	3,10	3,15	-0,10	3,05	-2,44
$CH_3 + OH$	6,47	6,81	6,07	5,58	5,36	5,36	-0,04	5,32	-3,93

Stacionárius pont	RMP2	UMP2	UCCSD(T)-F12b			$\Sigma\Delta$	Klasszikus	ΔZPE	Adiabatikus
	aVDZ	aVDZ	aVDZ	aVTZ	aVQZ	aV5Z			
TS-H- CH_3-O	-	54,83	51,42	50,87	49,55	49,58	-0,40	49,18	-3,26
TS- OCH_4	59,62	64,27	59,35	59,11	58,92	58,96	-0,34	58,62	-3,27
$CH_3O + H$	19,57	19,80	19,80	20,11	19,93	19,99	-0,10	19,89	-4,79
TS-H- CH_2+H	-	51,27	49,25	49,79	49,58	49,61	-0,60	49,01	-9,73
H + CH_2OH	6,42	6,75	10,59	10,65	10,37	10,41	-0,09	10,32	-7,44
TS- $CH_2HO + H$	46,83	50,94	52,30	52,44	52,23	52,27	-0,24	52,03	-4,60
TS- $CH_2-H + H$	-	58,24	55,48	56,02	55,77	55,80	-0,65	55,15	-10,16
$CH_2O + 2H$	35,70	35,86	45,18	46,07	45,86	45,90	-0,22	45,68	-11,47
$CH_2 + H_2O$	-7,10	-7,21	-3,10	-3,26	-3,46	-3,43	0,06	-3,37	-3,79

A használt rövidítések:

aVDZ: aug-cc-pVDZ

aVTZ: aug-cc-pVTZ

aVQZ: aug-cc-pVQZ

aV5Z: aug-cc-pV5Z

$\Sigma\Delta$: törzselektron-, relativisztikus, $\delta(CCSDT)$ és $\delta(CCSDT(Q))$ korrekciók összege

ΔZPE : zérus ponti energia korrekció

Mivel a zérus ponti energiákra nem jött ki eredmény minden pontban UCCSD(T)-F12b szinten, a ZPE-korrekcióhoz a zérus ponti energiákat UMP2/aug-cc-pVDZ szinten számoltuk, a vdW-MIN és ABST-pre-MIN kivételével, ahol az RMP2/aug-cc-pVDZ eredményt használtuk. A klasszikus energiákat az UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pV5Z energia és a $\Sigma\Delta$ összegeként adjuk meg, az adiabatikus energia a zérus ponti energia és a klasszikus energia összege. A $\Sigma\Delta$ a korrekciók összege.

Látható, hogy az aug-cc-pVTZ és aug-cc-pV5Z bázissal számolt UCCSD(T)-F12b energiák között a legtöbb helyen csak kis, legfeljebb 0,2 kcal/mol körüli különbségek vannak, egy kivétellel: a TS-H- CH_3-O pontban a két energia között 1,28 kcal/mol van, ami azonban szintén nem túl jelentős eltérés. Az, hogy a két bázis között ilyen kicsi különbségek vannak, az UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ módszer pontossága mellett költséghatékonyságának is tanúbizonyságot ad. Az összesített törzselektron- és relativisztikus korrekció konzisztensen alacsony értéke arra enged következtetni, hogy ezek a tényezők nem játszanak jelentős szerepet az energiák alakulásában, így az őket elhanyagoló UCCSD(T)-F12b számolások pontosságát nem befolyásolják. Ezekből

következik, hogy a számított UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ energiák jó egyezést mutatnak a klasszikus energiákkal, sőt a legtöbb helyen az egyezés jobb, mint az aug-cc-pV5Z energiákkal. Így például a kiugró TS-H-CH₃-O klasszikus energiája már csak 0,98 kcal/mol-lal tér el az UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ energiától. Ez azért van, mert a báziskészlet véges nagyságából fakadó eltérés ellentétes irányú a törzselektronok és a relativisztikus effektus hatásával. A korrekciókat külön a 6.6. táblázatban foglaltam össze.

6.6. táblázat A CH₄ + O(³P) reakció stacionárius pontjaira számolt korrekciók kcal/mol-ban.

Stacionárius pont	Δ_{core}	Δ_{rel}	$\delta(\text{CCSDT})$	$\delta(\text{CCSDT}(\text{Q}))$
Abst-preMIN	0,00	0,00	-0,01	0,00
Sub-preMIN	0,00	0,00	-0,01	0,00
Abst-TS	0,08	0,04	-0,24	-0,20
vdW-MIN	0,04	0,08	-0,11	-0,10
CH ₃ +OH	0,04	0,10	-0,09	-0,10

Stacionárius pont	Δ_{core}	Δ_{rel}	$\delta(\text{CCSDT})$	$\delta(\text{CCSDT}(\text{Q}))$
TS-H-CH ₃ -O	0,27	0,04	-0,38	-0,32
TS-OCH ₄	0,28	0,06	-0,31	-0,37
CH ₃ O + H	0,02	0,13	-0,07	-0,18
TS-H-CH ₂ O + H	0,08	0,12	-0,24	-0,56
CH ₂ OH + H	-0,07	0,25	0,03	-0,30
TS-CH ₂ HO + H	0,09	0,14	-0,02	-0,46
TS-CH ₂ O-H + H	0,06	0,14	-0,25	-0,61
CH ₂ O + 2H	0,03	0,15	0,15	-0,54
CH ₂ + H ₂ O	0,06	0,23	0,01	-0,23

A használt rövidítések:

Δ_{core} : törzselektron-korrekció

Δ_{rel} : relativisztikus korrekció

$\delta(\text{CCSDT})$: Az UHF-UCCSDT/aug-cc-pVDZ és UHF-UCCSD(T)/aug-cc-pVDZ energiák különbsége

$\delta(\text{CCSDT}(\text{Q}))$: Az UHF-UCCSDT(Q)/aug-cc-pVDZ és UHF-UCCSDT/aug-cc-pVDZ energiák különbsége

A táblázatból látható, hogy a törzselektron-korreláció és a relativisztikus hatás általában hasonló mértékű eltérést okoz. A $\delta(\text{CCSDT})$ és $\delta(\text{CCSDT}(\text{Q}))$ korrekciók is megfelelően kis értékűek, viszont a törzselektron- és relativisztikus korrekcióknál nagyobb eltérést okoznak.

6.2.2 A PES jellemzése

A PES 11562 pontból áll. PES-en optimáltuk a stacionárius pontok geometriáit és kiszámoltuk az energiáikat, melyeket a 6.7. táblázatban adtam meg.

6.7. táblázat A $CH_4 + O(3P)$ reakció stacionárius pontjainak klasszikus és adiabatikus relatív potenciális energiái UCCSD(T)/aug-cc-pVTZ szinten, illetve a PES-en meghatározva, kcal/mol-ban. A Δ oszlopban az *ab initio* módszerekkel, illetve a PES-en számolt klasszikus és adiabatikus energia különbsége található.

Stacionárius pont	<i>Ab initio</i>		PES		Δ	
	Klasszikus	Adiabatikus	Klasszikus	Adiabatikus	Klasszikus	Adiabatikus
Abst-preMIN	-0,22	-	-0,26	1,86	0,04	-
Sub-preMIN	-0,52	-	-1,80	1,36	1,28	-
Abst-TS	14,22	-	13,73	10,71	0,50	-
vdW-MIN	3,21	0,48	2,64	-0,34	0,57	1,15
CH ₃ +OH	5,58	1,50	5,32	2,47	0,25	0,33

Stacionárius pont	<i>Ab initio</i>		PES		Δ	
	Klasszikus	Adiabatikus	Klasszikus	Adiabatikus	Klasszikus	Adiabatikus
TS-H-CH ₃ -O	50,87	-	47,41	46,00	3,45	-
TS-OCH ₄	59,11	55,09	59,41	53,87	0,30	1,22
H + CH ₃ O	20,11	15,07	19,16	14,83	0,95	0,24
H + TS-H-CH ₂	49,79	39,59	50,26	40,34	0,47	0,75
H + CH ₂ OH	10,65	6,07	9,43	5,70	1,21	0,37
H + TS-CH ₂ HO	52,44	44,66	52,04	44,14	0,39	0,52
H + TS-CH ₂ O-H	56,02	45,41	56,02	45,46	0,00	0,04
CH ₂ O + 2H	46,07	34,66	45,52	34,51	0,54	0,15
CH ₂ +H ₂ O	-3,26	-7,03	-0,12	-2,98	3,14	4,05

A táblázatban az *ab initio* módszerekkel, illetve a PES-en számolt klasszikus és adiabatikus relatív energiák vannak feltüntetve kcal/mol-ban. A Δ sorban ezek különbségét láthatjuk. Mivel a PES az UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ energiákat és frekvenciákat adja vissza, ezért ezekkel hasonlítottam őket össze. Így azonban nem minden pontban tudtam az adiabatikus energiákat is összehasonlítani, mivel nem mindenhol volt a frekvenciaszámolásnak eredménye.

A különbségekből látszik, hogy a PES melyik régiókban pontosabb és melyekben kevésbé. Meglehetősen nagy eltérések a CH₂ + H₂O és TS-H-CH₃-O pontoknál vannak. Ezeknél kisebb, de szintén jelentős eltérések vannak Sub-preMIN, H + CH₂OH és H + CH₃O pontoknál. Ezen pontok hibájának a csökkentése egy cél a PES további fejlesztését tekintve. Az adiabatikus energiák hibái általában nagyobbak a klasszikusénál, viszont nem sokkal, és pár helyen az adiabatikus relatív energiák pontosabbak. Mivel négy ponton az UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ frekvenciát nem sikerült kiszámolni, ezt nehezebb teljes mértékben megítélni, de a rendelkezésünkre álló adatokból úgy látszik, hogy a

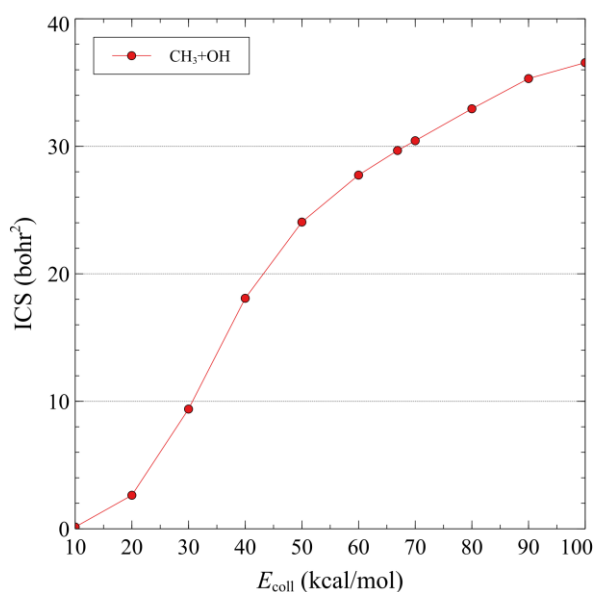
frekvenciaszámolás a PES-en hasonló pontossággal megy, mint a *benchmark* számolások esetében.

A PES pontosságát általánosan jellemző RMSD értékét a pontok w súlyozási állandója [(63) képlet] szerinti régiókra felbontva vizsgáltuk. A 0-0,1 hartree intervallumban 4637 pont van, melyeknek RMSD értéke 2,134 kcal/mol. A 0,1-0,2-ig terjedő régióban 3625 pont van, 5,817 kcal/mol RMSD értékkel. A 0,2-0,5-ig terjedő régióban pedig 2845 pont van, 11,860 kcal/mol RMSD-vel. Ezek az értékek a vártnál nagyobbak, ami azt jelenti, hogy a PES pontossága is alacsonyabb a kívátnál. Ehhez hozzájárulhat, hogy a sok stacionárius ponthoz képest viszonylag kevés pontból áll a PES, és így a pontatlanabb régiók jobban hozzájárulnak az egész PES RMS hibájához. Ezt a jövőben a problémás régiók javításával lehet kiküszöbölni.

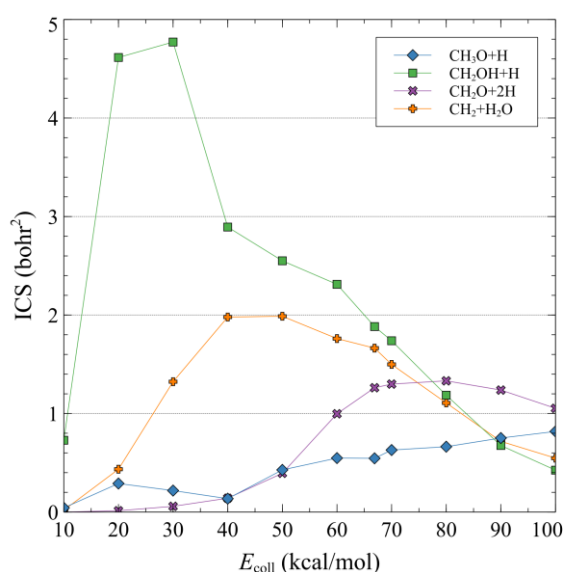
6.2.3 Dinamikai eredmények

6.2.3.1 Reakció-valószínűségek, integrált hatáskeresztmetszetek

A 6.1. ábrát látva nem meglepő, hogy a legalacsonyabb energiagáttal rendelkező hidrogén-absztrakció lesz a domináns reakcióút. Emiatt ennek a reakciónak a legnagyobb a hatáskeresztmetszete is. A hidrogén-absztrakciós reakció ICS-ét az ütközési energia függvényében a 6.8. ábrán láthatjuk.



6.8. ábra: a hidrogén-absztrakció gerjesztési függvénye



6.9. ábra: a $\text{CH}_3\text{O} + \text{H}$, $\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}$, $\text{CH}_2\text{O} + 2\text{H}$ és $\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ reakcióutak gerjesztési függvényei

A 6.8. ábrából látható, hogy a hidrogén-absztrakció integrált hatáskeresztmetszete az ütközési energia növelésével nő. Azt is láthatjuk, hogy az alacsonyabb ütközési energiákon (10-30 kcal/mol) az általam meghatározott gerjesztési függvény alakja hasonlít a kísérletekben és korábbi elméleti tanulmányokban [10] meghatározottra.

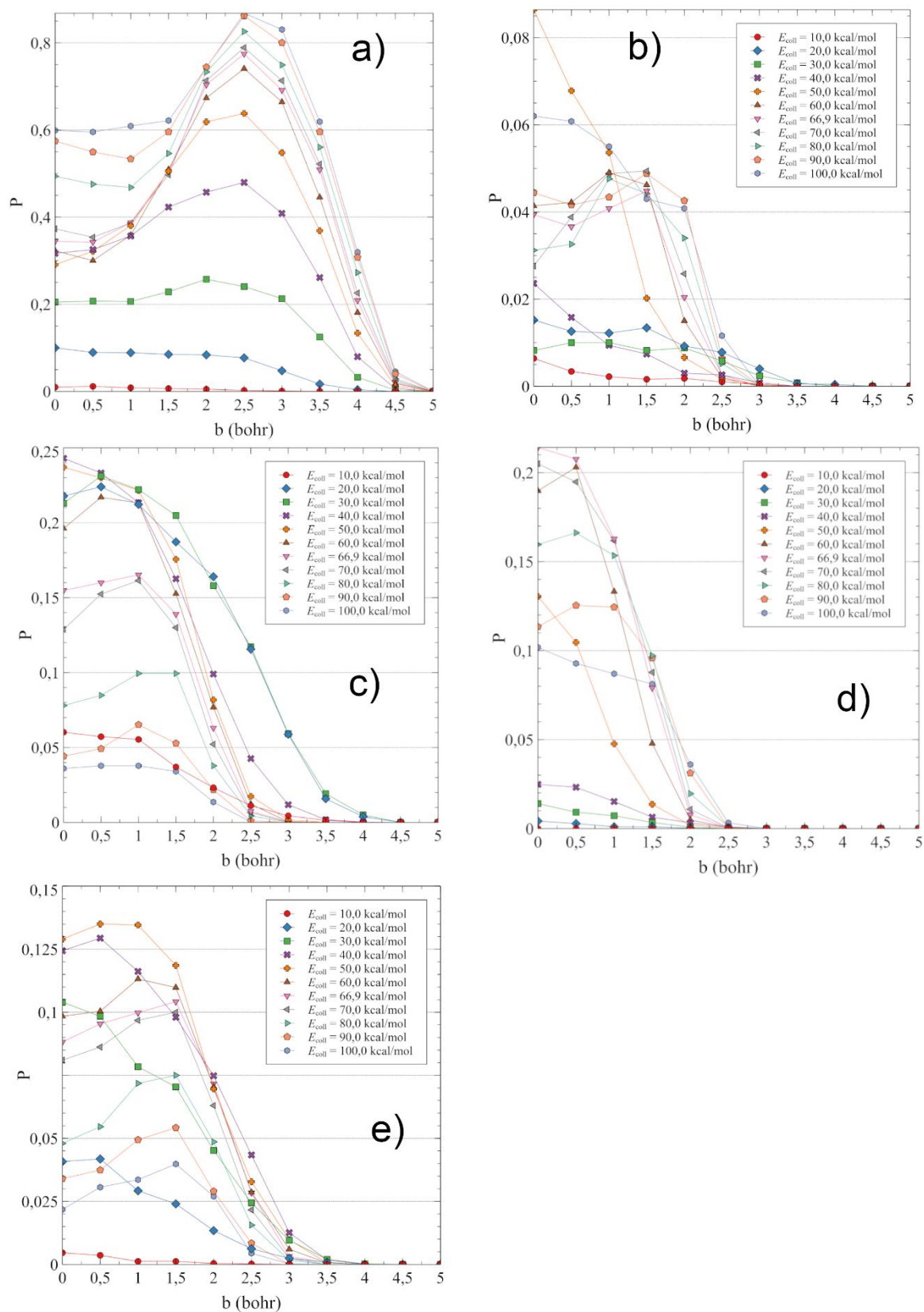
A többi reakciót a 6.9. grafikonon ábrázoltam. A szubsztitúciós reakcióút a magas energiagát miatt jóval kevésbé kedvezményezett a hidrogén-absztrakciónál. Alacsonyabb ütközési energiákon a $\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}$ a legkedvezettebb termék. Ennek az ICS-e azonban közepes és magasabb ütközési energiákon csökkenésnek indul. Ugyanekkor az eddig szinte elhanyagolható formaldehid-termékek ICS-e növekedésnek indul, és magasabb energiákon a $\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}$ termékekét meghaladja. Ez azért van, mert nagyobb ütközési energiákon lesz már akkora energiája a rendszernek, hogy a hidroximetil-gyök mély

potenciálvölgyéből kilépjen, és formaldehiddé és hidrogénné alakuljon. A metoxi-gyök termékek ICS-e folytonos növekedést mutat közepes és magasabb energiákon, ami konzisztens a potenciálgát magasságával.

Az, hogy a $\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}$ gerjesztési függvényének 30 kcal/mol-on van maximuma egy nem várt eredmény, mivel ennek a reakciónak a 6.1. ábrán bemutatott reakcióút szerint van egy legalább 50,87 kcal/mol-os energiagátja. Az, hogy alacsony energiákon is jelentős mértékben képződik ez a termék egy alternatív, alacsonyabb aktiválási energiájú mechanizmus jelenlétére utalhat. Ennek bizonyításához a kvázi-klasszikus trajektóriák részletesebb elemzése szükséges, melyre jelen tudományos diákköri dolgozat keretei közt nem került sor.

A $\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ termékek közepesen magas ütközési energiákon (40-50 kcal/mol) a legkedvezettebbek. Mivel alacsonyabb ütközési energiákon az ICS nagyon kicsi, de az energia növelésével egyre növekszik, feltételezhető, hogy a reakció egy energiagáton keresztül megy végbe. Az is látszik, hogy a maximum után az ICS csökkenésnek indul.

A 6.10. ábrán minden reakcióra a reakció-valószínűséget ábrázoltam az összes vizsgált ütközési energián:



6.10. ábra Reakcióvalószínűség az ütközési paraméter függvényében minden ütközési energián. a) $\text{CH}_3 + \text{OH}$ termékek; b) $\text{CH}_3\text{O} + \text{H}$ termékek; c) $\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}$ termékek; d) $\text{CH}_2\text{O} + 2\text{H}$ termékek; e) $\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ termékek

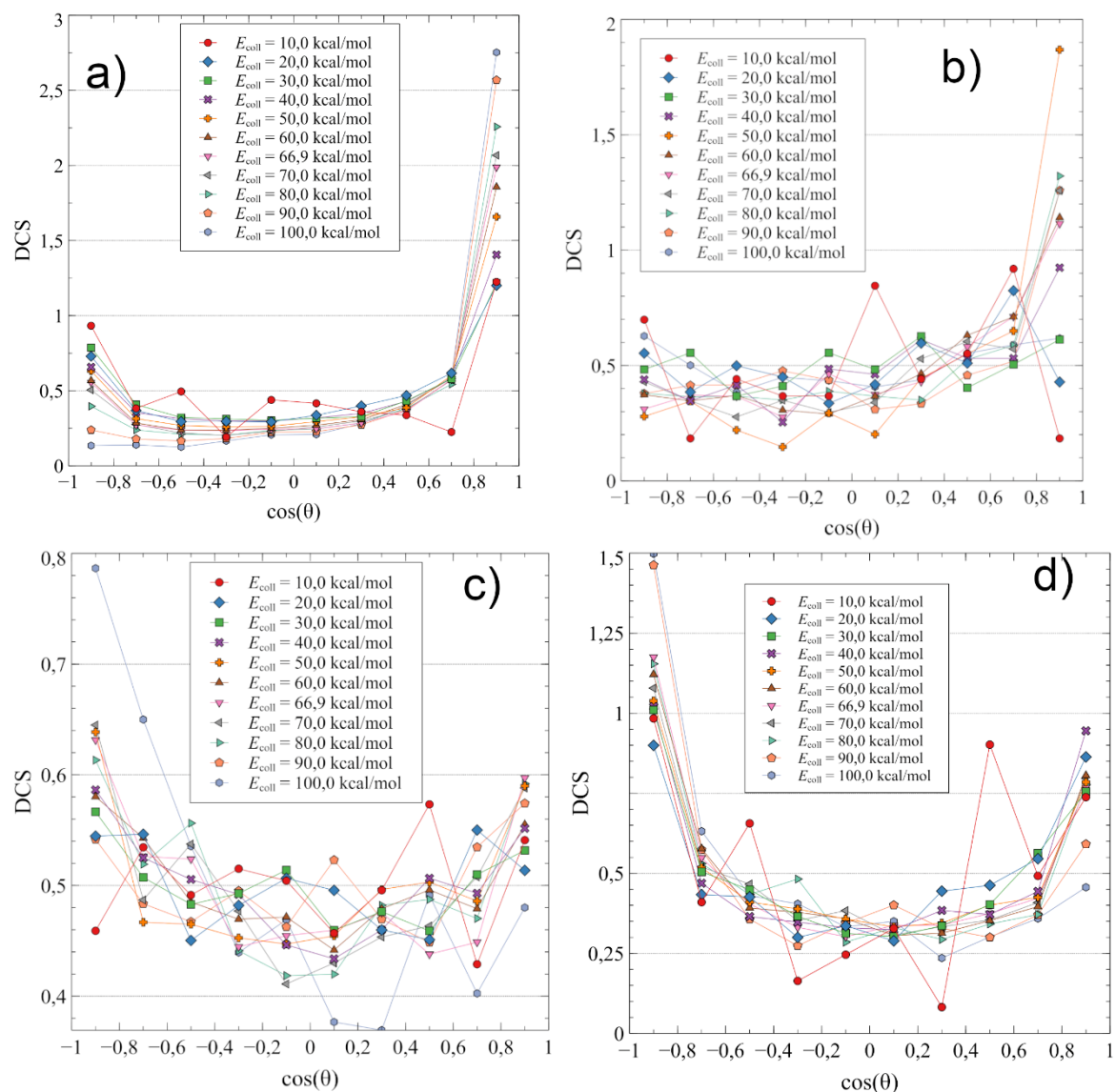
Látható, hogy a reakciók alacsony-közepes ütközési paramétereken mennek végbe. A $\text{CH}_3 + \text{OH}$ reakció az ütközési energia növelésével az alacsony (0,0-1,0 bohr) ütközési paraméterek preferálásától áttér a közepes (2,0-3,0 bohr) ütközési paraméterekre. A megjelenő maximum az ütközési energia növelésével egyre kihangsúlyozottabb. Ezt Minton et al. munkája is kimutatta, ahol 15 kcal/mol-nál a 0 bohr körüli, 90 kcal/mol-ra növelve az energiát a 3 bohr körüli ütközési paraméterekre találtak preferenciát. [8] Az összefüggés annak tulajdonítható, hogy alacsony ütközési energiákon a kis ütközési paramétereken végbemenő direkt visszacsatolós mechanizmus, míg nagyobb energiákon a nagyobb ütközési paramétereken végbemenő lehasításos reakciómechanizmus dominál.

Látható, hogy a többi reakcióhoz többnyire alacsony ütközési paraméterek tartoznak. A szubsztitúciós reakcióúthoz tartozó termékek esetén ez a $\text{CH}_3\text{O} + \text{H}$ stacionárius ponthoz vezető átmeneti állapotok szerkezetéből adódik, amelyek kialakulásához a frontális vagy ahhoz közeli ütközés preferált.

A $\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ esetében az alacsony ütközési paraméterek preferálását összevetve a gerjesztési függvénnyel elképzelhető, hogy a $\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ termék keletkezéséhez egy a direkt átkötéses mechanizmusra jellemzőhöz hasonló komplex kialakulása szükséges. Ez magyarázná a reakcióvalószínűség-ütközési paraméter függvény alakját, ugyanis ilyen komplex alacsony ütközési paramétereken alakul ki. A gerjesztési függvény alakja is magyarázható lenne ezzel a felvetéssel: a függvény felfutását magyarázná, ha a reakcióút energiagátja az Abst-TS lenne, a lefutását pedig az, hogy magasabb energiákon a $\text{CH}_3 + \text{OH}$ reakció egyre inkább a lehasításos mechanizmusra tér át, ahol a direkt átkötéses mechanizmuséhoz hasonló komplex nem képződik. Ezen elmélet vizsgálata a trajektóriák részletesebb elemzésével lenne lehetséges, de erre jelen dolgozat keretei között nem került sor.

6.2.3.2 Szórási szög-eloszlások

A szórási szög-eloszlásból a reakció mechanizmusára, illetve annak változására lehet következtetni az ütközési energia függvényében. Az eredményeket a 6.11. ábrán ábrázoltam:



6.11. Szórási szög-eloszlások minden energián

a) $\text{CH}_3 + \text{OH}$ termékek; b) $\text{CH}_3\text{O} + \text{H}$ termékek; c) $\text{CH}_2\text{OH} + \text{OH}$ termékek; d) $\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ termékek

A $\text{CH}_3 + \text{OH}$ szórási szög-eloszlási ábrájából látszik, hogy alacsonyabb energiákon a hátrafelé szóró, direkt átkötéses mechanizmus dominál, az ütközési energia növelésével azonban a lehasításos mechanizmus válik kedvezetté, melyre az előre szórás jellemző. Ezek az eredmények megerősítik a reakcióvalószínűség-ütközési paraméter diagramokból levont konklúziókat, illetve konzisztensek az elméleti és kísérleti eredményekkel.

A $\text{CH}_3\text{O} + \text{H}$ reakcióútnál az előre szórás mértéke az ütközési energia növelésével nő. A $\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}$ reakcióútnál a kis DCS értékek miatt a zaj is nagy, így ennél a reakcióútnál nehezen használhatóak a szórási szög-eloszlásra kapott adatok. Ez igaz a többi reakcióútnál is alacsonyabb ütközési energiák esetében.

A $\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ reakció esetében a szórási szög-eloszlás az ütközési energia növelésével egyre inkább a hátrafelé szórás irányába tolódik. Ez az információ fontos lehet a reakciómechanizmus megállapításában, de erre jelen dolgozat keretein belül nem kerül sor.

7 Összefoglalás

A Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék Elméleti Reakciódinamika Kutatócsoportjában végzett munkám során nagy pontosságú *benchmark ab initio* számításokkal meghatároztam a $\text{CH}_4 + \text{O}(^3\text{P})$ rendszer stacionárius pontjait UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ szinten. Kiszámoltam az energiát aug-cc-pVQZ és aug-cc-pV5Z bázisokkal is, és elvégeztem a zérusponti energia-, törzselektron-, relativisztikus, $\delta(\text{CCSDT})$ és $\delta(\text{CCSDT}(\text{Q}))$ korrekciókat.

A rezgési frekvenciák nem minden stacionárius pontnál jöttek ki UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ szinten, így a ZPE korrekciók nem annyira pontosak, mint azt szerettem volna. Ezt a jövőben orvosolni kívánom.

A fejlesztett PES-en is javítani szeretnék, mert pár helyen még nem adja vissza az *ab initio* energiákat megfelelő pontossággal. Ennek ellenére a QCT eredmények ígéretesek, és a kísérlettel való összehasonlítás a reakciók valóságghű leírására utal, de természetesen a QCT számításokat a pontosabb PES-en is el kívánom végezni.

A QCT eredményekből meghatároztam az egyes reakcióutakhoz tartozó ICS-eket és szórási szög-eloszlásokat. Ezek kvalitatív egyezést mutattak a kísérlettel és megerősítették azt, amit a reakciók mechanizmusairól tudunk.

Az eddigi eredmények arra engednek következtetni, hogy a PES alkalmas az eddig ismeretlen mechanizmusú $\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ reakció feltérképezésére, így ezzel szeretnék a jövőben részletesebben foglalkozni. A stacionárius pontok és a reakciómechanizmus meghatározása hozzájárulhatnak a $\text{CH}_4 + \text{O}(^3\text{P})$ rendszer átfogóbb megértéséhez.

A dinamikai vizsgálatok során egy másik érdekes eredmény, hogy a hidroximetilgyököt eredményező reakciónál a reakció energiagátjánál jelentősen korábban van az ICS maximuma. Ez egy alternatív reakciómechanizmus jele lehet, melyet a trajektóriák részletesebb elemzésével lehetne tovább vizsgálni egy pontosított PES-en.

8 Irodalomjegyzék

- [1] Györi, T., Czakó, G., J. Chem. Theory Comput. 2020, 16, 51-66
- [2] Frisch, M.J. Reflections on John Pople's Career and Legacy (2004)
<https://gaussian.com/people/>
- [3] González, M., Martínez, R., Enríquez, P. A., Puyuelo, M. P., J. Phys. Chem. A 2012, 116, 5026-5029
- [4] Liu, K., Zhang, B., J. Phys. Chem. A 2005, 109, 6791-6795
- [5] Liu, K., Wang, F., Chem. Sci., 2010, 1, 126-133
- [6] Liu, K., Zhang, J., Chem. Asian J., 2011, 6, 3132-3136
- [7] Nyman, G., Liu, K., Zhou, J., Zhang, B., Isr. J. Chem. 2007, 47, 1
- [8] Minton, T. K., Zhang, J., Lahankar, S. A., Garton, D. J. J. Phys. Chem. A 2011, 115, 10894-10902
- [9] Espinoza-García, J., González-Lavado, E., Corchado, J. C. J. Chem. Phys. 2014, 140, 064310
- [10] Czakó, G., Bowman, J. M., Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2012, 109, 7997-8001
- [11] Yang, M., Czakó, G., Guo, H., Li, J., Bowman, J. M., Liu, R. J. Phys. Chem. Lett. 2012, 3, 3776-3780
- [12] Peng, Y., Zhang, H., J. Phys. Chem. A 2022 126 (12), 1946-1959
- [13] Minton, T. K., Troya, D., Schantz, G. C., Garton, D. J., Brunsvold, A. L. J. Chem. Phys. 2004, 120, 731-739
- [14] Kállay, M., Nagy, P. R., Mester, D., Rolik, Z. Samu, G., Csontos, J., Csóka, J., Szabó, P. B., Gyevi-Nagy, L., Hégyel, B., Ladjánszki, I., Szegedy, L., Ladóczki, B., Petrov, K., Farkas, M., Mezei, P. D., Ganyecz, Á. J. Chem. Phys. 2020, 152, 074107
- [15] MRCC, a quantum chemical program suite written by Kállay, M., Nagy, P. R., Mester, D., Rolik, Z. Samu, G., Csontos, J., Csóka, J., Szabó, P. B., Gyevi-Nagy, L., Hégyel, B., Ladjánszki, I., Szegedy, L., Ladóczki, B., Petrov, K., Farkas, M., Mezei, P. D., Ganyecz, Á. See www.mrcc.hu
- [16] Braams, B. J.; Bowman, J. M. Int. Rev. Phys. Chem. 2009, 28, 577-606
- [17] Czakó, G.; Szabó, I.; Telekes, H. J. Phys. Chem. A 2014, 118, 646
- [18] Veszprémi, T.; Fehér T. A kvantumkémia alapjai és alkalmazása, 2002, Műszaki Könyvkiadó
- [19] Czakó G. Kémiai reakciók dinamikája *ab initio* potenciális energia felületeken, 2015, MTA doktori értekezés

[20] Douglas, M.; Kroll, N. M.; *Annals of Physics* 1974, 82, 89-155

Köszönetnyilvánítás

Szeretnék köszönetet mondani Dr. Czakó Gábornak és Gruber Balázsnak a kutatómunkám során nyújtott folyamatos segítséget és útmutatást. Az ő többéves munkájuk nélkül ez a dolgozat sem jöhetett volna létre.

Továbbá szeretném megköszönni az SZTE Elméleti Reakciódinamika Kutatócsoport többi tagjának, különösképpen Tajti Viktornak a támogatást.

9 Mellékletek

9.1 QCT elemzőkód: forráskód

PROGRAM QCTANA

implicit none

```
integer itraj, ntraj, natom, i, j, nCHmax, Nnr, NOH, N2H, Ne, temp
integer ndos, idos, NH2O, nrOH, nrCH, n, k, N2Hmin, nCHmax2
integer Tcount, RTrajs(984,2), RTcount, NCH3O, inv_index(4)
integer binOH(10,25), binCH2OH(10,25), binCH3O(10,25), binH2O(10,25)
integer NInv, NRet, binInv(10,25), binRet(10,25)
double precision x0(6,3), v0(6,3), x(6,3), v(6,3), rCO, rCH(4), rOH(4)
double precision bmax, bstep, b, vCH4(3), vO(3), rCHmax, rCHmax2
double precision vCH3(3), vOH(3), vr(3), vt(3), cos_theta, t
double precision vCH2OH(3), vCH2O(3), vCH3O(3), PbinCH2OH(10,25)
double precision PbinCH3O(10,25), PbinOH(10,25), PbinH2O(10,25)
double precision PbinInv(10,25), PbinRet(10,25)
double precision tr_scal_pro, vr_len, vt_len, vH2O(3), vCH2(3)
double precision Pnr(100), P2H(100), POH(100), PH2O(100), Pe(100)
double precision Pinv(100), Pret(100), ICSinv, ICSret
double precision PCH3O(100), ICS2Hmin, ICSCH3O, CXp(4,3), nCH1O(3)
double precision CXr(4,3), sxp, syp, sxr, syr, spro, nCH4(3)
double precision ICS2H, ICSOH, ICSH2O, Pi, m(6), mCH4, mOH, mCH3
double precision mCH2OH, mCH2O, mH2O, mCH2, mCH3O, P2Hmin(100)
double precision DCSOH(10), DCSCH3O(10), DCSH2O(10), DCS2Hmin(10)
double precision DCSInv(10), DCSRet(10), DCSInv_SUM, DCSRet_SUM
double precision DCSOH_SUM, DCSCH3O_SUM, DCSH2O_SUM, DCS2Hmin_SUM
character(len=2) atom
character(len=3) bstring
```

```
ntraj = 5000
bmax = 5.00d0
bstep = 0.50d0
ndos = nint(bmax/bstep)+1
```

!binek és Pbin-ek nullázása

```
DO i=1,10
DO j=1,25
binOH(i,j)=0
binCH2OH(i,j)=0
binCH3O(i,j)=0
binInv(i,j)=0
binRet(i,j)=0
binH2O(i,j)=0
PbinOH(i,j)=0.0d0
PbinCH2OH(i,j)=0.0d0
PbinCH3O(i,j)=0.0d0
PbinInv(i,j)=0.0d0
PbinRet(i,j)=0.0d0
PbinH2O(i,j)=0.0d0
ENDDO
ENDDO
```

!tömegvektor definiálása (H,H,H,H,C,O)

```
DO i = 1,4
m(i) = 1.0079
```

```

ENDDO
m(5) = 12.0107
m(6) = 15.9994

mCH4 = 4*m(1)+m(5)
mCH3=4*m(1)+m(5)
mOH = m(1)+m(6)
mCH2OH = 3*m(1)+m(5)+m(6)
mCH2O = 2*m(1)+m(5)+m(6)
mH2O = 2*m(1)+m(6)
mCH2 = 2*m(1)+ m(5)
mCH3O= 3*m(1)+m(5)+m(6)

open(1,file="QCT_35000.out")
open(2,file="trajs.out")
open(3,file="rCO_trajs.out")

DO idos=1, ndos !FILE-OK BEOLVASÁSA KEZDŐDIK
b=(idos-1)*bstep
write(bstring,'(F3.1)') b !F3.1: 1 tizedes, pontot beleértve 3
!hosszúságú
!write(2,*) "mdfinal_CH4_O_3500.0_"/bstring/"_1.dos"
open(idos+100,file="mdfinal_CH4_O_35000.0_"/bstring/"_1.dos")
write(1,*) idos
write(1,*) "b=", b
Nnr=0 !Nemreaktív trajektóriák száma
NOH=0 !CH3+OH trajektóriák száma
N2H=0 !2H+CH2O trajektóriák száma
N2Hmin=0 !H+CH2OH trajektóriák száma
NCH3O=0 !CH3O+H trajektóriák száma
NH2O=0 !CH2+H2O trajektóriák száma
Ne=0 !elszállt (egyéb) trajektóriák száma

nInv=0
nRet=0

DO itraj=1,ntraj !TRAJ-OK BEOLVASÁSA KEZDŐDIK
!Tcount = Tcount+1
!write(1,*) "RTcount=", RTcount
!write(1,*) itraj

read(idos+100,*) natom !olvasás az 1. sorból
read (idos+100,*) !üres read: 2. sor átugrása

DO i=1,natom !kezdeti pont beolvasása
read(idos+100,*) atom,x0(i,1),x0(i,2),x0(i,3),v0(i,1),v0(i,2),v0(i,3)
ENDDO

read(idos+100,*) natom !olvasás az 1. sorból
read (idos+100,*) !üres read: 2. sor átugrása

DO i=1,natom !végső pont beolvasása
read(idos+100,*) atom,x(i,1),x(i,2),x(i,3),v(i,1),v(i,2),v(i,3)
ENDDO !DSQRT: double prec. SQRT

!rCO meghatározása
rCO=DSQRT((x(5,1)-x(6,1))**2+(x(5,2)-x(6,2))**2+(x(5,3)-x(6,3))**2)

!rCH-k és rOH-k meghatározása, hozzáadás array-hez
rCHmax = 0.0d0
DO i=1,4

```

```

rCH(i)=DSQRT((x(i,1)-x(5,1))**2+(x(i,2)-x(5,2))**2+(x(i,3)-x(5,3))**2)
rOH(i)=DSQRT((x(i,1)-x(6,1))**2+(x(i,2)-x(6,2))**2+(x(i,3)-x(6,3))**2)
IF (rCH(i).gt.rCHmax) THEN !legnagyobb CH kötéstáv beazonosítása
  rCHmax = rCH(i)
  nCHmax=i
ENDIF
ENDDO

!kötések megszámlálása
nrOH=0 !OH-kötések száma
nrCH=0 !CH-kötések száma
DO i=1,4
  IF (rOH(i).lt.1.7) then
    nrOH= nrOH+1
  ENDIF
  IF (rCH(i).lt.1.6) then
    nrCH= nrCH+1
  ENDIF
ENDDO

temp=0

!write(1,*) "nrOH=", nrOH
!write(1,*) "nrCH=", nrCH

!CH4 sebességvektora
DO i=1,3
  vCH4(i)= 0.0d0
DO j=1,5
  vCH4(i) = vCH4(i)+m(j)/mCH4*v0(j,i)
ENDDO
ENDDO

!Inverzió/retenció beazonosítása: CH4

DO i=1,4
DO j=1,3
  CXr(i,j)= x0(i,j)-x0(5,j) !a 4 H távolsága a C-től CH4-ben
ENDDO
ENDDO

!Vektoriális szorzat meghatározása
nCH4(1)=CXr(1,2)*CXr(4,3)-CXr(1,3)*CXr(4,2)
nCH4(2)=CXr(1,3)*CXr(4,1)-CXr(1,1)*CXr(4,3)
nCH4(3)=CXr(1,1)*CXr(4,2)-CXr(1,2)*CXr(4,1)

sxr=CXr(2,1)*nCH4(1)+CXr(2,2)*nCH4(2)+CXr(2,3)*nCH4(3)
syr=CXr(3,1)*nCH4(1)+CXr(3,2)*nCH4(2)+CXr(3,3)*nCH4(3)

!SZERKEZET MEGHATÁROZÁSA-----

IF (rCO.lt.2 .AND. nrOH.eq.1) THEN !CO+1 OH: CH2OH+H-szerk
N2Hmin=N2Hmin+1
temp=temp+1
RTcount = RTcount+1
write(2,*) "CH2OH+H ", itraj*2

!CH2OH sebességvektora
DO i=1,3

```

```

vCH2OH(i)=0.0d0
DO j=1,6
IF (j.ne.nCHmax) THEN
vCH2OH(i)=vCH2OH(i)+m(j)/mCH2OH*v(j,i)
ENDIF
ENDDO
ENDDO

DO i=1,3 !termék és reaktáns vektorok meghatározása
vr(i)=0.0d0
vt(i)=0.0d0
vr(i) = v(6,i)-vCH4(i) !reaktáns vektor
vt(i) = v(nCHmax,i)-vCH2OH(i) !termék vektor
ENDDO

tr_scal_pro=vr(1)*vt(1)+vr(2)*vt(2)+vr(3)*vt(3)

vr_len=DSQRT(vr(1)**2+vr(2)**2+vr(3)**2) !reaktáns vektor hossza
vt_len=DSQRT(vt(1)**2+vt(2)**2+vt(3)**2) !termék vektor hossza

cos_theta=tr_scal_pro/(vr_len*vt_len) !szórási szög cos-a

t=5*cos_theta+5

binCH2OH(int(t)+1,idos)=binCH2OH(int(t)+1,idos)+1
PbinCH2OH(int(t)+1,idos)=(PbinCH2OH(int(t)+1,idos)*ntraj+1)/ntraj

ELSE IF (rCO.lt.2 .AND. nrCH.eq.2 .AND. nrOH.eq.0) THEN ! nincs OH_kötés:
CH2O+2H
N2H=N2H+1
temp=temp+1
RTcount = RTcount+1 !3 termék: nem értelmezzük a szórási szöget
write(2,*) "CH2O+2H ", itraj*2

ELSE IF (nrOH.eq.2 .AND. nrCH.eq.2) THEN !2 db OH-kötés: CH2+H2O szerk
NH2O=NH2O+1
temp=temp+1
RTcount = RTcount+1
write(2,*) "CH2+H2O ", itraj*2

!nCHmax és nCHmax2 a H2O-hoz tartozik!
!2. legnagyobb CH kötés beazonosítása
rCHmax2=0
DO i=1,4
IF (rCH(i).gt.rCHmax2 .AND. rCH(i).ne.rCHmax) THEN
rCHmax2 = rCH(i)
nCHmax2 = i
ENDIF
ENDDO

!H2O vektor meghatározása
DO i=1,3
vH2O(i)=0.0d0
DO j=1,6
IF (j.eq.nCHmax .OR. j.eq.nCHmax2) THEN
IF (j.ne.5) THEN
vH2O(i)=vH2O(i)+m(j)/mH2O*v(j,i)
ENDIF
ENDIF
ENDDO
ENDDO

```

```

!CH2 vektor meghatározása
DO i=1,3
vCH2(i)=0.0d0
DO j=1,5
IF (j.ne.nCHmax .AND. j.ne.nCHmax2) THEN
vCH2(i)=vCH2(i)+m(j)/mCH2*v(j,i)
ENDIF
ENDDO
ENDDO

DO i=1,3 !termék és reaktáns vektorok meghatározása
vr(i)=0.0d0
vt(i)=0.0d0
vr(i) = v0(6,i)-vCH4(i) !reaktáns vektor
vt(i) = vCH2(i)-vH2O(i) !termék vektor
ENDDO

tr_scal_pro=vr(1)*vt(1)+vr(2)*vt(2)+vr(3)*vt(3)

vr_len=DSQRT(vr(1)**2+vr(2)**2+vr(3)**2) !reaktáns vektor hossza
vt_len=DSQRT(vt(1)**2+vt(2)**2+vt(3)**2) !termék vektor hossza

cos_theta=tr_scal_pro/(vr_len*vt_len) !szórási szög cos-a

t=5*cos_theta+5

binH2O(int(t)+1,idos)=binH2O(int(t)+1,idos)+1
PbinH2O(int(t)+1,idos)=(PbinH2O(int(t)+1,idos)*ntraj+1)/ntraj

ELSE IF (nrOH.eq.1 .AND. nrCH.eq.3) THEN !1 db OH-kötés: CH3+OH szerk.
NOH=NOH+1
temp=temp+1
RTcount = RTcount+1
write(2,*) "CH3+OH ", itraj*2

!OH vektor meghatározása
DO i=1,3
vOH(i) = 0.0d0
vOH(i)=m(nCHmax)/mOH*v(nCHmax,i)+m(6)/mOH*v(6,i)
ENDDO

!CH3 vektor meghatározása

DO i=1,3
vCH3(i) = 0.0d0
DO j=1,5
IF (j.ne.nCHmax) THEN
vCH3(i)=vCH3(i)+m(j)/MCH3*v(j,i)
ENDIF
ENDDO
ENDDO

! Termék és reaktáns vektorok meghatározása
DO i=1,3
vr(i)=0.0d0
vt(i)=0.0d0
vr(i)=v0(6,i)-vCH4(i) !reaktáns vektor
vt(i)=vOH(i)-vCH3(i) !termék vektor

```

```

ENDDO

tr_scal_pro=0.0d0
vr_len=0.0d0
vt_len=0.0d0
cos_theta=0.0d0
t=0.0d0

tr_scal_pro=vr(1)*vt(1)+vr(2)*vt(2)+vr(3)*vt(3) !skalárszorzat

vr_len=DSQRT(vr(1)**2+vr(2)**2+vr(3)**2) !reaktáns vektor hossza
vt_len=DSQRT(vt(1)**2+vt(2)**2+vt(3)**2) !termék vektor hossza

cos_theta=tr_scal_pro/(vr_len*vt_len) !szórási szög cos-a

t=5*cos_theta+5

binOH(int(t)+1,idos)=binOH(int(t)+1,idos)+1
PbinOH(int(t)+1,idos)=(PbinOH(int(t)+1,idos)*ntraj+1)/ntraj

ELSE IF (nrCH.eq.3 .AND. rCO.lt.2) THEN ! 3 db CH + 1 db CO: CH3O+H
NCH3O=NCH3O+1
temp=temp+1
RTcount=RTcount+1
write(2,*) "CH3O+H ", itraj*2

!CH3O vektor meghatározása

DO i=1,3
vCH3O(i) = 0.0d0
DO j=1,5
IF (j.ne.nCHmax) THEN
vCH3O(i)=vCH3O(i)+m(j)/MCH3O*v(j,i)
ENDIF
ENDDO
ENDDO

DO i=1,3 !termék és reaktáns vektorok meghatározása
vr(i)=0.0d0
vt(i)=0.0d0
vr(i) = v0(6,i)-vCH4(i) !reaktáns vektor
vt(i) = v(nCHmax,i)-vCH3O(i) !termék vektor
ENDDO

tr_scal_pro=vr(1)*vt(1)+vr(2)*vt(2)+vr(3)*vt(3)

vr_len=DSQRT(vr(1)**2+vr(2)**2+vr(3)**2) !reaktáns vektor hossza
vt_len=DSQRT(vt(1)**2+vt(2)**2+vt(3)**2) !termék vektor hossza

cos_theta=tr_scal_pro/(vr_len*vt_len) !szórási szög cos-a

t=5*cos_theta+5

binCH3O(int(t)+1,idos)=binCH3O(int(t)+1,idos)+1
PbinCH3O(int(t)+1,idos)=(PbinCH3O(int(t)+1,idos)*ntraj+1)/ntraj

!Inverzió/front-side attack beazonosítása

!indexek összegyűjtése, amin majd a DO loop iterál

DO i=1,4

```

```

IF (i.ge.nCHmax) THEN
inv_index(i)=i+1
ELSE
inv_index(i)=i
ENDIF
ENDDO

inv_index(4)=6

DO i=1,4
DO j=1,3
CXp(i,j)= x(inv_index(i),j)-x(5,j) !itt már csak 1-4-ig van a 3H+O-nak
lennie (no nCHmax)
ENDDO
ENDDO

!Vektoriális szorzat meghatározása
nCH10(1)=CXp(1,2)*CXp(4,3)-CXp(1,3)*CXp(4,2)
nCH10(2)=CXp(1,3)*CXp(4,1)-CXp(1,1)*CXp(4,3)
nCH10(3)=CXp(1,1)*CXp(4,2)-CXp(1,2)*CXp(4,1)

sxp=CXp(2,1)*nCH10(1)+CXp(2,2)*nCH10(2)+CXp(2,3)*nCH10(3)
syp=CXp(3,1)*nCH10(1)+CXp(3,2)*nCH10(2)+CXp(3,3)*nCH10(3)

sprod= (sxr-syr)*(sxp-syr)

IF (sprod.lt.0.0d0) THEN !ellentétes előjel: inverzió
nInv=nInv+1
binInv(int(t)+1,idos)=binInv(int(t)+1,idos)+1
PbinInv(int(t)+1,idos)=(PbinInv(int(t)+1,idos)*ntraj+1)/ntraj
ELSE IF (sprod.gt.0.0d0) THEN !azonos előjel: retenció
nRet=nRet+1
binRet(int(t)+1,idos)=binRet(int(t)+1,idos)+1
PbinRet(int(t)+1,idos)=(PbinRet(int(t)+1,idos)*ntraj+1)/ntraj
ELSE
write(*,*) "ERROR: sprod=0 valamiért "
ENDIF

ELSE IF (nrCH.eq.4) THEN ! 4 db CH-kötés: nem reaktív
Nnr=Nnr+1
write(2,*) "CH4+O ", itraj*2
ELSE !egyik sem: elszállt trajektória
Ne=Ne+1
write(2,*) "Elszállt ", itraj*2
ENDIF

ENDDO !TRAJ-OK BEOLVASÁSA VÉGZŐDIK

!reakcióvalószínűségek számítása
Pnr(idos) = dfloat(Nnr)/dfloat(ntraj)
POH(idos) = dfloat(NOH)/dfloat(ntraj)
PH2O(idos) = dfloat(NH2O)/dfloat(ntraj)
P2H(idos) = dfloat(N2H)/dfloat(ntraj)
P2Hmin(idos) = dfloat(N2Hmin)/dfloat(ntraj)
PCH3O(idos) =dfloat(NCH3O)/dfloat(ntraj)
Pinv(idos)=dfloat(nInv)/dfloat(ntraj)

```

```

Pret(idos)=dfloat(nRet)/dfloat(ntraj)
Pe(idos) = dfloat(Ne)/dfloat(ntraj)
!Trajektóriaszámok kiírása
write(1,*) "N(CH2O+2H)= ", N2H
write(1,*) "N(CH2OH+H)= ", N2Hmin
write(1,*) "N(CH3O+H)= ", NCH3O
write(1,*) "N(CH2+H2O)= ", NH2O
write(1,*) "N(CH3+OH)= ", NOH
write(1,*) "Nnr= ", Nnr
write(1,*) "Ne= ", Ne
write(1,*) "Inversion(CH3O+H):", nInv
write(1,*) "Retention(CH3O+H):", nRet
ENDDO !FILE-OK BEOLVASÁSA VÉGZŐDIK

!Reakcióvalószínűségek kiírása
write(1,*) "b ", "Pnr ", "POH ", "PH2O ", "P2H ", "P2Hmin", "PCH3O", "Pe "
DO idos=1, ndos
b=(idos-1)*bstep
write(1, ' (F6.3,F8.4,F8.4,F8.4,F8.4,F8.4,F8.4,F8.4) ')
b,Pnr(idos),POH(idos),PH2O(idos),P2H(idos),P2Hmin(idos)
write(1, ' (F8.4,F8.4,F8.4,F8.4) ')
PCH3O(idos),Pinv(idos),Pret(idos),Pe(idos)
ENDDO

!Integrált hatáskeresztmetszet (ICS)-----
ICS2H=0.0d0
ICS2Hmin=0.0d0
ICSCH3O=0.0d0
ICSH2O=0.0d0
ICSOH=0.0d0
ICSinv=0.0d0
ICSret=0.0d0
Pi=dacos(-1.0d0)

DO idos=1, ndos
ICSOH=ICSOH+bstep*2*Pi*idos*bstep*POH(idos+1)
ICS2H=ICS2H+bstep*2*Pi*idos*bstep*P2H(idos+1)
ICS2Hmin=ICS2Hmin+bstep*2*Pi*idos*bstep*P2Hmin(idos+1)
ICSCH3O=ICSCH3O+bstep*2*Pi*idos*bstep*PCH3O(idos+1)
ICSH2O=ICSH2O+bstep*2*Pi*idos*bstep*PH2O(idos+1)
ICSinv=ICSinv+bstep*2*Pi*idos*bstep*Pinv(idos+1)
ICSret=ICSret+bstep*2*Pi*idos*bstep*Pret(idos+1)
ENDDO

write(1, ' (A8,F9.5) ') "ICSOH=", ICSOH
write(1, ' (A8,F9.5) ') "ICS2H=", ICS2H
write(1, ' (A8,F9.5) ') "ICS2Hmin=", ICS2Hmin
write(1, ' (A8,F9.5) ') "ICSCH3O=", ICSCH3O
write(1, ' (A8,F9.5) ') "ICSinv=", ICSinv
write(1, ' (A8,F9.5) ') "ICSret=", ICSret
write(1, ' (A8,F9.5) ') "ICSH2O=", ICSH2O

!DSC-----

!CH3+OH
DO i=1,10
DCSOH(i)=0.0d0
DO idos=1,ndos
DCSOH(i)=DCSOH(i)+bstep*2*Pi*idos*bstep*PbinOH(i,idos+1)
ENDDO

```

```

ENDDO

DCSOH_SUM=0.0d0

DO i=1,10
DCSOH_SUM=DCSOH_SUM+DCSOH(i)
ENDDO

!CH3O+H
DO i=1,10
DCSCH3O(i)=0.0d0
DO idos=1,ndos
DCSCH3O(i)=DCSCH3O(i)+bstep*2*Pi*idos*bstep*PbinCH3O(i,idos+1)
ENDDO
ENDDO

DCSCH3O_SUM=0.0d0

DO i=1,10
DCSCH3O_SUM=DCSCH3O_SUM+DCSCH3O(i)
ENDDO

!Inversion (CH3O+H)
DO i=1,10
DCSInv(i)=0.0d0
DO idos=1,ndos
DCSInv(i)=DCSInv(i)+bstep*2*Pi*idos*bstep*PbinInv(i,idos+1)
ENDDO
ENDDO

DCSInv_SUM=0.0d0

DO i=1,10
DCSInv_SUM=DCSInv_SUM+DCSInv(i)
ENDDO

!Retention (CH3O+H)
DO i=1,10
DCSInv(i)=0.0d0
DO idos=1,ndos
DCSRet(i)=DCSRet(i)+bstep*2*Pi*idos*bstep*PbinRet(i,idos+1)
ENDDO
ENDDO

DCSRet_SUM=0.0d0

DO i=1,10
DCSRet_SUM=DCSRet_SUM+DCSRet(i)
ENDDO

!CH2OH+H
DO i=1,10
DCS2Hmin(i)=0.0d0
DO idos=1,ndos
DCS2Hmin(i)=DCS2Hmin(i)+bstep*2*Pi*idos*bstep*PbinCH2OH(i,idos+1)
ENDDO
ENDDO

DCS2Hmin_SUM=0.0d0

```

```

DO i=1,10
DCS2Hmin_SUM=DCS2Hmin_SUM+DCS2Hmin(i)
ENDDO

!H2O+CH2
DO i=1,10
DCSH2O(i)=0.0d0
DO idos=1,ndos
DCSH2O(i)=DCSH2O(i)+bstep*2*Pi*idos*bstep*PbinH2O(i,idos+1)
ENDDO
ENDDO

DCSH2O_SUM=0.0d0

DO i=1,10
DCSH2O_SUM=DCSH2O_SUM+DCSH2O(i)
ENDDO

!BINNING-----
-----
write(1,*)
write(1,*) "CH3+OH"
DO i=1,10
write(1,*) binOH(:,i),"          ",DCSOH(i)
ENDDO
write(1,*)
write(1,*) "DCS (OH+CH3) SUM=",DCSOH_SUM

write(1,*)
write(1,*) "CH3O+H"
DO i=1,10
write(1,*) binCH3O(:,i),"          ",DCSCH3O(i)
ENDDO
write(1,*)
write(1,*) "DCS (CH3O+H) SUM=",DCSCH3O_SUM

write(1,*)
write(1,*) "CH3O+H: Inversion"
DO i=1,10
write(1,*) binInv(:,i),"          ",DCSInv(i)
ENDDO
write(1,*)
write(1,*) "DCS (CH3O+H, Inversion) SUM=",DCSInv_SUM

write(1,*)
write(1,*) "CH3O+H: Retention"
DO i=1,10
write(1,*) binRet(:,i),"          ",DCSRet(i)
ENDDO
write(1,*)
write(1,*) "DCS (CH3O+H, Retention) SUM=",DCSRet_SUM

write(1,*)
write(1,*) "CH2OH+H"
DO i=1,10
write(1,*) binCH2OH(:,i),"          ",DCS2Hmin(i)
ENDDO
write(1,*)
write(1,*) "DCS (CH2OH+H) SUM=",DCS2Hmin_SUM

```

```
write(1,*)  
write(1,*) "CH2+H2O"  
DO i=1,10  
write(1,*) binH2O(:,i),"      ",DCSH2O(i)  
ENDDO  
write(1,*)  
write(1,*) "DCS (CH2+H2O) SUM=",DCSH2O_SUM
```

```
END
```