



SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM

Természettudományi és Informatikai Kar

Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

MTA-SZTE Lendület Elméleti Reakciódinamika

Kutatócsoport

Tudományos Diákköri Konferencia

**A $C_2H_5I + Cl$ reakció feltérképezése különböző
kvantumkémiai módszerek segítségével**

KÉSZÍTETTE:

Rudner Csaba

Kémia BSc

TÉMAVEZETŐK:

Dr. Czakó Gábor

Gruber Balázs

Szeged

2024

Tartalomjegyzék

1. Tartalmi összefoglaló	3
2. Bevezetés	4
3. Irodalmi áttekintés.....	5
4. Célkitűzés.....	8
5. A számítások elméleti háttere	9
5.1 A Born–Oppenheimer közelítés	10
5.2 A Hartree–Fock módszer	12
5.3 Bázisok	13
5.4 Korrelációs módszerek	14
<i>5.4.1 A konfigurációs kölcsönhatás módszere</i>	<i>14</i>
<i>5.4.2. Møller–Plesset perturbációs módszer</i>	<i>15</i>
<i>5.4.3. A csatolt klaszter módszer.....</i>	<i>16</i>
6. Eredmények bemutatása	18
6.1 A reakciók energiaprofiljai	18
<i>6.1.1 Absztrakció.....</i>	<i>18</i>
<i>6.1.2 Szubsztitúció.....</i>	<i>20</i>
6.2 Bemeneti csatornák vizsgálata.....	25
6.3 A stacionárius pontok energiaértékei	28
7. Összefoglalás.....	35
8. Köszönetnyilvánítás	37
9. Irodalomjegyzék.....	38

1. Tartalmi összefoglaló

Dolgozatomban a $\text{C}_2\text{H}_5\text{I} + \text{Cl}$ reakció különböző reakciócsatornáit térképeztem fel kétféle kvantumkémiai módszer segítségével. Az egyes stacionárius pontokhoz tartozó geometriai optimálásokat és frekvenciaszámításokat először MP2/aug-cc-pVDZ elméleti szinten végeztem el, majd az így meghatározott szerkezetek segítségével elvégeztem a számításokat CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ elméleti szinten is. Ezt követően ún. „*single-point*” energiaszámításokat végeztem a kapott legpontosabb geometriák felhasználásával CCSD(T)-F12b módszer segítségével aug-cc-pVTZ és aug-cc-pVQZ bázisok mellett. Továbbá korrekciós számításokat végeztem, az ún. törzskorrekciót, δT és $\delta(Q)$ korrekciót, és spin-pálya korrekciót határoztam meg minden egyes stacionárius pont esetén. Ezeknek köszönhetően megkaptam a legpontosabb energiaértékeket, és ezek alapján elkészítettem a reakció energiaprofilját, melyek bemutatják az egyes reakciócsatornákhöz rendelhető energiagátakat és a termékcsatornák exo/endotermicitását. Hat féle reakciócsatornát vizsgáltam a munkám során: hidrogén-absztrakciót, jód-absztrakciót, hidrogén-szubsztitúciót, jód-szubsztitúciót, CH_2I -szubsztitúciót, és metil-szubsztitúciót. A legkisebb energiagáttal a hidrogén-absztrakciós reakciócsatorna rendelkezik, ezen belül az a reakcióút, amikor a klóratom a jódatom melletti hidrogént vonja el. A legmagasabb kinetikai gátja az előlről-támadásos hidrogén-szubsztitúciós reakciócsatornának van. Ezt követi az előlről-támadásos metil-szubsztitúció, a Walden-inverziós hidrogén-szubsztitúció, a Walden-inverziós metil-szubsztitúció, a Walden-inverziós CH_2I -szubsztitúció, az előlről-támadásos jód-szubsztitúció, majd a jód-absztrakció. A termékcsatornák tekintetében a hidrogén-absztrakciós és jód-szubsztitúciós reakciókon kívül minden esetben endoterm a reakció, melyek közül a legnagyobb endotermicitással a hidrogén-szubsztitúció rendelkezik. A legexotermebb a jód-szubsztitúciós termékcsatorna.

Kulcsszavak: MP2, CCSD(T)-F12b, PES, átmeneti állapot, minimum

2. Bevezetés

A közelmúltban a természettudományok, és ezen belül természetesen a kémia tudományágának gyors fejlődése miatt a kutatómunkák akadályba ütköztek, ugyanis már számolnunk kell az erőforrás készleteink korlátaival. Ennek kiküszöbölésére az egyik legjobb módszer az elméleti kutatás. Munkám témája is bemutatja ennek előnyét, ugyanis az egyes reakciók dinamikájának tanulmányozása elméleti szinten nem igényel semmilyen erőforrást (kivéve például a számítógépes számítások során felhasznált áram), nemmellesleg sok esetben sokkal gyorsabb és pontosabb is, mint a laboratóriumi vizsgálatok. Ezen felül a reakciók dinamikájának és mechanizmusának ismerete elengedhetetlen az egyes anyagok célszerű felhasználásához, mely egyértelműen mutatja ennek a tudományágaknak a fontosságát.

Szerencsére az elméleti reakciódinamika egy nagyon gyorsan fejlődő tudományág, így már akár 9 atomos reakciókat is képesek vagyunk vizsgálni nagy pontossággal. Munkám során a klóratom + etil-jodid (9 atom) reakcióját vizsgáltam. Feltérképeztem a reakció lehetséges kimeneteleit, így jutottam el a hidrogén-szubsztitúciós, hidrogén-absztrakciós, jód-szubsztitúciós, jód-absztrakciós, metil-szubsztitúciós, és CH_2I -szubsztitúciós reakciócsatornákhöz. Szubsztitúció során az etil-jodid egyik atomja (H vagy I), vagy atomcsoportja (metil- vagy CH_2I -csoport) kicserélődik a támadó klóratommal. Az absztrakció során viszont a klóratom az etil-jodid egyik atomját (H vagy I) elvonja, és így kötést alakít ki vele. Ha a távozó csoporttal ellentétes oldalon támad a klóratom, akkor Walden-inverzióról, viszont ha azonos oldalról közelíti meg az etil-jodid molekulát, akkor úgynevezett előlről-támadásos (*front-side*) mechanizmusról beszélünk. Az előbb ismertetett reakciócsatornák stacionárius pontjait feltérképeztem, így információt szereztem a termékcsatornák exo-/endoterm jellegéről, és az egyes reakcióutak átmeneti állapotait azonosítva megismerhettem azok gátmagasságait.

3. Irodalmi áttekintés

A reakciódinamika rohamos fejlődésének indulása az 1930-as évek elejéhez köthető, amikor Polányi Mihály kísérleti úton alkálifémek reakcióit vizsgálta halogénnel. Ezt azért tehette meg, mert nagyon „látványosan” reagáltak egymással, így kísérletileg is könnyen le lehetett írni a reakció dinamikáját. Infravörös (IR) spektroszkópiával próbálták vizsgálni az egyes reakciókhoz tartozó rezgési állapotokat, és próbáltak következtetéseket levonni a reakció dinamikájáról.^{1,2} Számos más reakciót próbáltak vizsgálni még ezzel a módszerrel, főleg hidrogénnel reagáltatva egyes anyagokat (Cl, O₂, stb).^{3,4} Sajnálatos módon kísérletileg meghatározni egy adott reakció dinamikáját más rendszerekre alkalmazva a fenti technikát meglehetősen bonyolult volt, így az elméleti kutatás irányába kellett elindulni. Természetesen a legegyszerűbb rendszerrel kezdtek el foglalkozni, ami nem más, mint a $H + H_2$ cserereakció.⁵ Az elméleti reakciódinamika fejlődését Schatz és Kuppermann munkája indította be, amikor is sikeresen megoldották $H + H_2$ reakció kvantummechanikai leírását.⁶ Ezután többen is foglalkoztak háromatomos reakciókkal (H , F , $Cl + H_2$), amiknek köszönhetően rohamosan fejlődött ez a tudományág.⁷⁻¹⁰ Ezekből az $A + BC$ típusú reakcióknak a vizsgálatából születtek meg a Polanyi-szabályok, melyek a mai reakciódinamika egyik alaptörvényét képezik, ugyanis jóslást tehetünk vele a reakciónak a dinamikájáról. A törvény alapja, hogy a reakció kimenetelét az fogja befolyásolni, hogy a reakciót jellemző átmeneti állapot szerkezete a reaktáns vagy a termék szerkezetéhez van közelebb. Tehát amikor az átmeneti állapot szerkezetében a reaktánsokhoz hasonlít jobban, akkor az ütközési energia fogja döntő mértékben befolyásolni a reaktivitást, és kevésbé a reaktánsok rezgési gerjesztése. Viszont ellenkező esetben, amikor az átmeneti állapot a termék szerkezetére hasonlít jobban, akkor a reaktánsok rezgési gerjesztése fogja nagyobb mértékben befolyásolni a reaktivitást. Ezutáni években a fő hangsúlyt a hidrogénatom és vízmolekula reakciójának szentelték ezen a téren.¹¹ Bázisokat fejlesztettek ki a vízmolekula rendszerére, ezzel is elősegítve a további fejlődést.¹² Az új programcsomagok megjelenését követően rohamosan fejlődött ez a tudományág. A legelterjedtebb programcsomag a Gaussian volt, amelyet számtalanszor fejlesztettek tovább, ahol már számolni lehetett a különböző energia korrekciókkal, mint a relativisztikus korrekció, spin-pálya csatolásból eredő korrekció, és az elektronok korrelációjából eredő korrekció. Emellett számtalan új bázist kínált ez a programcsomag.¹³ Ezeknek köszönhetően a 2000-es években beindult a kutatás ezekkel

kapcsolatban, és már nagyobb atomszámú rendszerekre is képesek voltak nagy pontossággal számításokat végezni. Ekkoriban a dinamika szempontjából az egyik legjobban vizsgált rendszer volt a hidrogénatom és vízmolekula reakciója, melynek az izotóp módosított változatait is tanulmányozták. Egyaránt vizsgálták kísérleti és elméleti módszerekkel.¹⁴⁻¹⁸ Ezek után áttértek nagyobb rendszerekre is, ahol a metán reakcióit vizsgálták, úgyszintén izotópmódosított változataival együtt.¹⁹⁻²²

Később már ennél is nagyobb rendszerekre is lehetett alkalmazni a reakciódinamika számítási módszereit, így elkezdték vizsgálni már az egyes halogének reakcióját szénhidrogénekkel. Eleinte természetesen itt is az egyszerűbb esetekkel kezdték, így a metán reakcióit vizsgálták az egyes halogénekkel reagáltatva.²³⁻²⁵ Itt már sokkal pontosabb elméleti szinteken tudtak számolni (MP2/CCSD(T) szinten, aug-cc-pVDZ/aug-cc-pVTZ bázis mellett), és így következtetni a reakció dinamikájára. A rohamos fejlődésnek köszönhetően több reakcióutat is megtudtak vizsgálni, és így fontos eredményeket értek el. Az egyik ezek közül, amikor is 2011-ben Czakó Gábor és Joel M. Bowman a klóratom és a metán reakcióját tanulmányozták, és rájöttek, hogy az eddig alaptörvényként szolgáló Polanyi-szabály nem minden esetben igaz.²⁴ Kimutatták, hogy egyes komplexek kis ütközési energiánál nem-reaktív orientációt idézhetnek elő a reaktánsokból, így még a késői nyeregponthú reakciók esetén is nagyobb mértékben befolyásolhatja a reakció kimenetelt az ütközési energia, mint a rezgési gerjesztés. A konklúzió az, hogy kisebb ütközési energiáknál sérülhet Polanyi-szabály, viszont nagyobb ütközési energiáknál még mindig érvényesek.

A továbbiakban már halogén tartalmú szénhidrogének reakcióit is vizsgálták. A kutatások során rengeteg hasznos és új információt szereztek, például az ún. S_N2 reakciók dinamikájáról. Egy új mechanizmust fedeztek fel a $F^- + CH_3Cl$ reakció vizsgálata során, az ún. „dupla-inverziós mechanizmust”, amely során az első lépésben egy proton absztrakció történik, amely az ezutáni inverziót indukálja, és ezt követi a második inverzió. Emellett egy új átmeneti állapotot is találtak, amelyet ezután más halogénekre vizsgálva is megkaptak (Cl, Br, I).²⁶⁻³⁰ Több esetben jódtartalmú szénhidrogéneket is vizsgáltak, főleg anionokkal „reagáltatva”. Több reakcióutat is figyelembe vettek, mint a „hátról-támadásos”, „előlről-támadásos”, és Walden-inverziós mechanizmusok irányította reakcióutakat. Információt kaptak az egyes kötőszögek, kötőhosszak mivoltáról, amelyekről több esetben is általános következtetéseket vonhatunk le, amiket én is fel tudtam használni a munkám során (pl.: jódtartalmú szén kötőhossza a különböző stacionárius pontokban).³¹⁻³³

A kutatómunkám szempontjából fontos először is beszélni a jód-kémia fontosságáról. Az atmoszférában fontos szerepet játszik, ugyanis ez segíti elő a jód útját az élőszervezetekben, ami elengedhetetlen számukra. Természetesen nem mindegy milyen koncentrációban van jelen (ugyanis például az ózonbontásban is szerepet játszik a jód), ezért is adott reakcióknál fontos kontrollálni a jód keletkezését, amihez viszont ismernünk kell természetesen a reakciómechanizmust. Az általam vizsgált reakcióban szereplő etil-jodid is fontos szerepet játszik az atmoszféra jódszabályozásában, ugyanis az óceánok által tárolt etil-jodid fotodisszociációt szenved, és így jód keletkezik.³⁴ Ennek a reakciónak a dinamikáját már többen is vizsgálták, viszont nem mindegyik reakciócsatornát. A hidrogén-absztrakciót, a jód-absztrakciót, és a jód-szubsztitúciót vették csak figyelembe. Ezek közül csak a hidrogén-absztrakciót és a jód-szubsztitúciót vizsgálták, MP2, CCSD(T), és QCISD(T) elméleti szinteken (a többi esetet kísérleti úton határozták meg). A klóratom aug-cc-pVTZ (és a jód miatt aug-cc-pVTZ-PP bázis mellett a törzspotenciál figyelembevétele miatt), a szén- és a hidrogénatomok 6-311++G bázissal lettek számítva. A jód-absztrakciót endoterm reakciónak állapították meg, és arra jutottak, hogy a termék, vagyis az ICl keletkezését jobban gátolja az impulzus megmaradás, mint az átmeneti állapot reaktánsokká való disszociációja. A hidrogén-absztrakciónál azt találták, hogy a kedvezményezettebb reakció, amikor a hidrogént a jód mellől vonja el a klóratom. Emellett amikor a jód melletti hidrogént vonja el, két lehetséges kimenetelre osztották fel a folyamatot: a jódhoz közelebbi kettő hidrogén közül szakítja le az egyiket, vagy a jódhoz messzebbi hidrogént szakítja le a klóratom.^{35,36}

4. Célkitűzés

Munkám célja, hogy az etil-jodid és klóratom reakció stacionárius pontjait megkeressem, így információt szerezve az egyes reakcióutak kinetikai gátjáról, valamint a termékcsatornák exo-/endoterm jellegét vizsgálva feltérképezsem a reakciót különböző kvantumkémiai módszerek segítségével. Az elmúlt időkben többen is foglalkoztak ezzel a reakcióval, viszont főleg kinetikai szempontból. Az elméleti kutatások során csak a hidrogén-absztrakció, hidrogén-szubsztitúció, és jód-absztrakció reakciócsatornákat vizsgálták meg. Kutatómunkám során több reakcióutat vizsgállok meg, pontosabb módszerek segítségével.

Az egyes reakciócsatornákhöz tartozó stacionárius pontokat először MP2 módszer segítségével tervezem megvizsgálni, majd a kapott eredményeket felhasználva a már jóval pontosabb CCSD(T)-F12b módszerrel is elvégzem a számításokat. A módszerek mellett aug-cc-pVDZ bázist fogok alkalmazni, és ahol a rendszerben szerepel jód is, ott a törzspotenciált figyelembe véve használok az aug-cc-pVDZ-PP bázist is. Ezután különböző korrekciós számításokat végzek el, amivel megvizsgálom a (T) közelítés pontosságát, hogy a törzselektronok korrelációja milyen hatással van az energiára (törzs korrekció), hogy az aug-cc-pVDZ mennyire pontos az aug-cc-pVTZ és aug-cc-pVQZ bázisokkal szemben, illetve a spin-pálya csatolásból származó energiaváltozást is figyelembe veszem.

Így az előbb ismertetett módszerek segítségével meghatározom az egyes stacionárius pontokhoz tartozó szerkezeteket és energiákat, ezzel szerezve információt a reakció kinetikai és termodinamikai mivoltáról.

5. A számítások elméleti háttere

Dolgozatom témája kvantummechanikai megfontolásokon alapszik, ezért most ennek elméleti hátterét szeretném bemutatni. Mint ahogy azt már tudjuk, a kvantumvilágban teljesen máshogy működnek a dolgok, mint ahogy a klasszikus fizikában, tehát maga a megközelítés is más, bár természetesen ez a két dolog nem független egymástól. Az egyik legnagyobb különbség a kvantummechanikában az egyes tulajdonságoknak a változása. Ugyanis itt az adott rendszer tulajdonságai nem folytonosan, hanem ugrásszerűen változnak (diszkrét változás). Ezt tovább gondolva jutottak el a múlt kutatói a kvantummechanika axiómáihoz, melyek alapján le lehet írni az adott kvantummechanikai rendszer állapotát. Itt jön szóba a témám egyik legfontosabb alapját képező elem, a hullámfüggvény, mely az adott rendszer tér koordinátáit, és az időt tartalmazza, így leírva annak állapotát. Ezt a hullámfüggvényt a már jól ismert Schrödinger-egyenlet (esetünkben az időfüggetlen változatával) megoldásával keressük meg, ami a következőképpen néz ki:

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

ahol Ψ az adott rendszer állapotát leíró hullámfüggvény, E a rendszer energiája, és a $\hat{H}$ a Hamilton-operátor, amely tartalmazza az elektronok és a magok kinetikus energiáját, az elektron-elektron taszítást, a mag-mag taszítást, és az elektron-mag vonzást is, tehát leírja a rendszer kinetikus és potenciális energiáját is. A probléma ott kezdődik, hogy ezt az egyenletet nem tudjuk megoldani analitikusan a hidrogénszerű atomoknál (1 darab elektront tartalmazó) nagyobb rendszerekre, ami nyilvánvalóan nem túl hasznos, ha kémiai problémákat szeretnénk megoldani. A numerikus megoldás esetén is akadályba ütközünk, mivel az egzakt eredmény eléréséhez olyan egyenletekbe futhatunk bele nagyobb rendszereknél, hogy az adott rendszer leírásához olyan nagy tárhelyű számítógépre lenne szükségünk, amit valószínűleg még a jövőben sem fogunk tudni létrehozni. Ezért is élünk közelítésekkel, amelyek már lehetővé teszik a Schrödinger-egyenlet numerikus megoldását, bár így az egzakt megoldást csak közelítjük. Ezt úgy tesszük meg, hogy az egyes többváltozós függvényeket, több - már az előzőnél jóval kevesebb változóval rendelkező - többváltozós függvényre bontjuk fel. A szemléletesség kedvéért nézzük meg, hogy közelítések nélkül hogyan nézne ki a rendszert leíró hullámfüggvény:

$$\Psi = \Psi(1,2,3, \dots, n, 1,2,3, \dots N) \quad (2)$$

ahol $(1,2,3, \dots, n)$ az elektronok koordinátáit, és $(1,2,3, \dots, N)$ pedig a magok koordinátáit szimbolizálják (hely- és spinkoordináták mind a két esetben). Az előzőekben említett számítástechnikai akadályok miatt ez az alak nem kézenfekvő számunkra, ezért feltesszük, hogy a függvény szeparábilis, és változói szerint felbontjuk. Ha ezt például egy 10 részecskéből álló rendszeren tesszük meg akkor a 30 változós függvény (jelen esetben spinkoordináták nélkül) máris csak 10 db 3 változós függvény szorzata lesz:

$$\Psi(1,2, \dots, 10) = \Psi_1(1)\Psi_2(2) \dots \Psi_{10}(10) \quad (3)$$

Így máris könnyebb dolgunk van, és a kivitelezhetőséggel sincs probléma. Viszont azt hozzá kell tenni, hogy alap esetben egy többváltozós függvény nem szeparálható változók szerint, vagy a szeparálás egy elhanyagolás, közelítés árán lehetséges. Ezért is szeretnénk ezt úgy megtenni, hogy a számításainkat megkönnyítsük, viszont a valóságtól ne térjünk el nagy mértékben. A továbbiakban ennek a problémának a megoldására kitalált módszereket szeretném részletesebben bemutatni.

5.1 A Born–Oppenheimer közelítés

A munkám során használt kvantumkémiai módszerek alapját képezi a Born–Oppenheimer közelítés. A lényege, hogy az atomban lévő magok és elektronok mozgását elválasztja, mivel az elektronok nagyságrendekkel könnyebbek a magoknál, ezért azok mozgását nagyon gyorsan (a közelítés szerint pillanatszerűen) képesek lekövetni az elektronok. Ezt egyenlet formájában úgy adhatjuk meg, hogy az adott atom állapotát leíró hullámfüggvényt (ami tartalmazza a magok és az elektronok koordinátáit is) felírjuk, egy csak az elektron koordinátáit tartalmazó (Ψ_e) és egy csak a mag koordinátáit tartalmazó (Ψ_n) hullámfüggvény szorzataként, így elválasztva ezeket egymástól:

$$\Psi = \Psi_e(1,2, \dots, n)\Psi_n(1,2, \dots, N) \quad (4)$$

ahol $(1,2, \dots, n)$ jelöli az elektron koordinátáit, és $(1,2, \dots, N)$ pedig a mag koordinátáit. Ennek köszönhetően a Schrödinger-egyenletet a következőképpen írhatjuk fel:

$$(\hat{H}_e + \hat{T}_n)\Psi_e\Psi_n = (E_e + E_n)\Psi_e\Psi_n \quad (5)$$

ahol $\hat{H}_e$ tartalmazza az elektronok kinetikusenergia-operátorát, és az összes potenciális energia tagot, $\hat{T}_n$ a magok kinetikus energia operátora, valamint E_e és E_n az elektronok, és a magok energiáját jelölik. A megfelelő matematikai műveletek segítségével a következő egyenletekhez jutunk:

$$\hat{H}_e\Psi_e = E_e\Psi_e \quad (6)$$

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

A (6) egyenlet megadja az elektronmozgás Schrödinger egyenletét, és a (7) egyenlet pedig a magmozgását, ahol az E_e rögzített magkonfiguráció mellett jelenti az elektronenergiát, így ez függ a magok helyzetétől.

A kutatásom alapját képező Hartree–Fock módszer felvezetéséhez még szükséges ismertetni egy fontos közelítést, ami nem más, mint az egyelektron-közelítés. Már a mag és az elektronok koordinátáit elválasztottuk, itt viszont még ezen belül, az elektronok koordinátáit is elválasztjuk. Tehát a hullámfüggvényt, ami tartalmazza az összes elektronkoordinátáit, felbontjuk több darab 3 változós függvényre, melyek egyenként csak egy elektron koordinátáit tartalmazzák:

$$\Psi(1,2, \dots, n) \approx \Psi_1(1)\Psi_2(2) \dots \Psi_n(n) \quad (8)$$

Természetesen ez egy nagy elhanyagolás, ugyanis valójában itt úgy tekintünk az elektronokra mintha azok teljesen függetlenek lennének, és úgy mozognának a többi elektron által létrehozott térben, ami nem igaz, mivel egy elektron mozgása megváltoztatja a tér mivoltát, így az elektron mozgását „megérzi” a többi elektron is a valóságban. Tehát ez egy erős elhanyagolás, mégis sokszor hasznos. Még ezen kívül a módszer használhatóságának érdekében még egy dolgot meg kell tennünk, ami nem más, mint a Pauli-elv érvényesítése, tehát ne lehessen 2 elektron ugyan abban az állapotban.

Ahhoz, hogy ez teljesüljön először is be kell vezetnünk a spint a hullámfüggvénybe (ugyanis eddig csak térkoordináták szerepeltek):

$$\varphi_i = \theta_i \eta_i \quad (9)$$

Ahol a θ_i az egyelektronos pálya-, míg η_i egy egyelektronos spinfüggvény. Ezután kifejtjük az egyelektron függvényekből a determinánst (ϕ), melyet Slater-determinánsnak nevezünk:

$$\phi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{bmatrix} \varphi_1(1) & \cdots & \varphi_1(n) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_n(1) & \cdots & \varphi_n(n) \end{bmatrix} \quad (10)$$

ahol n az elektronok száma. Így már érvényes lesz a Pauli-elv, ugyanis ha felcserélünk 2 elektront, akkor az előjele is megváltozik a függvénynek, mivel ez a művelet olyan mintha a determináns 2 oszlopát cserélnénk fel, ami pedig előjelváltással jár. Emellett, ha a determinánsban szereplő egyelektron függvények közül 2 egyenlő lenne, akkor ezáltal 2 sora is egyenlővé válna, így a determináns értéke zérus lenne, ezzel is kielégítve a Pauli-elvet.

5.2 A Hartree–Fock módszer

A módszer célja, hogy az előzőekben említett egyelektron módszerből következő φ_i egyelektronos függvényeket megkeresse, és ezáltal a determináns-hullámfüggvényt összerakva kiszámítható legyen a kvantumrendszer energiája. Ezt a Hartree–Fock (HF) egyenletek megoldásával tehetjük meg:

$$\hat{F}(i)\varphi_i = \sum_j \varepsilon_{ij} \varphi_j \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (11)$$

$$\hat{F}(i) = \hat{h}_1(i) + \sum_{j=1}^n \langle \varphi_i(j) | \hat{h}_2(ij) (1 - \hat{P}_{ij}) \varphi_j(j) \rangle \quad (12)$$

ahol n az elektronok száma, $\hat{F}(i)$ a Fock-operátor, $\hat{h}_1$ az egyelektron-operátor, $\hat{h}_2$ pedig a kételektron-operátor, és $\hat{P}_{ij}$ a j -edik és az i -edik elektron felcserélését elvégző operátor.

Ahogy látható a keresett φ_i egyelektron-függvényeket tartalmazza a Fock-operátor ($\hat{F}(i)$). Ezt egy ún. iterációs megoldással oldjuk meg, vagyis a feladatunk, hogy felvegyünk egy $\varphi_i(0)$ függvénysorozatot, hogy megszerkeszthessük vele a $\hat{F}(0)$ operátort. Erre megoldva a HF egyenleteket jutunk el a következő $\varphi_i(1)$ függvénysorozathoz. Ezt az eljárást addig folytatjuk, amíg nem jutunk konvergenciához. Az így kapott φ_i függvényeket pályáknak, és az ε_i mennyiségeket pedig pályae energiának nevezzük.

5.3 Bázisok

További célunk, hogy a HF-módszer során említett pályákat bázisfüggvények lineáris kombinációjaként előállítsuk. A megválasztás során több szempontot is figyelembe kell vennünk. Először is, hogy megfelelő minőségű legyen, másodsor hogy számítástechnikailag kivitelezhető legyen. Két féle bázistípusról beszélhetünk: Slater-típusú, és Gauss-féle bázisokról. A Slater-típusú pályák (STO) a hidrogénszerű függvényekhez hasonló lefutásúak, míg a Gauss-féle pályák (GTO) nem adják vissza a hidrogénszerű függvények és az STO-k éles csúcsát az atommag helyén és gyorsabb lefutásúak is. Tehát az STO-k minőségileg jobb bázisfüggvények, viszont számítástechnikai akadályokat mutatnak. Ezeket az akadályokat kiküszöbölhetjük a GTO-k használatával, ugyanis ezek már sokkal könnyebben kezelhetőek. Előnyüket mutatja az is, hogy 2 darab Gauss-függvény szorzata ugyanúgy Gauss-függvényt ad, tehát ha 2 alkalmazott kiindulási Gauss-függvény középpontja különbözik, akkor ki lehet fejezni őket egy új harmadik eredő Gauss-függvénnyel, ami már új centrumon található (ezzel is megkönnyebbítve a kételektron-integrálok számítását).

Jobbminőségű bázisfüggvények taláására szolgáló módszer, ha az egyes STO-kat GTO-k (itt: primitív Gauss-függvények) lineáris kombinációjaként fejezzük ki. Így STO minőségű bázisfüggvényeket kapunk, viszont a GTO-k számítástechnikai előnyei is megmaradnak. Ezeket kontrahált bázisoknak nevezzük. Emellett a bázisokat kiegészíthetjük polarizációs és diffúz függvényekkel. A polarizációs függvények a bázisfüggvények deriváltjait szimulálják (ez az atom környezetét írja le, tehát ezek helyettesítik az atomok közé elhelyezett bázisfüggvényeket), így az ezekhez tartozó l kvantumszám nagyobb, mint az atom legfelső betöltött pályáié. A diffúz függvények kisebb l értékű és kis exponensű függvények, így ezeket hosszabb távú kölcsönhatások leírására alkalmazzák.

Pople dolgozta ki az úgynevezett felhasított vegyérték bázist, ahol a belső héjak egyszeres „zeta”, a vegyértékhéjak kétszeres vagy háromszoros „zeta” minőségűek. Egy példával szeretném ezt bemutatni: a 3-21G bázisban az első szám a belső pályák, a következő kettő szám a vegyértékhéjat jellemzi. A belső pályák egyszeres zeta minőségűek, és esetünkben 3 primitív Gauss-függvényből állítottuk össze őket. A vegyértékhéjak ez esetben kétszeres zeta (mivel 2 szám áll a nevének a második részében) minőségűek, és egy darab 2 primitív Gauss-függvényből álló, és egy darab 1 primitív Gauss-függvényből álló bázisfüggvényből építettük fel az egyes pályákat (tehát minden pályára 2 bázisfüggvényt helyeztünk). A legújabb bázisok már beépítve tartalmazzák a polarizációs függvényeket. Ezek az ún. korreláció-konzisztens bázisok, melyek polarizációs függvények szorzataiból tevődnek össze, emellett a nagyobb pontosság elérésének érdekében egyre növekvő mellékkvantumszámú pályákat használnak. Általános jelölésük: cc-pVNZ, ahol N a felhasítás mértékét jelzi (D-double, T-triple). Ilyen bázis például a cc-pVDZ (korreláció-konzisztens, polarizált, vegyérték-dupla-zéta) is. Ezek kiegészíthetők diffúz függvényekkel is, ilyenkor a név elejére kerül még az aug-kifejezés (pl.: aug-cc-pVDZ).

5.4 Korrelációs módszerek

A HF-módszer sajnos nem elég pontos, ugyanis az elektronok közötti kölcsönhatást csak egy átlag potenciállal veszi figyelembe, ami a valóságot nem írja le, ugyanis az elektronok mozgása korrelált, tehát folyamatosan módosítják egymás mozgását. Így tehát a HF-módszer által kapott energia érték eltér az egzakt energiaértéktől. A kettő közötti különbséget nevezzük korrelációs energiának. A feladat az, hogy minél közelebb kerüljünk az egzakt energiához. Ezt különböző variációs és perturbációs módszerek segítségével tudjuk megtenni.

5.4.1 A konfigurációs kölcsönhatás módszere

A konfigurációs kölcsönhatás módszerénél (*configuration interactions* - CI) az egzakt hullámfüggvényt úgy közelítjük, hogy gerjesztett determinánsok lineáris kombinációjával állítjuk őket össze. A gerjesztett determinánsokon belül a betöltött pályákat kicseréljük üres (virtuális) pályákra, és ezáltal figyelembe van véve az elektronok kölcsönhatása is. Attól függően, hogy hány-szoros gerjesztést végzünk, megkülönböztetünk CI, CIS, CISD, CISDT...stb. módszert, ahol S *single*, D a *double*, T

a *triple* angol kifejezéseket jelentik. Ha az összes gerjesztett determinánst figyelembe vesszük, akkor full-CI számolásról beszélünk, ami az egzakt energiát adja vissza (az adott bázisban). Természetesen ez a gyakorlatban nem használatos, mert nagy a számításigénye. A legnagyobb hibája a CI módszernek az, hogy nem méretkonzisztens, tehát ha a nem-kölcsönható rendszerek energiáit kiszámoljuk külön-külön, és összeadjuk, akkor nem ugyanazt az eredményt adja vissza, mintha a teljes rendszerre végeznénk a számítást. A CI módszer hibája még, hogy nagy rendszereknél már elég hosszadalmasok a számítások, így más módszert kell alkalmaznunk.

5.4.2. Møller–Plesset perturbációs módszer

A CI módszer számítástechnikai akadályai, és méretkonzisztenciai problémája miatt más módszerhez kell fordulnunk. Egy nagyon jó módszer erre a Møller–Plesset (MP) perturbációs módszer. Lényege, hogy a számolandó rendszer hasonlít egy már ismert rendszerre, így a megoldásaik is hasonlítani fognak. Pontosabban fogalmazva az ismert rendszer Hamilton-operátorában lévő potenciális energiatag fog hasonlítani a számítandó rendszer Hamilton-operátorában szereplőjével. Így az ismeretlen rendszer Hamilton-operátorát át tudjuk írni a következő formába:

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda V \quad (13)$$

ahol a $\hat{H}^{(0)}$ ismert rendszerre vonatkozik, V a két rendszer közötti eltérést leíró potenciál, és λ a perturbációs paraméter. Ezután Ψ -t és E -t is λ hatványsoraként felírjuk:

$$\Psi = \Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)} + \lambda^2 \Psi^{(2)} + \dots \quad (14)$$

Attól függően, hogy hányadik hatványig megyünk el, beszélhetünk első-, másod-... stb. -rendű perturbációról. A MP módszer esetében a HF módszerből kiindulva a $\hat{H}^{(0)}$ operátort a következőképpen írjuk fel:

$$\hat{H}^{(0)} = \sum_{i=1}^n \hat{F}_i \quad (15)$$

ahol n az elektronok száma, és $\hat{F}_i$ a Fock-operátor. Az MP módszernél is attól függően, hogy hányadik rendig számolunk, beszélhetünk MP1, MP2, MP3, ... stb. módszerekről. Munkám során az MP2 módszert alkalmaztam, és ez esetben a következő alakban írható fel a másodrendű energiakorrekció:

$$E^{(2)} = \sum_i \sum_{<j} \sum_a \sum_{<a} \frac{|\langle \phi_{ij}^{ab} | \hat{V} | \phi^{(0)} \rangle|^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j} \quad (16)$$

ahol ε_a és ε_b a virtuális, ε_i és ε_j pedig a betöltött pályák energiáját jelölik. A ϕ_{ij}^{ab} gerjesztett determinánst úgy kapjuk, hogy 2 darab betöltött pályát (i, j) lecserélünk 2 darab virtuális pályára (a, b) .

Az MP2 módszeren belül még beszélhetünk az ún. megszorított (*restricted-RMP2*) és az ún. nem-megszorított (*unrestricted-UMP2*) MP2 módszerekről. Az RMP2 esetében kettesével és ellentétes spinnel töltik be a pályákat, az UMP2 módszer esetén viszont egy pályára csak egy darab elektron kerülhet. Ezeket a módszereket a nyílthéjú rendszerek esetében tudjuk használni.

5.4.3. A csatolt klaszter módszer

Az egyik legpontosabb eredményt az ún. csatolt klaszter módszerrel (*coupled clusters* - CC) érhetjük el. Célunk, hogy előállítsuk az összes gerjesztést, hogy figyelembe legyen véve az elektronkorreláció, és a méretkonzisztencia feltétele is megvalósuljon. Tehát olyan operátorokat kell alkalmaznunk, amelyek létrehozzák az egyes gerjesztéseket. Viszont egyszerűbb, ha egy olyan operátort választunk, amely tartalmazza azokat az operátorokat, amelyek az egyes gerjesztéseket létrehozzák:

$$\hat{T} = 1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots \quad (17)$$

Így $\hat{T}$ az összes gerjesztést létrehozza. Már csak méretkonzisztensé kell tennünk ezt a módszert. Ezt úgy tesszük meg, hogy exponenciális formára hozzuk a gerjesztéseket létrehozó $\hat{T}$ operátort (ugyanis két exponenciális szorzatában az argumentumok összeadódnak):

$$\psi = e^{\hat{T}} \phi_0 \quad (18)$$

Így már teljesül a méretkonzisztencia is, és az összes gerjesztést is előállítottuk. Ezután ezt Taylor sorba fejtjük ki a következőképpen:

$$\begin{aligned} \psi = e^{\hat{T}} \phi_{\text{HF}} &= \left(1 + \hat{T} + \frac{1}{2} \hat{T}^2 + \frac{1}{3!} \hat{T}^3 \dots \right) \phi_{\text{HF}} \\ &= (1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 + \hat{T}_3 + \hat{T}_1 \hat{T}_2 + \frac{1}{3!} \hat{T}_1^3 + \hat{T}_4 \\ &\quad + \frac{1}{2} \hat{T}_2^2 \dots) \phi_{\text{HF}} \end{aligned} \quad (19)$$

Így a módszer figyelembe veszi az elektronkorrelációt is, és méretkonzisztens is.

A CCSD(T) módszernél $\hat{T}_1$ és $\hat{T}_2$ gerjesztéseket vesszük figyelembe, és itt a (T) kifejezés azt jelenti, hogy háromszoros gerjesztéseket perturbációs közelítésekkel számítjuk. A CCSD(T)-F12b módszernél még pontosabb eredményt kaphatunk, mivel itt az elektron-elektron távolságoknál egy exponenciális függvényt használunk.

6. Eredmények bemutatása

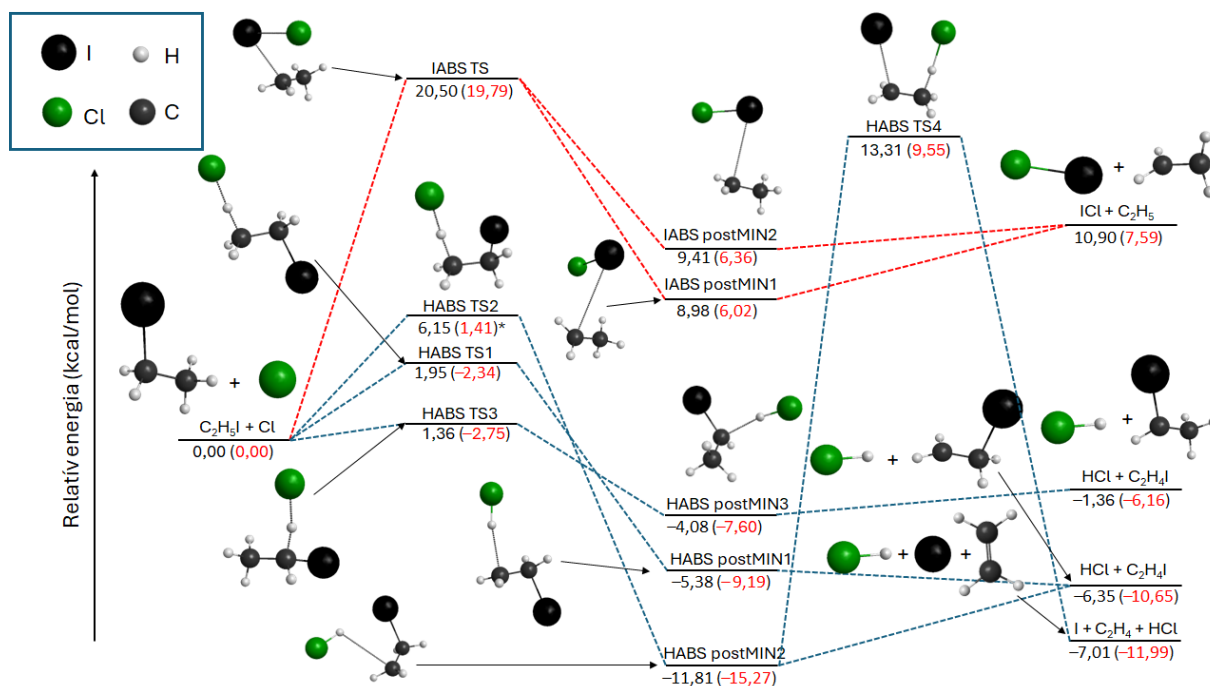
6.1 A reakciók energiaprofiljai

A munkám során az absztrakciós (hidrogén-absztrakció, jód-absztrakció), és szubsztitúciós reakciókat (hidrogén-szubsztitúció, jód-szubsztitúció, metil-szubsztitúció, CH_2I -szubsztitúció) vizsgáltam, és a könnyebb átláthatóság kedvéért az előbb említett kétfajta reakció energiaprofiljait külön tárgyalom. Ezen kívül az egyes energiadiagrammok esetén nem tüntettem fel az összes stacionárius pontot a zsúfoltság elkerülése érdekében (csak az egyes reakciócsatornákhöz tartozó legkisebb relatív energiával rendelkező stacionárius pontokat, ezen belül feltüntetve a különböző mechanizmusok alapján lezajló reakciócsatornákat, és az adott termékek lehetséges konformereikhez tartozó termékcsatornákat), viszont a későbbiekben az összes pontot felsoroltam a táblázatban.

A stacionárius pontok felderítését először MP2/aug-cc-pVDZ elméleti szinten számoltam, majd az ezáltal kapott geometriákat felhasználva, CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ elméleti szinten is elvégeztem a geometria optimálásokat és frekvencia számításokat. Az így kapott legpontosabb geometriákat felhasználva aug-cc-pVTZ és aug-cc-pVQZ bázisokkal „*single-point*” energiaszámításokat végeztem. Ezután elvégeztem a megfelelő korrekciós számolásokat a stacionárius pontokra, majd ezeket figyelembe véve számoltam ki a legpontosabb relatív klasszikus, és adiabatikus energiákat, amelyeket táblázatba is foglaltam.

6.1.1 Absztrakció

A kutatómunkám során kétféle absztrakciós reakciót vizsgáltam, a hidrogén-absztrakciót, és a jód-absztrakciót. Ezeknek az energiaprofilját az 1. ábrán tüntettem fel.



1. ábra: Az absztrakciós reakciók sematikus energiadiagrammja. Az ábrán feltüntetett különböző színű vonalak, különböző reakcióutakat jelölnek. A pirossal jelölt vonal a jód-absztrakciós, amíg a kézzel jelölt vonal a hidrogén-absztrakciós reakcióutat jelöli. Az első oszlopban a reaktánsok, a másodikban az átmeneti állapotok, a harmadikban az adott termékcsatornához tartozó minimumok, a negyedikben a termékcsatornabeli átmeneti állapot, és az ötödikben a termékek szerkezetei és relatív energiái szerepelnek. A számok az adott energiákat jelölik, fekete színnel a legpontosabb klasszikus, piros színnel pedig a legpontosabb adiabatikus energiák vannak jelölve.

A HABS TS1 azt jelöli amikor a metilcsoport különálló hidrogénjét szakítja le, a HABS TS2 amikor a metilcsoport 2 ekvivalens hidrogénje közül az egyiket szakítja le, és a HABS TS3 azt jelöli amikor a jód melletti hidrogén atomok közül az egyiket szakítja le a klóratom (így nem a növekvő energia sorrend alapján lettek elnevezve).

A *-al jelölt stacionárius pont esetén a legpontosabb geometria MP2/aug-cc-pVDZ elméleti szinten van meghatározva.

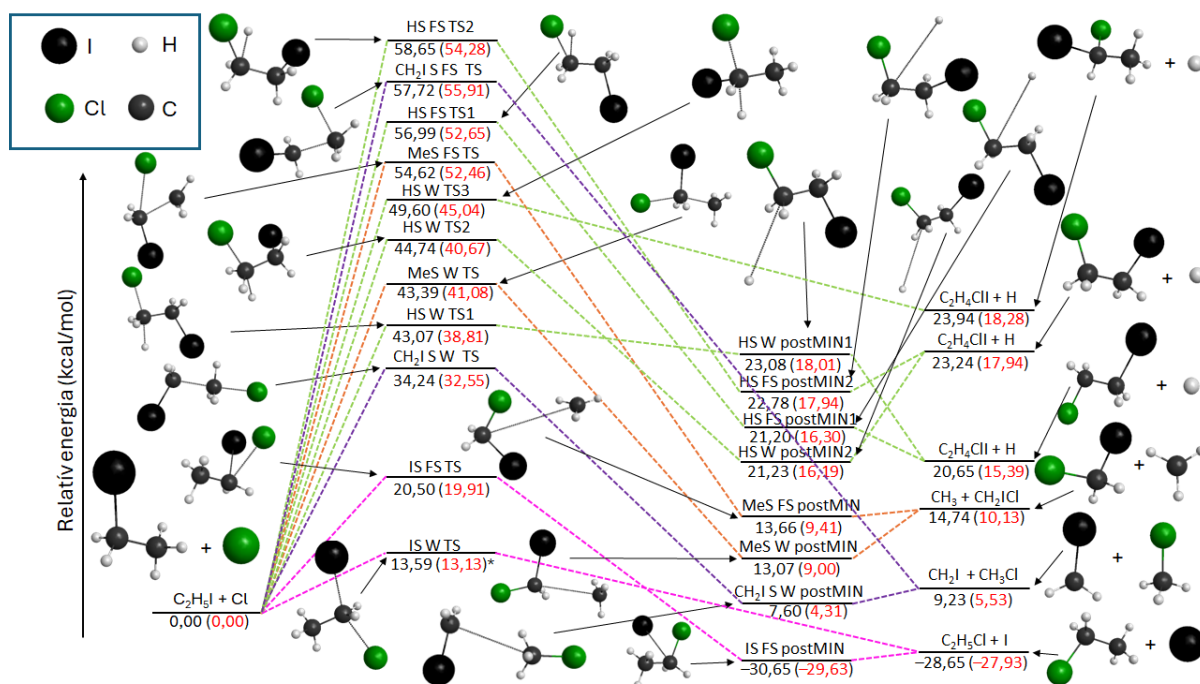
Egyértelműen látszik, hogy a hidrogén absztrakció mindhárom kimenetele jóval kisebb energiagáttal rendelkezik, mint a jód-absztrakciós reakciócsatornához tartozóé, így ez kinetikailag sokkal kedvezőbb. A hidrogén-absztrakció minden esetben exoterm, ugyanis a termékek alacsonyabb energiaszinttel rendelkeznek, mint a reaktánsok, viszont a jód-absztrakció ezzel szemben már endoterm jellegű. A legalacsonyabb energiával rendelkező hidrogén-absztrakciós (HABS TS3), és a jód-absztrakciós reakciócsatornán belüli átmeneti állapotok klasszikus energiakülönbsége 19,14 kcal/mol, relatív adiabatikus energiakülönbségük pedig 22,54 kcal/mol, ami rámutat a két reakciócsatorna közötti jelentős energiagát különbségre. Ezen felül a hidrogén-absztrakció termékcsatornáját figyelve azt is észrevehetjük, hogy azok energiaszintjei úgyszintén mélyebbek (a jód-absztrakciós és a legmélyebb energiával rendelkező hidrogén-absztrakciós termékcsatornabeli különbség klasszikus értelemben 17,91 kcal/mol, relatív adiabatikus energiakülönbségük azonban 19,58 kcal/mol), vagyis termodinamikailag kedvezőbb lesz a hidrogén-absztrakció, a jód-absztrakciónál.

Az egyedüli eset, amikor a hidrogén-absztrakció kinetikailag gátolt lesz, amikor 3 fragmensre ($C_2H_4 + I + HCl$) bomlik szét a két reaktáns, ugyanis a HABS postMIN2 és a HABS TS4 között 25,12 kcal/mol különbség van klasszikus értelemben (relatív adiabatikus különbségük 24,82 kcal/mol). A HABS TS4 szerkezete akkor alakul ki, ha a HABS postMIN2 geometriája úgy rendeződik, hogy a klóratom, ami a hidrogénnel van kölcsönhatásban, befordul és képes kölcsönhatni a I-C kötéssel. Ebben az esetben a támadó klóratom nem csak a C-H kötést nyújtja meg, hanem a C-I kötésre is hatással van, és azt is megnyújtja. A hidrogén-absztrakciós reakciócsatornán belül, az átmeneti állapotok közül a HABS TS3 eléréséhez kell a legkisebb energiát befektetnünk (amikor a jód melletti hidrogént vonja el a klóratom), viszont mint ahogy az az ábrán is látszik, a reakciócsatornán belüli minimumnál pontosan az ellenkezője történik, ugyanis az adott termékcsatornabeli minimumok közül ennek van a legnagyobb energiája (relatív klasszikus energiája -4,08 kcal/mol, és a relatív adiabatikus energiája -7,60 kcal/mol). A legmélyebb energiaszintű minimum a HABS postMIN2, amelynek relatív klasszikus energiája -11,81 kcal/mol, és relatív adiabatikus energiája -15,27 kcal/mol. A minimumok és termékek relatív energiaszintjeit megfigyelve az is látszik, hogy termodinamikailag kedvezőbb az a termékcsatorna, amikor a klóratom a metil-csoportról szakítja le a hidrogént, és mivel a kinetikai gát is alacsony ezekben az esetekben, ezért ez termodinamikailag és kinetikailag is egy nagyon kedvező reakció. Emellett az a termékcsatorna rendelkezik a legnagyobb relatív energiával, amikor a CH_2I -csoportról vonja el a hidrogénatomot a klóratom.

A jód-absztrakció esetében a kinetikai, és a termodinamikai gát is jóval magasabb, így ez sokkal kedvezőtlenebb reakció. Viszont a minimumokat vizsgálva látható, hogy az a geometria van mélyebb szinten, amikor a klóratom oldalról támad. Valószínűleg sztérikus okai lehetnek ennek, ugyanis így a lehető legtávolabb van a klóratom a hidrogénatomoktól, ugyanis a másik esetben, amikor előlről támad, a jód is tartalmazó szénen lévő hidrogénekhez közel van a klóratom.

6.1.2 Szubsztitúció

Kutatói munkám alatt négyféle szubsztitúciós reakciót vizsgáltam: a hidrogén-szubsztitúciót, a jód-szubsztitúciót, a metil-szubsztitúciót, és a CH_2I -szubsztitúciót. Ezen reakciók energiaprofilját a 2. ábra mutatja be.



2. ábra: A szubsztitúciós reakciók sematikus energiadiagramja. Az ábrán feltüntetett különböző színű vonalak, különböző reakcióutakat jelölnek. A zölddel jelölt vonal a hidrogén-szubsztitúció, a narancssárgával jelölt vonal a metil-szubsztitúció, a lilával jelölt vonal a CH_2I -szubsztitúció, a rózsaszínnel jelölt vonal pedig a jód-absztrakciós reakcióutat jelöli. Az első oszlopban a reaktánsok, a másodikban az átmeneti állapotok, a harmadikban az adott termécsatornához tartozó minimumok, és a negyedikben a termékek szerkezetei és relatív energiái szerepelnek. A számok az adott energiákat jelölik, fekete színnel a legpontosabb klasszikus, piros színnel pedig a legpontosabb adiabatikus energiák vannak jelölve. A *-al jelölt stacionárius pont esetén a legpontosabb geometria MP2/aug-cc-pVDZ elméleti szinten van meghatározva.

Az egyes szubsztitúciós reakciócsatornákon belül többféle mechanizmust vettem figyelembe (Walden- és előlről-támadásos mechanizmus), viszont egyes reakciócsatornáknál (CH_2I -szubsztitúció, és a Walden-inverziós jód-szubsztitúciós termécsatornabeli minimum) nem találtam meg mind a két esetet. Ahogyan az az ábrán is látszik, a legkevesebb energiabefektetéssel járó reakció a jód-szubsztitúció lesz, ezen is belül a Walden-inverziós mechanizmus, amelynek relatív klasszikus energiája 13,59 kcal/mol, és a relatív adiabatikus energiája 13,13 kcal/mol. A többi reakciócsatorna már kifejezetten nagy energiagáttal rendelkezik, főleg az előlről-támadásos hidrogén-szubsztitúciós reakcióút (ezen is belül a HS FS TS2), amelynek klasszikus energiagátja 58,65 kcal/mol, az adiabatikus energiát figyelembe véve pedig 54,28 kcal/mol. Növekvő energiagát sorrendben haladva a Walden-inverziós jód-szubsztitúciót követi az előlről-támadásos jód-szubsztitúció, majd ezután a CH_2I -szubsztitúció, a Walden-inverziós hidrogén-szubsztitúció, a Walden-inverziós metil-szubsztitúció, a Walden-inverziós hidrogén-szubsztitúció második lehetséges kimenetele (HS W TS2), a Walden-inverziós

hidrogén-szubsztitúció harmadik lehetséges kimenetele (HS W TS3), az előlről-támadásos metil-szubsztitúció, az előlről-támadásos hidrogén-szubsztitúció első lehetséges kimenetele (HS FS TS1), az előlről-támadásos CH₂I-szubsztitúció és a végén az előlről-támadásos hidrogén-szubsztitúció második lehetséges kimeneteléhez tartozó átmeneti állapota (HS FS TS2). Az egyes reakciócsatornák közül csak a jód-szubsztitúció exoterm reakció, mivel annak energiája kisebb, mint a reaktánsoké. A többi reakció mind endoterm reakció. Az endoterm reakciók között is viszonylag nagy eltérés van, ugyanis a legkisebb, és legnagyobb relatív energiával rendelkező termékek (CH₂I-szubsztitúció és Walden-inverziós hidrogén-szubsztitúció) közötti különbség klasszikus esetben 14,71 kcal/mol, adiabatikus közelítésben azonban 12,75 kcal/mol. Az egyes termékcsatornákhöz tartozó minimumokat összehasonlítva is látszik, hogy a jód-szubsztitúció a legkedvezőbb, ugyanis kimagaslóan mély relatív energiaszinttel rendelkezik (−30,65 kcal/mol klasszikus esetben, és −29,63 kcal/mol az adiabatikus energiát is figyelembe véve).

A jód-szubsztitúció esetében csak az előlről-támadásos reakcióhoz találtam termékcsatornabeli minimumot. A Walden-inverziós átmeneti állapotot megtaláltam MP2/aug-cc-pVDZ elméleti szinten, viszont CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ elméleti szinten nem konvergált a számolás, ezen felül a termékcsatornabeli minimumot sem találtam meg. A két jód-szubsztitúciós reakcióút gátmagasságai közötti különbség sem elhanyagolható, ugyanis ennek értéke klasszikus esetben 6,91 kcal/mol, míg adiabatikus megközelítéssel 6,78 kcal/mol. Tehát kinetikailag kedvezőbb a Walden-inverziós mechanizmus szerint végbemenő jód-szubsztitúció. Ahogyan az előbb említettem a Walden-inverziós jód-szubsztitúciós reakcióútnak van a legkisebb kinetikai, és termodinamikai gátja a 2. ábrán feltüntetett reakcióutakon belül, viszont ha az előző fejezetben lévő energiaprofíllal is összehasonlítjuk, akkor megkaphatjuk az összeképet, ami azt mutatja, hogy még ez az energiagát is soknak számít a hidrogén-absztrakcióéhoz képest (12,23 kcal/mol különbség klasszikus értelemben, és 15,88 kcal/mol adiabatikus közelítéssel, a legkisebb relatív energiával rendelkező hidrogén-absztrakciós átmeneti állapothoz képest). Azonban az elmondható, hogy a jód-szubsztitúció kevesebb energiabefektetést igényel a jód-absztrakciónál. Ezen túl, ha a termékcsatornabeli minimumokat tekintjük, akkor látható lesz, hogy számottevő az energiakülönbség a legkisebb és a legnagyobb relatív energiával rendelkező között (53,73 kcal/mol klasszikus-, és 47,64 kcal/mol adiabatikus esetben). Valószínűsíthető, hogy ennek a

magyarázata is sztérikus okokra vezethető vissza, ugyanis a jód- és a klóratom nagy méretükből, és közelségükből eredő taszítása nagy energiatöbblettel jár, így ezeknek a távolodása természetesen ennek ellenkezőjét váltja ki.

A CH_2I -szubsztitúció során a klóratom hatására a CH_2I -csoport leszakad, és így keletkezik CH_2I és CH_3Cl . Ebben az esetben csak a Walden-inverziós reakcióút esetén tudtam feltérképezni a reakciót teljesen, ugyanis az előlről-támadásos reakcióútnál csak az átmeneti állapotot találtam meg, viszont az ehhez tartozó termékcsatornabeli minimumot nem. Ez a reakció már jóval nagyobb energiagáttal rendelkezik, mint a jód-szubsztitúció (relatív klasszikus energiája 34,24 kcal/mol, míg a relatív adiabatikus energiája 32,55 kcal/mol, ha a Walden-inverziós CH_2I -szubsztitúciót tekintjük). Tehát elég nagy kinetikai gáttal rendelkezik, és emellett mivel endoterm reakció, ezért termodinamikailag sem kedvezményezett reakció. Ahogyan azt az ábra is mutatja, a Walden-inverziós CH_2I -szubsztitúció kinetikailag kedvezőbb reakció, mint az előlről-támadásos mechanizmus szerint történő párja. Megfigyelhetjük ebben az esetben is, hogy az átmeneti állapot, és a termékcsatornához tartozó minimum relatív energiaértékeik közötti különbség itt is jelentős (26,64 kcal/mol). Ez is magyarázható a geometriaváltozással előidézett számottevő sztérikus hatások csökkenésével, ugyanis a CH_2I keletkezése közben a kötésszögek jelentős változáson mennek keresztül, és emellett a CH_3Cl tetraéderes geometriája is egy energetikailag nagyon kedvező szerkezet.

A hidrogén-szubsztitúció esetében sikerült feltérképezni a Walden-inverziós és az előlről-támadásos reakcióutakat is. Érdekes megemlíteni, hogy mind a két esetben 3-3 fajta kimenetel lehetséges. Az előlről-támadásos reakciók során csak a metil-csoportról szorítja le a hidrogént a klóratom, viszont más-más orientáció mellett. Az egyik esetben az etil-jodid eredetileg nyílt állásban helyezkedik el, viszont a másik két esetben ún. Gauche-állásban vannak, ahol a jód a klóratomhoz képest különböző oldalon található a két szerkezetnél. A Walden-inverziós reakcióknál az első lehetséges kimenetel, amikor az etil-jodid eredetileg nyitott állásban van, a második esetben úgyszintén ún. Gauche-állásban van (ennél a két esetben a metil-csoportról szorítja le a hidrogént a klóratom), és a harmadik esetben a klóratom a jódatomot tartalmazó szénen támadja meg, így leszorítva a hidrogént. Így tehát a termékcsatornához tartozó egyes konformereket is feltüntettem. Mint ahogy az látható az ábrán is, a Walden-inverziós hidrogén-szubsztitúció mind a három esete kisebb energiagáttal rendelkezik, mint az előlről-támadásos hidrogén-szubsztitúciós reakcióké (a legnagyobb és a legkisebb energiával rendelkezők között

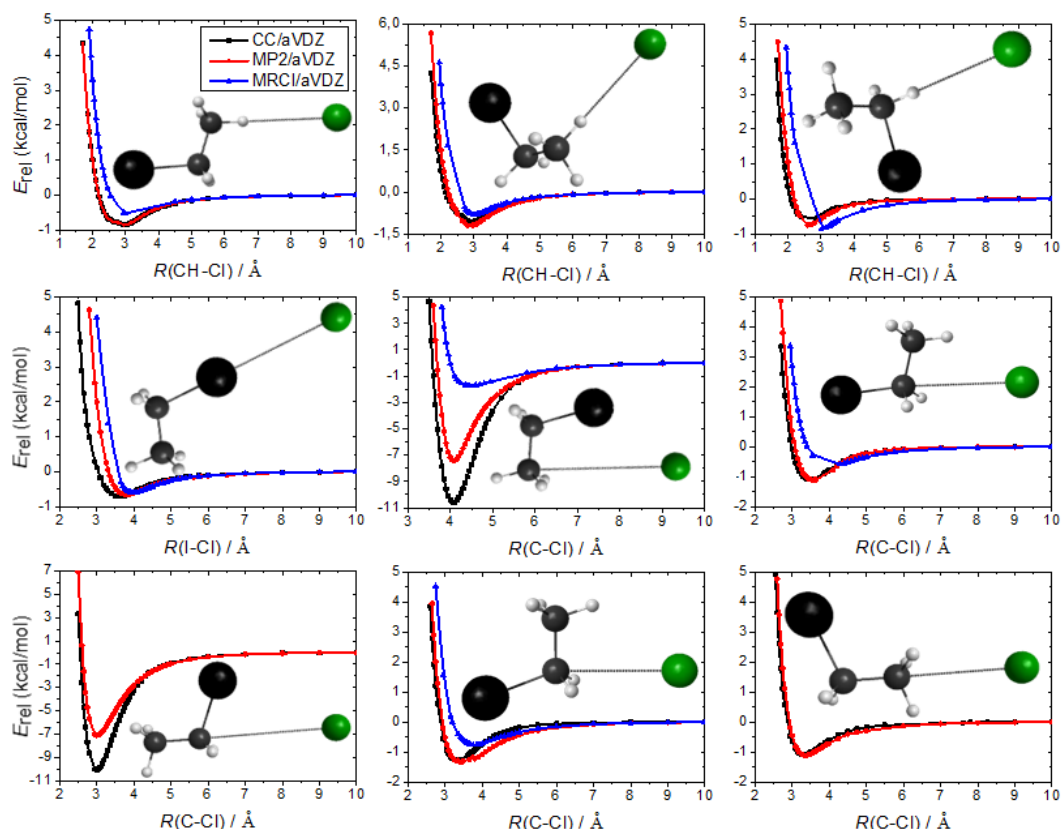
klasszikus értelemben 15,58 kcal/mol, adiabatikus megközelítéssel pedig 15,47 kcal/mol a különbség), így ezek kedvezőbb reakcióútak. A Walden-inverziós reakciók között az a kimenetel rendelkezik kisebb relatív energiával, amelynél nyitott állású etil-jodidból indulunk ki. Abban az esetben, amikor a klóratom és a jódatom egy szénen fognak elhelyezkedni, nem találtam termékcsatornához tartozó minimumot, viszont az látszik, hogy ez a termékcsatorna rendelkezik a legmagasabb relatív energiával (klasszikus energiája 23,94 kcal/mol, míg relatív adiabatikus energiája 18,28 kcal/mol). Emellett az is elmondható, hogy az összes reakciócsatorna közül az előlről-támadásos hidrogén-szubsztitúció rendelkezik a legmagasabb energiagáttal (ezen is belül a Gauche-állású etil-jodidból kiinduló reakcióút). Ahogy látható a termékcsatornabeli minimumok pont ellenkező energiasorrendben vannak, amit egyértelműen a jód- és klóratom helyzete határoz meg. Érdekes módon a hidrogén-szubsztitúciós termékcsatornát megfigyelve észrevehetjük, hogy a minimumok (HS FS postMIN1 és HS W postMIN1 esetében) magasabb energiaszinten vannak, mint a termékek, így ez azt is jelentheti, hogy ha közöljük a rendszerrel a megfelelő aktiválási energiát, akkor ez egy gyorsabb lefolyású reakció lesz, mint a többi (de természetesen ennek a reakciócsatornának van a legnagyobb kinetikai gátja az átmenetiállapotok magas energiaszintje miatt). Végezetül, mivel a hidrogén-szubsztitúciós reakciók termékcsatornáit rendelkeznek a legnagyobb relatív energiával ($\text{C}_2\text{H}_4\text{ClI} + \text{H}$, ezen is belül amikor a klór- és a jódatom egy szénen találhatóak), ezért elmondható, hogy mind kinetikailag, mind termodinamikailag ezek a legkevésbé preferált reakciócsatornák.

A metil-szubsztitúció során is sikerült feltérképeznem az előlről-támadásos és a Walden-inverziós reakciókat egyaránt. Ebben az esetben viszont csak ez a két eset van, de a Walden-inverziós reakcióúthoz kettő minimum is rendelhető (az egyiknél az etil-jodid nyílt állású, a másikban zárt állású). Itt is, ahogy az előzőekben is, csak a legkisebb energiával rendelkező minimumot tüntettem fel az ábrán az átláthatóság kedvéért. Ahogyan az látható, a Walden-inverziós metil-szubsztitúció rendelkezik kisebb kinetikai gáttal, ami első ránézésre érdekes lehet, ugyanis a szerkezeteket megfigyelve látható, hogy a klór- és a jódatom pont, hogy az előlről-támadásos reakció során van távolabb egymástól, tehát logikusan az következne belőle, hogy mivel ott kisebb a sztérikus tasztítás, ezért annak lesz kisebb az energiagátja (de a gyakorlatban mégis az ellentétje mondható el). Ahhoz képest az ezek közötti energia különbség nem elhanyagolható, ugyanis klasszikus értelemben 11,23 kcal/mol, míg adiabatikus esetben 11,38 kcal/mol

az energiakülönbség a kettő átmeneti állapot között. Az ezekhez tartozó minimumok energiasorrendje is követi ezt a trendet, viszont itt már jóval kisebb a kettő közötti különbség (0,59 kcal/mol klasszikus-, és 0,41 kcal/mol adiabatikus esetben). Végezetül a termékcsatornát megfigyelve elmondható, hogy ez is egy endoterm reakció (14,74 kcal/mol klasszikus- és 10,13 kcal/mol adiabatikus esetben a relatív energiája), viszont a többi termékcsatornához képest közép tájt helyezkedik el relatív energiaszint szempontjából.

6.2 Bemeneti csatornák vizsgálata

Ebben a fejezetben a bemeneti csatornákat vizsgáltam különböző módszerek és bázisok segítségével, ugyanis a számítások során nem találtam reaktánsoldali minimumot egyik esetben sem. A számítást úgy végeztem minden esetben, hogy az adott orientációban a klóratom távolságát változtattam a vele kölcsönható atom (az etil-jodid molekula egy adott atomja) között, melynek értékeit 1,3-10 Å között változtattam. A végtelen távolságnak a 10 Å távolságot tekintettem. Ezt a 3. ábra mutatja be.



3. ábra: Az egyes reakciókimenetekhez tartozó bemeneti csatornák leírására szolgáló energiaprofilok, melyeknél az energia változását tüntettem fel a magtávolság függvényében. A bal felső első diagram jobb felső sarkában található az egyes görbék jelmagyarázata. Az fekete vonallal jelölt számolások CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ elméleti szinten, a pirossal jelölt számolások MP2/aug-cc-pVDZ elméleti szinten történtek, míg a késsel jelölt számolások MRCI módszer segítségével lettek számolva aug-cc-pVDZ bázis mellett. Az egyes diagramokban feltüntettem a hozzájuk tartozó orientációkat.

Legelőször is a módszerek alapvető különbségéről szeretnék írni pár szót. Az MRCI módszer alapjaiban annyiban különbözik a CCSD(T) és MP2 módszerektől, hogy itt már minden fontos konfigurációt figyelembe veszünk, és ezek alapján történik a számolás. Tehát egy már más módszerrel kiszámított konfigurációkat használunk fel (ezek lesznek a referencia konfigurációk), és ezek segítségével folytatjuk tovább a számítást. Az összes referencia konfigurációhoz generálunk egy determináns, így a konfigurációk száma megegyezik, mivel ha egy egyszeresen gerjesztett determináns kétszeres gerjesztését szeretnénk megkapni, akkor ez már az alapállapotnak a háromszorosan gerjesztett változata lesz. Mivel a referencia konfigurációknak a kiválasztása önkényes, ezért a számításokat képző ún. CI sor hossza is önkényes megfontolások alapján történik, így ez a módszer nem lesz méretkonzisztens a CCSD(T) és MP2 módszerekkel szemben állva.

Felülről az első három diagramm azt az esetet ábrázolja, amikor hidrogén-absztrakció megy végbe. Az első eset, amikor a klóratom a jódtól legtávolabbi hidrogénatomot vonja el, a második amikor a metil-csoporton lévő, jódhoz közelebbi hidrogénatomok közül az egyiket vonja el, és a harmadik eset amikor a jódatom melletti egyik hidrogénatomot vonja el a klóratom. Ahogy az látható a CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ elméleti szinten számolt energiaértékek nagy átfedésben vannak az MP2/aug-cc-pVDZ elméleti szinten számoltakkal (főleg az első két esetben). A nagyobb eltérés az MRCI módszerrel számolt energiaértékek között van, ezen is belül a harmadik esetben van a legnagyobb eltérés, ugyanis itt a számolás során több paraméternél nem konvergált a számítás, így a görbe minimumának környékén nincs megfelelő számú pont. Az első esetben az egyensúlyi magtávolság 2,90-3,00 Å-ra, a második esetben 2,85-3,10 Å-ra, és a harmadik esetben 2,75-2,95 Å-ra tehető.

A negyedik diagramm (második sor első) a jód-absztrakció kimeneteléhez tartozó egyensúlyi magtávolság diagrammját mutatja be. Esetünkben mind a három módszernél megfelelő számú ponttal tudtam számolni, így tökéletesen látszik a módszerek közötti különbség ugyanis mindhárom esetnél más-más magtávolságnál van az energiaminimum. CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ elméleti szinten 3,60 Å körül, MP2/aug-cc-pVDZ elméleti szinten 3,8 Å körül, míg MRCI/aug-cc-pVDZ elméleti szinten 4 Å körül található meg a minimum.

Az ötödik és hatodik diagramm a hidrogén-szubsztitúció lehetséges kimeneteleit reprezentálja, és ezen felül a hatodik diagramm még a jód-szubsztitúció egyik esetét is ábrázolja. Az első esetnél (amikor is a klóratom a metilcsoportot támadja ún. előlről-támadásos mechanizmussal) látható, hogy itt a legnagyobb az eltérés a módszerek között. A különböző módszerekkel számított egyensúlyi magtávolsághoz tartozó energiaértékekben van a legnagyobb különbség, ahogy az az ábrán is látható. Az ezekből a számításokból kapott egyensúlyi magtávolság értékek is eltérnek, főleg az MRCI módszer által szolgáltatott eredmények, ugyanis az MP2 és CCSD(T)-F12b elméleti szinten számoltak alapján az egyensúlyi magtávolság 4,10 Å körül, míg az MRCI számítások alapján ez az érték 4,45 Å környékén található. A másik esetnél (hatodik diagramm) az egyes módszerek eredményei már jobb átfedésben vannak, de itt is nagyobb eltérést mutat az MRCI módszer, bár ennek egyik oka az, hogy a minimum környékén kevés pont van (mivel a számolások nem konvergáltak). Az MP2 és CCSD(T)-F12b módszerek által kapott eredmények azt mutatják, hogy az egyensúlyi magtávolság 3,50-3,55 Å körül, míg az MRCI módszer által szolgáltatott eredmények alapján ez 4,00-

4,30 Å környékén található ebben az esetben. A módszerek által kapott eredmények igen jelentős eltéréseiből is látszik, hogy az MRCI módszer ebben az esetben nagyon pontatlan eredményt adott.

A hetedik és a nyolcadik (alsó sor első és második) diagrammja tartalmazza azt az esetet, amikor a klóratom a CH₂I-csoportot támadja meg előlről, és alulról. Mind a két eset egyszerre mutatja be a jód-szubsztitúciót, és a metil-szubsztitúciót is. Az első esetben, ha jód-szubsztitúcióról beszélünk akkor, ez az ún. előlről-támadásos mechanizmus, viszont a metil-szubsztitúció esetében ez a Walden-inverziós mechanizmus. Ezt az esetet nem tudtam MRCI módszerrel megvizsgálni, ugyanis nem konvergáltak a számolások ezen az elméleti szinten. Az MP2 és CCSD(T)-F12b módszereknél egyensúlyi magtávolságra mind a két esetben az jött ki, hogy ez az érték 3,00 Å körül található. Az egyedüli eltérés esetünkben az egyensúlyi magtávolságokhoz rendelhető energiaértékek, ugyanis az eltérés körülbelül 3 kcal/mol. A második eset a Walden-inverziós jód-szubsztitúciót, és az előlről-támadásos metil-szubsztitúciót ábrázolja. Jelen esetben mind a három módszer számításai konvergáltak. Itt is nagyobb átfedést mutatnak az MP2 és CCSD(T)-F12b módszerek által kapott eredmények, amelyek szerint az egyensúlyi magtávolság 3,30 Å körüli érték. Az MRCI módszer segítségével kapott eredmények alapján ez az érték 3,75 Å környékén található.

Az utolsó diagramm a CH₂I-szubsztitúció esetét ábrázolja, ezen is belül a Walden-inverziót. Az előlről-támadásos CH₂I-szubsztitúció esetét is figyelembe vettem, viszont a számolások nem konvergáltak egyik esetben sem. A Walden-inverziós esetről is, csak az MP2 és CCSD(T)-F12b elméleti szinten lévő számolások konvergáltak, amelyek itt is nagy átfedést mutatnak. Ezen számolások alapján az egyensúlyi magtávolság érték 3,30-3,35 Å környékére tehetőek.

6.3 A stacionárius pontok energiaértékei

A továbbiakban szeretném bemutatni a munkám során talált összes stacionárius pontra számolt energiaértéket táblázatos formában, amely tartalmazza a különböző módszerekkel, és bázisokkal számított értékeket, és ezen felül a korrekciós számításokat is. Ezen értékeket két külön táblázatba foglaltam össze. Az 1. táblázat mutatja be az egyes

stacionárius pontokra kapott energiaértékeket MP2 és CCSD(T)-F12b elméleti szinteken különböző bázisok mellett.

Stacionárius pontok	MP2/DZ ^a	MP2/ Δ zpe ^b	CC/DZ ^c	CC/ Δ zpe ^d	CC/TZ ^e	CC/QZ ^f
CH2I S FS TS	65,86	-2,11	57,54	-1,81	57,79	57,77
CH2I S W MIN1	13,16	-3,16	6,47	-3,29	6,99	6,85
CH2I S W MIN2	13,06	-2,69	6,54	-3,36	7,05	6,92
CH2I S W TS	39,44	-1,33	34,01	-1,69	33,91	33,86
HABS TS1	2,53	-4,29	1,04	-4,30	1,52	1,46
HABS TS2	5,69	-4,75	-	-	-	-
HABS TS3	1,95	-3,44	0,32	-4,11	0,96	0,96
HABS TS4	16,75	-3,39	15,94	-3,76	15,70	15,30
HABS MIN1	-2,22	-3,40	-5,75	-3,81	-4,85	-4,93
HABS MIN2	-3,09	-3,33	-10,37	-3,46	-9,86	-10,13
HABS MIN3	-2,00	-3,41	-5,51	-3,52	-4,48	-4,49
HS FS TS1	60,96	-4,47	56,04	-4,35	56,81	56,78
HS FS TS2	63,64	-3,98	57,76	-4,36	58,49	58,46
HS FS TS3	59,12	-4,32	60,11	-4,23	60,95	60,88
HS W TS1	44,52	-4,20	42,40	-4,26	42,90	42,85
HS W TS2	45,70	-3,83	43,80	-4,06	44,39	44,33
HS W TS3	51,10	-4,20	48,70	-4,56	49,40	49,33
HS FS MIN1	17,04	-5,07	19,10	-4,90	20,65	20,59
HS FS MIN2	19,06	-5,11	20,67	-4,84	22,18	22,09
HS FS MIN3	18,97	-5,07	20,66	-4,86	22,22	22,14
HS W MIN1	17,08	-5,11	20,97	-5,07	22,46	22,37
HS W MIN2	19,12	-5,17	19,18	-5,04	20,64	20,58
I ABS TS1	26,80	-0,43	23,39	-0,72	22,93	22,61
I ABS MIN1	16,55	-2,80	8,88	-3,05	8,47	7,89
I ABS MIN2	15,75	-2,73	8,37	-2,96	8,02	7,47
IS FS TS	26,80	-0,37	23,39	-0,59	22,93	22,61
IS W TS	13,59	-0,46	-	-	-	-
IS FS MIN	-26,50	0,98	-27,61	1,02	-27,43	-27,74
Me S FS TS	62,12	-2,00	54,24	-2,16	54,61	54,65
Me S W TS	48,02	-1,54	43,03	-2,31	43,21	43,13
Me S FS MIN	15,98	-4,11	12,06	-4,25	12,98	12,82
Me S W MIN1	15,20	-4,23	11,50	-4,07	12,37	12,23
Me S W MIN2	15,24	-3,96	11,47	-4,13	12,35	12,22
C ₂ H ₄ + I + HCl	0,04	-4,85	-1,61	-4,99	-1,78	-2,15
CH ₂ I + CH ₃ Cl	15,35	-3,51	8,05	-3,69	8,54	8,33
C ₂ H ₄ I + HCl	2,94	-4,64	-1,73	-4,80	-1,05	-1,16
C ₂ H ₄ I (CH ₂ I csoport) + HCl	1,17	-4,43	-6,59	-4,31	-6,33	-6,69
C ₂ H ₄ ClI + H	17,31	-5,35	19,46	-5,26	20,94	20,87
C ₂ H ₄ ClI(CHClI csoport) + H	19,11	-5,76	21,72	-5,66	23,39	23,32
C ₂ H ₄ ClI (zárt állás) + H	26,44	-5,41	21,17	-5,30	22,66	22,57
C ₂ H ₅ + ICl	18,32	-3,16	10,40	-3,31	9,81	9,17
C ₂ H ₅ Cl + I	-22,64	0,72	-23,65	0,73	-23,62	-23,89
CH ₂ ClI + CH ₃	17,25	-4,52	13,16	-4,61	13,93	13,86

1. táblázat: A reakció stacionárius pontjainak relatív energiaértékei különböző elméleti szinteken. Az első oszlop tartalmazza az adott stacionárius pontot. A további oszlopok különböző elméleti szinteken számolt energiaértékeket tartalmaznak: ^aMP2/aug-cc-pVDZ; ^bMP2/aug-cc-pVDZ elméleti szinten számolt zérusponti energia; ^cCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ; ^dCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ elméleti szinten számolt zérusponti energia; ^eCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ elméleti szinten számolt relatív energia értékek geometria optimalás nélkül; ^fCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ elméleti szinten számolt relatív energia értékek geometria optimalás nélkül. Az energia értékek kcal/mol-ban értendőek.

A táblázat üres részeinél az adott stacionárius pont esetén a számítás nem konvergált az adott elméleti szinten. Mint ahogy az látható a táblázatot megfigyelve, az MP2/aug-cc-pVDZ és CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ elméleti szinteken számolt energiaértékek közötti különbség számottevő. A legnagyobb eltérés a CH₂I FS TS-nél

(előlről-támadásos CH_2I -szubsztitúciós átmeneti állapotánál) figyelhető meg, ugyanis ebben az esetben az eltérés 8,32 kcal/mol. Emellett a legtöbb esetben 5-7 kcal/mol nagyságrendű eltérés van a két módszer között, így látható a CCSD(T)-F12b és MP2 módszer közötti nagy eltérés. Az is látható, hogy a CCSD(T)-F12b módszer eredményei különböző bázisok mellett már nem mutatnak akkora eltérést. A CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ és CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ elméleti szinteken számolt eredmények közti legnagyobb eltérés a HS FS MIN3-nál (előlről-támadásos hidrogén-szubsztitúció termékcsatornabeli minimumánál) van, ami 1,55 kcal/mol. A CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ és CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ (szintén geometria optimalás nélkül) elméleti szintek esetén is a HS FS MIN3-nál van a legnagyobb eltérés, amely 1,48 kcal/mol. Abban az esetben, ha az aug-cc-pVDZ/aug-cc-pVQZ bázisok közötti különbséget nézzük meg, akkor nem haladja meg egyik esetben sem a különbség a 0,58 kcal/mol nagyságot, amely rávilágít az explicit módszerek (esetünkben CCSD(T)-F12b) nagyon jó báziskonvergenciájára. A zérusponti energiákat megtekintve észrevehető, hogy minden esetben csökkentek az energiaértékek a reaktánsokhoz viszonyítva, kivéve az IS FS postMIN (előlről-támadásos jód-szubsztitúciós termékcsatornabeli minimum) és $\text{C}_2\text{H}_5\text{I} + \text{Cl}$ termékek esetén mindkét elméleti szinten.

A termékcsatornákat megfigyelve látható, hogy míg egyes termékek MP2/aug-cc-pVDZ elméleti szinten endotermicitást mutatnak, addig a CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ elméleti szinten ezek már exoterm reakciók lesznek. Ez a jelenség a két hidrogén-absztrakciós termékcsatornánál figyelhető meg.

A munkám során a stacionárius pontokra korrekciós számolásokat végeztem. Először is pár szóban ismertetni szeretném ezeket a korrekciókat. A δT korrekcióra azért van szükség, mivel a CCSD(T) módszernél a háromszoros gerjesztéseket perturbatív közelítéssel számítjuk ki (ellentétben az egyszeres és kétszeres gerjesztésekkel), amely szintén energia különbséget okoz az egzakt eredményhez képest. A $\delta(Q)$ korrekciónál a négyszeres gerjesztéseket is figyelembe vesszük. A spinpálya-korrekció esetében a spinpálya csatolásból eredő energia különbséget vesszük figyelembe. Ezeket az értékeket tartalmazza 2.táblázat.

Stacionárius pontok	$\Delta_{\text{törzs}}^a$	δT^b	$\delta(Q)^c$	Δ_{so}^d	$E_{\text{klasszikus}}^e$	$E_{\text{adiabatikus}}^f$
CH2I S FS TS	0,30	-0,82	-0,43	0,90	57,72	55,91
CH2I S W MIN1	0,19	-0,24	-0,04	0,83	7,60	4,31
CH2I S W MIN2	0,20	-0,24	-0,04	0,83	7,67	4,31
CH2I S W TS	0,34	-0,52	-0,34	0,90	34,24	32,55
HABS TS1	-0,10	-0,14	-0,17	0,90	1,95	-2,34
HABS TS2	-0,16	-0,13	-0,16	0,91	6,15	1,41
HABS TS3	-0,17	-0,13	-0,18	0,89	1,36	-2,75
HABS TS4	0,40	-0,46	-0,64	-0,89	13,70	9,94
HABS MIN1	0,04	-0,33	-0,14	-0,03	-5,38	-9,19
HABS MIN2	0,45	-0,15	-0,15	-1,83	-11,81	-15,27
HABS MIN3	-0,12	-0,20	-0,08	0,80	-4,08	-7,60
HS FS TS1	0,08	-0,42	-0,36	0,91	56,99	52,65
HS FS TS2	-0,01	-0,37	-0,35	0,91	58,65	54,28
HS FS TS3	0,01	-0,37	-0,34	0,91	61,10	56,86
HS W TS1	0,00	-0,32	-0,36	0,91	43,07	38,81
HS W TS2	0,03	-0,24	-0,29	0,91	44,74	40,67
HS W TS3	0,02	-0,28	-0,39	0,91	49,60	45,04
HS FS MIN1	-0,21	0,08	-0,17	0,92	21,20	16,30
HS FS MIN2	-0,15	0,09	-0,17	0,92	22,78	17,94
HS FS MIN3	-0,19	0,09	-0,17	0,92	22,79	17,92
HS W MIN1	-0,14	0,09	-0,17	0,92	23,08	18,01
HS W MIN2	-0,18	0,08	-0,17	0,92	21,23	16,19
I ABS TS1	0,60	-1,09	-0,64	-0,98	20,50	19,79
I ABS MIN2	0,80	-0,16	-0,04	0,93	9,41	6,36
I ABS MIN1	0,79	-0,17	-0,04	0,93	8,98	6,02
IS FS TS	0,60	-1,10	-0,64	-0,97	20,50	19,91
IS W TS	-	-	-	-	-	-
IS FS MIN	0,73	-0,01	-0,02	-3,61	-30,65	-29,63
Me S FS TS	0,29	-0,79	-0,43	0,91	54,62	52,46
Me S W TS	0,26	-0,52	-0,38	0,90	43,39	41,08
Me S FS MIN	0,04	-0,06	-0,07	0,93	13,66	9,41
Me S W MIN1	0,05	-0,06	-0,07	0,93	13,07	9,00
Me S W MIN2	0,05	-0,06	-0,07	0,93	13,06	8,93
C ₂ H ₄ + I + HCl	1,16	-0,08	-0,04	-5,90	-7,01	-11,99
CH ₂ I + CH ₃ Cl	0,32	-0,23	-0,02	0,84	9,23	5,53
C ₂ H ₄ I + HCl	0,03	-0,19	-0,04	-	-1,36	-6,16
C ₂ H ₄ I (CH ₂ I csoport) + HCl	0,67	-0,18	-0,14	-	-6,35	-10,65
C ₂ H ₄ ClI + H	-0,13	0,08	-0,17	-	20,65	15,39
C ₂ H ₄ ClI(CHClI csoport) + H	-0,23	0,13	-0,20	0,93	23,94	18,28
C ₂ H ₄ ClI (zárt állás) + H	-0,18	0,09	-0,17	0,93	23,24	17,94
C ₂ H ₅ + ICl	0,99	-0,16	-0,02	0,93	10,90	7,59
C ₂ H ₅ Cl + I	1,14	0,02	0,02	-5,93	-28,65	-27,93
CH ₂ ClI + CH ₃	0,16	-0,11	-0,09	0,93	14,74	10,13

2. táblázat: A reakció stacionárius pontjaira kapott korrekciós számítások relatív energiaértékei kcal/mol egységben. Az első oszlop tartalmazza az egyes stacionárius pontokat. A többi oszlop tartalma jelölés szerint: ^atörzs korrekció; ^b δT korrekció; ^c $\delta(Q)$ korrekció; ^dspin-pálya korrekció; ^erelatív klasszikus energia, mely tartalmazza a CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ elméleti szinten optimált energia-, és az összes korrekciós energiaértéket; ^frelatív adiabatikus energia, amely tartalmazza a relatív klasszikus energiaértékeket, és emellett a zérusponyi energiaértékeket.

A törzskorrekció számítást CCSD(T)/aug-cc-pwCVTZ elméleti szinten számoltam úgy, hogy az ún. *frozen-core* számításból nyert eredményt kivontam az ugyanezen elméleti szinten számolt *all-electron* számítás eredményéből, így kiszámolva a törzselektronok korrelációját is. Ahogy az látható, a törzskorrekció minden esetben

pozitív hozzájárulással adódik hozzá a relatív energiához, kivéve a hidrogén-absztrakciós és hidrogén-szubsztitúciós reakciócsatorna eseteinél. A legnagyobb törzskorrekcióval a jód-absztrakciós és a jód-szubsztitúciós reakciócsatornák rendelkeznek, amelyek nagyságrendileg 0,73-0,80 kcal/mol tartományba esnek bele. A termékcsatornát megfigyelve az az eset rendelkezik a legnagyobb törzskorrekcióval (1,16 kcal/mol), amelynél a reaktánsok 3 fragmensre disszociálnak. Természetesen ez magyarázható a jódatom jelenlétével, ugyanis ő rendelkezik a legtöbb törzselektronnal.

A δT és $\delta(Q)$ korrekciók esetén CCSDT(Q)/cc-pVDZ elméleti szinten mentek a számolások. A δT korrekció szinte minden esetben negatív értéket vett fel, kivéve a hidrogén-szubsztitúciós termékcsatornák, és a jód-szubsztitúciós termékek esetét. Tehát a hidrogén-szubsztitúciónál csak a termékcsatornához tartozó minimumokhoz rendelhető negatív δT korrekció és a hidrogén-szubsztitúcióhoz tartozó termékekhez (ugyanis a hidrogén-szubsztitúciós reakciócsatornához tartozó átmeneti állapotokhoz ugyanúgy negatív δT korrekció rendelhető). Ezen értékek nagyon közel állnak egymáshoz (0,8-0,9 kcal/mol), kivétel az a termékcsatorna, amikor a hidrogén-szubsztitúció során a jód- és klóratom egy szénatomra kerülnek. A legkisebb δT korrekcióval rendelkező átmeneti állapot az IS FS TS (előlről-támadásos jód-szubsztitúciós reakciócsatornához tartozó átmeneti állapot), melynek értéke $-1,10$ kcal/mol.

A $\delta(Q)$ korrekció esetében már jóval kevesebb a kivétel az alól, hogy pozitív értéket vesz fel. Ugyanis itt csak egyetlen termékcsatornánál figyelhető meg ez, a jód-szubsztitúciós termékekénél ($C_2H_5Cl + I$), ahol ennek a korrekciónak az értéke 0,02 kcal/mol. A $\delta(Q)$ korrekció mindenhol kis negatív értéket vesz fel, ugyanis egyik esetben sem haladja meg a $-0,64$ kcal/mol értéket. A legnagyobb negatív értéket a jód-absztrakciós reakciócsatornánál figyelhetjük meg ($-0,64$ kcal/mol).

A spin-korrekció értékek MRCI/aug-cc-pVDZ elméleti szinten lettek meghatározva. A spin-korrekció esetében a kiugró értékeket (lásd később a negatív értékek értelmezésénél) leszámítva, mindegyik esetben pozitív értéket vesz fel, és nagyságrendileg is közel állnak egymáshoz (0,8-0,9 kcal/mol). Kiugró negatív értéket a legtöbb esetben akkor figyelhetünk meg, amikor a C-I kötés meghosszabbodik, vagy esetleg fel is bomlik. A HABS postMIN2 esetében a támadó klóratom hatására nem csak a C-H kötés nyúlik meg, hanem a C-I kötés is, ezért ennek következtében a spin-pálya korrekció is egy negatív értéket vesz fel. A többi esetben is akkor figyelhető meg negatív érték a spin-pálya korrekciónál, amikor a C-I kötés meghosszabbodik, tehát a jód-absztrakciós, és jód-szubsztitúciós reakció- és termékcsatornáknál. A legnagyobb

mértékű spin-pálya korrekció a három terméket tartalmazó termékcsatornánál figyelhető meg ($\text{C}_2\text{H}_4 + \text{I} + \text{HCl}$), amelynek mértéke $-5,9$ kcal/mol. Tehát ebből is látszik, hogy a jódatom van a legnagyobb hatással a spin-pálya felhasadásra.

Az 1. és a 2. táblázatot összehasonlítva megfigyelhető, hogy a korrekciós számításból eredő energiaváltozások minden esetben jelentősek. A legnagyobb különbséget az előbb említett termékcsatornánál figyelhetjük meg, ahol is $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{I} + \text{HCl}$ keletkezik. A CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ elméleti szinten számított geometria optimált energia érték, és a $E_{\text{klasszikus}}$ érték közötti különbség ebben az esetben 5,40 kcal/mol. A többi esetet is figyelembe véve a különbségeknek a nagyságrendje 1-2 kcal/mol, mely úgyszintén mutatja a korrekciós számításoknak a fontosságát.

A kutatómunkám befejeztével a termékcsatornákra kapott eredményeimet összevetettem a kísérleti eredményekkel, viszont csak 3 termékcsatorna volt elérhető, amelyet kísérleti úton határoztak meg. Ezeket az értékeket a 3. táblázat tartalmazza.

3. táblázat: Az egyes termékcsatornák reakcióhőjét tartalmazó táblázat 0 K-en. Az első oszlop tartalmazza az adott termékcsatornákat, a második és harmadik oszlop a kísérletileg meghatározott reakcióhőket és annak hibaértékeit, a negyedik oszlop pedig az általam meghatározott reakcióhő értékeket kcal/mol egységben kifejezve.

	Kísérleti eredmények		Elméleti eredmények
Termékcsatorna	ΔH° (kcal/mol)	Hiba (kcal/mol)	ΔH° (kcal/mol)
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{I} + \text{HCl}$	-12,49	$\pm 0,12$	-11,99
$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{ICl}$	5,28	$\pm 0,13$	7,59
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{I}$	-28,22	$\pm 0,13$	-27,93

A kísérleti eredményeket, és azoknak hibáit megfigyelve látható, hogy egyik esetben sem egyeznek meg az értékek hibahatáron belül. Két esetben az értékek közel állnak egymáshoz, viszont még így sem esnek bele a hibahátárba. A harmadik esetben ($\text{C}_2\text{H}_5 + \text{ICl}$) az értékek nagy mértékben eltérnek, így a hibát is figyelembe véve nem esik bele az általam meghatározott érték a kísérleti érték tartományába, ami az elmélet és/vagy a kísérlet hibájára utal.

7. Összefoglalás

Kutatómunkám során a $\text{C}_2\text{H}_5\text{I} + \text{Cl}$ reakció potenciálisenergia-felületét térképeztem fel különböző kvantumkémiai módszerek segítségével. Az egyes reakciókhoz tartozó stacionárius pontoknak a szerkezetét először MP2/aug-cc-pVDZ elméleti szinten határoztam meg, majd a kapott optimált szerkezeteket felhasználva a CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ elméleti szinten is meghatároztam a potenciálisenergia értékeket, és harmonikus frekvenciaszámításokat végezve megkaptam a stacionárius pontokhoz tartozó zérusponthoz viszonyított energiaértékeket. Ezután elvégeztem a stacionárius pontokra a megfelelő korrekciós számításokat, a törzskorrekciót, a δT korrekciót, a $\delta(Q)$ korrekciót, és a spin-pálya korrekciót. A törzskorrekciót úgy kaptam meg, hogy az ún. *frozen-core* számítások értékeit kivontam az *all-electron* számítások eredményeiből. A törzskorrekció számításokat CCSD(T)/aug-cc-pwCVTZ elméleti szinten határoztam meg (a jódatom jelenléte miatt még aug-cc-pwCVTZ-PP bázist is alkalmaztam). A δT és $\delta(Q)$ korrekciókat a CCSD(T), CCSDT(Q) és CCSDT módszerek segítségével kaptam meg cc-pVDZ (és a jódatom miatt cc-pVDZ-PP) bázis mellett. Végezetül a spin-pálya korrekció számításokat is elvégeztem, melyeket az MRCI módszerrel számítottam aug-cc-pVDZ (és úgyszintén a jódatom miatt aug-cc-pVDZ-PP) bázis mellett.

A reakció esetén hat féle reakciócsatornát vettem figyelembe: hidrogén-absztrakció, jód-absztrakció, hidrogén-szubsztitúció, jód-szubsztitúció, CH_2I -szubsztitúció, és metil-szubsztitúció. Két féle reakció mechanizmust különböztettem meg minden esetben: Walden-inverziós és előlről-támadásos (*front-side*) mechanizmust (bár nem minden esetben találtam meg mind a két féle mechanizmushoz tartozó stacionárius pontokat). A termékcsatorna szempontjából figyelembe vettem az egyes termékek konformereit is. Ezután elkészítettem a reakció energiaprofiljait, absztrakciós és szubsztitúciós eseteket külön választva, ahol tökéletesen látszanak az egyes reakcióutak gátmagasságai és a reakciók exo/endoterm jellegei. Megállapítottam, hogy a hidrogén-absztrakciós reakciócsatorna rendelkezik a legkisebb kinetikai gáttal, ezen is belül az a reakcióút, amikor a klóratom a jód melletti hidrogént szakítja le. Emellett ez a reakciócsatorna rendelkezik az egyik legexotermébb termékcsatornával (eltekintve a jód-szubsztitúciós termékektől), így ez a reakciócsatorna a legkedvezményezettebb mind termodinamikailag, mind kinetikailag. A metil-, CH_2I -, és hidrogén-szubsztitúciónál sikerült beazonosítani a Walden-inverziós, és előlről-támadásos mechanizmusokhoz tartozó stacionárius pontokat is. A legmagasabb energiagáttal az előlről-támadásos

hidrogén-szubsztitúció rendelkezik, ezt követi az előlről-támadásos metil-szubsztitúció, a Walden-inverziós hidrogén-szubsztitúció, a Walden-inverziós metil-szubsztitúció, a Walden-inverziós CH_2I -szubsztitúció, az előlről-támadásos jód-szubsztitúció, majd a jód-absztrakció. Továbbá megállapítottam, hogy a hidrogén-absztrakció és jód-szubsztitúció kivételével minden termékcsatorna endoterm jellegű. A legnagyobb endotermicitást a Walden-inverziós hidrogén-szubsztitúció mutatja, míg a legexotermebb termékcsatorna a jód-szubsztitúció.

8. Köszönetnyilvánítás

Először is szeretném megköszönni témavezetőimnek Dr. Czakó Gábornak és Gruber Baláznak a rengeteg segítséget, amit nyújtottak nekem a kutatómunkám során, ugyanis bármikor, és bármilyen kérdéssel fordulhattam hozzájuk.

Szeretnék még köszönetet mondani Dr. Tóth Ágota tanszékvezetőnek, hogy megírhattam a dolgozatomat a Szegedi Tudományegyetem Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszékén.

9. Irodalomjegyzék

1. Polanyi, J. C. Science 236.4802, 680-690. (1987)
2. Polanyi, J. C. Journal of Quant. Spect. Rad. Trans. 3.4, 471-496. (1963)
3. Cashion, J. K., and J. C. Polanyi. J. Chem. Phys.29.2, 455-456. (1958)
4. Cashion, J. K., and J. C. Polanyi. J. Chem. Phys. 30.1, 316-317. (1959)
5. Porter, Ronald N., and M. Karplus. J. Chem. Phys. 40.4, 1105-1115. (1964)
6. G. C. Schatz és A. Kuppermann, J. Chem. Phys.62, 2502 (1975)
7. J.M. Launay, M. Le Dourneuf, Chem. Phys. Lett. 169, 473. (1990)
8. G. C. Schatz; J. M. Bowman; A. Kuppermann J. Chem. Phys.63, 674–684 (1975)
9. Schatz, George C., J. M. Bowman, and A. Kuppermann. J. Chem. Phys.63.2, 674-684. (1975)
10. Skouteris, D., J. F. Castillo, and D. E. Manolopoulos. Comput. Phys. Commun. 133.1, 128-135. (2000)
11. Schatz, George C., M. C. Colton, and J. L. Grant. J. Chem. Phys.88.14, 2971-2977. (1984)
12. Petersson, G. A., and M. Braunstein. J. Chem. Phys.83.10, 5129-5134. (1985)
13. Curtiss, Larry A., et al. J. Chem. Phys.109.18, 7764-7776. (1998)
14. Schatz, George C., M. C. Colton, and J. L. Grant. J. Chem. Phys. 88.14, 2971-2977. (1984)
15. Sinha, Amitabha, M. C. Hsiao, and F. F. Crim J. Chem. Phys. 92.10, 6333-6335. (1990)
16. Bronikowski, Michael J., et al. J. Chem. Phys. 95.11, 8647-8648. (1991)
17. Metz, Ricardo B., et al. J. Chem. Phys. 99.3, 1744-1751. (1993)
18. Dong H. Zhang and J. C. Light. J. Chem. Soc., Faraday Transactions 93.5, 691-697. (1997)
19. Lin, Jim J., et al. Science 300.5621, 966-969. (2003)
20. Yoon, Sangwoon, et al. J. Chem. Phys. 116.24, 10744-10752. (2002)
21. Kim, Z. Hwan, et al. J. Chem. Phys. 115.1, 179-183. (2001)
22. Camden, Jon P., Hans A. Bechtel, and Richard N. Z. Angewandte Chemie International Edition 42.42, 5227-5230. (2003)
23. Cheng, Min, et al. J. Chem. Phys. 134.19 (2011).
24. Czakó G., and J. M. Bowman. Science 334.6054, 343-346. (2011)
25. Czakó G., and J. M. Bowman. J. Chem. Phys. 136.4 (2012).

26. Szabó I., Attila G. Cs., and Gábor Cz. Chem. Science 4.12, 4362-4370. (2013)
27. Szabó I., and G. Czakó. J. Chem. Phys. A 119.12, 3134-3140. (2015)
28. Szabó I., H. Telekes, and G. Czakó. J. Chem. Phys. 142.24 (2015).
29. Szabó I., and G. Czakó. J. Chem. Phys. A 119.50, 12231-12237. (2015)
30. Szabó I., and G. Czakó. Nature Communications 6.1, 5972. (2015)
31. Olasz B., I. Szabó, and G. Czakó. Chem. Science 8.4, 3164-3170. (2017)
32. Tasi D. A., Z. Fábián, and G. Czakó. J. Chem. Phys. A 122.26, 5773-5780. (2018)
33. Szabó I., and G. Czakó. J. Chem. Phys. A 121.30, 5748-5757. (2017)
34. Saiz-Lopez, Alfonso, et al. Chem. reviews 112.3, 1773-1804. (2012)
35. Hoffmann, S. M. A., et al. Molecular Phys. 53.5, 1081-1089. (1984)
36. Jia, Xiu-Juan, et al. J. comp. chem. 31.12, 2263-2272. (2010)