



SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM

Természettudományi és Informatikai Kar

MTA-SZTE Lendület Elméleti Reakciódinamika Kutatócsoport

Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

Országos Tudományos Diákköri Konferencia

Etanol és klóratom reakciójának *ab initio* feltérképezése

Imre Bálint

Kémia BSc

Témavezetők:

Dr. Czakó Gábor

Egyetemi docens

Gruber Balázs

PhD hallgató

Szeged

2024

Tartalomjegyzék

1. Tartalmi összefoglaló	3
2. Bevezetés	4
3. Irodalmi háttér.....	5
4. Célkitűzések	7
5. Számítások elméleti háttere	8
5.1 Born-Oppenheimer tétel	8
5.2 Hartree-Fock módszer	9
5.3 Bázisok.....	10
5.4 Korrelációs módszerek	11
6. Felhasznált módszerek.....	14
7. Eredmények bemutatása és elemzése	16
7.1 Reakcióútvonalak energiaprofilja	16
7.2 Stacionárius pontokhoz tartozó szerkezetek	21
7.3 Termékek energiájának összevetése a kísérleti eredményekkel	27
8. Összefoglalás	28
Hivatkozások.....	29
Nyilatkozat	Hiba! A könyvjelző nem létezik.
Köszönetnyilvánítás	31

1. Tartalmi összefoglaló

A kutatás során az etanol és klóratom reakcióját vizsgáltam kvantumkémiai módszerekkel. Megkerestem az egyes reakciócsatornákhöz tartozó átmeneti állapotokat, reaktáns és termékcsatornabeli minimumokat, valamint azonosítottam a reakcióutakhoz tartozó termékeket, melyek szintén egy-egy minimumként jelennek meg a reakció potenciálisenergia-felületén. A szerkezetoptimalizálás és harmonikus frekvenciaszámítás MP2/aug-cc-pVDZ és CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ kvantumkémiai módszerek segítségével történt, majd ún. single-point energiaszámolásokat végeztem még kettő, pontosabb szinten: CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ, illetve CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ szinteken.

A következő számítások, amiket végeztem úgynevezett korrekciós számítások voltak, amelyek különböző tényezők hatását vizsgálják a rendszerre vonatkozóan. Ezek a törzselektronok korrelációja, a δT , $\delta(Q)$ korrekciók, relativisztikus effektusok, illetve spin-pálya korrekciók. A CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ energiát, illetve a korrekciós eredményeket felhasználva kiszámítottam a különböző reakciócsatornák úgynevezett klasszikus benchmark energiaprofiljait, illetve a zérusponthoz viszonyított energiák figyelembevételével az adiabatikus energiákat is meghatároztam az adott stacionárius pontokhoz.

A kutatás során összesen hat különféle reakcióútvonalat vizsgáltam meg: a hidrogén-absztrakciót, a hidrogén-szubsztitúciót, a hidroxil-absztrakciót és szubsztitúciót, a metil-szubsztitúciót és a hidroximetil-szubsztitúciót. A szubsztitúciós reakciócsatornák esetén megkülönböztettem kétféle mechanizmust: a Walden-inverziót, illetve az előlről-támadásos reakciót. Az eredményeim alapján megvizsgáltam az egyes reakciócsatornák esetén az energiagát nagyságát, valamint az endo/exotermicitást, továbbá összevettem az eredményeket a Hammond-posztulátummal. Exotermnek a hidrogén-absztrakción belül az OH csoporttal szemközti, illetve az OH csoport alatti hidrogén absztrakciója bizonyult, míg a többi reakció endoterm.

Kulcsszavak: *ab initio*, MP2, CCSD(T)-F12b, átmeneti állapot, reakcióút, kvantumkémia

2. Bevezetés

A kvantumkémia egyre hangsúlyosabb fejlődésének köszönhető, hogy manapság már igen sok atomból álló rendszereket is képesek vagyunk vizsgálni *ab initio* módszerek segítségével. A kutatómunkám is egy ilyen rendszerről szól: az etil-alkohol és a klór atom között történő reakció feltérképezéséről. Ehhez szükséges a reakció potenciális energiafelületéhez tartozó stacionárius pontok meghatározása, melyek a minimumok és az elsőrendű nyeregponatok.

A kutatás során több lehetséges reakcióutat is megvizsgáltam. Ezek közül a legegyszerűbb és az irodalomban leginkább kutatott a hidrogén-absztrakció. Ezen folyamat során a támadó atom (esetünkben a klór) leszakít egy hidrogén atomot a másik reaktánsról, ami a vizsgált rendszerben az etanol. A hidrogén több lehetséges helyről is leszakadhat, több különböző szerkezetű terméket létrehozva a keletkező hidrogén-klorid mellett.

Nem az absztrakció az egyetlen folyamat, ami lejátszódhat a rendszerben, fontos még a szubsztitúciós reakcióút is. A hidrogén-szubsztitúció, CH_2OH -szubsztitúció és metil-szubsztitúció esetén egy hidrogén, egy hidroximetil csoport vagy egy metilcsoport cserélődik le a támadó klór atomra. A szubsztitúciós folyamaton belül van még lehetőség további megkülönböztetésre a támadó atom pozíciója szerint: Walden-inverziós mechanizmus esetén a támadó atom a távozó csoporttal ellentétes oldalról érkezik a reakcióba, míg előlről-támadásos (ún. *frontside-attack*) mechanizmus esetén a klór az etanolt azonos oldalról közelíti meg. A két mechanizmust a továbbiakban W és FS jelölésekkel különítettem el. Ezeken felül lehetséges még a hidroxil-szubsztitúció és absztrakció.

A kutatás során használt kvantumkémiai számításokkal megadható a különböző reakcióutak átmeneti állapotainak, minimumainak energiája, szerkezete, ez utóbbiból pedig következtetni lehet a reakciók exoterm és endoterm mivoltára.

3. Irodalmi háttér

A kvantumkémiai reakciódinamika első nagy meglendülésének a $H + H_2$ reakció leírását nevezhetjük, ami Schatz és Kupperman¹ nevéhez fűződik. Őket követően többen is elkezdtek foglalkozni a hidrogén molekula és a hidrogén, flór, illetve klór atomok reakcióival.^{2,3,4} A Polányi szabályok ezen rendszerek vizsgálatából jöttek létre, jelentőségük pedig abban mutatkozik meg, hogy a használatukkal meg lehet „jósolni” egy reakció dinamikáját. A reaktivitást a szabályok szerint a reaktánsok és a termékek egymáshoz viszonyított helyzete határozza meg, illetve befolyásolja még az energiagát nagysága is. Megkülönböztethető úgynevezett korai és késői gát, attól függően, hogy az átmeneti állapot a termék vagy a reaktáns szerkezetéhez hasonlít jobban. Ha korai gátról van szó, azaz reaktánsközeli, akkor az ütközési energia nagyobb hatással bír a reaktivitásra, mint a rezgési. Késői gát esetén viszont fordított helyzet áll elő, a rezgési gerjesztés növeli jobban a reaktivitást.

Dobbs és Dixon⁵ foglalkozott először az $OH + CH_4 \rightarrow H_2O + CH_3$ hidrogén absztrakciós reakcióval. Megfigyeléseik közé tartozott, hogy a Hartree-Fock és MP2 módszerrel eltérő térszerkezetű konformerekhez jutottak el – HF módszer esetén a CH_3 és a hidroxilcsoport hidrogénje átmeneti állapot szerkezetének esetén nyitott állásban vannak, míg MP2 módszer esetén zárt állásban. Emellett MP2 szinten megfigyelték, hogy az oxigénatom és a leszakított hidrogén közötti távolság nagyobb, mint a szén és a távozó hidrogén között. A reakció gátmagasságát, korrigált értékeit, illetve a reakcióhőt is meghatározták.

Czakó Gábor és Joel M. Bowman⁶ 2012-ben kiadott cikkükben foglalkoztak a $Cl + CH_4 \rightarrow HCl + CH_3$ H-absztrakciós, illetve a $Cl + CH_4 \rightarrow H + CH_3Cl$ H-szubsztitúciós reakciókkal. Az absztrakciós reakció esetén megállapították, hogy egy késői gát van jelen, az átmeneti állapot termékközeli. A C és a leszakadó H közötti távolság jobban megnyúlik, mint a Cl és a H távolsága. A kutatás során azt is megállapították, hogy mekkora a reakció energiagátja MP2 és UCCSD(T) szinten vizsgálva. A H-szubsztitúciós reakcióban a C és a távozó H közötti kötés a metán C-H kötéséhez képest szignifikánsan megnyúlik, az átmeneti állapot C-Cl távolsága viszont nem jelentősen nagyobb a CH_3Cl termékénél. A reakció energiagátja viszont számottevően nagyobb, mint az absztrakciós reakció esetén, illetve az elektron korrelációs effektusok is jobban közrejátszanak, viszont a relativisztikus effektusok mértéke nagyrészt kiegyensúlyozza és a végső energiagátat leginkább a spin pálya korreláció fogja befolyásolni.

Az ezt követő években megnőtt a többatomos rendszerek felé irányuló érdeklődés, a metán⁷⁻¹⁸ után az etán felé is nagyobb figyelem irányult, a kutatócsoportunk is publikált cikket az etán és különböző halogének reakciójának vizsgálatáról¹⁸. Három reakcióútra irányult a kutatás, hidrogén-absztrakció, hidrogén-szubsztitúció, illetve metil-szubsztitúció. A kutatás során megállapították a stacionárius pontok klasszikus és adiabatikus energiáit a reaktánsokhoz viszonyítva, illetve különböző korrekciókat is vizsgáltak a rendszerre, mint pl. törzs-elektron korrelációs, vagy a spin-pálya korrekció. Az eredmények alapján megállapítható volt a reakciók energiasorrendje, ahol energetikailag a legkedvezőbb a hidrogén-absztrakció volt, amit a Walden-inverziós metil-szubsztitúció követett, utána pedig az előlről-támadásos hidrogén-szubsztitúció és végül az előlről-támadásos metil-szubsztitúció. A termékek energiája is megegyezik ezzel a sorrenddel, illetve még kiderült, hogy a fluorral való reakció esetén az átmeneti állapotok inkább reaktánsközeliek voltak és a nehezebb halogének felé haladva lettek egyre inkább termékközeliek. Ha összevetjük ezen megfigyeléseket a Hammond-posztulátummal rájöhettünk, hogy a kettő összhangban van, hiszen a F esetén a reakció exoterm és a rendszám növekedésével egyre endotermebbé válik.

S. Rudić és C. Murray¹⁹ tanulmányozták hidrogén-klorid képződését különböző szerves vegyületek klór atommal történő reakciója során. A cikkjünkben metanol, etanol és dimetil-éter hidrogén-absztrakciós reakcióútját vizsgálták Gaussian programcsomag segítségével, MP2/4 elméleti szinteken. A kutatásuk során sikerült meghatározniuk az átmeneti állapotok, reaktáns és termékcsatornabeli minimumok, illetve a termékek szerkezetét.

4. Célkitűzések

A kutatásom célja az etanol és a klór atom közötti reakció stacionárius pontjainak megkeresése és a reakciócsatornák teljes feltérképezése *ab initio* kvantumkémiai módszerek segítségével. A munkám során több reakciócsatornát is megvizsgállok a hidrogén-absztrakción kívül, amit a múltban már több kutatócsoport is tanulmányozott kisebb rendszereken.

A stacionárius pontokat először MP2 módszerrel tervezem megkeresni, amely ugyan nem a legpontosabb energiát adja, viszont meggyorsítja a pontosabb módszerekkel való számításokat, hiszen az így kapott MP2 geometriák a csatolt klaszter számításokban kiindulási szerkezetként használhatók fel a szerkezetoptimalálás során. Miután az MP2/aug-cc-pVDZ geometria optimalással végeztem a kapott szerkezeteket felhasználva a számolásokat elvégzem CCSD(T)-F12b módszerrel is, ugyanúgy aug-cc-pVDZ bázist használva. Miután a CCSD(T)-F12b módszerrel is lefutottak a szerkezet számítások, *single-point* számolásokat fogok elvégezni aug-cc-pVTZ és aug-cc-pVQZ bázisokat használva, hogy még pontosabb energiaértékeket kapjak a stacionárius pontokra vonatkozóan. Ezen felül még korrekciós számolásokat is el fogok végezni, hogy megvizsgáljam különböző tényezők hatását a rendszerre, mint például a relativisztikus hatást, a törzselektronok korrelációját, a spin-pálya csatolásból eredő energiaváltozást, illetve a (T) közelítés pontosságát.

Első lépésben megkeresem a stacionárius pontokat, majd miután kiszámítottam az egyes reakcióutakhoz tartozó klasszikus benchmark és adiabatikus energiákat, megállapítom a reakciók exoterm és endoterm jellegét és meghatározom a hozzájuk tartozó energiagátakat. A számított eredményeim az *Aktív Termokémiai Táblázat* (ATcT)²⁰ képződéshőiből számolt reakcióhőkkel hasonlítom a végén össze.

5. Számítások elméleti háttere

5.1 Born-Oppenheimer tétel

Az első közelítés, amivel a kvantumkémiaiában érdemes megismerkedni mindenképpen a Born-Oppenheimer közelítés. Erre a megközelítésre alapul a legtöbb kvantumkémiai számolás és az általam végzett kutatásnak is ez az alapja. Tömören kifejezve a lényege, hogy elkülönítjük az elektronok és magok mozgását arra a tényre alapozva, hogy az elektronoknál az atommagok tömege jóval nagyobb, három-öt nagyságrenddel nehezebb egy átlagos atommag, mint egy elektron. Ennek eredményeként az elektronok könnyedén követik a magok mozgását, viszont fordított esetben az atommagoknak jóval nehezebb az elektronok rendkívül gyors, pillanatszerű mozgását követnie.

A Born-Oppenheimer közelítés segítségével így felírható a részecske állapotát leíró hullámfüggvény két függvény szorzataként:

$$\psi = \psi(1, 2, \dots, n, 1, 2, \dots, N) = \psi_e(1, 2, \dots, n) * \psi_n(1, 2, \dots, N) \quad (1)$$

Ebben a szorzatban ψ_e az elektronok koordinátáit tartalmazza, míg ψ_n az atommagok koordinátáit. Ha ezek alapján felírjuk a Schrödinger egyenletet, akkor ezt kapjuk:

$$(\hat{H}_e + \hat{T}_n) \psi_e \psi_n = (E_e + E_n) \psi_e \psi_n \quad (2)$$

A 2. egyenletben a $\hat{H}_e$ operátor magában foglalja az összes potenciális energiatagot és az elektronok kinetikusenergia operátorát, a $\hat{T}_n$ tag pedig a magok kinetikus energiájának az operátora. Az E_e és E_n tagok az elektronok és atommagok energiáját jelölik. Az egyenletet leoszthatjuk a $\psi_e \psi_n$ taggal és mivel ψ_n független $\hat{H}_e$ -től, ψ_e pedig a közelítés miatt független $\hat{T}_n$ -től felírhatjuk a következő egyenletet:

$$\frac{1}{\psi_e} \hat{H}_e \psi_e + \frac{1}{\psi_n} \hat{T}_n \psi_n = E_e + E_n \quad (3)$$

Ebből pedig levezethető az alábbi két egyenlet:

$$\hat{H}_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (4)$$

$$\hat{T}_n \psi_n = E_n \psi_n \quad (5)$$

A 4. egyenlet az elektronmozgást leíró Schrödinger egyenlet, az 5. pedig csak a magok kinetikus energiájára vonatkozik. Ahhoz, hogy a magmozgás Schrödinger egyenletét megkapjuk vissza, kell helyettesíteni az 5. egyenletbe az E_e elektronenergiát.

$$(\hat{T}_n + E_e)\psi_n = E\psi_n \quad (6)$$

A következő közelítés, ami előrébb visz minket a Hartree-Fock módszer felépítéséhez az egyelektronmódszer. Ebben az esetben a közelítés alapján azt vesszük, hogy az egyes elektronok hullámfüggvényeinek (ψ_1) szorzatával képezzük le a mikrorendszert leíró hullámfüggvényt.

$$\psi = \psi(1, 2, \dots, n, 1, 2, \dots, N) \approx \psi_1(1)\psi_2(2) \dots \psi_n(n) \quad (7)$$

Ebben az esetben a ψ_i egyelektron hullámfüggvény csak az i -edik elektron koordinájától fog függeni.

A Pauli elv (vagy más néven antiszimmetria követelmény) is érvényes a rendszerre miszerint, ha két elektront felcserélünk, akkor a hullámfüggvény előjelet fog váltani. Ha a hullámfüggvényt leírjuk egy determinánsként akkor, ha két elektront kicserélünk az azt jelenti, hogy felcseréltük a determináns két oszlopát, ami a függvény előjelének megváltozásával fog járni.

$$\phi \equiv \frac{1}{\sqrt{m}} \begin{bmatrix} \varphi_1(1) & \cdots & \varphi_1(n) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_n(1) & \cdots & \varphi_n(n) \end{bmatrix} \quad (8)$$

Ezt a determinánst nevezzük Slater-determinánsnak, az m pedig a normálási faktort jelöli.

5.2 Hartree-Fock módszer

A Hartree-Fock (HF)³² módszert többelektronos rendszerek energiájának közelítésére használjuk. Ezen elmélet szerint a Hartree-Fock egyenletekkel meghatározhatjuk az egyes φ egyelektronos hullámfüggvényeket:

$$\hat{F}(i)\varphi_i = \sum_j \varepsilon_{ij}\varphi_j, \text{ ahol } i = 1, 2, \dots, n \text{ és az elektronok számát jelöli} \quad (9)$$

$$\hat{F}(i) = \hat{h}_1(i) + \sum_{j=1}^n \langle \varphi_j(j) | \hat{h}_2(ij) (1 - \hat{P}_{ij}) \varphi_j(j) \rangle \quad (10)$$

$\hat{F}(i)$ a Fock operátort jelöli, $\hat{h}_1$ az egyelektron operátort, $\hat{h}_2$ pedig a kételektron operátort. Ez a kettő kifejtve:

$$\hat{h}_1 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_j \frac{e^2 Z_j}{r_{ij}} \quad (11)$$

$$\hat{h}_2 = \frac{e^2}{r_{ij}}. \quad (12)$$

Az m jelöli az elektron tömegét, ∇ a nabla operátor, Z a magtöltés, r_{ij} a mag-elektron távolság a 11. egyenletben, a 12. egyenletben viszont az i -edik és a j -edik elektron távolságát jelöli a $\hat{P}_{ij}$ pedig ennek a két elektronnak a felcserélését jelentő operátor.

Ha az egyenleteket mátrix alakban írjuk fel azt nevezzük *Fock-mátrixnak*.

$$\hat{F}_\varphi = \varphi \varepsilon = \hat{F}(\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_n) \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \dots & \varepsilon_{1n} \\ \varepsilon_{21} & \dots & & \\ \vdots & & & \\ \varepsilon_{n1} & \dots & & \varepsilon_{nn} \end{pmatrix} \quad (13)$$

A Hartree-Fock egyenletek (továbbiakban HF egyenletek) megoldása egy iterációs feladat, az $\hat{F}(i)$ tagban szerepelnek a φ_j függvények, amiket ki kell számolni. A megoldáshoz egy kezdeti $\varphi_1^0, \varphi_2^0, \dots, \varphi_n^0$ egyelektronos függvényt sorozatot kell felvenni, aminek a segítségével az $\hat{F}^0$ operátor megszerkeszthető majd, ha ezzel megoldjuk a HF egyenleteket kapunk egy $\varphi_1^1, \varphi_2^1, \dots, \varphi_n^1$ függvényt sorozatot. Innentől fogva ezeket a lépéseket ismétljük egészen addig míg el nem jutunk a konvergenciáig.

5.3 Bázisok

A HF módszer alkalmazásához szükséges φ_i függvényt sorozatokat hívjuk pályáknak is, ezeket pedig bázisfüggvények lineáris kombinációjával lehet felírni. Egy Fock mátrix elemeinek kiszámításához szükséges felírni három különböző fajta integrált; átfedési integrált, egyelektron-integrált és kételektron-integrált. Az első kettő száma nem okoz gondot, a kételektron-integrálok száma viszont nagyon gyorsan tud megnőni olyan mértékre, ami kimeríti egy számítógép kapacitását (a bázisfüggvények számának a negyedik hatványával arányosak ezek az integrálok) így fontos, hogy kis mennyiségű, jól működő bázisfüggvényeket válasszunk a számításokhoz.

Erre a célra kettő bázist különböztetünk meg, először is a Slater típusú pályákat (Slater type orbital, STO). A Slater típusú pályák tulajdonságaikban nagy hasonlóságot mutatnak a hidrogénszerű függvényekhez, alakjuk jellegzetesen csúcsos. Régen előszeretettel használták őket a számításokhoz, viszont integrálásuk nehézkesnek bizonyult, ezért vezették be a másik típusú bázist, a Gauss-típusú pályát (Gaussian type orbital, GTO). Különbőség az STO-kal szemben, hogy nem adja vissza az atommag helyén az STO jellegzetes csúcsát és túlságosan hirtelen lefutású a függvény, ezért rosszabb minőséggel bír a GTO mint az STO. Az oka annak,

hogy mégis a GTO a használtabb bázistípus a számolások során a számítástechnikai előnyökben kereshető; nem szögfüggők, nem adnak meg főkvantumszámot, analitikusan is integrálhatók, illetve két Gauss-függvény szorzata szintén Gauss függvény. A Gauss függvényeknek ezen tulajdonsága a legnagyobb előnye a Slater függvényekkel szemben.

A Slater típusú pályák minőségének eléréséhez a Gauss típusú pályák lineáris kombinációját használjuk fel, az így előállított bázisok az úgynevezett kontrahált bázisok. A megfelelő változók optimalizálása után kialakuló kontrakciós sémák alakulnak ki.

A gyakran használt felhasított vegyérték bázis Pople névéhez köthető, itt a belső elektronhéjak egyszeres, a vegyértékhéjak két vagy háromszoros zéta minőségűek. Például a 3-21G bázisban a 3 a belső pályák összetételét, a 2 és az 1 a vegyértékhéjat jellemzi. Összegezve a belső héjak egyszeres zéta minőségűek így minden pályát 3 primitív Gauss függvény ír le, DZ minőségű a vegyértékhéj, 1 darab két primitív Gauss pályával és egy darab 1 primitív Gauss pályával.

Dunning fejlesztette ki a másik leggyakoribb bázistípust, amiket polarizációs függvénytörzsek építenek fel és már figyelembe veszik az egyre növekvő mellékvantumszámú pályák használatának minőségjavító hatását. A Dunning-féle bázistípusok jelölése cc-pVNZ, ahol N jelöli a felhasítás mértékét, amely lehet pl. D (double), T (triple). Ha a jelölést egy „aug-” taggal is kiegészítjük, akkor diffúz függvényeket is használni fog a bázis.

5.4 Korrelációs módszerek

A Hartree-Fock módszer nagy hibája az egyelektronos közelítés hibájából ered, ami pontatlanná teszi a számításokat. A hiba általában csekély, ezért a HF használható bizonyos fizikai mértékek meghatározására, mint a dipólusmomentum, vagy az elektronsűrűség, de olyan esetekben amikor a mennyiség energiakülönbségen alakul ezek a kis hibák nagy pontatlanságot okozhatnak; ilyen például a kémiai reakcióhő.

Perturbációs és variációs módszerekkel a pontatlanság csökkenthető. Perturbációs kiegészítés során a rendszerünket egy másik hasonló rendszerhez viszonyítjuk, amitől csak igen kis mértékben tér el; ez a kis eltérés azt jelenti, hogy a két rendszer Hamilton operátora és a Hamilton-operátor potenciális energiatagja eltérő. Erre felírható egy Schrödinger egyenlet:

$$\hat{H}\psi = E\psi, \text{ ahol } \hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda V \quad (14)$$

A $\hat{H}^{(0)}$ vonatkozik a vizsgálandó rendszerre, a V a két rendszer közötti eltérés potenciálja, λ a perturbációs paraméter. Mivel a régi rendszer deformációjával alkotjuk meg az új rendszert, ezért ψ és E is felírható λ szerint:

$$\psi = \psi^{(0)} + \lambda\psi^{(1)} + \lambda^2\psi^{(2)} + \dots \quad (15)$$

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots \quad (16)$$

A perturbáció rendjét az határozza meg, hogy a λ perturbációs együttható hányadik fokú hatványáig megyünk el a számolások során. Perturbációs számolás során a zérus rendű Hamilton-operátor kifejezhető a következő egyenlettel:

$$\hat{H}^{(0)} = \sum_{i=1}^n \hat{F}_i \quad (17)$$

Ahol, n jelenti az elektronok számát, $\hat{F}_i$ a Fock-operátor; ezáltal adódik, hogy a V perturbáció a zérusrendű és az egzakt megoldású Hamilton-operátor közötti különbség. Ezen a perturbációs számoláson alapuló módszert *többtest-perturbációs módszernek* vagy ismertebb nevén Møller-Plesset módszernek nevezzük; jelölése MPN, ahol N az a szám ahányadik rendig számítjuk pl. MP2, MP3. Az MP2 módszerben az energiakorrekció végső képlete:

$$E^{(2)} = \sum_{i < j} \sum_{a < b} \frac{|\langle \phi_{ij}^{ab} | V | \phi^{(0)} \rangle|^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j} \quad (18)$$

Az egyenletben ε_i és ε_j jelölik a betöltött, ε_a és ε_b a virtuális pályák energiáit. A ϕ_{ij}^{ab} determináns eléréséhez pedig két betöltött pályát cserélünk le két virtuális pályára. Az MP2 módszer esetén, ha a vizsgált rendszer nyílt héjú, akkor használhatjuk az RMP2 (megszorított, restricted Møller-Plesset) és az UMP2 (nem-megszorított, unrestricted Møller-Plesset) módszereket. RMP2 esetén az elektronok párosával és eltérő spinnel töltik fel a pályákat, UMP2 esetén egyes pályákra csupán egyetlen elektron kerül.

Az MP2-nél is pontosabb eredményt szolgáltat a *csatolt klaszter* (coupled cluster, CC) módszer. A számítás során a HF hullámfüggvényre egy $e^{\hat{T}}$ operátor hat, ezután az ezzel kapott új függvénnyel közelítjük meg az egzakt hullámfüggvényt. A hullámfüggvényt kifejtve megkapjuk a következő egyenletet:

$$\psi = e^{\hat{T}} \phi_{HF} = \left(1 + \hat{T} + \frac{1}{2} \hat{T}^2 + \frac{1}{3!} \hat{T}^3 + \dots \right) \phi_{HF} = \left(1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 + \hat{T}_3 + \right. \\ \left. \hat{T}_1 \hat{T}_2 + \frac{1}{3!} \hat{T}_1^3 + \hat{T}_4 + \frac{1}{2} \hat{T}_2^2 + \frac{1}{2} \hat{T}_2 \hat{T}_1^2 + \hat{T}_1 \hat{T}_3 + \frac{1}{4!} \hat{T}_1^4 + \dots \right) \phi_{HF} \quad (19)$$

A csatolt klaszter szintek elnevezései: CCD esetén csak a $\hat{T}_2$ gerjesztés van figyelembe véve, CCSD esetén a $\hat{T}_1$ és $\hat{T}_2$ gerjesztés, CCSDT szintnél pedig $\hat{T}_1$, $\hat{T}_2$ és $\hat{T}_3$. Maga a (T) kifejezés azt jelenti, hogy a háromszoros gerjesztéseket perturbációs közelítéssel számítjuk. Nagy előnye a csatolt klaszter módszernek, hogy méretkonzisztens.

Még pontosabb eredményekhez juthatunk az F12 explicit-korrelált módszer használatával. Itt egy exponenciális függvényét használjuk az elektron-elektron távolságnak, ezáltal még pontosabb számítási eredményeket kapunk. A kettő összegezve a CCSD(T)-F12b módszer, amellyel akár kisebb pontosságú bázist használva is pontos eredményeket kapunk, anélkül, hogy jelentősen megnövekedne a számítások időigénye.

6. Felhasznált módszerek

A számításokat mind a MOLPRO elektronszerkezet-számító programcsomag 2015-ös változatát²¹ használva végeztem el. A kutatás során több elméleti szinten is dolgoztam, először MP2 módszert felhasználva térképeztem fel a rendszer stacionárius pontjait a különböző reakciócsatornákon keresztül. A feltérképezéshez UMP2/aug-cc-pVDZ²² módszert használtam fel fagyasztott törzs (*frozen core*) közelítéssel, ami azt jelenti, hogy csak a vegyértékelektronok korrelációjával számoltam.

A stacionárius pontokat frekvenciaszámítással különítettem el csoportokba, attól függően, hogy átmeneti állapotnak vagy minimumnak minősültek-e. Azokban az esetekben, amikor az UMP2 módszer nem konvergált, RMP2 módszert használtam fel, illetve a reaktánsok energiáját is meghatároztam ezen a szinten, így az RMP2 módszerrel kiszámított értékeket a megfelelő reaktáns energiához viszonyítottam a relatív energiák kiszámolása során.

Miután megtaláltam a stacionárius pontokat a szén-szén kötés mentén a molekula CH₂OH oldalát elforgattam 60°-s forgatásokat használva -180° és 120° között, hogy megtaláljak további lehetséges stacionárius pontokat, mind a minimumokra mind az átmeneti állapotokra.

Miután megtaláltam a lehetséges stacionárius pontokat, az MP2 módszerrel kiszámolt szerkezetüket felhasználva a jóval pontosabb UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ^{23,24} módszerrel is kiszámoltam az energiáikat. UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ szinten nem végeztem el további geometria optimalizálást, mert a rendszer nagysága miatt az ilyen pontosan végzett geometriaoptimalizálás és frekvenciaszámolás több hónapos lefutási időt jelentett volna. Mivel a stacionárius pontok nyílt héjú szerkezettel rendelkeztek, így UCCSD(T)-F12b módszert használtam a kutatás során.

Minél pontosabb energiaértékek kiszámítása érdekében UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ és aug-cc-pVQZ szinten is elvégeztem energiaszámításokat a frekvenciaszámítás nélkül. Azon ritka esetekben, amikor a UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ szinten történő geometriai szerkezetoptimalizálás nem konvergált, az MP2/aug-cc-pVDZ módszerrel kiszámolt szerkezeteket használtam fel az a *single-point* számítások során.

Ezek után korrekciós számolásokat végeztem el, amivel különféle hatások befolyását vizsgáltam a rendszer energiájára. A korrekciókat szintén a CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ szinten optimalizált szerkezeteken végeztem el és ahol az említett módszer nem konvergált az

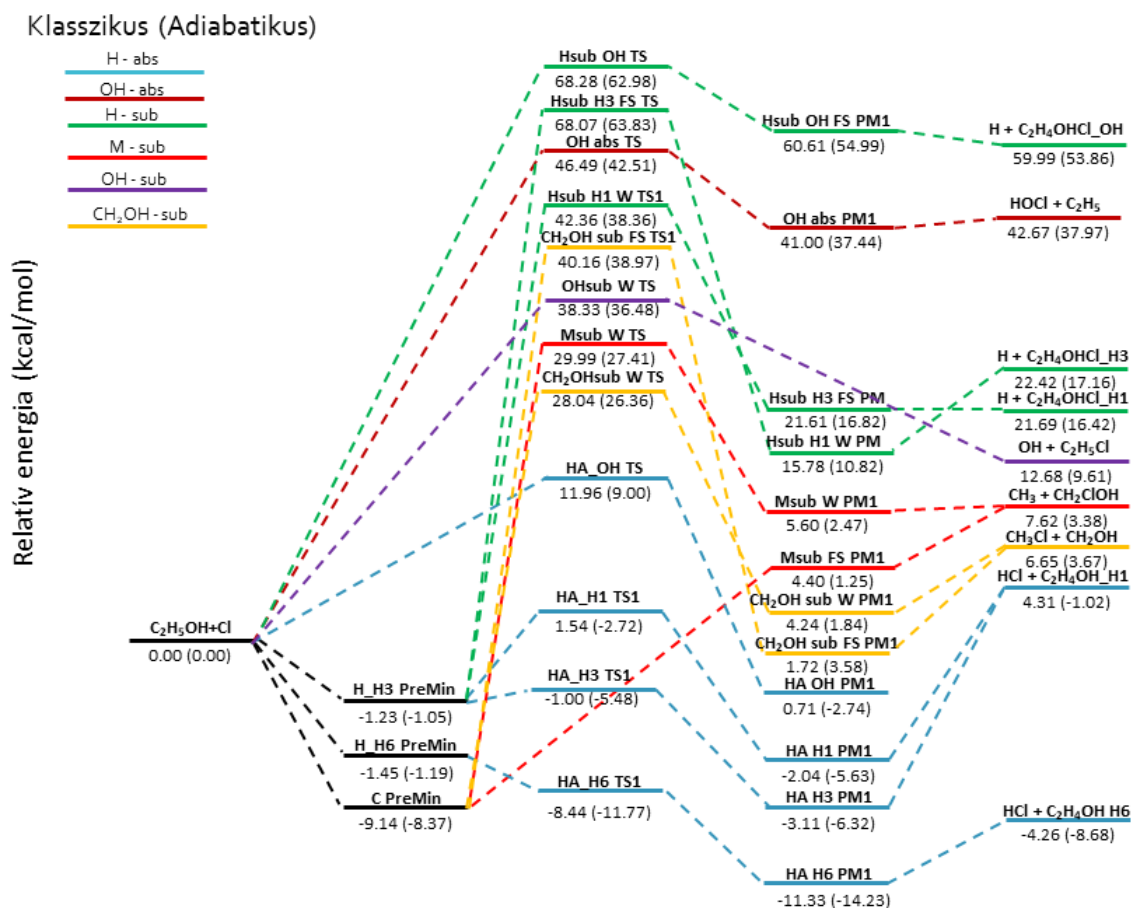
MP2/aug-cc-pVDZ szerkezetet használtam fel. Az első korrekciós számolás a törzselektronok hatását vizsgáló úgynevezett törzs elektron korrekció, aminek az értékét az „*all-electron*” és a „*frozen core*” energiák különbsége adja meg. A korrekció számítása UCCSD(T)-F12b/cc-pCVTZ-F12²⁵ szinten történt. Ezt követően egy olyan korrekciót is elvégeztem, ami a CCSD(T)²⁶ és CCSDT²⁷, illetve CCSD(Q)²⁸ és CCSDT szinten végzett számítások energiái közötti különbséget adja meg. Ez a korrekció kettő részre bontható tehát, a $\delta(Q)$ és a δT korrekcióra. Előbbi esetén a CCSD(Q) számítás eredményéből került kivonásra a CCSDT energia, míg utóbbinál a CCSDT adatokból lett levonva a CCSD(T) energiaérték. Ezeket a számolásokat cc-pVDZ bázissal végeztem el. Utána megvizsgáltam a skaláris relativisztikus effektus behatását az energiaprofilra, amelyet UCCSD(T)/aug-cc-pwCVTZ²⁹ szinten végeztem el. A korrekció során a relativisztikus Douglas-Kroll³⁰ (továbbiakban DK) operátorral elvégzett „*all-electron*” számítások eredményeiből kivontam az operátor nélkül elvégzett „*all-electron*” számítások eredményeit. Ezen felül még elvégeztem egy spin-pálya korrekciót, ami szintén egy relativisztikus effektus. A számítások multireferencia-konfigurációs kölcsönhatás (MRCI)³¹ és a kölcsönható-állapotok közelítéssel lettek elvégezve, szintén aug-cc-pwCVTZ bázis felhasználásával.

A számítások gázfázisra vonatkoznak, a stacionárius pontok energiái pedig a reaktánsok energiájához lettek viszonyítva és kcal/mol mértékegységben megadva. A kutatás során a zérusponthoz tartó energia (ZPE) is figyelembe lett véve, a zérusponthoz tartó energiakorrekció értékét (a továbbiakban Δ_{ZPE} -ként jelölve) a CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ szinten elvégzett frekvenciaszámításokból kaptam meg. Ahol a CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ számítás nem konvergált a MP2/aug-cc-pVDZ módszerrel kapott ZPE érték lett felhasználva a zérusponthoz tartó energiakorrekcióhoz. Az összes korrekciós érték kiszámolása után a klasszikus ún. „*benchmark*” energia került kiszámításra. Ehhez a legpontosabb energiaértéket – ami a CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ volt a számítások közül – használtam fel és adtam hozzá a különböző energiakorrekciók értékét, a zérusponthoz tartó energiakorrekció kivételével. Ez utóbbi korrekciót az adiabatikus energiaérték kiszámításához használtam fel, ami a Δ_{ZPE} és a klasszikus benchmark energiaérték összegéből adódott.

7. Eredmények bemutatása és elemzése

7.1 Reakcióútvonalak energiaprofilja

Az általam vizsgált etanol és klóratom reakció energiaprofilját szemlélteti az első ábra. Az ábrán láthatóak a különböző reakcióútvonalhoz tartozó stacionárius pontok konformereinek legkisebb energiái.



1. Ábra: Sematic energiadiagramm a $C_2H_5OH + Cl$ reakció különböző útvonalaira vonatkozóan. Az ábrán a különböző reakciócsatornák legkisebb energiájú konformereinek értékei vannak feltüntetve. A különböző színek jelentik a különböző reakcióútvonalakat; a fekete a reaktánsok és a reaktáns-csatornabeli minimumok, kék a hidrogén-absztrakció, bordó a hidroxil-absztrakció, zöld a hidrogén-szubsztitúció, vörös a metil szubsztitúció, lila a hidroxil-szubsztitúció és sárga a hidroximetil-szubsztitúció.

Ahogy az 1. ábrán látszik a reakció során több különböző absztrakciós és szubsztitúciós útvonalat is megvizsgáltam, ezek közül egyértelműen a hidrogén-absztrakciós útvonalak a legkedvezőbbek energetikai szempontból. Közülük is az a termékcsatorna a legexotermébb, amikor a támadó klór atom az OH csoport alatti hidrogének egyikét szakítja le és viszi magával. Amikor a másik szénhez kötődő hidrogének egyike kötődik át a klórhoz az kevésbé

exotermebb, illetve van egy kevés energiabeli különbség azon átmeneti állapotok között, amikor az OH csoporttól legtávolabbi hidrogén szakítódik le, illetve amikor az OH csoporttal szemközti hidrogének egyike vesz részt a reakcióban; ez utóbbi egy kevéssel exotermebbnek bizonyult a számítások során. A hidrogén-absztrakciós reakciók közül a legnagyobb energiagátja magasan a OH csoportról való H leszakításának van, közel 10 kcal/molal több, mint az OH csoporttól legtávolabbi H (HA_H1_TS1) leszakításának esetén.

A maradék reakcióútvonalak sorrendje az alábbi: Walden-inverziós CH₂OH-szubsztitúció, Walden-inverziós metil-szubsztitúció, Walden-inverziós OH csoport szubsztitúció, előlről-támadásos CH₂OH-szubsztitúció, az OH csoporttól legtávolabbi hidrogén Walden-inverziós szubsztitúciója, OH-absztrakció, az OH csoporttal szemközti hidrogének egyikének szubsztitúciója és végül a legmagasabb energiagáttal az OH csoport hidrogénjének szubsztitúciós reakciója rendelkezik. Megemlítendő, hogy a felsoroltak közül a legkevésbé endoterm a Walden-inverziós CH₂OH-szubsztitúció is majdnem 20 kcal/mol-al nagyobb energiagáttal rendelkezik, mint amennyi az OH csoport hidrogénjének leszakításához szükséges, szemléltetve mennyivel reaktívabb csatornák a H-absztrakciós útvonalak.

A Walden-inverziós OH-szubsztitúció kivételével mindegyik reakciócsatornához megállapítottam termékcsatornabeli minimumokat, amik már a termékekhez hasonló szerkezettel és energiával rendelkeznek. Emellett három reaktáncsatornabeli minimumot is azonosítottam a számítások során, amelyek a reakció kezdeti fázisának szerkezetét mutatják be. A talált reaktáncsatornabeli minimumok szerkezetében van, ahol a szénhez közeledik a klór atom, az OH csoport alatti hidrogénhez, illetve az OH csoporttal szemközti hidrogénekhez.

A diagrammon levő értékek a klasszikus benchmark energiák, amik az UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ energiák és a megfelelő korrekciók összegeként adódnak; emellett a zárójelben levő adatok az adiabatikus energiát jelentik, ezt a klasszikus benchmark és a legpontosabb szinten történt frekvenciaszámolás (legtöbb esetben UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ, de ahol ez a szint nem konvergált ott az MP2/aug-cc-pVDZ szerkezet frekvenciája került felhasználásra) zérusponti energiájának összegével adható meg. Az 1. táblázatban összeszedtem az átmeneti állapotok különböző szinteken számított energiáit, illetve a korrekciós számítások értékeit.

1. Táblázat: Az etanol és klór atom közötti reakció átmeneti állapotainak energiái különböző elméleti szinteken, illetve az elvégzett korrekciós számítások értékei. Az első oszlopban a stacionárius pontok nevei és az adott konformer sorszáma szerepel növekvő energiasorrendben. H-abs a hidrogén-absztrakció, OHabs az OH-absztrakció, Hsub a hidrogén-szubsztitúció, OHsub az OH-szubsztitúció, Msub a metil-szubsztitúció, illetve CH₂OHsub a hidroximetil-szubsztitúció. A W a Walden inverziót, FS az előlről támadást jelenti.

Jelmagyarázat: a: MP2/aug-cc-pVDZ szinten elvégzett energiaszámítás, b: CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ szinten számolt energia, c: CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ bázis használatával számolt energia, d: CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ szinten számolt energia, ez a legpontosabb az elvégzett számolások közül, e és f: a T és a Q szinten számolt energiák különbségének korrekciója, g: a törzselektron korrekció, h: relativisztikus hatások korrekciója, i: spin-pálya csatolási korrekció, j: klasszikus benchmark energia, a CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ energia és a korrekciók összege, k: a zérusponthi energia korrekció, a legmélyebb szinten számolt frekvenciaszámolás zérusponthi energiája, l: a klasszikus benchmark energia és a ZPE korrekció összege

Stacionárius pontok	MP2	CCSD(T)-F12b			$\delta[T]^e$	$\delta[(Q)]^f$	$\Delta_{\text{törzs}}^g$	Δ_{rel}^h	Δ_{SO}^i	$E_{\text{klasszikus}}^j$	Δ_{ZPE}^k	$E_{\text{adiabatikus}}^l$
	DZ ^a	DZ ^b	TZ ^c	QZ ^d								
Habs H1 TS1	1,75	-0,70	0,62	0,61	0,32	0,90	0,08	-0,23	-0,14	1,54	-4,26	-2,72
Habs H1 TS2	2,70	0,93	1,94	1,88	0,28	0,82	0,03	-0,11	-3,08	-0,18	-4,21	-4,39
Habs H1 TS3	3,10	0,62	1,99	1,98	0,32	0,91	0,06	-0,24	-0,13	2,9	-4,42	-1,52
Habs H1 TS4	4,86	3,17	4,15	4,10	0,29	0,84	0,03	-0,11	-4,01	1,14	-4,67	-3,53
Habs H1 TS5	5,29	3,55	4,48	4,43	0,25	0,81	0,07	-0,10	-3,30	2,16	-4,72	-2,56
Habs H1 TS6	5,71	4,23	4,89	4,82	0,30	0,85	-0,03	-0,11	-2,06	3,77	-4,97	-1,20
Habs H3 TS1	-1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-1,00	-4,48	-5,48
Habs H3 TS2	4,87	3,17	4,15	4,10	0,29	0,84	0,03	-0,11	-4,01	1,14	-4,66	-3,52
Habs H3 TS3	5,30	3,56	4,49	4,45	0,25	0,81	0,07	-0,10	-3,47	2,01	-4,64	-2,63
Habs H3 TS4	5,32	3,56	4,51	4,46	0,25	0,81	0,07	-0,10	-3,40	2,09	-4,58	-2,49
Habs H3 TS5	5,72	4,23	5,21	5,16	0,29	0,83	0,06	-0,11	-1,94	4,29	-4,97	-0,68
Habs H3 TS6	5,74	3,96	4,93	4,89	0,28	0,84	0,04	-0,11	-4,11	1,83	-4,66	-2,83
Habs H6 TS1	-6,66	-9,33	-7,95	-8,00	0,30	0,88	-0,07	-0,23	-1,32	-8,44	-3,33	-11,77
Habs H6 TS2	-6,07	-8,86	-7,90	-7,96	0,31	0,89	-0,16	-0,24	-0,37	-7,53	-3,22	-10,75
Habs H6 TS3	-3,38	-6,09	-4,66	-4,69	0,30	0,90	-0,05	-0,24	-0,16	-3,94	-3,95	-7,89
Habs H6 TS4	-2,03	-4,67	-3,24	-3,27	0,31	0,91	-0,05	-0,25	-0,06	-2,41	-4,51	-6,92
Habs H6 TS5	0,01	-	0,24	0,44	-	-	0,08	0,00	-1,07	-0,55	-0,22	-0,77
Habs OH TS	17,79	-	17,21	17,12	-	-	-0,03	-0,12	-5,01	11,96	-2,96	9,00
OHabs TS1	55,39	46,96	49,23	49,20	-0,29	0,21	0,18	0,11	-2,92	46,49	-3,98	42,51
OHabs TS2	85,54	77,63	80,25	79,99	-	-	0,30	0,03	-0,02	80,3	-4,61	75,69
Hsub H1 W TS1	43,54	41,83	42,54	42,49	0,19	0,68	0,30	-0,08	-1,22	42,36	-4,00	38,36
Hsub H1 W TS2	43,85	41,83	42,49	42,44	0,16	0,67	0,31	-0,07	-3,03	40,48	-3,99	36,49
Hsub H3 FS TS	60,34	57,11	58,09	67,52	0,13	0,67	0,24	-0,02	-0,47	68,07	-4,24	63,83
Hsub OH FS TS	74,47	66,07	67,49	67,52	0,19	0,47	0,24	0,10	-0,24	68,28	-5,30	62,98
OHsub W TS	46,56	38,21	38,81	38,89	-0,30	0,48	0,37	0,06	-1,17	38,33	-1,85	36,48
Msub W TS	38,17	34,17	34,68	34,64	-0,03	0,63	0,45	-0,07	-5,63	29,99	-2,58	27,41
CH ₂ OHsub W TS	32,91	28,58	28,79	28,70	0,00	0,89	0,41	-0,08	-1,88	28,04	-1,68	26,36
CH ₂ OHsub FS TS1	51,33	44,05	45,27	45,23	-0,13	0,55	0,32	-0,07	-5,74	40,16	-1,19	38,97
CH ₂ OHsub FS TS2	59,02	51,06	52,76	52,75	-0,08	0,61	0,34	-0,04	-3,53	50,05	-1,63	48,42

2. Táblázat: Az etanol és klór atom közötti reakció minimumainak energiái különböző elméleti szinteken, illetve az elvégzett korrekciós számítások értékei. Jelmagyarázat: a: MP2/aug-cc-pVDZ szinten elvégzett energiaszámítás, b: CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ szinten számolt energia, c: CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ bázis használatával számolt energia, d: CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ szinten számolt energia, ez a legpontosabb az elvégzett számolások közül, e és f: a T és a Q szinten számolt energiák különbségének korrekciója, g: a törzselektron korrekció, h: relativisztikus hatások korrekciója, i: spin-pálya csatolási korrekció, j: klasszikus benchmark energia, a CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ energia és a korrekciók összege, k: a zérusponti energia korrekció, a legmélyebb szinten számolt frekvenciaszámolás zérusponti energiája, l: a klasszikus benchmark energia és a ZPE korrekció összege

Stacionárius pontok	MP2 DZ ^a	CCSD(T)-F12b			$\delta[T]^e$	$\delta[(Q)]^f$	$\Delta_{\text{törzs}}^g$	Δ_{rel}^h	Δ_{SO}^i	$E_{\text{klasszikus}}^j$	Δ_{ZPE}^k	$E_{\text{adiabatikus}}^l$
		DZ ^b	TZ ^c	QZ ^d								
H H3 PreMin	-1,23	-	-	-	-	-	-	-	-	-1,23	0,18	-1,05
H H6 PreMin	-1,45	-	-	-	-	-	-	-	-	-1,45	0,26	-1,19
C PreMin	-5,31	-6,76	-6,30	-6,30	-	-	-0,02	0,02	-2,84	-9,14	0,77	-8,37
Habs H1 PM1	-2,56	-4,31	-2,76	-2,82	0,35	0,89	0,03	-0,26	-0,23	-2,04	-3,59	-5,63
Habs H1 PM2	-0,02	-2,37	-0,95	-0,96	0,32	0,89	0,05	-0,23	-0,11	-0,04	-3,59	-3,63
Habs H1 PM3	1,73	-0,73	0,82	0,80	0,30	0,89	0,09	-0,22	-0,18	1,68	-4,12	-2,44
Habs H1 PM4	2,33	0,45	1,82	1,80	0,34	0,91	0,09	-0,23	-0,66	2,25	-4,08	-1,83
Habs H3 PM1	-3,63	-5,41	-3,86	-3,93	0,34	0,88	0,04	-0,25	-0,19	-3,11	-3,21	-6,32
Habs H3 PM2	-3,32	-5,11	-3,59	-3,66	0,34	0,88	0,04	-0,26	-0,05	-2,71	-3,33	-6,04
Habs H3 PM3	-2,56	-4,31	-2,77	-2,83	0,35	0,89	0,03	-0,26	-0,24	-2,06	-3,49	-5,55
Habs H3 PM4	-2,49	-4,27	-2,68	-2,75	0,35	0,89	0,02	-0,26	-0,26	-2,01	-3,56	-5,57
Habs H3 PM5	-0,02	-2,36	-0,95	-0,96	0,32	0,90	0,05	-0,23	-0,11	-0,03	-3,59	-3,62
Habs H3 PM6	1,74	-0,73	0,80	0,78	0,30	0,90	0,09	-0,22	-0,15	1,70	-4,12	-2,42
Habs H6 PM1	-8,78	-11,49	-10,02	-10,07	0,30	0,88	-0,06	-0,26	-2,12	-11,33	-2,90	-14,23
Habs H6 PM2	-8,45	-10,90	-9,52	-9,57	0,30	0,89	-0,07	-0,23	-0,36	-9,04	-3,08	-12,12
Habs OH PM1	5,91	-0,74	0,77	0,81	-	-	0,04	-0,14	-	0,71	-3,45	-2,74
Habs OH PM2	6,08	-0,66	0,88	0,93	-	-	0,05	-0,14	-4,98	-4,14	-2,86	-7,00
OHabs PM1 2	42,54	-	40,89	-	-	-	0,21	-0,04	-0,06	41,00	-3,56	37,44
OHabs PM2 1	45,77	-	37,70	37,74	-	-	0,20	-0,03	-0,83	37,08	-2,52	34,56
OHabs PM3 3	45,93	46,96	41,03	41,03	0,29	0,73	0,20	-0,02	-0,03	42,20	-3,99	38,21
Hsub H1 W PM	18,00	19,56	21,46	21,41	0,50	0,81	0,13	-0,22	-6,85	15,78	-4,96	10,82
Hsub H3 FS PM	17,89	19,39	21,35	21,30	0,50	0,81	0,13	-0,22	-0,91	21,61	-4,79	16,82
Hsub OH FS PM1	60,13	58,10	60,64	60,74	0,50	0,56	0,28	-0,02	-1,45	60,61	-5,62	54,99
Hsub OH FS PM2	60,28	-	60,78	60,86	-	-	0,28	-0,01	-1,56	59,57	-5,28	54,29
Hsub OH FS PM3	60,78	58,72	61,23	61,32	0,49	0,56	0,27	-0,02	-1,02	61,60	-5,49	56,11
Hsub OH FS PM4	60,95	58,74	61,40	61,48	0,49	0,56	0,27	-0,02	-	62,78	-5,76	57,02
Msub W PM1	7,78	-	5,72	5,66	-	-	0,24	-0,17	-0,13	5,60	-3,13	2,47
Msub W PM2	7,82	2,53	5,73	5,67	0,35	0,89	0,23	-0,17	-0,24	6,73	-3,21	3,52
Msub W PM3	8,10	3,77	5,99	5,93	0,35	0,90	0,24	-0,17	-0,09	7,16	-3,35	3,81
Msub FS PM1	5,95	2,53	3,90	3,88	0,34	0,88	0,23	-0,17	-0,76	4,40	-3,15	1,25
Msub FS PM2	6,12	2,67	4,02	3,98	0,34	0,88	0,24	-0,17	0,00	5,27	-3,24	2,03
Msub FS PM3	7,09	3,78	5,16	5,11	0,35	0,89	0,23	-0,17	-0,10	6,31	-3,38	2,93
CH ₂ OHsub W PM1	7,61	2,90	3,98	3,89	0,29	0,90	0,16	-0,22	-0,78	4,24	-2,40	1,84
CH ₂ OHsub W PM2	7,78	-0,10	4,12	4,04	0,28	0,90	0,16	-0,22	-0,02	5,14	-2,01	3,13
CH ₂ OHsub W PM3	7,79	-0,27	4,11	4,02	0,28	0,91	0,16	-0,22	-0,03	5,12	1,82	6,94
CH ₂ OHsub FS PM1	4,58	-0,27	1,06	1,00	0,28	0,89	0,12	-0,22	-0,35	1,72	1,86	3,58
CH ₂ OHsub FS PM2	6,74	2,14	3,37	3,29	0,28	0,90	0,14	-0,22	-0,18	4,21	2,16	6,37
CH ₂ OHsub FS PM3	7,83	2,14?	4,23	4,15	0,28	0,91	0,15	-0,22	-0,12	5,15	2,29	7,44
HCl + C ₂ H ₄ OH H1	5,28	2,51	3,30	3,21	0,35	0,95	-0,01	-0,23	-0,20	4,31	-5,33	-1,02
HCl + C ₂ H ₄ OH H6	-2,32	-5,76	-5,07	-5,18	0,32	0,94	-0,10	-0,24	-	-4,26	-4,42	-8,68
HOCl + C ₂ H ₅	47,54	40,47	41,49	41,34	0,31	0,94	0,08	-0,06	-	42,67	-4,70	37,97
H + C ₂ H ₄ OHCl H1	18,21	19,88	21,38	21,30	0,51	0,83	0,00	-0,23	-0,95	21,69	-5,27	16,42
H + C ₂ H ₄ OHCl H3	18,99	20,54	22,08	22,03	0,51	0,84	-0,01	-0,22	-0,96	22,42	-5,26	17,16
H + C ₂ H ₄ OHCl H6	10,77	12,97	14,47	14,43	0,52	0,82	-0,03	-0,17	-0,08	15,69	-5,49	10,20
H + C ₂ H ₄ OHCl OH	60,50	58,69	60,37	60,40	-	-	0,13	-0,04	-0,54	59,99	-6,13	53,86
OH + C ₂ H ₅ Cl	14,75	10,55	11,30	11,22	0,41	1,03	0,02	-0,08	-	12,68	-3,07	9,61
CH ₃ + CH ₂ ClOH	9,50	5,89	6,71	6,56	0,37	0,92	0,12	-0,17	-0,35	7,62	-4,24	3,38
CH ₃ Cl + CH ₂ OH	10,16	4,97	5,59	5,39	0,31	0,93	0,02	-0,22	-0,21	6,65	-2,98	3,67

A táblázatokból is látszik, hogy a legnagyobb különbségeket az MP2/aug-cc-pVDZ és CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ szinteken számított energiák között lehet felfedezni. Ennek értéke a legtöbb esetben 2-3 kcal/mol vagy az alatti és csak néhány helyzetben fordult elő ennél nagyobb különbség körülbelül 10 kcal/mol környékén. A legnagyobb eltérések a Walden-inverziós, illetve előlről támadásos metil-, illetve hidroximetil-szubsztitúciós reakciócsatornáknál lehet felfedezni. A CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ-nél nagyobb pontosságú számolások esetén viszont már jóval kisebb eltérések adódtak. A CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ energiák értékei a legtöbb esetben csak 1-2 kcal/mol különbséget mutattak az aug-cc-pVDZ értékekhez képest, az aug-cc-pVTZ és aug-cc-pVQZ értékek pedig még ennél is kisebb, néha csupán tizedes eltérést mutattak egymáshoz képest, ez is mutatja az explicit korrelált módszerek kiváló báziskonvergenciáját.

A korrekciószámítások értékei jellemzően kis számok lettek, 1 és -1 közötti tartományban, de ez alól kivételt képezett a spin-pálya csatolás korrekciója, ami jóval nagyobb és kisebb adatokat is adott. A $\delta[T]$ és $[(Q)]$ korrekciók a stacionárius pontok nagyrészen hasonlítottak egymásra, a $\delta[T]$ eredmények nagyrésze 0,25 és 0,50 között változott, a $\delta[(Q)]$ értékek pedig javarészt nagyobb számok, 0,50 és 1 közötti értékek. A két legkisebb értékekkel rendelkező korrekció a törzs-elektron korrekció és a relativisztikus korrekció voltak. A törzselektron korrekció viszont javarészt pozitív értékekből, a relativisztikus pedig negatív számokból állt. Jellemzően a hidrogén-absztrakciós stacionárius pontok törzselektron korrekció egy tized alatti értékek voltak, míg a többi reakciócsatorna esetén már valamennyivel nagyobbak 0,2 és 0,45 között. A relativisztikus korrekció javarészt -0,15 és -0,30 között mozgott. A legnagyobb és legváltozatosabb eredményeket a spin-pálya csatolás korrekciója hozta, de nagyvonalakban elmondható, hogy a számítások abszolútértékei az átmeneti állapotok esetén nagyobb, 2-5 kcal/mol körüli adatok; minimumok esetén viszont kisebb, többnyire 1 kcal/mol alatti értékek. A spin-pálya csatolás korrekció eredményei majdnem mind negatív számok lettek.

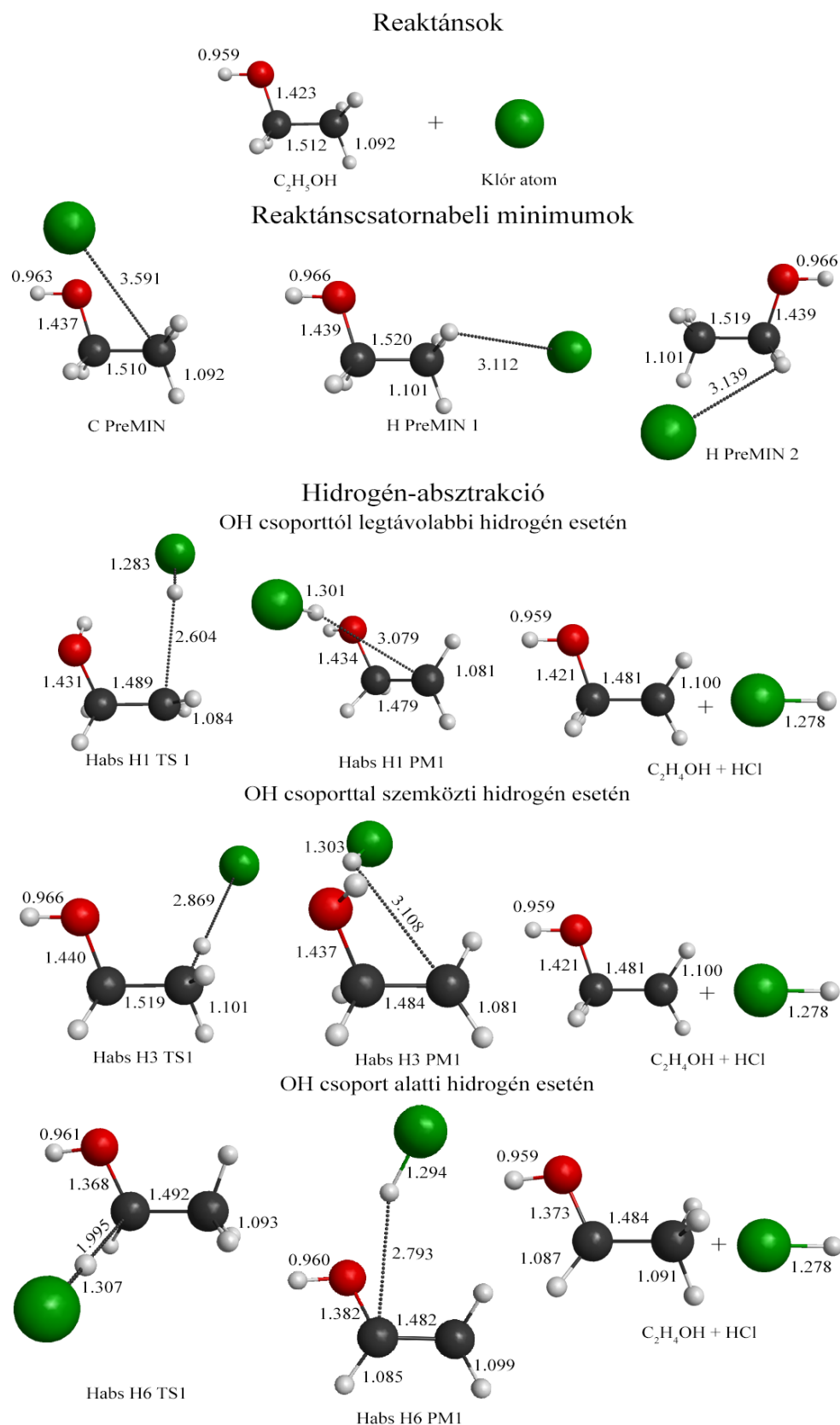
7.2 Stacionárius pontokhoz tartozó szerkezetek

A kutatás során nagyszámú stacionárius pontot azonosítottam, ezek közül az energetikai szempontból leginkább kedvezőek szerkezetét a 3. 4. és 5. ábrákon tüntettem fel. A szerkezeteket a Molpro programcsomag számításából xyz fájl formátumban mentettem el és a MacMolPlt program segítségével készítettem 3 dimenziós modelleket a rendszerről.

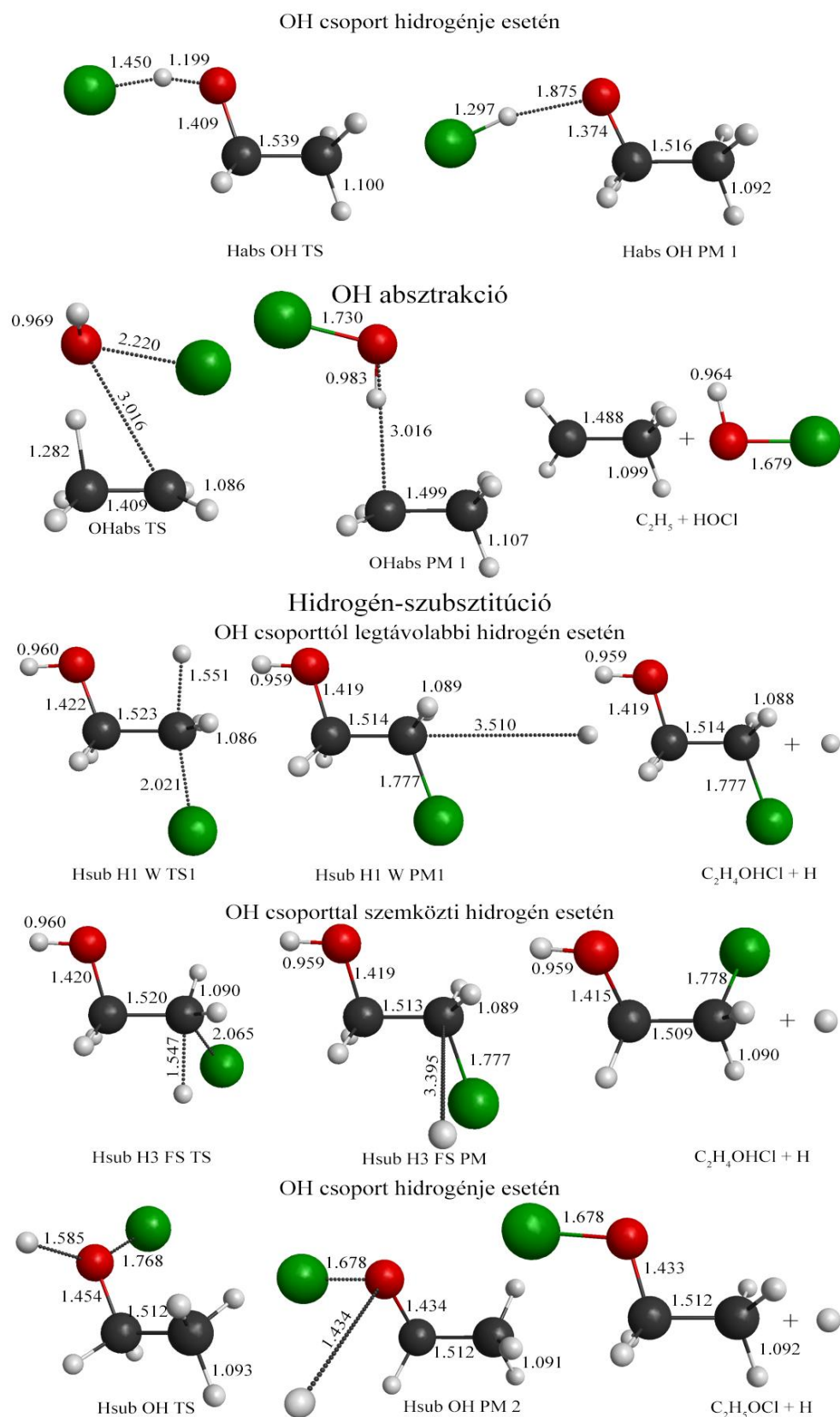
A reakciónak többféle kimenetele is lehet. Hidrogén-absztrakció során az egyik hidrogén eltávolodik a molekulától és a klór leszakítja, magával viszi és hidrogén-kloridot alkot vele. A reakcióban a hidrogén lehet az OH csoporttal szemközti, az OH csoport alatti, az OH csoporttól legtávolabbi vagy éppen az OH csoportnak a hidrogénje. A számítások során mindegyik esetre meghatároztam nyeregponzt és termékcsatornabeli minimumot. A hidrogén-szubsztitúció nagyon hasonló elven megy végbe, mint az absztrakció, azzal a különbséggel, hogy itt a támadó klór atom lecserélődik a hidrogénre, nem leszakítja és magával viszi azt. Az OH-absztrakció és szubsztitúció során az OH csoport egésze szakítódik, illetve cserélődik le. A metil-, és $\text{CH}_2\text{-OH}$ szubsztitúciók esetén pedig a C-C kötés nyúlik meg és szakad fel, a klór atom pedig vagy a metil-gyökhöz, vagy a hidroximetil-gyökhöz kapcsolódik.

A kutatás folyamán a hidroxilgyök-szubsztitúció esetén nem sikerült termékcsatornabeli minimumot meghatározni, az OH hidrogénjének absztrakciója során pedig nem találtam stabil terméket, így a szerkezetet bemutató ábrákról értelemszerűen ezek a stacionárius pontok hiányoznak.

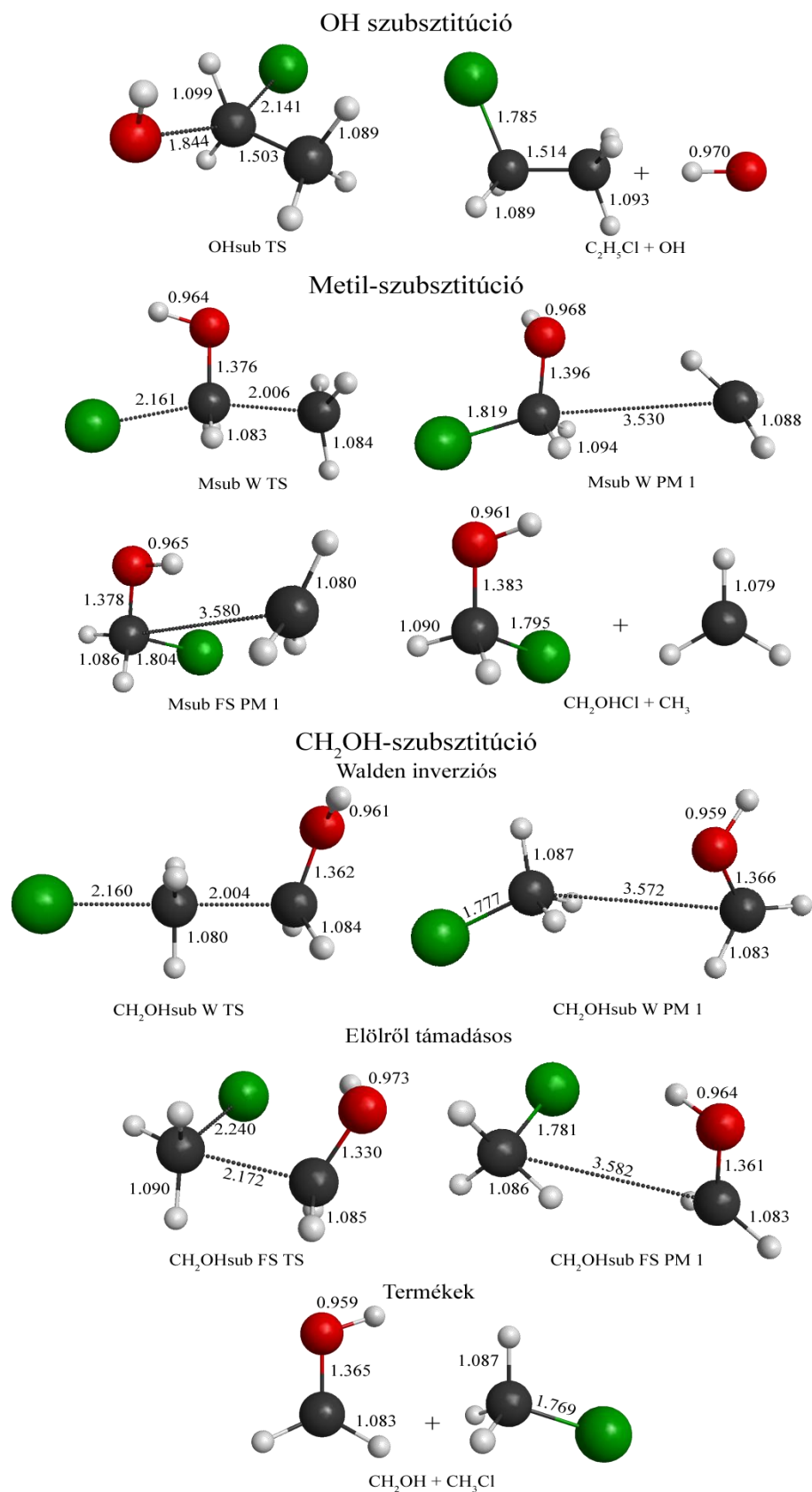
Ezenkívül meghatároztam három reaktánscsatornabeli minimumot is, amelyek a reakció kezdeti szakaszát írják le. A szerkezetekben a felszakadó kötések még nem nyúltak meg, a klór atom még csak megközelíti az etanolt kb. 3 Angström távolságban.



1. Ábra: Az etanol és klór reakció stacionárius pontjaihoz tartozó geometriák és szerkezeti paraméterek megjelenítése. A számok Angströmben értendők és a kötéshosszakat jelölik. A szaggatott vonalak a felszakadó/kialakuló kötéseket jelölik.



2. Ábra: Az etanol és klór reakció stacionárius pontjaihoz tartozó geometriák és szerkezeti paraméterek megjelenítése. A számok Angströmben értendők és a kötéshosszakat jelölik. A szaggatott vonalak a felszakadó/kialakuló kötéseket jelölik.



3. Ábra: Az etanol és klór reakció stacionárius pontjaihoz tartozó geometriák és szerkezeti paraméterek megjelenítése. A számok Angströmben értendők és a kötéshosszakat jelölik. A szaggatott vonalak a felszakadó/kialakuló kötéseket jelölik.

A hidrogén-absztrakciós reakciócsatorna esetén az OH csoporttal szemközti hidrogén és az OH csoport hidrogénjének kivételével mindegyik szerkezet a CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ geometriai optimalizálás eredménye. Az OH csoporttal szemközti és az OH csoporthoz tartozó hidrogén-absztrakció geometriája ezen a szinten nem konvergált, így itt az MP2/aug-cc-pVDZ számolást használtam fel. Ez még kettő stacionárius pontra igaz a szerkezetdiagrammon, az OH-absztrakció és a metil-szubsztitúció Walden-inverziós termékcsatornabeli minimumjára; a többi esetén mindegyiknél a CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ optimalizációs szinten konvergált geometriák kerültek felhasználásra.

A vizsgált szerkezetek a Hammond-posztulátummal is egybeillenek, amely kimondja, hogy egy reakció akkor exoterm, ha az átmeneti állapot szerkezet jobban hasonlít a reaktánsok szerkezetére, mint a termékekre. Hidrogén-absztrakció esetén az OH csoporttól legtávolabbi hidrogén esetén látható, hogy a H-C kötés 2,604 Å nagyságra nyúlik meg és az OH csoporttal szemközti oldalra kerül fel, így ez az átmeneti állapot jobban hasonlít a termékekre, mint a reaktánsra. Ezzel szemben az OH csoporttal szemközti hidrogén-absztrakciója során az átmeneti állapot termékszerű, a klór atom még csak 2,869 Å távolságra közelíti meg a hidrogént. Az OH csoport alatti hidrogén absztrakciója során a kötéshossz megnyúlik ugyan, de nem akkora mértékben, mint a OH csoporttól legtávolabbi hidrogén absztrakciójának átmeneti állapota esetén, a C-C kötés hossza és a geometria pedig jobban hasonlít a reaktánsra, mint a termékekre. Az OH csoport hidrogénjének absztrakciója esetén a Hammond-posztulátum érvényesülését nem tudom megállapítani, mivel nem találtam a képződő termékre stacionárius pontot. A termékcsatornabeli minimumok mindegyik lehetőségénél hasonlóak, a hidrogén és a klór atom közötti távolság csökken és elkezd kialakulni a Cl-H kötés, míg a H-C, illetve OH csoport hidrogénje esetén az O-H kötéshossz tovább nő és végül teljesen felbomlik.

Hidroxil-absztrakció esetén az átmeneti állapot egyértelműen termékszerű, az O-C kötéshossz 3,016 Å-re nyúlik meg, az OH csoport eltávolodik az etil részétől a molekulának, miközben a klór elkezd az oxigén felé közeledni. A termékcsatornabeli minimum esetén az oxigén és szén atom közötti távolság megmaradt 3,016 Å, a klór és az oxigén között viszont kialakul egy kovalens kötés, amelynek a terméke a HOCl lesz.

Hidrogén-szubsztitúciónál megint több lehetőség áll fent. Ha a klór az OH csoporttól legtávolabbi hidrogén helyére kötődik be; akkor az átmeneti állapotnál a C-H távolság 1,551 Å-re megnyúlik, miközben a klór 2,021 Å távolságra közelíti meg a szént. Az átmeneti állapot szerkezete termékszerű, a reakció erősen endoterm. A termékcsatornabeli minimum

szerkezetében a klór közelebb kerül a szénhez, míg a lecserélt hidrogén 3,51 Å távolságra kerül a molekulától és a C-H kötés felszakad. Az OH csoporttal szemközti hidrogén átmeneti állapotának és termékcsatornabeli minimumának kötéshosszai nagyon hasonlóak az OH csoporttól legtávolabbi hidrogén szubsztitúciójánál számítottakra, ez a lehetőség is endoterm. Az OH csoport hidrogénjének szubsztitúciójakor az átmeneti állapot szerkezetében az eredetileg 0,959 Å hosszú O-H kötés 1,585 Å-re nyúlik meg, a klór atom 1,786 Å távolságra közelíti meg az oxigént. Az átmeneti állapot így termékszerű, a Hammond-posztulátum érvényesül, mert a reakció endoterm.

Hidroxil-szubsztitúciókor az átmeneti állapot szerkezetében az O-C kötés megnyúlik, a klór megközelíti azt a szenet, amelyikhez az oxigén is kötődik, a stacionárius ponthoz tartozó szerkezet jobban hasonlít itt is a termékre, mint a reaktánsra. Termékcsatornabeli minimumot erre a reakciócsatornára nem tudtam azonosítani.

A metil-szubsztitúció és a hidroximetil-szubsztitúció abban tér el egymástól, hogy a támadó klór atom melyik szénhez fog kötődni. Ha az oxigénhez kötött szénhez közeledik, akkor hidroximetil-szubsztitúcióról beszélünk, ha a másikhoz akkor metil-szubsztitúcióról. A metil-szubsztitúció átmeneti állapotra termékszerű, a C-C kötés erősen megnyúlik, a klór atom 2,161 Å távolságra közelíti meg a szenet. A termékcsatornabeli minimumok esetén a C-C távolság erősen megnő, a C-Cl távolság pedig csökken és kialakul a kovalens kötés. Hidroximetil-szubsztitúció esetén a C-C kötés mind a Walden-inverziós, illetve az előlről-támadásos átmeneti állapot esetén több mint 2 Å nagyságúra megnyúlik, a klór az oxigénhez kötődő szénhez közeledik. Mindkét mechanizmus esetén az átmeneti állapot termékszerű, illetve a termékcsatornabeli minimumjaiknál a szén-szén kötés 3,5 Å-nél nagyobbra nyúlik és a C-Cl kötéshossz 1,777 és 1,781 Å-re csökken.

7.3 Termékek energiájának összevetése a kísérleti eredményekkel

A számítások során kapott termékek adiabatikus energiáit összevetettem az Argonne National Laboratory Aktív Termokémiai Táblázat nevezetű adatbázisában található képződéshőkből számolt reakcióhőkkel. A különböző reakciócsatornák termékeinek az energiáit a reaktánsok energiáihoz viszonyítottam ebben az esetben is, illetve az adatbázis értékeit felhasználva kiszámoltam a termékek energiáinak a szórását is.

3. táblázat: A termékek energiájának összehasonlítása. A stacionárius pontok a reakciócsatornák termékeit jelentik, az adiabatikus energia az általam készített kutatás eredményeit tartalmazza, az ATcT energia az Active Thermochemical Tables adataiból kiszámolt energiát jelenti, az ATcT szórás pedig az ezen adatbázis értékeivel számolt szórást. Az értékek kcal/mol-ban értendők.

Stacionárius pont	Adiabatikus energia	ATcT energia	ATcT szórás
HCl + C ₂ H ₄ OH H1	-1,02	-1,76	0,07
HCl + C ₂ H ₄ OH H6	-8,68	-8,88	0,13
HOCl + C ₂ H ₅	37,97	37,09	0,12
H + C ₂ H ₄ OHCl H1	16,42	15,26	0,15
H + C ₂ H ₄ OHCl H3	17,16	-	-
H + C ₂ H ₄ OHCl H6	10,20	-	-
H + C ₂ H ₄ OHCl OH	53,86	-	-
OH + C ₂ H ₅ Cl	9,61	9,08	0,08
CH ₃ + CH ₂ ClOH	3,38	3,62	0,29
CH ₃ Cl + CH ₂ OH	3,67	3,00	0,09

8. Összefoglalás

A kutatómunkám során az etanol és klóratom reakcióját térképeztem fel *ab initio* módszerek segítségével. A kutatás során meghatároztam a reakció stacionárius pontjait, először MP2/aug-cc-pVDZ módszer segítségével, majd a kapott szerkezetet felhasználva a pontosabb, de időigényesebb CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ módszerrel végeztem el a geometriaoptimalást és harmonikus frekvenciaszámolást. A kutatás során a molekula szén-szén és a szén-oxigén tengely mentén történő forgatásával több konformert is azonosítottam a reakciócsatornákhöz. Az összes stacionárius pontot és a hozzájuk tartozó energia és korrekciós számítás értékeit feltüntettem táblázatokban. A legvégén a termékek általam számolt energiáit összevetettem az Aktív Termokémiai Táblázat adatbázis képződéshőiből számolt reakcióhőkkel.

A reakciócsatornák energiáit a reaktánsok energiájához viszonyítottam. Meghatároztam MP2/aug-cc-pVDZ és CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ szinteken is az energiákat, majd single-point számolások során kiszámoltam őket CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ és CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ szinteken is. Elvégeztem korrekciós számolásokat is, hogy meghatározzam a különböző tényezők milyen hatással vannak a rendszerre. A korrekciós számolások során megvizsgáltam a (T) közelítés pontosságát CCSDT(Q), CCSD(T) és CCSDT módszerek segítségével, meghatároztam a törzselektron korreláció hatását az „*all-electron*” és „*frozen-core*” számítások különbségeként. Emellett a skaláris relativisztikus effektus korrekcióját is kiszámítottam az „*all-electron*” CCSD(T)-F12b/cc-pCVTZ-F12b relativisztikus és a nem relativisztikus „*all-electron*” értékek különbségeként. Az utolsó korrekció, amivel számoltam az a spin-pálya effektus volt. A legpontosabb szinten elvégzett geometria optimalás zérusponti energiáit felhasználva a klasszikus benchmark energiákhoz hozzáadva megállapítottam az adiabatikus energiákat is.

A kutatás során hat különféle reakciócsatornát vizsgáltam, hidrogén-absztrakciót és szubsztitúciót, hidroxil-absztrakciót és szubsztitúciót, metil-szubsztitúciót és hidroximetil-szubsztitúciót. A szubsztitúciós reakciócsatornákon belül megkülönböztettem Walden-inverziós és előlről-támadásos reakciómechanizmust.

Hivatkozások

- ¹G. C. Shatz és A. Kuppermann, J. Chem. Phys. 62, 2502 (1975)
- ²G. C. Shatz és A. Kuppermann, J. Chem. Phys. 65, 2642 (1976)
- ³G. C. Shatz, J. M. Bowman és A. Kuppermann, J. Chem. Phys. 63, 674 (1975)
- ⁴D. Skouteris, J. F. Castillo és D. E. Manolopoulos, Comput. Phys. Commun. 133, 128 (2000)
- ⁵K. D. Dobbs és D. A. Dixon, J. Chem. Phys. **98**, 8852 (1993)
- ⁶G. Czakó és J. M. Bowman, J. Chem. Phys. 136, 044307 (2012);
- ⁷J. P. Camden, H. A. Bechtel és R. N. Zare, Angew. Chem. Int. Ed. 42, 5227 (2003)
- ⁸Z. H. Kim, A. J. Alexander, H. A. Bechtel és R. N. Zare, J. Chem. Phys. 115, 179 (2001)
- ⁹S. Yoon, S. Henton, A. N. Zivkovic és F. F. Crim, J. Chem. Phys. 116, 10744 (2002)
- ¹⁰J. J. Lin, J. Zhou, W. Shiu és K. Liu, Science 300, 966 (2003)
- ¹¹A. Bonard, V. Daele, J. Delfau és C. Vovelle, J. Phys. Chem. A. 106, 4384 (2002)
- ¹²M. G. Bryukov, V. D. Knyazev, S. L. Lomnicki, C. A. McFerrin és B. Dellinger, J. Phys. Chem. A. 108, 10464 (2004)
- ¹³H. Lin, Y. Zhao, B. A. Bellington, J. Pu és D. G. Truhlar, J. Am. Chem. Soc. 127, 2830 (2005)
- ¹⁴B. Zhang, W. Shiu és K. Liu, J. Phys. Chem. A. 109, 8989 (2005)
- ¹⁵S. R. Sellevag, G. Nyman és C. J. Nielsen, J. Phys. Chem. A. 110, 141 (2006)
- ¹⁶L. K. Huynh, A. Ratkiewicz és T. N. Truong, J. Phys. Chem. A. 110, 473 (2006)
- ¹⁷B. A. Ellingson, J. Pu, H. Lin, Y. Zhao és D. G. Truhlar, J. Phys. Chem. A. 111, 11706 (2007)
- ¹⁸D. Papp, B. Gruber és G. Czakó, Phys. Chem. Chem. Phys. **21**, 396 (2019)
- ¹⁹S. Rudić, C. Murray, D. Ascenzi, H. Anderson, J. N. Harvey, J. Chem. Phys. 117, 5692 (2002);
- ²⁰<https://atct.anl.gov/>

- ²¹H. J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby és M. Schütz, et al. Molpro, version 2015.1, <http://www.molpro.net>
- ²²C. Møller and M. S. Plesset, Phys. Rev., 1934, 46, 618.
- ²³G. Knizia, T. B. Adler and H.-J. Werner, J. Chem. Phys., 2009, 130, 054104.
- ²⁴T. H. Dunning, Jr., J. Chem. Phys., 1989, 90, 1007.
- ²⁵J. G. Hill, S. Mazumder and K. A. Peterson, J. Chem. Phys., 2010, 132, 054108.
- ²⁶K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople and M. HeadGordon, Chem. Phys. Lett., 1989, 157, 479.
- ²⁷J. Noga and R. J. Bartlett, J. Chem. Phys., 1987, 86, 7041.
- ²⁸M. Kačlaly and J. Gauss, J. Chem. Phys., 2005, 123, 214105.
- ²⁹W.A. deJong, R. J. Harrison and D. A. Dixon, J. Chem. Phys., 2001, 114, 48.
- ³⁰M. Douglas and N. M. Kroll, Ann. Phys., 1974, 82, 89.
- ³¹H.-J. Werner and P. J. Knowles, J. Chem. Phys., 1988, 89, 5803.

Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozok Gruber Balázsnak, illetve Dr. Czakó Gábornak a kutatás során való segítségükért és a támogatásért.