



SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM

Természettudományi és Informatikai Kar

Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

MTA-SZTE Lendület Elméleti Reakciódinamika Kutatócsoport

TUDOMÁNYOS DIÁKKÖRI DOLGOZAT

**A $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) reakciók lehetséges útvonalainak
nagy pontosságú kvantumkémiai feltérképezése**

Gál Dorina Rebeka

Kémia alapszakos hallgató

Témavezetők:

Dr. Papp Dóra

Tudományos munkatárs

Dr. Czakó Gábor

Egyetemi docens

Szeged

2024. 06. 19.

Tartalmi összefoglaló

Dolgozatomban a $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) rendszerek négy lehetséges reakcióútját térképeztük fel, nagy pontosságú kvantumkémiai módszerekkel. A vizsgált reakciók a hidrogén-absztrakció, hidrogén-szubsztitúció, halogén-absztrakció és halogén-szubsztitúció voltak. Első lépésként kisebb számítási igényű elméleti szinten (MP2/aug-cc-pVDZ) meghatároztuk a fontosabb stacionárius pontokat. A kapott szerkezetek paramétereinek pontosságát tovább növeltük csatolt-klaszter módszerrel, egyre nagyobb báziskészletek alkalmazása mellett végzett számításokkal (CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ, CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ).

A lehető legnagyobb pontosság elérése érdekében a kapott eredményeket tovább pontosítottuk energiakorrekciós számolások segítségével. Figyelembe vettük például a törzselektronok összehangolt mozgását. Vizsgáltuk kétféle relativisztikus hatás (skaláris relativisztikus effektus, illetve az elektronok pálya- és spin-impulzusmomentumának kölcsönhatásából eredő spin-pálya korrekció) hozzájárulását is. Összevetettük a különböző báziskészletekkel számított energiákat és tanulmányoztuk a báziseffektusokat. Megvizsgáltuk, hogy csatolt-klaszter módszer használata során, a magasabb rendű gerjesztések figyelembevétele hogyan hat a végső energiaértékekre. Végül a harmonikus rezgési frekvenciák segítségével számítottunk zérusponti-energia korrekciót.

A számított korrekcióknak köszönhetően sikerült rendkívül jó egyezést elérni a kísérleti reakcióentalpiákkal. Számos esetben megfigyelhetőek összefüggések az X halogén atom mérete és a számított korrekciók értékei között. A magyarázat legtöbb esetben a C–X kötés erősségének csökkenésében rejlik, amennyiben a halogén atom mérete nő. A Hammond posztulátum lehetőséget kínált az átmeneti állapotok szerkezeteinek kvalitatív értelmezésére. A Polanyi-szabályok segítségével következtetéseket vontunk le a tárgyalt rendszerek reaktivitásának hatékony növelésével kapcsolatban. A vizsgált rendszerek esetén azonban a rezgési szabadsági fokok nagy száma miatt eltérések várhatóak a Polanyi-szabályoktól.

Kulcsszavak: klóratom, metil-halogenid, kémiai reakció, kvantumkémia, stacionárius pont, átmeneti állapot, energiakorrekció

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	3
2. Irodalmi összefoglaló.....	5
3. Célkitűzések	9
4. Elméleti módszerek leírása	10
4.1 Hartree–Fock módszer.....	11
4.2 Bázisfüggvények és bázisok	13
4.3 Korrelációs módszerek.....	14
4.4 Alkalmazott számítási módszerek és korrekciók.....	15
5. Az eredmények bemutatása és értelmezése.....	18
6. Összefoglalás	30
7. Köszönetnyilvánítás	32
8. Rövidítések jegyzéke	33
9. Irodalomjegyzék	34

1. Bevezetés

A modern kor egyik legkorszakalkotóbb újítása a számítógépek megjelenése volt. A számítástechnika iparágának fejlődése a 20. század második felétől kezdve rendkívül dinamikussá vált, ezzel újabb és újabb kapukat nyitott meg arra, hogy akár a hétköznapijainkat, akár a kutatók tudományos életben végzett munkáját megkönnyítse és forradalmasítsa. Manapság már el sem tudjuk képzelni az életünket a környezetünkben lévő digitális eszközök segítségével nélkül. Ezzel a 21. század tudósai sincsenek másképp. A technológiai fejlődésnek köszönhetően nem csak a mérések elvégzése vált könnyebbé és pontosabbá, de a reakciók olyan mélységű tanulmányozására nyílt lehetőség, amelyet korábban elképzelni sem tudtunk. Így kezdődött a számítási kémia története.

Az ember egyik legfontosabb célja mindig is az őt körülvevő világ lehető legrészletesebb megismerése volt. Ezen új tudományág megjelenése óta a kísérlet és az elmélet folyamatos együttműködésben dolgozik. 1927-ben jelent meg Heitler és London hidrogénmolekula tanulmányozásáról szóló cikke. Innentől számítva a kvantumkémia tudományága is rohamosan kezdett fejlődni és alapjaiban véve változtatta meg azt, amit addig a kémiáról gondoltak [1].

A számítási kémia megjelenése előtt mondhatni „feketedobozként” tekintettek a kémiai reakciókra. A kiindulási anyagok ismeretén túl a tudomány fejlődésével képesekké váltak a termékek detektálására, azok kinetikai vizsgálatára. Hogy mit nyújt ezen felül az elméleti kémia? A számításokkal képesek vagyunk követni a kémiai reakciók teljes atomi szintű lefolyását és modellezni azokat az átmeneti állapotokat is, amelyek a valóságban olyan rövid ideig léteznek, hogy szinte lehetetlen kimérni őket kísérletileg. Természetesen ezek igen számításigényes műveletek, tudniillik minél pontosabb elméleti szinten szeretnénk elvégezni a számolásokat, annál több időt vesznek igénybe, cserébe viszont annál pontosabbak lesznek a végső eredmények.

Az előbb említett okok miatt könnyű belátni azt, hogy a számítási kémia folyamatos fejlődéséhez elengedhetetlen volt a számítógépek modernizálása is. Ahogy a kvantumkémia fejlődött, úgy váltak az igények is egyre nagyobbá. Az 1990-es években jelentek meg azok a munkaállomások, amelyek szélesebb körben elérhetővé váltak a kutatócsoportok számára. Ezt megelőzően a számításokat főleg olyan szuperszámítógépek tudták elvégezni, amelyek nem voltak mindenki számára hozzáférhetőek. Ami kezdetben csak 2-3 atomot tartalmazó rendszereken, kisebb báziskészlettel működött, azt manapság már nagyobb rendszerekre is

kiterjesztették. Kutatócsoportunk a 2010-es évek végére eljutott odáig, hogy jelentős egyezést mutatott 6, majd később 9 atomos rendszerek esetén is, a kísérlet által korábbi években publikált eredményekkel. Emellett a jelenleg bemutatásra kerülő $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{X}$ rendszer is 6 atomot tartalmaz.

Végül felmerülhet a kérdés, hogy miért is fontos az említett reakciók ilyen mély és pontos megismerése. Ahogy a számítási kémia folyamatos lépéseket tesz a nagyobb (tehát több atomot tartalmazó) rendszerek, illetve molekulák modellezése felé, úgy terjed ki a gyakorlatban való alkalmazása is. Az utóbbi évtizedben példának okáért az elméletben dolgozó szakemberek pontos molekulamodellek készítésével tudják segíteni a gyógyszerkutatásban dolgozókat. Hiszen sokkal olcsóbb és anyagtakarékosabb megoldás számítások és modellezés útján kiszűrni a lehetséges kiindulási molekulákat, mint egyesével kipróbálni őket a gyakorlatban. Emellett lehetőséget nyújtanak akár a környezetben végbemenő bonyolult reakciómechanizmusok megértéséhez is, ugyanis itt lépésről lépésre követhetővé válnak a lejátszódó folyamatok.

Dolgozatomban a klóratom metil-halogenidekkel adott reakcióit vizsgáljuk. Csoportunk korábban már részletesen tanulmányozta a klóratom reakcióját metánnal, etánnal és különböző CH_3X ($\text{X} = \text{CN}, \text{NH}_2$) típusú molekulákkal. Ezen tanulmányok kiterjesztéseként esett a választásunk a kísérletileg már széles körben vizsgált $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) reakciókra.

2. Irodalmi összefoglaló

A kvantumkémiai számítások története a 20. század első felében kezdődött, egészen kis molekulákat tartalmazó rendszerek vizsgálatával. Heitler és London 1927-es hidrogénmolekuláról szóló cikke úttörőnek számított a kvantumkémiaiában [2]. Kezdetben olyan reakciókat vizsgáltak, amelyekben egy atom és egy kétatomos molekula (főleg H_2) szerepelt reaktánsként. Ezekkel indult a számításos kémia története. Innentől kezdve lehetőség nyílt arra, hogy lépésről lépésre megvizsgálják, hogyan szakad fel a kötés az adott molekulában majd alakul ki az új kötés a termékben. Ezek a rendszerek viszonylag kevés szabadsági fokkal rendelkeztek, így jó kiindulási alapot szolgáltattak a továbblépéshez, ezért mind elméleti mind kísérleti oldalról előszeretettel vizsgálták őket.

A legalapvetőbb és kezdeti időkben legtöbbet vizsgált rendszerek például a $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$ reakció, amelyben izotóp helyettesítéssel technológiával tudták követni, a hidrogén atomok helyzetét [3], vagy a $F + H_2 \rightarrow HF + H$ reakció, melynél főleg dinamikai vizsgálatokat végeztek [4]. A későbbiekben lehetőség nyílt nagyobb, többatomos rendszerek vizsgálatára is. Ez azt jelentette, hogy az 1990-es években már a három vagy akár több atomot tartalmazó reaktánsok atomokkal való reakcióit is feltérképezték. Ezalatt elsősorban a víz, ammónia, illetve a különböző HX ($X = F, Cl, Br, I$) típusú molekulák klóratommal való reakcióit kell érteni.

A fejlődés menete az évek során hasonlóan történt. Amennyiben a kísérlet elkezdett újabb és több atomot tartalmazó rendszereket tanulmányozni, úgy az elmélet célja mindig a lehető legpontosabb egyezés elérése volt, számítások útján. Ez folyamatos fejlődést eredményezett a vizsgált rendszerek méreteit tekintve.

A 21. század első éveiben nagy figyelmet kaptak az $X + CH_4 \rightarrow HX + CH_3$ típusú reakciók, amelyekben az atom leggyakrabban H , O vagy valamely kisebb méretű halogén (F vagy Cl) volt. Ez mind a folyamatban részt vevő atomok számát, mind a rezgési szabadsági fokokat (a metán 9 rezgési szabadsági fokkal rendelkezik) tekintve nagy előre lépésnek számított, és lehetőséget biztosított szerves molekulák tanulmányozására is. 2011-ben Czako és Bowman Science-ben publikált cikkükben beszámolnak arról, hogy elsőként sikeresen fejlesztettek nagy pontosságú ún. potenciálisenergia-felületet (potencial energy surface: PES) a $Cl + CH_4$ rendszerre [5]. A PES egy olyan sokdimenziós függvény, amelynek változói a rezgési szabadsági fokok. A függvény adott magelrendezésnél megadja a rendszer elektronikus energiáját (plusz a mag-mag taszítás energiát), amelynek negatív gradiense szolgáltatja a

magokra ható erőt reakciódinamikai szimulációk során. Az általuk elvégzett dinamika számolások, amelyek elsősorban a HCl molekula forgási állapotait vizsgálják, rendkívül jó egyezést mutattak a kísérleti eredményekkel. Ekkoriban már folytak vizsgálatok 9 és 10 atomos rendszereken is. Kísérletileg fontossá és széles körben tanulmányozottá váltak az etán halogénnal, elsősorban klóratommal, továbbá OH gyökkel történő reakciói. Kutatócsoportunk 2020-ban áttörő eredményt ért el azzal, hogy elsőként fejlesztett kiváló minőségű *ab initio* PES-t a $\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_6$ rendszerre [6]. Hasonlóan Czako és Bowman korábban említett cikkéhez, ebben az esetben is kiemelten vizsgálták a HCl molekula forgását és a PES-en lefuttatott számítások eredményei jó egyezést mutattak a kísérleti adatokkal.

Ahogy a technológia és a számítástechnika fejlődött, úgy fordult a kutatók figyelme is a bonyolultabb rendszerekre vonatkozó mérések felé. A metán és etán reakcióin túl érdekesnek bizonyultak azok a vizsgálatok is, amelyekben az egyik hidrogént lecserélték valamilyen nagyobb atomra. Általánosan elmondható, hogy a kísérletileg legtöbbet tanulmányozott reakcióút a $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{X} \rightarrow \text{HCl} + \text{CH}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), amelyet hidrogén absztrakciónak (HA) nevezünk. A HA során egy C–H kötés hasad, majd egy H–Cl kötés alakul ki. Amennyiben a molekulában szereplő heteroatom közvetlenül kapcsolódik a szén atomhoz, úgy a HA gátja rendkívül kicsi lesz. A továbbiakban bemutatásra kerülő rendszerekről általánosan elmondható, hogy várhatóan ez lesz a legkedvezményezettebb és legnagyobb valószínűséggel végbemenő reakcióút. Ezen belül is a legtöbb kísérlettel kapcsolatos közleményben a HCl molekula forgását és rezgését vizsgálták mélyebben, amely értékes információkat hordoz a PES alakjáról. Murray és munkatársai 2004-ben jelentettek meg egy publikációt, amelyben kifejezetten a hidrogén absztrakciót vizsgálták, a klór és metil-halogenidek reakcióin keresztül [7]. A megállapításuk az volt, hogy a $\text{Cl} + \text{CH}_4$ reakcióban képződő HCl forgásilag kevésbé gerjesztett, mint a $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) esetén. Továbbá egy tendenciát is felállítottak, megkülönböztetve ezzel az eltérő halogének esetén kapott eredményeket. A termékként képződő HCl molekula forgási gerjesztésének nagysága $\text{X} = \text{I}$ esetén volt a legkisebb és $\text{X} = \text{F}$ esetén a legnagyobb. Egy évvel később, 2005-ben, Orr-Ewing és kutatócsoportja publikált egy újabb közleményt, amelyben a klóratom reakcióit vizsgálták különböző szerves molekulákkal [8]. Elsősorban arra voltak kíváncsiak, hogy a funkciós csoportok jelenléte hogyan befolyásolja a HA útvonal végén termékként keletkező HCl molekula forgási gerjesztettségét. A publikáció tárgyát képező reakciók: $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{X}$, ahol $\text{X} = \text{OH}, \text{NH}_2$, halogén atomok. A hidrogén absztrakció vizsgálata mellett szólt továbbá az is, hogy az alacsony reakció energia és a klóratom tömege miatt, a termékek lassan mozognak, így átrendeződésük után közel maradnak

egymáshoz, emiatt kísérletileg jól vizsgálhatóak. Orr-Ewing és munkatársai azt találták, hogy amennyiben a metán valamely hidrogénjét lecseréljük az előbbiekben említett funkciós csoportok bármelyikére, a termékként keletkező HCl molekula megnövekedett forgási gerjesztést mutat. A gerjesztés mértéke pedig a HCl mellett keletkező CH_2X molekula dipólusmomentumától függött.

Szintén Murray és Orr-Ewing nevéhez fűződik egy igen részletes publikáció, amelyben vizsgálatokat végeztek a halogénatomok (kiemelten F és Cl) alkánokkal, továbbá egyéb funkciós csoportokat tartalmazó szerves molekulákkal adott reakcióira [9]. Ők a HA reakciódinamikai vizsgálatán túl, a reakcióhő értékeit is mérték, illetve számították. Az eredmények azt mutatják, hogy a reakcióhő, ennél a kiemelten tanulmányozott csatornánál, az összes CH_3X ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) esetén kis exoterm érték. Mivel a metán, illetve egyéb alkánok esetén is hasonló mérési eredményeket közöltek, megállapítható, hogy míg a reakciódinamikát befolyásolja az egyéb funkciós csoportok jelenléte a szerves molekulákban, addig a reakcióhő értéke csak szűk tartományon belül változik a metán egyik hidrogénatomjának lecserélésével. Az általuk végzett kinetikai mérések igazolták azt, hogy légköri körülmények között valóban a hidrogén absztrakció a domináns reakcióút, azonban a $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{X}$ reakció másik alternatív útvonalakon való lejátszódása is elképzelhető. Az említett publikációban a HA mellett vizsgálták a halogén-absztrakciós és halogén-szubsztitúciós csatornákat is, de ezeket csak kisebb jelentőséggel bíró reakcióutaknak tekintették. Azonban elérhetők kísérleti technikák magasabb energiájú reakcióutak vizsgálatához is, amint azt az $\text{O} + \text{CH}_4$ reakció esetén leírták [10].

Egy 2005-ben megjelent publikációban többek között a $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{I}$ reakcióban képződő termékeket is vizsgálták CRDS (Cavity ring-down spectroscopy) technológiával [11]. Ez egy nagy felbontású készülék, amely fotolízis és lézerek felhasználásával működik. Széles körben alkalmazott technológia spektroszkópiai és kinetikai vizsgálatok elvégzésére. A mérések két alternatív reakcióútutat tártak fel, melyek eltérő hőmérsékleti tartományban játszódnak le. 250 K-nél alacsonyabb hőmérsékleteken a $\text{CH}_3\text{I} + \text{Cl} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{I}-\text{Cl}$ reakció kerül előtérbe, viszont amennyiben a hőmérséklet eléri vagy meghaladja a 364 K-t inkább a hidrogén absztrakciós csatorna lesz a domináns. A köztes hőmérsékleti tartományban pedig egy bonyolult reakciómechanizmus játszódik le, amelynek elsődleges oka lehet a 250 K alatti tartományban lejátszódó reakció reverzibilitása. Ezen felül a publikációban megemlítik, hogy észlelték a $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{ICl}$ reakció lejátszódását is, amely ugyan kisebb hozzájárulással bír, mint az előzőekben említett alternatív utak, de tovább bonyolította a detektor által észlelt jelet.

A témához kapcsolódó kísérleti szakirodalom általában a többi halogénatomtól külön kezeli azokat a rendszereket, amelyek I atomot tartalmaznak. Egy 2001-es publikációban például részletesen vizsgálták a klór reakcióit különböző jódot tartalmazó szerves molekulákkal [12]. Később, 2008-ban, Dookwah-Roberts és munkatársai végeztek spektroszkópiai vizsgálatokat, hogy feltárják a $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{I}$ és $\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ gáz fázisú rendszerek kinetikáját [13]. A $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{I}$ rendszer vizsgálata során a legtöbbet tanulmányozott reakcióút a hidrogén absztrakció. Az említett reakciók többek között az esetleges környezeti kémiai vonatkozásaik miatt kaphattak kiemelt figyelmet. Ahogy azt a forrásanyagok bevezető részében leírták, a szerves jodidok különböző algák és fitoplanktonok anyagcsere folyamatai során keletkeznek, majd a légkörbe kerülnek, ahol fotokémiai aktivitást mutatnak. Az így keletkező jód tartalmú szerves molekulák ezt követően reagálnak a légkörben lévő Cl atomokkal vagy OH gyökökkel. Fontos megemlíteni továbbá azt is, hogy a klór által kezdeményezett oxidáció gyorsabban végbemegy, mint a OH gyökök esetében. A bomlás során képződő I atomok befolyásolják a légkör oxidáló képességét, így a jód kémiája szerepet játszhat a troposzféra és a sztratoszféra ózon tartalmának csökkenésében.

Jelen dolgozatban részletesen vizsgáltuk a klóratom metil-halogenidekkel adott reakcióit, feltérképezve a potenciálisenergia-felület stacionárius pontjait. A szakirodalomban eddig publikált közlemények csak érintőlegesen, inkább említés szintjén vizsgálták a hidrogén absztrakción túli, magasabb energiával rendelkező alternatív útvonalakat. Ezzel szemben, mi nagy pontosságú szerkezet meghatározást és energia számításokat hajtottunk végre, a hidrogén-szubsztitúció, halogén-absztrakció és halogén-szubsztitúció esetében is. Fontos megemlíteni továbbá azt is, hogy az általunk vizsgált reakció útvonalak kísérleti tanulmányozása is érdekesnek bizonyulhat a későbbiek folyamán. A hidrogén absztrakciótól eltérő termékcsatornák esetében is képződnek például a HCl molekulához hasonló kétatomos termékek, amelyek forgási kvantumszám eloszlása szintén jól vizsgálható.

3. Célkitűzések

A szakirodalomban eddig megjelent tanulmányok kísérleti szempontból már körüljárták a különböző metil-halogenidek klóratommal végbemenő reakcióit. Részletesen vizsgálták az alacsonyabb energiájú reakcióutakat, főleg a hidrogén absztrakciós csatornát. Kutatócsoportunk legfrissebb eredményeit tekintve sikerült jó egyezéseket mutatni, továbbá megmagyarázni a kísérleti eredményeket a $\text{Cl} + \text{CH}_4$ és $\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_6$ rendszerek esetén. Jelen dolgozatban fő célunk, hogy a $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) rendszert is a lehető legkorszerűbb és legpontosabb elméleti módszerekkel vizsgáljuk. Munkánk során feltérképezzük a négy legfontosabb reakció csatornát (hidrogén-absztrakció, hidrogén-szubsztitúció, halogén-absztrakció és halogén-szubsztitúció). Első lépésként a reakciókban fontos szerepet játszó komplexek és átmeneti állapotok szerkezeteit keressük, korszerű elektronszerkezet-számító programok használatával. A későbbiekben szerkezet-optimalást hajtunk végre, kezdetben egy alacsonyabb elméleti szinten, ún. másodrendű Møller–Plesset (MP2) módszerrel egy kisebb méretű bázison kifejtve az elektronikus hullámfüggvényt. Az eredmények pontosságának növelése érdekében egy magasabb szintű, ún. explicit-korrelált egyszeres, kétszeres és perturbatív háromszoros gerjesztéseket tartalmazó csatolt-klaszter (CCSD(T)-F12b) módszerrel is végzünk számításokat, egyre nagyobb báziskészletekkel. Az így kapott eredményeket később tovább pontosítjuk különböző energiakorrekciós számítások segítségével. Vizsgáljuk a csatolt-klaszter módszer teljes háromszoros és perturbatív négyszeres gerjesztéseinek hatását a kapott energia értékek pontosságára. A vegyértékelektronok mozgásán túl figyelembe vesszük például a törzselektronok korrelációját. Vizsgálunk kétféle relativisztikus hatást is: skaláris relativisztikus hozzájárulást, és az elektronok pálya- és spin-impulzusmomentumának kölcsönhatásából eredő spin-pálya korrekciót, amely nyílt héjú rendszerek esetén fontos energijárulék. Számítunk zérusponti-energia korrekciót a harmonikus rezgési frekvenciák felhasználásával, és vizsgáljuk a báziskészlet növelésének hatását. A szakirodalomban ismert Hammond posztulátummal, amelyet még a kvantumkémiai számítások megjelenése előtt alkalmaztak az átmeneti állapot tulajdonságainak becslésére, összevetjük a reakcióenergiákra és átmeneti állapot szerkezetekre kapott eredményeinket. További célunk a vizsgált reakciók dinamikájára vonatkozó következtetések levonása az ún. Polanyi szabályok alapján, amelyeket néhány atomos reakciók részletes dinamikai vizsgálata alapozott meg. A későbbiekben tervezünk teljes dimenziós analitikus potenciálisenergia-felületet fejleszteni és dinamikai szimulációkat végezni a $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{I}$ reakcióra, amely az egyik legérdekesebbnek bizonyult a kísérletek alapján.

4. Elméleti módszerek leírása

A kvantummechanika egy forradalmian új tudományág, aminek a kialakulása a 20. század elejére tehető. Amikor a fizikai és kémiai jelenségek leírásával foglalkozó kutatók már azt gondolták, hogy a természet működésének nagy részét megértették, maradt még néhány jelenség, amely pontos matematikai leírásra szorult. Ezen magyarázatra szoruló jelenségek (pl.: feketetest-sugárzás, a szilárd testek hőkapacitása, a fotoelektromos effektus, a Compton-effektus vagy az atomok vonalas színe) rendelkeztek egy olyan közös tulajdonsággal, ami miatt a kor fizikusai klasszikus fizikai és matematikai eszközökkel képtelenek voltak olyan függvényeket alkotni, amelyek helyesen írták volna le őket. Az említett fizikai-kémiai folyamatok folytonos függvényekkel való modellezése ugyanis lehetetlen. A kvantummechanika kialakulásának egyik első lépése volt, amikor Max Planck feltételezte az energia kvantáltságát, majd később Albert Einstein szintén hasonló elgondolásokat követve alkotta meg a fotoelektromos effektust helyesen leíró egyenletet, feltételezve a fény részecskejellegét. Az említett jelenségek közös tulajdonsága, és így a helyes matematikai leírásuk kulcsa is annak felismerése volt, hogy egyaránt rendelkeznek olyan paraméterekkel, amelyek csak jól meghatározott, vagyis diszkrét, értékeket vehetnek fel, változásuk tehát nem folytonos. Ez a magyarázata továbbá annak is, hogy a kvantummechanika kialakulása megkövetelte, eddig ismeretlen matematikai összefüggések megjelenését is, amellyel az említett jelenségek leírása lehetségessé vált.

Ahhoz, hogy eljussunk a kémiai reakciók modellezéséig a legjobb kiindulópont az elektronok mozgásának tanulmányozása és leírása. Louis de Broglie feltételezése az volt, hogy a fotonokhoz hasonlóan az elektronok is rendelkeznek részecske-hullám kettős tulajdonsággal. Ebből kiindulva Erwin Schrödinger megalkotta azt a formulát, amely leírja az elektronok mozgását megadó hullámegyenletet. Stacionárius, tehát időben állandó rendszer esetén az egyenletet időfüggetlen Schrödinger-egyenletnek nevezzük:

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

Az egyenletben szereplő tagok a $\hat{H}$ Hamilton-operátor, E a vizsgált rendszer energiája és Ψ a vizsgált rendszer állapotát leíró hullámfüggvény. Paul Dirac nevéhez fűződik a relativisztikusan helyes kvantummechanikai alapegyenlet megalkotása, a Dirac-egyenlet.

A kémiai reakciók helyes leírásához a legelső lépés minden esetben a rendszer Schrödinger-egyenletének megoldása. Analitikus megoldás kizárólag a hidrogénszerű atomok esetén létezik. Ide tartozik minden olyan atom, amelyben mindössze 1 elektron van. A

többelektronos rendszerek esetén, az elektronok korrelált mozgását leíró tag miatt, nincsen analitikus megoldása az egyenletnek. Azonban számos olyan elektronszerkezet számító módszer ismert, amelyek segítségével a Schrödinger-egyenlet numerikus megoldása lehetséges. Ezen számítások használata során több közelítést is alkalmaznunk kell, hogy azok kivitelezhetőek legyenek. A Born–Oppenheimer közelítés azt veszi alapul, hogy a proton, így az atommagok is jóval nagyobb tömegűek, mint az elektronok, így jó közelítéssel azt mondhatjuk, hogy az elektronok pillanatszerűen képesek követni a magok mozgását. A Born–Oppenheimer közelítés segítségével tehát szétválaszthatjuk az elektronok és a magok mozgását, így képesek vagyunk stacionárius magpozíció mellett az elektronokra megoldani a Schrödinger-egyenletet. Több elektronszerkezet számító módszer ezen felül alkalmazza a variációs elvet, melynek lényege, hogy ezekben a módszerekben az általunk egy közelítő hullámfüggvénnyel eredményként kapott energia biztosan nagyobb lesz, mint az egzakt energia. Ily módon a Schrödinger-egyenlet megoldása egy minimalizációs problémává alakul, és többféle közelítő hullámfüggvény kipróbálása esetén is biztosak lehetünk benne, hogy mindig a kisebb eredmény lesz a pontosabb. Ezen kívül az ún. perturbációs módszerek is elterjedtek a kvantumkémiaiban, melyek a vizsgált rendszert egy nagyon hasonló, már ismert rendszer kiterjesztéseként kezelik.

4.1 Hartree–Fock módszer

A Hartree–Fock (HF) módszer az egyik első, gyakorlatban is alkalmazott elektronszerkezet számításra alkalmas formula, amely az előzőekben említett közelítéseken túl felhasználja még az egyelektronos közelítést. Az egyenletben olyan függvények szerepelnek, amelyek kizárólag egy elektron koordinátájától függenek. Ezeket hívjuk pályáknak. Ezen egyrészezske, ún. spinpálya függvények rendelkeznek egy térbeli és egy spinfüggő résszel. A függvények térbeli része lehet azonos, azonban a spinfüggő résznek ekkor is el kell térnie, hogy eleget tegyen a Pauli-elvnek, amely kimondja, hogy 2 elektron egyidejűleg nem lehet ugyanabban a kvantumállapotban, így spinjüknek különböznie kell. A Pauli-elv egy másik megfogalmazásban azt jelenti, hogy a hullámfüggvénynek bármely két elektron felcserélése esetén előjelet kell váltania. Egy lehetséges hullámfüggvény alak, amely eleget tesz a Pauli-elvnek az egyelektron függvények segítségével felépített ún. Slater-determináns (ϕ), mely segítségével kiszámíthatjuk egy N elektronos rendszer teljes energiáját.

$$\varphi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \cdots & \psi_1(N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(1) & \cdots & \psi_N(N) \end{vmatrix} \quad (2)$$

A Hartree–Fock egy variációs módszer, ami azt jelenti, hogy megoldása során alkalmazhatjuk azt a feltételezést, miszerint egy minimalizációs problémával állunk szemben. Azokat az egyelektron függvényeket (ψ) keressük a Slater-determinánsban, amelyek a legmélyebb energiát adják eredményként. A módszer során célunk az ún. kanonikus HF egyenletek megoldása, melyek alakja a következő:

$$\hat{F}_i \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (3)$$

Az egyenletben szereplő tagok a Fock-operátor ($\hat{F}$), az i -edik elektron állapotát leíró függvény (ψ_i), és az i -edik elektron energiája (ε_i). Amennyiben megoldjuk az egyelektronos egyenleteket, megkapjuk ψ_i egyelektronos függvényeket, azaz az ún. elektron-pályákat, illetve ebből a Slater-determináns hullámfüggvényt és a teljes rendszer energiáját.

A kanonikus HF egyenletek megoldását az nehezíti, hogy a Fock-operátor felírásához ismernünk kellene az összes pályát. Közelítő egyelektron-függvények felhasználásával, lehetőségünk van az operátor felírására, majd sajátérték-egyenletének megoldására. Az egyenlet eredményeként újabb egyelektron függvényeket kapunk, amelyekkel ismét felírva az operátort az egyenlet megoldása újra kivitelezhető. Az említett eljárást annyiszor ismételjük meg, amíg a matematikai probléma megoldása során a pályafüggvények és azok energiái már csak egy küszöbérték alatt változnak. Ezt nevezzük az egyenlet iteratív megoldásának, a módszert pedig SCF (self-consistent field) módszernek.

A Hartree–Fock módszeren belül lehetőségünk van megszorításokat alkalmazni, amennyiben figyelembe vesszük, hogy egy térbeli pályán elhelyezkedhet két ellentétes spinnel rendelkező elektron. A megszorítások nélküli (unrestricted) UHF módszer esetén az egyelektronos pályák különböző energiájúak. Megszorítások alkalmazása esetén a módszer neve (restricted) RHF, amely kétszeresen betöltött térbeli pályákkal számol, így ezesetben fele annyi egyenletet kell megoldanunk, mint az UHF esetén. A jelen dolgozatban vizsgált rendszerek nyílt héjúak, így választhatunk, hogy UHF vagy (restricted open-shell HF) ROHF módszert alkalmazunk. A számításaink alapját képező Hartree–Fock eljárást többségben ROHF módszerrel végezzük, a kisebb számításigény miatt.

A Hartree–Fock módszer használatakor azonban sok esetben előfordulnak konvergencia problémák. Kutatócsoportunk kidolgozott egy továbbfejlesztett, ManyHF néven ismert

programot, amely egyidejűleg képes több HF számolás elvégzésére, különböző közelítő hullámfüggvényeket alkalmazva kiindulópontként [14]. Az algoritmus ezt követően összeveti a kapott eredményeket és a variációs elvet alkalmazva kiválasztja a legmélyebb energia értéket.

4.2 Bázisfüggvények és bázisok

Az elektronszerkezet számítások során az egyelektronos függvényeket különböző bázisfüggvényeken fejtjük sorba. Bázisfüggvényként alkalmazhatunk például ún. Slater-típusú pályákat (Slater-type orbital, STO), amelyek rendelkeznek egy szögfüggő és egy exponenciális helyfüggő résszel. Mivel a hidrogénatomra létezik a Schrödinger-egyenlet analitikus megoldása, így az STO az így kapott függvények radiális részének egyszerűsített változatát használja. Ebből kifolyólag jól közelítik a valóságot, de a Schrödinger-egyenlet megoldásában fellépő integrálok kiszámítására nem alkalmazhatók hatékonyan. Ma sokkal inkább elterjedt a Gauss-típusú pályák (Gauss-type orbital, GTO) használata. A függvény lefutása miatt kevésbé jól írja le a valóságot, mint az STO-k, de a fenti integrálok analitikusan megoldhatóak, így a számolás egyszerűsödik. Térbeli elhelyezésüket tekintve a bázisfüggvényeket általában az atomokon centráljuk. Minél nagyobb bázist alkalmazunk, annál pontosabb végeredményhez jutunk, viszont a számítás is hosszabb ideig tart. Könnyen belátható, hogy a bázisméret nem növelhető a végtelenségig. A bázisokat közelíthetjük az atompályákkal (minimális bázis). Használhatunk ún. felhasított vegyérték bázisokat is, ahol a vegyértékpályákból több sorozatot is alkalmazunk, így például az ún. kétszeres „zéta” bázis (DZ) a vegyértékpályák kétszerezését, míg a háromszoros „zéta” bázis (TZ) a vegyértékpályák háromszorozását jelenti.

A kontrahált bázisok olyan STO-kat alkalmaznak, amelyeket GTO-k lineár kombinációjaként kaphatunk meg. Így a GTO matematikai előnyei megmaradnak, ellenben a pályák lefutása közelíti a Slater-típusú pályákét. A pontosságot tovább növelhetjük egyéb kiegészítő függvények alkalmazásával. A polarizációs függvények valójában magasabb mellékquantumszámú pályák, amelyek alkalmasak az atomok környezetének leírására is. A diffúz függvények hosszabb lecsengésük miatt alkalmasak az olyan nagyobb távolságú kölcsönhatások leírására, mint például a H-kötés, vagy ionos rendszerek kölcsönhatásai.

A modern elektronszerkezet számító módszerek korreláció konzisztens bázisokat alkalmaznak. Adott elektron pillanatnyi helyváltoztatása befolyásolja az összes többi elektron mozgását is, így a végeredmény pontosságát tekintve a korreláció figyelembevétele rendkívül fontos. A ma használatos bázisok beépített polarizációs és diffúz függvényeket is tartalmaznak. A korreláció konzisztens bázisok általános jelölése: aug-cc-pVnZ. Jelentése: diffúz függvényeket tartalmazó – korreláció konzisztens – polarizált – vegyérték – n – „zéta”.

4.3 Korrelációs módszerek

A Hartree–Fock-on túlmutató elektronszerkezet számító módszerek figyelembe veszik az elektronok összehangolt mozgását, vagyis a korrelációt. A jelenség leírásához szükség van az elektronok helyzetének minél megfelelőbb megadására. A bemutatásra kerülő módszereknek gyakran az ún. explicit-korrelált (F12) változatát alkalmazzák, melynek jelentése, hogy Descartes koordináták helyett, ekkor a számítás olyan koordináta-rendszerben történik, amely 2 elektron távolságát leíró függvényeket tartalmaz.

A konfigurációs kölcsönhatás módszere (CI) ún. gerjesztett determinánsokat alkalmaz, ami az i -edik betöltött pálya virtuálisra (üresre) cserélését jelenti, azaz ezeken a különböző elektronkonfigurációkhoz tartozó determinánsokon fejtjük sorba a hullámfüggvényt:

$$\Psi = c_0 \varphi_0 + \sum_i \sum_a c_i^a \varphi_i^a + \sum_i \sum_{j>i} \sum_a \sum_{b>a} c_{ij}^{ab} \varphi_{ij}^{ab} + \dots \quad (4)$$

Ψ a rendszer állapotát leíró hullámfüggvényt, φ tetszőleges determináns-hullámfüggvényeket, c a kezdeti koefficienseket, i és j a betöltött, míg a és b az üres pályák sorszámaikat jelölik. Végtelen bázis alkalmazása esetén a CI hullámfüggvény megfelel a nem relativisztikus Schrödinger-egyenlet egzakt megoldásának. A gyakorlatban természetesen mindig véges bázist használunk. Továbbfejlesztett változata a multireferencia CI (MRCI) módszer, amely néhány ún. referencia konfigurációból (aktív tér) kiindulva előállítja a gerjesztett determinánsokat, így a kezdeti konfigurációk száma jelentősen megnő, és pontosabb eredményt kaphatunk.

A Møller–Plesset módszer egy perturbációs módszer, így nem érvényes rá a variációs elv. A számítás során két olyan rendszert tekintünk (ismert, azaz referencia és ismeretlen rendszer), melyek Hamilton operátorában fellelhető potenciális energia tagok hasonlóak. A perturbáció ekkor az ismert és a meghatározni kívánt rendszer Hamilton operátorainak különbsége lesz. A Møller–Plesset módszer esetén a referencia rendszerre vonatkozó $\hat{H}$ -t a Fock-operátorok összegének választjuk. Így kapjuk a zérus rendű operátort, a módszert pedig nulladrendű MP-nek nevezzük (MP0). Az elsőrendű Møller–Plesset (MP1) éppen a HF energiát fogja adni. Leggyakrabban a másodrendű (MP2) módszert szokták alkalmazni, amely a benne található kétszeresen gerjesztett determinánsok miatt már túlmutat a HF módszeren, és viszonylag rövid ideig tartó számolások mellett kellően pontos eredményeket ad. További előnye, hogy méretkonzisztens, ami azt jelenti, hogy az egymással nem kölcsönható molekulák számát növelve, a molekulák energiája számukkal arányosan fog változni. Egy másik

megközelítés szerint, disszociáció esetén a rendszer energiája a disszociált molekulák energiájának összegéhez tart. Ez a tulajdonság a CI módszer esetén nem áll fenn.

A CI eljárás továbbfejlesztése, az ún. csatolt-klaszter módszer (CC), amely a CI-hez hasonlóan gerjesztéseket és virtuális pályákat alkalmaz a számítások során. Működésének alapelve, hogy a megfelelő operátorok előállítják a determinánsok összes gerjesztett konfigurációját. Amennyiben a gerjesztő operátorokat egy exponenciális függvény kitevőjébe írjuk, a CI lineáris sorfejtése helyett egy nemlineáris sorfejtést alkotunk:

$$\Psi = e^{\hat{T}} \varphi_0 \quad (5)$$

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots \quad (6)$$

Ψ a vizsgált rendszer állapotát leíró hullámfüggvény, φ_0 tetszőleges determináns hullámfüggvény, $\hat{T}$ pedig a gerjesztő operátor. Ebből kifolyólag a CC módszer méretkonzisztens lesz, de a variációs elvet megoldása során nem alkalmazhatjuk. A kvantumkémiai gold-standardnek is nevezett módszer a CCSD(T), amely az egyszeres és kétszeres gerjesztések mellett közelítő jelleggel veszi figyelembe a háromszoros gerjesztéseket. A CCSD(T) a mai kvantumkémiai számítások legpontosabb eredményeket szolgáltató rutinszerűen alkalmazott módszere.

4.4 Alkalmazott számítási módszerek és korrekciók

$\text{Cl} + \text{CH}_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) reakció útvonalainak nagy pontosságú kvantumkémiai feltérképezéséhez első lépésként meghatároztuk a kiindulási szerkezeteket megszorításos nyílthéjú Hartree–Fock (ROHF) alapú, megszorításos nyílt héjú másodrendű Møller–Plesset módszerrel (RMP2) [15], korreláció konzisztens aug-cc-pVDZ [16] bázist alkalmazva. A kezdeti paramétereket kémiai ismeretek felhasználásával közelítettük. Az optimált szerkezeti paramétereket alapul véve további számításokat végeztünk el, szintén ROHF alapú, megszorítások nélküli, explicit-korrelált csatolt klaszter módszerrel, egyszeres, kétszeres és perturbatív háromszoros gerjesztésekkel (UCCSD(T)-F12b) [17], előbb korreláció konzisztens aug-cc-pVDZ, majd aug-cc-pVTZ báziskészlettel. A bróm- és jód atomokra ún. effektív törzspotenciál (*effective core potential, ECP*) bázisokat alkalmazunk [18]. Tekintve, hogy a törzselektronok kisebb szerepet töltenek be a kémiai viselkedésben, a számítások egyszerűsítése érdekében ezeket az elektronokat az ECP pszeudopotenciállal helyettesítjük. A Br esetben 10 ($1s^2 2s^2 2p^6$), a I esetben pedig 28 ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$) elektron érintett. A kapott eredmények kémiai pontosságát tovább növeltük korrekciós számítások segítségével. A

véges bázis alkalmazásából származó hiba minimalizálása érdekében a korrekciókat az UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ elméleti szinten számított energiákhoz adjuk hozzá.

A vegyérték elektronok összehangolt mozgásának vizsgálatán túl, figyelembe vettük a törzselektronok korrelációját is. A számolás menete a következő volt [17, 19]:

$$\Delta_{\text{törzs}} = \Delta E(\text{AE-UCCSD(T)/aug-cc-pwCVTZ}) - \Delta E(\text{FC-UCCSD(T)/aug-cc-pwCVTZ}) \quad (7)$$

Az AE (all-electron) számítás során a vegyértékhéjon és a vegyértékhøj alatti héj pályáin lévő elektronokat korreláltattuk, míg az FC (frozen-core) számítás során kizárólag a vegyértékelektronokat vettük figyelembe. A korrekció értéke megegyezik az így kapott energiák különbségével.

Figyelembe vesszük az UCCSD(T) [20] módszeren túli korrekciókat is, UCCSDT [21] és UCCSDT(Q) [22] számítások elvégzésével, aug-cc-pVDZ báziskészlet alkalmazásával. A magasabb rendű gerjesztések hatását a következő formula segítségével számítottuk ki:

$$\delta[\text{CCSDT}] = \Delta E(\text{UCCSDT/aug-cc-pVDZ}) - \Delta E(\text{UCCSD(T)/aug-cc-pVDZ}) \quad (8)$$

$$\delta[\text{CCSDT(Q)}] = \Delta E(\text{UCCSDT(Q)/aug-cc-pVDZ}) - \Delta E(\text{UCCSDT/aug-cc-pVDZ}) \quad (9)$$

A (8) összefüggés szerint a teljes háromszoros gerjesztések hozzájárulását vizsgáljuk, míg a (9) egyenletben szereplő különbség a perturbatív négyszeres gerjesztések hatását adja meg.

A báziseffektusok vizsgálata során UCCSD(T)-F12b módszerrel végeztünk számításokat aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ és aug-cc-pVQZ báziskészletek alkalmazása mellett. Ezt követően vizsgáltuk a kapott energiaértékek különbségét.

$$\delta[\text{QZ-TZ}] = \Delta E(\text{UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ}) - \Delta E(\text{UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ}) \quad (10)$$

$$\delta[\text{TZ-DZ}] = \Delta E(\text{UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ}) - \Delta E(\text{UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ}) \quad (11)$$

Minden esetben a nagyobb báziskészlettel számolt értékből vontuk ki a kisebb báziskészlethez tartozó energiát.

A skaláris relativisztikus hatások figyelembevételéhez másodrendű Douglas–Kroll (DK) [23] számításokat végeztünk. Az energiakorrekció számolása az alábbi képlettel történt [20,24]:

$$\Delta_{\text{rel}} = \Delta E(\text{DK-AE-UCCSD(T)}/\text{aug-cc-pwCVTZ-DK}) - \Delta E(\text{AE-UCCSD(T)}/\text{aug-cc-pwCVTZ}) \quad (12)$$

A DK számítások során a bróm és a jód esetében nem alkalmaztunk ECP-t, mert az ECP nem kompatibilis a DK számításokkal.

Végül meghatároztuk az ún. spin-pálya (spin-orbit, SO) korrekciót, amely különösen jelentős az olyan rendszerek esetén, amelyben szabad halogén atomok szerepelnek. A számolásokat MRCI módszerrel végeztük, ún. Davidson korrekció (+Q) [25] használatával. Az SO energiakorrekció számítását a következő képlet alapján végeztük [26,27]:

$$\Delta_{\text{SO}} = \text{SO (MRCI+Q/aug-cc-pwCVTZ)} - \text{nem-SO (MRCI+Q/aug-cc-pwCVTZ)} \quad (13)$$

Az egyenletben szereplő tagok az SO alapállapot energiája és a nem-SO alapállapot energiája. A szabad halogén atomokat tartalmazó XS termékcsatorna esetén az atomok kísérletileg meghatározott SO felhasadásából származó energiacsökkenéssel számoltunk, melyek értékei rendre a következők: F: 0,39 kcal/mol, Cl: 0,84 kcal/mol, Br: 3,51 kcal/mol, I: 7,25 kcal/mol. Minden MRCI számítás során aktív térként 11 térbeli pályát alkalmaztunk, amelyen elhelyeztük az összes (21 darab) vegyértékelektront, hogy mind a szabad Cl reaktáns atom, mind pedig a potenciálisan keletkező X halogén atom SO felhasadását le tudjuk írni.

Számításaink során a Molpro programcsomag 2015.1 [28] és 2023.2 [29] verzióit használtuk. Az UCCSD(T) módszeren túli korrekciók kiszámítása során pedig az MRCC programot [30,31] alkalmaztuk.

Következő lépésként meghatároztuk a végső, nagypontosságú klasszikus (azaz a kvantummechanikai zérusponthoz figyelembe nem vevő), a reaktánsok energiájára relatív energiákat minden stacionárius pont esetén, oly módon, hogy az UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ relatív energiákhoz hozzáadtuk a bemutatott korrekciókat.

$$\Delta E_{\text{klasszikus}} = \text{UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ} + \delta[\text{CCSDT}] + \delta[\text{CCSDT(Q)}] + \Delta_{\text{törzs}} + \Delta_{\text{rel}} + \Delta_{\text{SO}} \quad (14)$$

Végül az alábbi összefüggés alapján kiszámítottuk a nagypontosságú ún. rezgésileg adiabatikus relatív energiákat:

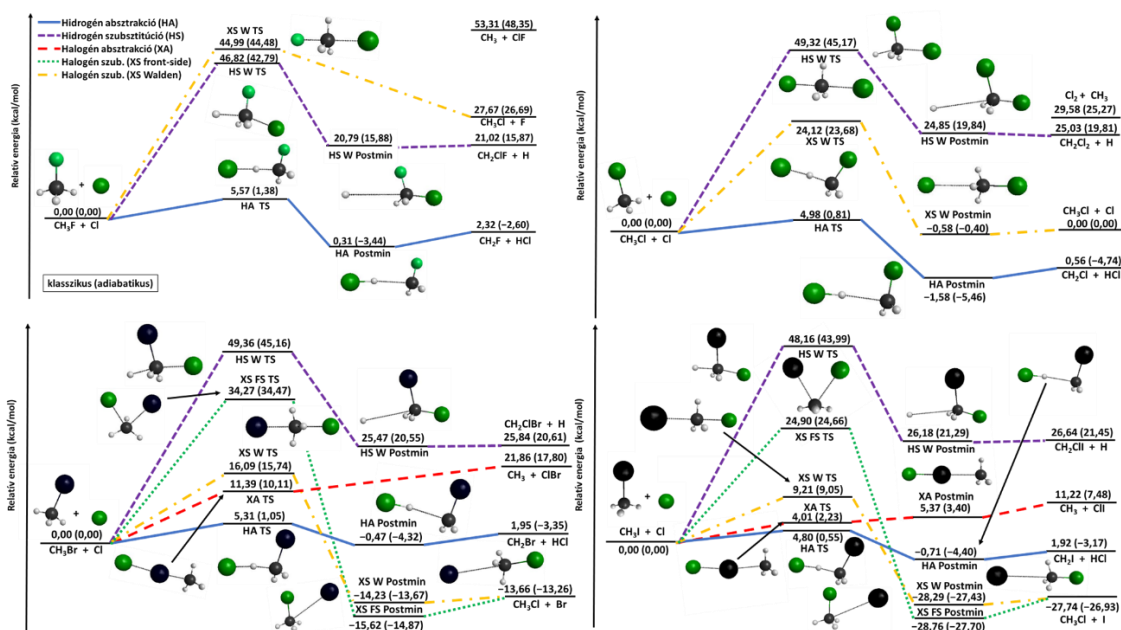
$$\Delta E_{\text{adiabatikus}} = \Delta E_{\text{klasszikus}} + \Delta_{\text{ZPE}}, \quad (15)$$

ahol a Δ_{ZPE} tag figyelembe veszi a zérusponthoz energia (ZPE) hozzájárulását, amely a harmonikus oszcillátorok esetén a 0 K-en is tapasztalható alaprezgés.

5. Az eredmények bemutatása és értelmezése

Jelen dolgozatban a $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) rendszer négy legfontosabb reakcióútját térképeztük fel részletesen. A reaktánsok és termékek, illetve a reakciókban fontos szerepet játszó komplexek és átmeneti állapotok (transition state, TS) szerkezeteit UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ (egyes kivételeket tekintve R/UMP2/aug-cc-pVDZ) elméleti szinten határoztuk meg. A kapott szerkezetekre újabb számításokat végeztünk, ezáltal nagyobb báziskészlet alkalmazásával (UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ), majd az így kapott energiaértékeket a már bemutatott korrekciók hozzáadásával pontosítottuk. Az általunk figyelembe vett korrekciók a következők voltak: törzelektronok korrelációja, UCCSD(T) módszeren túli korrekciók és relativisztikus effektusok. A nagy pontosságú adiabatikus energia értékei esetén figyelembe vettük továbbá a ZPE hozzájárulást is.

A vizsgált reakcióútjait, illetve a számított klasszikus és adiabatikus energia értékeket az **1. ábrán** tüntettük fel.



1. ábra A $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) reakciók sématisztikus potenciálisenergia-felületeinek diagramjai, melyeken feltüntetettük a reaktánsok, átmeneti állapotok és komplexek szerkezeteit, illetve a számított klasszikus és adiabatikus energiákat (kcal/mol).

Vizsgáltuk a hidrogén-absztrakció (HA), hidrogén-szubsztitúció (HS), halogén-absztrakció (XA) és halogén szubsztitúció (XS) reakciócsatornákat. A szubsztitúciós reakciók végbemehetnek Walden inverziós (W) vagy előlről támadásos (front-side-attack, FS) reakció típusokon keresztül is. A HS esetén vizsgáltuk a FS reakcióútjait is, azonban nem találtunk olyan nyeregponokat, melyek átalakulása ezen a reakcióútjaiton keresztül történik.

Amennyiben megvizsgáljuk a termékcsatornák energiáit, megállapíthatjuk, hogy az $X=F$ és Cl esetében a halogén absztrakció lesz a legmagasabb energiájú reakciót, míg a HA lesz a legalacsonyabb energiájú, exoterm adiabatikus energiákkal. A brómot és jódot tartalmazó rendszerek esetében ezzel szemben a HA csak a második legalacsonyabb energiával rendelkező reakciócsatorna. A halogén-szubsztitúcióhoz tartozó termékek energiái egyre inkább csökkennek, amennyiben X halogén atom mérete nő. Az XS reakció során egy $C-X$ kötés fog felszakadni, és mind a négy esetben $C-Cl$ kötés alakul ki. Minél nagyobb a kötésben résztvevő halogénatom mérete a reaktánsban, annál gyengébb lesz a bomló kötés, emiatt csökken a termékek energiája a reaktánsokhoz képest. Hasonló tendenciát fedezhetünk fel a XA reakciókhoz tartozó termékek esetén is. Amennyiben a képződő dihalogenidben a klór mellett nagyobb méretű halogénatom szerepel, a molekulában az atomok polarizálhatósága, így a molekula stabilitása is megnő. A HS termékei jóval kisebb energia sávot fednek le (15,9 – 21,5 kcal/mol), mint az előzőekben említett csatornák, mivel itt minden esetben egy $C-H$ kötés hasad és egy $C-Cl$ kötés alakul ki.

Az átmeneti állapotok energiáit tekintve, a fluoratomot tartalmazó rendszert leszámítva megállapíthatjuk, hogy a hidrogén-szubsztitúciós reakcióútvonal rendelkezik a legmagasabb energiagáttal. A hidrogén-absztrakciót tekintjük a legfontosabb reakcióútvonalnak, melyet kísérletileg is kiemelten tanulmányoztak. A HA reakció adiabatikus energiaértékeit tekintve exoterm, illetve mind a négy halogén atom esetében a legkisebb energiagáttal rendelkező reakcióútvonal. A mérések során is a HA játszódott le a legnagyobb valószínűséggel. A halogén-szubsztitúció $X = Br$ és I esetében Walden inverziós és FS reakcióutakon keresztül is végbemehet a reaktánsok átalakulása, azonban az **1. ábrán** látható, hogy mindkét esetben a Walden inverzió keresztül lejátszódó reakció rendelkezik kisebb energiagáttal. A halogén szubsztitúció esetében a Walden inverziós átmeneti állapotok szerkezeteit csak alacsonyabb elméleti szinten (RMP2/aug-cc-pVDZ, $X = I$ esetén UMP2/aug-cc-pVDZ) sikerült kiszámítani. Általánosan elmondható, hogy a PES kimeneti csatornájában található termékkomplex szerkezetek és a hozzájuk tartozó termékek energiái igen közel esnek egymáshoz.

Az **1. táblázatban** foglaltuk össze a számított energiaértékeket és a korrekciók hozzájárulásait. Az átmeneti állapotok, komplexek és termékek szerkezeteit három különböző elméleti szinten határoztuk meg, egyre inkább növelve a használt módszer és báziskészlet pontosságát: RMP2/aug-cc-pVDZ, UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ, és UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ. Azonos báziskészlet alkalmazása mellett az RMP2 és UCCSD(T)-F12b módszerrel számított energia értékek közötti eltérés 1 és 4 kcal/mol között mozog, néhány adatot kivéve.

1. táblázat A $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) reakciók stacionárius pontjainak reaktánsokhoz viszonyított relatív energiái (kcal/mol) CCSD(T)-F12b/ aug-cc-pVTZ és CCSD(T)-F12b/ aug-cc-pVQZ elméleti szinten számítva és a hozzájuk tartozó korrekciók értékei (kcal/mol).

		UCCSD(T)-F12b ^a		$\delta[\text{T}]^{\text{b}}$	$\delta[(\text{Q})]^{\text{c}}$	$\Delta_{\text{törzs}}^{\text{d}}$	$\Delta_{\text{rel}}^{\text{e}}$	$\Delta_{\text{SO}}^{\text{f}}$	$\Delta_{\text{ZPE}}^{\text{g}}$	Klasszikus energia ^h	Adiabatikus energia ⁱ
		aug-cc-pVTZ	aug-cc-pVQZ								
Cl + CH ₃ F											
H absztrakció	HCl + CH ₂ F	1,59	1,50	-0,07	-0,06	-0,12	0,23	0,84	-4,92	2,32	-2,60
	TS	5,15	5,11	-0,15	-0,19	-0,11	0,08	0,83	-4,19	5,57	1,38
	Postmin	-0,43	-0,44	-0,09	-0,08	-0,14	0,23	0,84	-3,75	0,31	-3,44
F absztrakció	ClF + CH ₃	52,89	52,87	-0,06	-0,29	-0,02	-0,03	0,84	-4,96	53,31	48,35
	H + CH ₂ ClF	20,18	20,16	0,13	-0,18	-0,11	0,18	0,84	-5,14	21,02	15,87
H szubsztitúció	Walden TS	46,50	46,47	-0,25	-0,33	0,06	0,05	0,83	-4,03	46,82	42,79
	Postmin	19,94	19,94	0,12	-0,18	-0,11	0,18	0,84	-4,91	20,79	15,88
F szubsztitúció	F + CH ₃ Cl	27,23	27,23	0,05	0,02	-0,13	0,05	0,45	-0,98	27,67	26,69
	Walden TS	-	45,10	-0,50	-0,53	-0,02	0,10	0,83	-0,51	44,99	44,48
Cl + CH ₃ Cl											
H absztrakció	HCl + CH ₂ Cl	-0,10	-0,21	-0,11	-0,07	-0,15	0,26	0,84	-5,30	0,56	-4,74
	TS	4,63	4,59	-0,15	-0,22	-0,13	0,07	0,82	-4,17	4,98	0,81
	Postmin	-2,22	-2,26	-0,12	-0,09	-0,18	0,24	0,84	-3,88	-1,58	-5,46
Cl absztrakció	Cl ₂ + CH ₃	29,18	29,02	-0,07	-0,15	0,00	-0,06	0,84	-4,31	29,58	25,27
	H + CH ₂ Cl ₂	24,39	24,33	0,15	-0,20	-0,13	0,15	0,72	-5,22	25,03	19,81
H szubsztitúció	Walden TS	49,10	49,04	-0,22	-0,37	0,03	0,02	0,83	-4,15	49,32	45,17
	Postmin	24,09	24,04	0,15	-0,20	-0,13	0,15	0,84	-5,01	24,85	19,84
Cl szubsztitúció	Cl + CH ₃ Cl	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Walden TS	-	24,23	-0,45	-0,35	0,07	-0,16	0,79	-0,44	24,12	23,68
	Postmin	-	-0,62	-0,01	-0,01	-0,03	0,00	0,09	0,18	-0,58	-0,40
	FS Postmin	-4,24	-4,33	-0,11	-0,08	-0,08	-0,05	0,78	0,34	-3,87	-3,53
Cl + CH ₃ Br											
H absztrakció	HCl + CH ₂ Br	1,19	1,10	-0,14	-0,07	-0,04	0,28	0,82	-5,30	1,95	-3,35
	TS	4,97	4,95	-0,17	-0,23	-0,12	0,08	0,82	-4,26	5,31	1,05
	Postmin	-1,16	-1,18	-0,16	-0,10	-0,11	0,25	0,82	-3,85	-0,47	-4,32
Br absztrakció	ClBr + CH ₃	21,00	20,69	-0,06	-0,14	0,30	0,23	0,84	-4,06	21,86	17,80
	TS	-	11,24	-0,47	-0,39	0,12	0,07	0,83	-1,28	11,39	10,11
H szubsztitúció	H + CH ₂ ClBr	25,08	25,01	0,16	-0,21	-0,17	0,21	0,84	-5,23	25,84	20,61
	Walden TS	49,13	49,05	-0,21	-0,39	0,00	0,07	0,83	-4,20	49,36	45,16
	Postmin	24,74	24,68	0,16	-0,21	-0,19	0,20	0,84	-4,93	25,47	20,55
Br szubsztitúció	Br + CH ₃ Cl	-11,76	-11,89	0,04	-0,01	0,38	0,48	-2,67	0,41	-13,66	-13,26
	Walden TS	-	15,92	-0,44	-0,32	0,14	-	0,79	-0,35	16,09	15,74
	Postmin	-	-12,53	0,03	-0,02	0,29	0,39	-2,39	0,56	-14,23	-13,67
	FS TS	-	35,59	-1,27	-0,71	0,24	0,03	0,38	0,20	34,27	34,47
	FS Postmin	-15,45	-15,63	-0,03	-0,06	0,18	0,35	-0,44	0,75	-15,62	-14,87

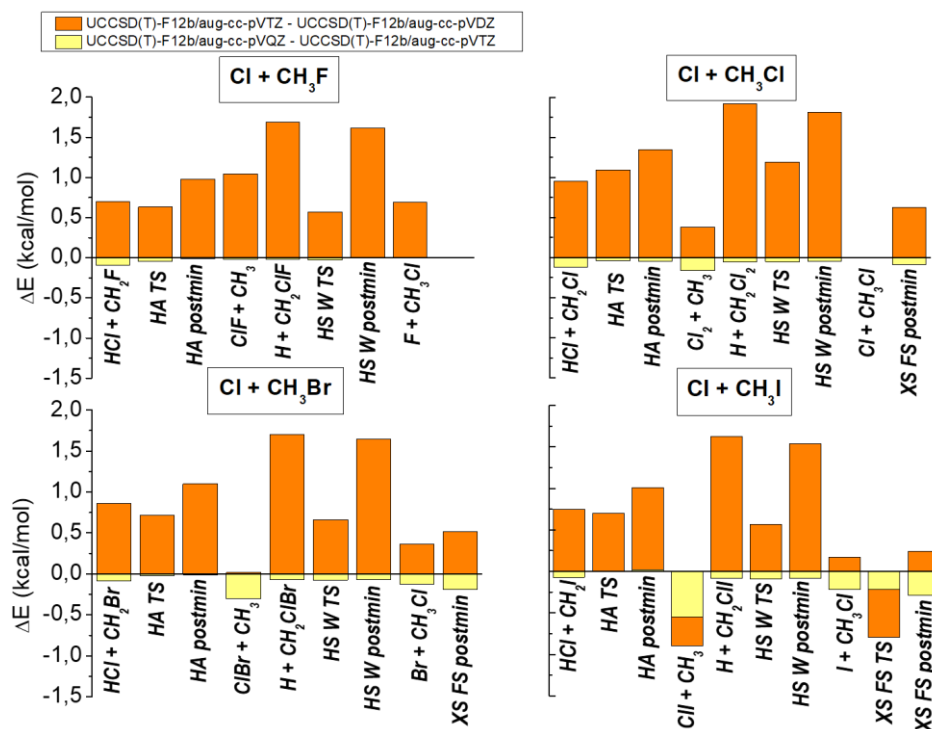
Cl + CH ₃ I											
H absztrakció	HCl + CH ₂ I	1,26	1,19	-0,18	-0,07	0,03	0,21	0,75	-5,09	1,92	-3,17
	TS	4,48	4,49	-0,21	-0,26	-0,15	0,11	0,82	-4,25	4,80	0,55
	Postmin	-1,26	-1,24	-0,21	-0,11	-0,09	0,23	0,71	-3,68	-0,71	-4,40
I absztrakció	ClI + CH ₃	10,19	9,64	-0,05	-0,10	0,78	0,11	0,84	-3,74	11,22	7,48
	TS	–	3,64	-0,45	-0,31	0,52	0,15	0,47	-1,77	4,01	2,23
	Postmin	–	4,52	-0,21	-0,22	0,59	0,16	0,53	-1,97	5,37	3,40
H szubsztitúció	H + CH ₂ ClI	25,94	25,85	0,17	-0,22	-0,21	0,20	0,84	-5,19	26,64	21,45
	Walden TS	47,98	47,89	-0,22	-0,42	-0,02	0,10	0,83	-4,17	48,16	43,99
	Postmin	25,53	25,45	0,16	-0,22	-0,24	0,20	0,82	-4,89	26,18	21,29
I szubsztitúció	I + CH ₃ Cl	-22,46	-22,68	0,06	0,01	0,94	0,34	-6,41	0,81	-27,74	-26,93
	Walden TS	–	9,03	-0,46	-0,31	0,15	–	0,81	-0,17	9,21	9,05
	Postmin	–	-23,40	0,05	0,00	0,71	–	-5,65	0,86	-28,29	-27,43
	FS TS	27,96	27,74	-1,48	-0,77	0,50	0,09	-1,17	-0,24	24,90	24,66
	FS Postmin	-25,62	-25,91	0,03	-0,03	0,63	0,32	-3,80	1,06	-28,76	-27,70

^a UCCSD(T)-F12b módszerrel aug-cc-pVTZ és aug-cc-pVQZ báziskészletekkel számított relatív energiák. ^b UCCSDT/aug-cc-pVDZ és UCCSD(T)/aug-cc-pVDZ energiák különbsége. ^c UCCSDT(Q)/aug-cc-pVDZ és UCCSDT/aug-cc-pVDZ energiák különbsége. ^d Törzselektron korreláció: AE-UCCSD(T)/aug-cc-pwCVTZ és FC-UCCSD(T)/aug-cc-pwCVTZ energiák különbsége. ^e Skaláris relativisztikus hatás: DK-AE-UCCSD(T)/aug-cc-pwCVTZ-DK és AE-UCCSD(T)/aug-cc-pwCVTZ energiák különbsége. ^f Spin-pálya korrekció: SO (MRCI+Q/aug-cc-pwCVTZ) és nem-SO (MRCI+Q/aug-cc-pwCVTZ) energiák különbsége. ^g Zérusponci energia korrekció. ^h Klasszikus relatív energia: UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ energia és (b), (c), (d), (e), (f) jelű korrekciók összege. ⁱ Rezgőileg adiabatikus relatív energia: klasszikus relatív energia és (g) jelű korrekció összege.

A csatolt-klaszter módszer alkalmazása a megfelelő pontosságú eredmények elérése érdekében elengedhetetlen. A táblázatban kizárólag az UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ és UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ energiákat tüntettük fel, amelyeket a megfelelő reaktáns energiákra relatívan adtunk meg. A továbbiakban az **1. táblázatban** feltüntetett korrekciók értékeit részletesen elemezzük, értelmezzük.

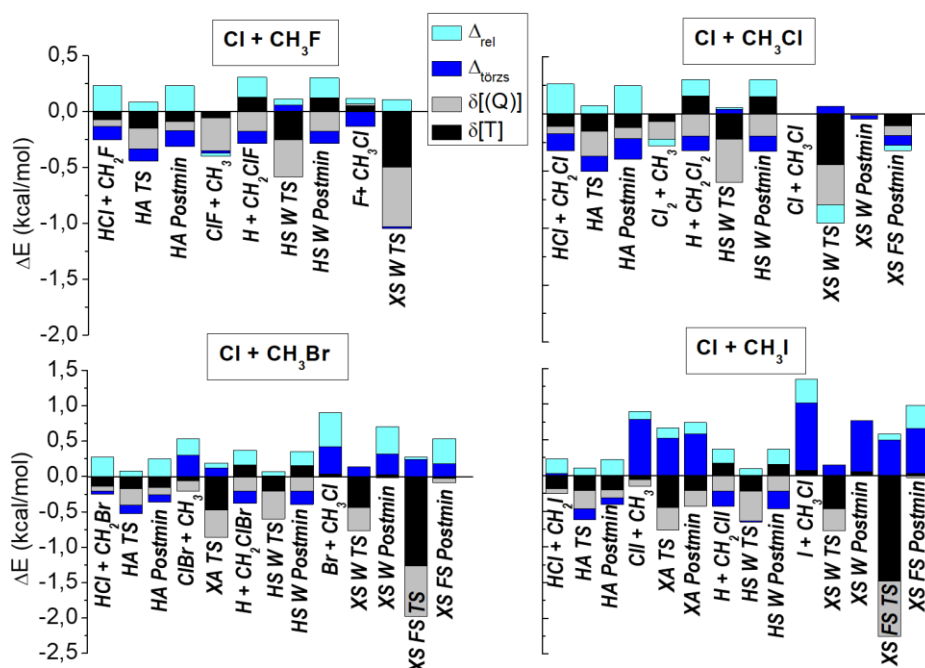
Megvizsgáltuk, hogy a különböző báziskészletek alkalmazása milyen hatást gyakorol a végső energia értékekre. A számítások elvégzése során minden esetben UCCSD(T)-F12b módszert használtunk, és az aug-cc-pVnZ ($n = D, T, Q$) bázisok teljesítőképességét hasonlítottuk össze. Az oszlopdiagramokon jól látszik, hogy az aug-cc-pVTZ és aug-cc-pVDZ báziskészletekkel számolt energiák között jelentősek az eltérések, mivel a kétszeres zéta báziskészlet gyakran alulértékeli a relatív energiákat. A különbségek a HS termékek és termékkomplexek tekintetében lesznek a legnagyobbak (akár 1.8 kcal/mol). Ezzel szemben az aug-cc-pVQZ és aug-cc-pVTZ bázisokkal számított eredmények már csak kevésbé különböznek. A QZ – TZ energia különbségek minden esetben negatív értékeket vesznek fel. A kis különbség az alkalmazott UCCSD(T)-F12b módszer kiváló bázis-konvergenciájának

tulajdonítható, ami az explicit-korrelált módszerek előnyös tulajdonsága. A végső eredményeket a **2. ábrán** tüntettük fel.



2. ábra Az UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ – UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ és UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ – UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ elméleti szintek közötti energia különbségek a Cl + CH₃X (X = F, Cl, Br, I) reakciók átmeneti állapotai, komplexei és termékei esetén.

A különféle kiegészítő korrekciók értékeit foglalja össze a **3. ábra**. A skaláris relativisztikus effektus mind a négy reakció esetén kicsi (0,0 - 0,5 kcal/mol), néhány kivételtől eltekintve pozitív érték. A Br + CH₂Cl termékek esetén tapasztaltuk a legnagyobb relativisztikus effektust (0,48 kcal/mol). A törzselektronok korrelációjához tartozó korrekciók a Cl + CH₃X (X = F, Cl, Br, I) reakciókban az X atom növekvő méretével egyre nagyobb értékeket vesznek fel. A tendencia nem meglepő, hiszen a halogén atomok növekvő méretével a vegyértékhéj alatti héjon lévő törzselektronok száma is nő (a Br és a I esetén ez a szám ugyanakkora, viszont ezen esetekben már d elektronokat is korreláltatunk az AE számításokban), illetve a F → I irányban egyre növekvő magtöltés is felerősíti a korrelációs hatásokat. A törzselektron-korrelációhoz tartozó korrekciók jelentősebbek azoknál a reakcióutaknál, ahol a bomló és a kialakuló kötésekben is részt vesznek halogén atomok, azaz a XA és XS reakció csatornák esetén. Vizsgáltuk a magasabb rendű gerjesztett konfigurációk hatását is a hullámfüggvényben, összehasonlítva az UCCSD(T), UCCSDT és UCCSDT(Q) módszerekkel aug-cc-pVDZ bázison számított eredményeket. Az UCCSDT(Q) és UCCSDT energiakülönbségek ($\delta[(Q)]$), a legtöbb esetben kis negatív értékeket vesznek fel.

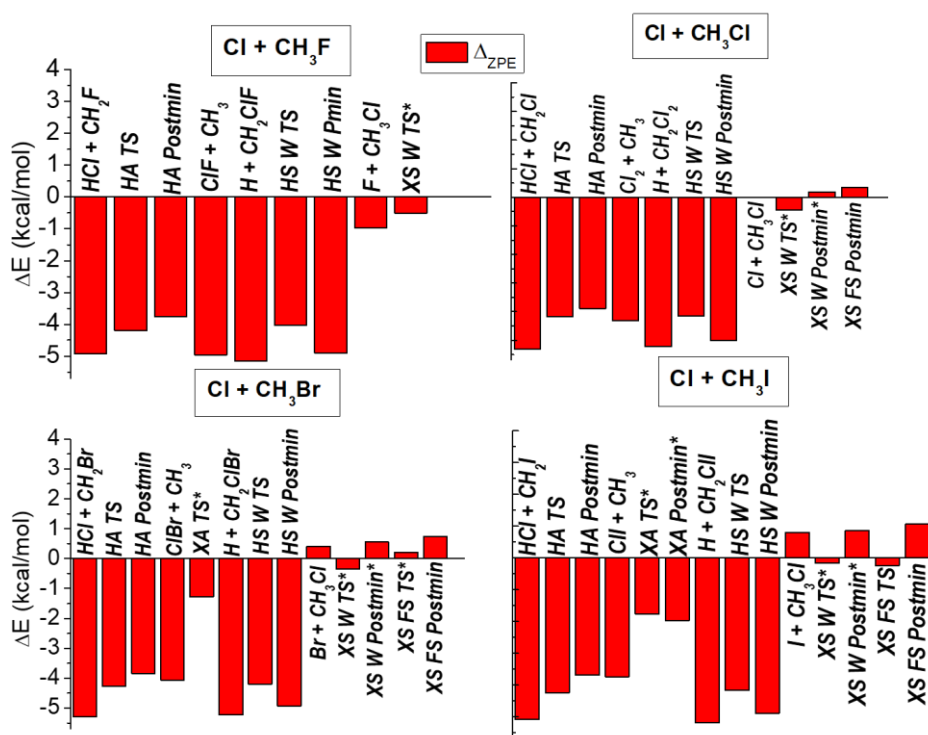


3. ábra Skaláris relativisztikus hozzájárulás ($\Delta E(\text{DK-AE-UCCSD(T)/aug-cc-pwCVTZ-DK}) - \Delta E(\text{AE-UCCSD(T)/aug-cc-pwCVTZ})$), törzselektronok korrelációja ($\Delta E(\text{AE-UCCSD(T)/aug-cc-pwCVTZ}) - \Delta E(\text{FC-UCCSD(T)/aug-cc-pwCVTZ})$ és UCCSD(T)-n túli ($\delta[\text{T}] = \Delta E(\text{UCCSDT/aug-cc-pVDZ}) - \Delta E(\text{UCCSD(T)/aug-cc-pVDZ})$ és $\delta[(\text{Q})] = \Delta E(\text{UCCSDT(Q)/aug-cc-pVDZ}) - \Delta E(\text{UCCSDT/aug-cc-pVDZ})$) energia korrekciók a $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) reakciók átmeneti állapotaira, komplexeire és termékeire.

Az UCCSDT – UCCSD(T) közötti energiakülönbségek ($\delta[\text{T}]$) néhányszor ($\text{X} = \text{Br}$ és I , XS FS TS) az 1 kcal/mol-t is meghaladhatják. Látható, hogy a fenti korrekciók figyelembevétele nélkül nem lehetséges a kémiai pontosság (<1 kcal/mol) elérése a végső relatív energiákat tekintve.

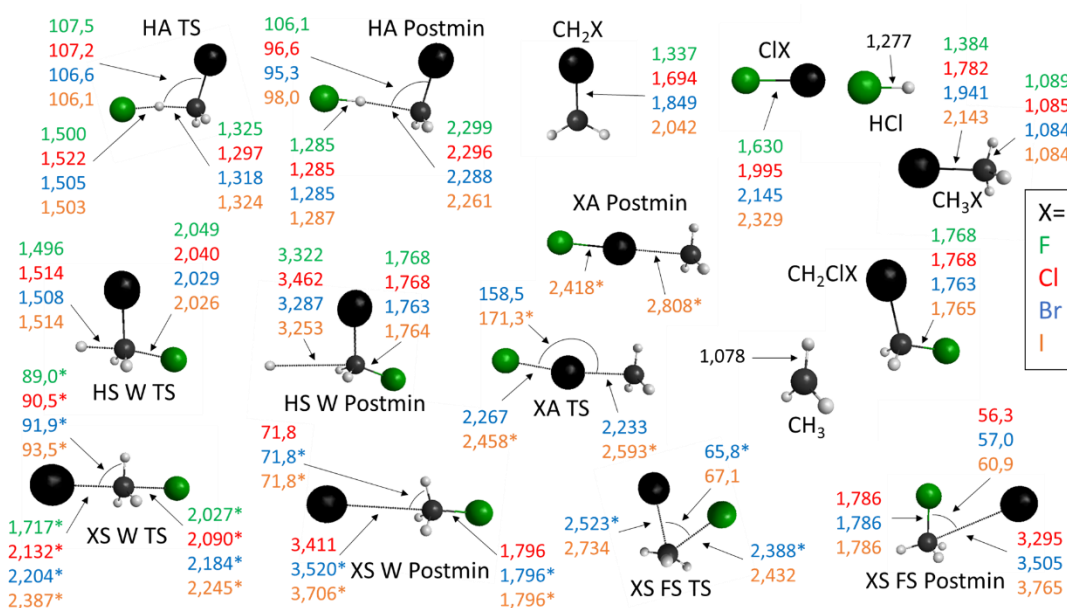
Számításaink során meghatároztuk az egyes átmeneti állapotok, komplexek és termékek harmonikus rezgési frekvenciáit, és kiszámítottuk a zérusponthoz viszonyított energia hozzájárulásukat a klasszikus relatív energiához. Eredményeinket a **4. ábrán** foglaltuk össze. Amennyiben magyarázni szeretnénk a ZPE hozzájárulások értékeit, minden esetben figyelembe kell venni, hogy mekkora a különbség a reakcióban felszakadó és újonnan kialakuló kötések erősségei között. A halogén-szubsztitúciós reakcióút esetén a ZPE hozzájárulások mind a négy esetben rendkívül alacsony értékek, mivel a reakció során felbomló C–X és kialakuló C–Cl kötések erőssége nagyon hasonló. Mivel mind a négy reakció esetében szén–klór kötés alakul ki, így a ZPE effektus nagysága a XS reakcióút esetében kizárólag a felbomló kötés erősségétől függ. A halogén-szubsztitúció termékei esetén az X halogén atom növekvő méretével a ZPE hozzájárulás értéke egyre pozitívabb lesz, mivel a felbomló C–X kötés egyre gyengül. Az $\text{X} = \text{Br}$ és I esetében a halogén-absztrakció stacionárius pontjai esetén kisebb, negatív előjelű ZPE

effektus tapasztalható, ugyanis a reakció során nincsen jelentős különbség a felbomló C–X és kialakuló Cl–X kötések erőssége között. A legnagyobb ZPE hozzájárulásokat a HA és HS reakcióútvonalak esetén tapasztaltuk. A jelenség magyarázata, hogy mindkét reakció során egy rendkívül erős C–H kötés fog felszakadni, majd egy jóval gyengébb (HA: H–Cl, HS: C–Cl) kötés alakul ki.



4. ábra UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ (*-al jelölt szerkezetek esetén U/RMP2/aug-cc-pVDZ) elméleti szinten számított zéruspon-ti-energia (ZPE) hozzájárulások a $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) reakciók átmeneti állapotai, komplexei és termékei esetén.

Az 5. ábrán bemutatjuk a reaktánsok, termékek, komplexek és átmeneti állapotok legfontosabb szerkezeti paramétereit. A reakció szempontjából releváns kötéshosszak és kötésszögek összehasonlításával eldönthetjük, hogy a reakció korai vagy késői gáttal rendelkezik, azaz az átmeneti állapotok szerkezete a reaktánsokéra vagy a termékekére hasonlít jobban. Így lehetőség van a rendszer dinamikai viselkedésének előrejelzésére. A HA átmeneti állapotai mind a négy reakciót tekintve rendkívül hasonló szerkezeti paraméterekkel rendelkeznek, ami nem meglepő, hiszen mindegyik esetben C–H kötés hasad és H–Cl kötés alakul ki. A H–Cl kötés megnyúlása és a C–H kötés megrövidülése közel azonos az átmeneti állapot szerkezetében, így a reakciót ún. központi gáttal rendelkezőnek tekintjük. A HA termékkomplex egyértelműen termékszerű szerkezeti paraméterekkel rendelkezik, tekintve, hogy a H–Cl kötéshossz mindössze 0,01 angströmmel hosszabb mint a HCl molekulában.

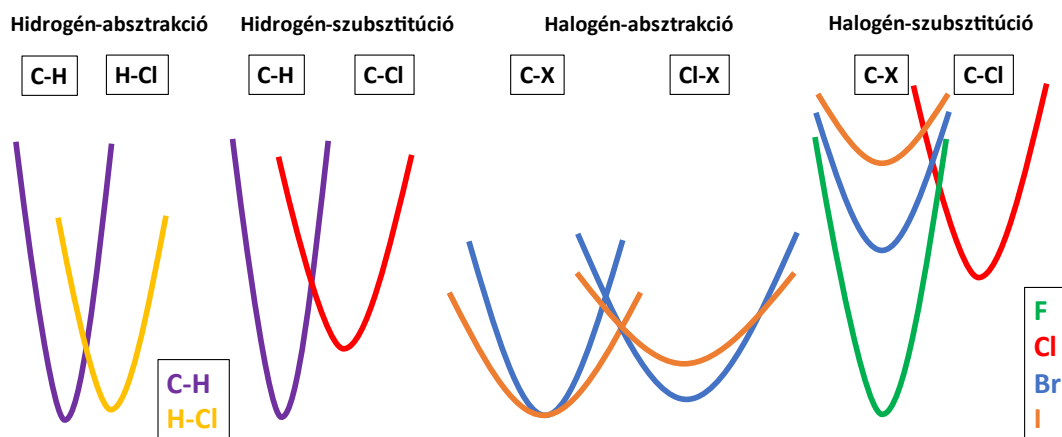


5. ábra A $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{F, Cl, Br, I}$) reakciók reaktánsainak, termékeinek, komplexeinek és átmeneti állapotainak legfontosabb szerkezeti paraméterei, UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ elméleti szinten számítva. A *-al jelölt szerkezetek esetében az U/RMP2/aug-cc-pVDZ elméleti szinten számított értékeket tüntettük fel. A kötéshosszak mértékegysége angström, a kötésszögeké pedig fok.

A HS W TS esetén mind a C–H mind a C–Cl kötések jelentősen megnyúlt állapotban vannak, de a szén – hidrogén kötés megnyúlása jelentősebb. Az átmeneti állapot tehát termékszerű, emiatt a reakciót késői gátnak tekintjük. A HS termékkomplex C–H kötése rendkívül megnyúlt állapotban van, így a szerkezet nagyon hasonló a CH_2ClX termékéhez. A halogén absztrakció szintén késői gátnak tekintjük. A XA TS klór–halogén kötése mind a négy reakció esetében megnyúlt állapotban van, hossza igen hasonló a megfelelő CIX termékmolekulák kötéshosszaihoz. Az $\text{X} = \text{Br}$ esetben hajlott szerkezetű az átmeneti állapot (Cl–Br–C szög = $158,5^\circ$), míg $\text{X} = \text{I}$ esetében a TS szerkezete közel egyenes. Mind a Walden inverzióval, mind az előlről támadásos mechanizmussal végbemenő halogén-szubsztitúciót késői gátnak tekintjük, mivel az átmeneti állapotok szerkezetei nagyon hasonlóak a termékekhez. Érdekes, hogy a XS W TS szerkezete egyre reaktánsszerűbb, minél nagyobb méretű a benne előforduló X halogén atom, míg a kimeneti csatorna komplexeinek termékszerű szerkezetében a C–X kötések igen hosszúak. A XS FS reakcióúthoz tartozó átmeneti állapotok szerkezetei $\text{X} = \text{Br}$ és I esetben szintén a jelentősen megnyúlt C–X kötések miatt tekinthetők termékszerűnek.

Eredményeinket összevetettük a szerves kémiában már régóta ismert Hammond posztulátummal [32], amelyet még a kvantumkémiai számítások megjelenése előtt alkalmaztak az átmeneti állapotok tulajdonságainak becslésére. Hammond feltételezése az volt, hogy egy exoterm reakció inkább reaktánsszerű, míg egy endoterm reakció inkább termékszerű átmeneti

állapot szerkezeteken keresztül megy végbe. A posztulátum feltételezéseit a reakció során felhasadó és kialakuló kötésekhez rendelhető harmonikus parabola potenciálenergia-függvények metszésével magyarázhatjuk, amelyeket a **6. ábrán** szemléltetünk. A parabolák minimum helyét (amely a kötések egyensúlyi hosszához tartozik) a reaktánsok és termékek energia szintjeinek megfelelően ábrázoltuk.



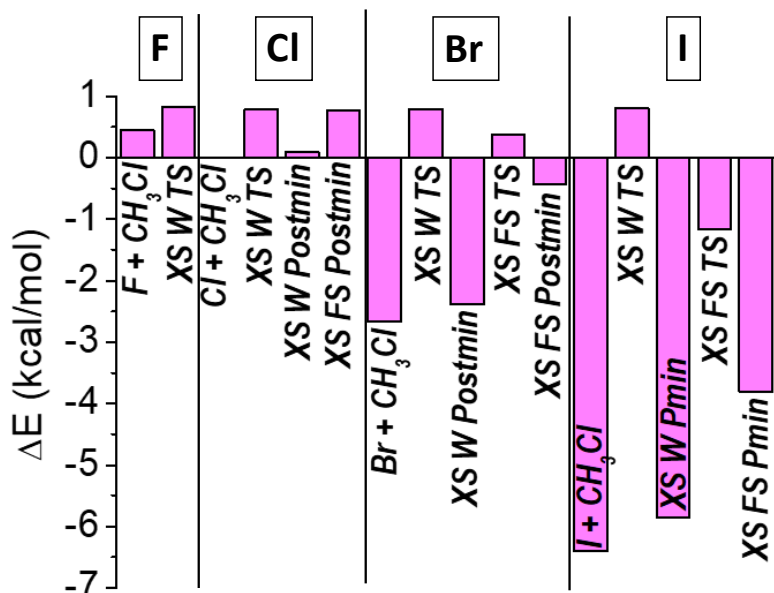
6. ábra A $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) reakciók különböző útvonalaihoz tartozó harmonikus parabola potenciálenergia-függvényeinek vázlatos ábrázolása, feltüntetve a reakciók során hasadó és kialakuló kötések, a Hammond posztulátum érvényességének szemléltetésére.

A hidrogén-absztrakció mind a négy halogénatom esetén kismértékben endoterm a klasszikus energiákat tekintve, az ábrázolt parabolák alapján középső gátas reakciónak tekinthető, összhangban az **5. ábra** szerkezetével. Ezzel szemben a HS reakcióút igen endoterm (20 – 27 kcal/mol). A felhasadó C–H és a kialakuló C–Cl kötések harmonikus potenciálenergia-függvényei a termékminimumhoz közelebb metszik egymást, ez pedig termékszerű átmeneti állapotra utal. A XA és XS reakciók esetében a különböző halogén atomok részt vesznek a felbomló és kialakuló kötésekben. Ez esetben nemcsak a függvények minimumainak helyét, de szélességük változását is figyelembe kell venni, ami a kötés erősségétől függ. Minél gyengébb az adott kötés, annál nagyobb rezgési amplitúdóval kell számolnunk, ami a parabola kiszélesedését eredményezi. A XA esetében a C–X kötés erőssége más, mint a Cl–X kötésé, emiatt a parabolák kiszélesedése is eltérő mértékű. Amennyiben a brómot jódra cseréljük a halogén-absztrakcióhoz tartozó TS szerkezete egyre termékszerűbbé válik. A halogén-szubsztitúciós reakció során a C–X kötés erőssége X atom méretének növekedésével csökken, a reaktánshoz tartozó parabolák egyre szélesebbek és magasabb energiaszintre tolódik a minimum helyük. Az eredmények azt mutatják, amint azt az **5. ábra** alapján is megállapítottuk, hogy az XS TS szerkezetei $\text{F} \rightarrow \text{I}$ irányban egyre reaktánszerűbbek,

ami azzal magyarázható, hogy a parabolák kiszélesedését a reakcióenergia nagymértékű változása túlkompenzálja.

Az ún. Polanyi-szabályok alapján, melyeket atom + diatom reakciók részletes dinamikai vizsgálata alapozott meg, következtethetünk az általunk vizsgált reakciók dinamikájára [33]. A szabályok kimondják, hogy a korai gátas reakciók lejátszódását elsősorban a reaktánsok ütközési energiája befolyásolja. Ezzel szemben a késői gátas reakciók reaktivitása hatékonyabban növelhető a reaktánsok rezgési gerjesztésével. Így a HS és XA útvonalak esetén fokozott rezgési gerjesztésre, míg az XS reakciók esetén az X atom méretével növekvő ütközési energiákra lehet szükség a reaktivitás növelése érdekében. A hidrogén-absztrakció, illetve természetesen a többi reakcióút esetén is, kizárólag részletes dinamikai vizsgálatokat követően lehet pontosan megmondani, hogy hogyan növelhető hatékonyan a reaktivitás. Fontos megemlíteni, hogy a jelenleg tanulmányozott többatomos reakciók esetében a rezgési szabadsági fokok nagy száma miatt jelentősebb eltérések várhatóak a Polanyi-szabályoktól.

Munkánk során figyelembe vettük a spin-pálya felhasadást is, amely a szabad halogén atomokat tartalmazó rendszerek esetén különösen jelentős. A **7. ábrán** kizárólag a halogén-szubsztitúcióhoz tartozó eredményeket tüntettük fel, ugyanis az SO effektus a HA, HS és XA reakcióutak esetén gyakorlatilag csak a reaktáns klóratom SO felhasadását jelenti.



7. ábra MRCI+Q/aug-cc-pVDZ elméleti szinten számított spin-pálya korrekciók, a Cl + CH₃X (X = F, Cl, Br, I) reakciók átmeneti állapotaira, komplexeire és termékeire, a halogén szubsztitúciós reakcióút esetén.

A halogén atomok nem relativisztikus elektron alapállapota (2P) felhasad egy relativisztikus alapállapot $^2P_{3/2}$, és egy relativisztikus gerjesztett $^2P_{1/2}$ energiaszintre. A felhasadás oka az elektronok mozgásából származó pályaimpulzusmomentum és belső spinimpulzusmomentumuk kölcsönhatása. A $^2P_{3/2}$ és $^2P_{1/2}$ energiaszintek különbsége a halogénatom méretének növekedésével egyre jelentősebbé válik.

A XS reakciók esetén nemcsak a reaktáns klóratom, hanem a termékként képződő szabad halogénatom is okozza a jelentős spin-pálya felhasadást. Az effektus a rendszerben a klóratom mellett szereplő halogénatom méretének növekedésével egyre jelentősebb. A korrekció az XS W TS szerkezetben, mind a négy különböző halogénatomot tartalmazó reakció esetén egyenlő a klóratomból származó SO-korrekcióval. Ennek magyarázata, hogy a benne található C–X kötés erős, így nem érvényesül az X halogén atom spin-pálya felhasadása. Az X halogén atomok méretének növekedésével az XS W Postmin szerkezetek SO effektusa egyre jelentősebb, hiszen a termékkomplex rendkívül termékszerű szerkezete miatt a gyengén kötött halogénatomok SO felhasadása érvényesül.

A számított korrekciók figyelembevételével kapott nagy pontosságú rezgésileg adiabatikus relatív energiákat összevetettük az elérhető kísérleti adatokkal, és vizsgáltuk a köztük lévő eltérések nagyságát. Eredményeinket a **2. táblázatban** foglaltuk össze. A táblázatban feltüntetett kísérleti eredmények az Active Thermochemical Tables (ATcT) [34, 35] internetes adatbázisból származó 0 K-re extrapolált reakcióentalpiák.

2. táblázat A $Cl + CH_3X$ ($X = F, Cl, Br, I$) reakciók termékeire számított rezgésileg adiabatikus relatív energiák (UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ elméleti szinten számított relatív energia és korrekciók összege, *-al jelölt energia érték esetén a kiindulási relatív energiát UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pV5Z elméleti szinten számítottuk) összehasonlítása az Active Thermochemical Tables (ATcT) internetes adatbázisban [34, 35] megtalálható 0 K-re extrapolált reakcióentalpiákkal.

X atom	Reakció	ATcT (kcal/mol)	Adiabatikus energia (kcal/mol)	Energia különbség (kcal/mol)
F	$ClF + CH_3$	48,27	48,35	–0,08
	$H + CH_2ClF$	16,09	15,61	0,49
	$F + CH_3Cl$	26,35	26,69	–0,33
Cl	$HCl + CH_2Cl$	–4,40	–4,74	0,34
	$Cl_2 + CH_3$	25,08	25,06	0,02
	$H + CH_2Cl_2$	20,12	19,81	0,31
Br	$ClBr + CH_3$	17,44	17,61	–0,17
	$H + CH_2ClBr$	21,26	20,61	0,65
	$Br + CH_3Cl$	–13,27	–13,26	–0,02
I	$ClI + CH_3$	5,94	7,22*	–1,28
	$I + CH_3Cl$	–26,66	–26,93	0,27

Az elmélet által számított eredmények a kémiai pontosság tekintetében elég jó egyezést mutatnak a kísérletileg mért, majd extrapolált adatokkal. Az energia különbségek a jó absztrakció termékcsatornájának kivételével minden esetben 1 kcal/mol értéken belül vannak, ami alátámasztja a kiegészítő energiakorrekciók figyelembevételének fontosságát a számítások során. A kivételt képező CII + CH₃ termékek esetén az eltérés kezdetben -1,54 kcal/mol volt. A nagyobb energia különbség egyaránt utalhat a számítás vagy a kísérlet során fellépő problémákra. Összehasonlítva a UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ és UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ relatív energiákat a CII + CH₃ termékek esetén, jelentős báziseffektust tapasztaltunk, ebből következtettünk arra, hogy a báziskészlet további növelésével jelentős javulást érhetnénk el. Elvégeztünk egy kiegészítő számítást UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pV5Z elméleti szinten, majd az így kapott energiához adva a korrekciókat megkaptuk a táblázatban szereplő adiabatikus energia értéket (7,22 kcal/mol), az energia különbség pedig -1,28 kcal/mol-ra csökkent. A báziskészlet növelése tehát jelentős javulást eredményezett a kiindulási, korrekciók nélküli relatív energia értékében.

6. Összefoglalás

Munkánk során nagy pontosságú kvantumkémiai módszerek segítségével térképeztük fel a klóratom különböző metil-halogenidekkel adott reakcióit. Az általunk kiemelten vizsgált reakcióútvonalak a hidrogén-absztrakció, hidrogén-szubsztitúció, halogén-absztrakció és halogén-szubsztitúció voltak. A stacionárius pontok szerkezeteit a kezdeti alacsonyabb elméleti szintű (RMP2/aug-cc-pVDZ) optimalizálást követően, magasabb elméleti szinten (UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ) is megkerestük. Következő lépésként energiakorrekciós számításokat hajtottunk végre, így növelve eredményeink pontosságát.

Megállapítható, hogy a csatolt-klaszter módszer használata esetén a kémiai pontosság (<1 kcal/mol) eléréséhez szükség van a háromszoros és négyszeres perturbatív gerjesztések hatásának figyelembevételére is. A törzselektronok korrelációjához tartozó korrekció a reakcióban a klóratom mellett résztvevő X halogénatom méretének növekedésével egyre jelentősebbé vált, ami a növekvő magtöltés mellett a vegyértékhéj alatti héjon lévő elektronok növekvő számával magyarázható.

A skaláris relativisztikus effektus értéke a vizsgált reakciók esetén mindössze $0,0 - 0,5$ kcal/mol volt. A spin-pálya felhasadás a XS reakciók esetén a Cl atom hatása mellett a termékként képződő szabad halogén atomok hatásának is tulajdonítható. Az SO korrekciók értékei X halogén atom méretének növekedésével, egyre jelentősebbé válnak. A ZPE hozzájárulások értékeit a reakciók során felbomló, illetve kialakuló kötések erősségének összehasonlításán keresztül értelmeztük. Amennyiben az említett kötések erőssége között nincsen jelentős eltérés a ZPE korrekció értéke kicsi lesz (pl.: halogén szubsztitúció), ellenben nagy ZPE effektus tapasztalható azokban a reakciókban, ahol számottevő a hasadó és a kialakuló kötés erőssége közötti különbség (pl.: hidrogén-absztrakció). A báziseffektusok vizsgálata egyértelműen azt mutatja, hogy míg az aug-cc-pVTZ és aug-cc-pVDZ báziskészletekkel számított energiák közötti eltérések jelentősek, addig az aug-cc-pVQZ és aug-cc-pVTZ báziskészletekkel számított értékek alig különböznek.

Kapott eredményeink összhangba hozhatóak a Hammond posztulátum feltételezéseivel. A kötésekhez rendelhető harmonikus parabola potenciális-energia függvények metszéspontjainak változásából következtettünk a reakciók jellegére (korai, középső vagy késői gátas). A Polanyi-szabályokat alapul véve előre jelezhetjük, hogy a HS és XA reakciók esetén fokozott rezgési gerjesztésre, a XS reakcióút esetén pedig nagyobb ütközési energiára lehet szükség a reaktivitás növelése érdekében.

A dolgozatomban bemutatott eredményekből egy publikáció is készült, amely jelenleg bírálat alatt van egy neves nemzetközi folyóiratban. A reakciók részletes feltérképezésén túl a jövőben tervezzük teljes dimenziós analitikus PES-ek fejlesztését, majd dinamikai szimulációk lefuttatását a bemutatott rendszerekre. A kísérletek alapján kiemelt fontosságúnak tekintjük a $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{I}$ reakciót.

7. Köszönetnyilvánítás

Először is szeretném megköszönni témavezetőimnek Dr. Papp Dórának és Dr. Czákó Gábornak, hogy bizalmat szavaztak nekem, és lehetőséget adtak, hogy tapasztalatokat szerezhsek a valódi kutatómunka világában. A folyamatos magas színvonalú szakmai támogatás mellett sokat tanítottak a kitartó, szorgalmas és pontos munkáról.

Ezúton szeretnék köszönetet mondani a szüleimnek és nagyszüleimnek a folyamatos támogatásért, amit tőlük kaptam. Köszönettel tartozom barátaimnak, Enikőnek és Ákosnak, akik végig mellettem álltak a nehezebb időszakokban is, és mindig képesek voltak jókedvet csempészni a hétköznapijaimba. Végül, de nem utolsó sorban szeretném megköszönni szaktársaimnak Rékának, Bálintnak és Laurának, hogy olykor szakmai tudásukkal, máskor barátságukkal segítették a munkámat.

Végezetül köszönettel tartozom kutatócsoportunk minden tagjának, Petrának, Timinek, Tibinek és Viktornak, akik szakmai segítséget nyújtottak a kutatómunkám különböző pontjain.

8. Rövidítések jegyzéke

Rövidítés	Angol	Magyar
PES	potencial energy surface	potenciálisenergia-felület
HF	Hartree–Fock	Hartree–Fock
STO	Slater-type orbital	Slater-típusú pálya
GTO	Gaussian-type orbital	Gauss-típusú pálya
aug-cc-pVnZ	augmented correlation-consistent polarized-Valence- <i>n</i> -Zeta	korreláció-konzisztens polarizált vegyérték <i>n</i> -zeta + diffúz függvények
aug-cc-pwCVnZ	augmented correlation-consistent polarized weighted Core-Valence- <i>n</i> - Zeta	korreláció-konzisztens polarizált súlyozott törzs-vegyérték <i>n</i> -zeta diffúz függvényekkel
cc-pCVnZ	correlation-consistent polarized- Core-Valence- <i>n</i> -Zeta	korreláció-konzisztens polarizált törzs-vegyérték <i>n</i> -zeta
ECP	effective core potencial	effektív törzs potenciál
MRCI+Q	multi-reference configuration interaction + Davidson correction	multi-referencia konfigurációs köölcsönhatás + Davidson korrekció
MP2	second-order Møller–Plesset explicitly-correlated coupled-cluster	másodrendű Møller–Plesset explicit-korrelált csatolt-klaszter
CCSD(T)-F12b	with singles, doubles and perturbative triples	egyszeres, kétszeres és perturbatív háromszoros gerjesztésekkel
AE	all-electron	„minden” elektron
FC	frozen-core	fagyasztott törzs
DK	Douglas–Kroll	Douglas–Kroll
SO	spin-orbit	spin-pálya
ZPE	zero-point energy	zérusponti energia
HA	hydrogen-abstraction	hidrogén-absztrakció
HS	hydrogen-substitution	hidrogén-szubsztitúció
XA	halogen-abstraction	halogén-absztrakció
XS	halogen-substitution	halogén-szubsztitúció
W	Walden inversion	Walden-inverzió
FS	front-side attack	előlről támadás
TS	transition state	átmeneti állapot

9. Irodalomjegyzék

- ¹ T. Veszprémi, M. Fehér; A kvantumkémia alapjai és alkalmazása
- ² Heitler, W., London, F. Interaction of Neutral Atoms and Homeopolar Bonding According to Quantum Mechanics. *Z. Physik.* 44, 455 (1927)
- ³ F. Ausfelder, A. E. Pomerantz, R. N. Zare, S. C. Althorpe, F. J. Aoiz, L. Banares, and J. F. Castillo, *J. Chem. Phys.* 120, 3255 (2004)
- ⁴ M. H. Alexander, D. E. Manolopoulos, and H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* 113, 11084 (2000)
- ⁵ G. Czakó, J. M. Bowman, *Science* 334, 343 (2011)
- ⁶ D. Papp, V. Tajti, T. Györi and G. Czakó, *J. Phys. Chem. Lett.* 11, 4762 (2020)
- ⁷ C. Murray, B. Retail and A. J. Orr-Ewing, *Chem. Phys.* 301, 239 (2004)
- ⁸ C. Murray, J. K. Pearce, S. Rudic, B. Retail and A. J. Orr-Ewing, *J. Phys. Chem. A* 109, 11093 (2005)
- ⁹ C. Murray, A. J. Orr-Ewing, *International Reviews in Physical Chemistry*, 23:3, 435 (2004)
- ¹⁰ D. Troya, G. C. Schatz, D. J. Garton, A. L. Brunsvold and T. K. Minton, *J. Chem. Phys.* 120, 731 (2004)
- ¹¹ S. Enami, S. Hashimoto, M. Kawasaki, Y. Nakano, T. Ishiwata, K. Tonokura and T. J. Wallington, *J. Phys. Chem. A* 109, 1587 (2005)
- ¹² E. S. N. Cotter, N. J. Booth, C. E. Canosa-Mas, D. J. Gray, D. E. Shallcross and R. P. Wayne, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3, 402 (2001)
- ¹³ V. Dookwah-Roberts, J. M. Nicovich and P. H. Wine, *J. Phys. Chem. A*, 112, 9535 (2008)
- ¹⁴ T. Györi, G. Czakó, *J. Chem. Phys.* 156, 071101 (2022)
- ¹⁵ Amos, R. D., Andrews, J. S., Handy, N. C. and Knowles, P. J., *Chem. Phys. Lett.* 185, 256 (1991)
- ¹⁶ Dunning, Jr., T. H., *J. Chem. Phys.* 90, 1007 (1989)
- ¹⁷ Knizia, G., Adler, T. B. and Werner, H.-J., *J. Chem. Phys.* 130, 054104. (2009)
- ¹⁸ https://www.molpro.net/manual/doku.php?id=effective_core_potentials (2024. 03. 21.)
- ¹⁹ Hill, J. G., Mazumder, S. and Peterson, K. A., *J. Chem. Phys.* 132, 054108. (2010)
- ²⁰ Raghavachari, K., Trucks, G. W., Pople, J. A. and Head-Gordon, M., *Chem. Phys. Lett.* 157 (1989)
- ²¹ Noga, J., Bartlett, R. J., *J. Chem. Phys.* 86, 7041 (1987)
- ²² Kállay, M., *J. Chem. Phys.* 123, 214105. (2005)
- ²³ Douglas, M., Kroll, N. M., *Ann. Phys.* 82, 89 (1974)
- ²⁴ de Jong, W. A., Harrison, R. J. and Dixon, D. A., *J. Chem. Phys.* 114, 48 (2001)
- ²⁵ Langhoff, S. R., Davidson, E. R., *Int. J. Quantum Chem.* 8, 61 (1974)
- ²⁶ Werner, H.-J., Knowles, P. J., *J. Chem. Phys.* 89, 5803 (1988)
- ²⁷ Peterson, K. A., Dunning, Jr., T. H., *J. Chem. Phys.* 117, 10548. (2002)
- ²⁸ H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schütz and others, Molpro, version 2015.1, a package of ab initio programs, see <http://www.molpro.net>. (2015)
- ²⁹ H.-J. Werner, P. J. Knowles and others, see Molpro, version 2023.2, a package of ab initio programs, <https://www.molpro.net>. (2023)
- ³⁰ M. Kállay, P. R. Nagy, D. Mester, Z. Rolik, G. Samu, J. Csontos, J. Csóka, B. P. Szabó, L. Gyevi-Nagy and B. Hégyel, et al. Mrcc, a quantum chemical program suite, see www.mrcc.hu.
- ³¹ M. Kállay, P. R. Nagy, D. Mester, Z. Rolik, G. Samu, J. Csontos, J. Csóka, B. P. Szabó, L. Gyevi-Nagy and B. Hégyel, et al., *J. Chem. Phys.* 152, 074107. (2020)

³² G. S. Hammond, J. Am. Chem. Soc. 77, 334 **(1955)**

³³ J. C. Polanyi, Science 236, 680 **(1987)**

³⁴ Ruscic, B., Pinzon, R. E., Morton, M. L., von Laszewski, G., Bittner, S., Nijsure, S. G.; Amin, K. A., Minkoff, M. and Wagner, A. F., J. Phys. Chem. A, 108, 9979 **(2004)**

³⁵ B. Ruscic, D. H. Bross, Active Thermochemical Tables (ATcT) values based on ver. 1.130 of the Thermochemical Network, Argonne National Laboratory, available at ATcT.anl.gov. **(2019)**