

Kémiai reakciók dinamikája *ab initio* potenciális energia felületeken

Czakó Gábor

MTA doktori értekezés

**Szegedi Tudományegyetem
Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék
2015**

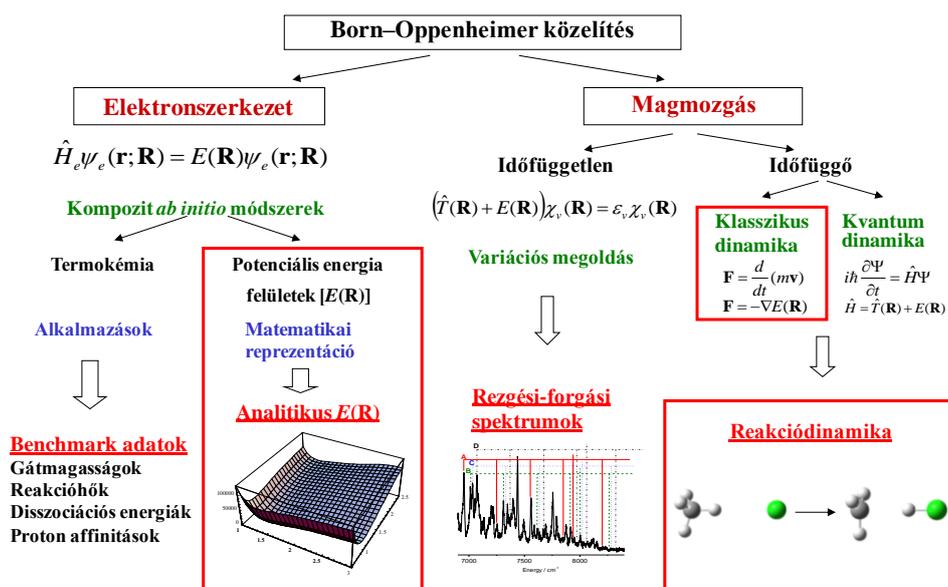
Tartalomjegyzék

Előszó	3
I. Bevezetés	6
II. Potenciális energia felületek	9
II. 1. Bevezetés	9
II. 2. <i>Ab initio</i> energiák.....	10
II. 3. Illesztés	15
III. A kvázi-klasszikus trajektória módszer	19
III. 1. Bevezetés.....	19
III. 2. Kezdeti feltételek.....	20
III. 3. Végző feltételek.....	22
III. 3.1. Poliatomos termékek mód-specifikus rezgési analízise.....	23
III. 3.2. <i>A Gaussian binning</i>	26
IV. Kis víz klaszterek dinamikája	32
IV. 1. Bevezetés	32
IV. 2. Zérusponyi energia megszorításos dinamika	33
IV. 3. A víz dimer disszociációs dinamikája.....	42
V. A metán reakciója F, O, Cl és Br atomokkal	47
V. 1. Bevezetés.....	47
V. 2. Potenciális energia felületek.....	49
V. 3. Reakciódinamika	60
VI. Bimolekuláris nukleofil szubsztitúciós reakciók	84
VI. 1. Bevezetés	84
VI. 2. Potenciális energia felületek	86
VI. 3. Reakciódinamika.....	93
VII.Összefoglalás	118
Köszönetnyilvánítás	122
Rövidítések jegyzéke	123
Irodalomjegyzék	124

Előszó

Már több mint 100 éve ismert, hogy az atomokat és a molekulákat atommagok és elektronok építik fel. Mivel az elektronok legalább három nagyságrenddel könnyebbek, mint a magok, a Born–Oppenheimer közelítés alkalmazásával szétválaszthatjuk az elektronok és a magok mozgását, ezáltal juthatunk a kvantumkémia két fő ágához: az elektronszerkezet és a magmozgás számításához. Az elektronok Schrödinger-egyenletének megoldása adja a potenciális energia felületet (*potential energy surface*, PES), ami irányítja az atomok mozgását egy molekulában (rezgés-forgás), illetve egy kémiai reakció során (reakciódinamika).

PhD munkám során módszereket dolgoztam ki a molekuláris rezgési-forgási Schrödinger-egyenlet variációs alapú megoldására, és az új számítógépes programok alkalmazásával kiszámítottuk a H₂O, CO₂, N₂O, CCl₂, CHCl, H₃⁺, NH₃, CH₄, stb. molekulák nagy pontosságú rezgési-forgási energiaszintjeit. 2007-ben *summa cum laude* minősítéssel védtem meg Dr. Császár Attila és Dr. Szalay Viktor témavezetésével írt PhD disszertációm. 2008 januárjától közel 4 éven keresztül az Emory University-n (Atlanta, GA, USA) voltam posztdoktori ösztöndíjas Joel Bowman professzor csoportjában, ahol a reakciódinamika területén végeztem kutatómunkát. 2011 decemberében tértem vissza az ELTE Kémiai Intézetébe, ahol tudományos munkatársként önállóan folytathattam a reakciódinamika terén megkezdett kutatásaimat, amit 2015 augusztusától egyetemi adjunktusként végzek a Szegedi Tudományegyetemen. Eddigi kutatási területem grafikus összefoglalóját az 1. ábra mutatja.



1. ábra. A kutatómunkám grafikus absztraktja. A jelen dolgozat elsősorban a pirossal bekeretezett területekre koncentrálnak.

A reakciódinamika területén végzett elméleti vizsgálataink adtak magyarázatot a F és Cl + metán reakciók meglepő dinamikájára, és az eredményeket a világ vezető tudományos folyóiratai – *JACS* [131, 17534 (2009)] és *Science* [334, 343 (2011)] – közölték. 2012-ben az O(³P) + metán reakcióra fejlesztettünk ki egy *ab initio* PES-t, ami a *PNAS* [109, 7997 (2012)] folyóiratban került publikálásra. Az elmúlt években elkezdtük a bimolekuláris nukleofil szubsztitúciós (S_N2) reakciók vizsgálatát is. A F⁻ + CH₃Cl S_N2 reakcióra mi fejlesztettük ki az első kémiai pontosságú teljes-dimenziós *ab initio* PES-t, amit a *Chemical Science* [4, 4362 (2013)] közölt. Továbbá, felfedeztünk egy új retenciós mechanizmust a F⁻ + CH₃Cl S_N2 reakcióra, ami a „dupla inverzió” nevet kapta és a *Nature Communications* [6, 5972 (2015)] újságban jelent meg. A legújabb S_N2 eredményeink a távozó csoport hatásáról pedig a *Nature Chemistry* folyóiratban állnak megjelenés alatt. A fent említett reakciókra fejlesztett nagy pontosságú PES-eket jelenleg is számos elméleti kutatócsoport használja világszerte és több kísérleti csoporttal is dolgozom szoros együttműködésben.

Kutatási eredményeink széles körben keltettek érdeklődést, amit bizonyít, hogy a *Journal of the American Chemical Society* folyóiratban megjelent közleményt [Czakó and Bowman, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 17534 (2009)] a *Science*, *Editor's Choice* a tudományos közvélemény figyelmébe ajánlotta, és a *JACS* is a megjelenés hetében honlapjának főoldalán emelte ki a cikket. Továbbá, az F + CH₄ reakció potenciális energia felületéről közölt munkát [Czakó *et al.*, *J. Chem. Phys.* **130**, 084301 (2009)] a *JCP* folyóirat szerkesztői a 2009-es évben az újság legfontosabb cikkei közé választották (lásd *JCP Editors' Choice for 2009*). A 2010-ben megjelent elméleti–kísérleti *JCP Communication* [Czakó *et al.*, *J. Chem. Phys.* **133**, 131101 (2010)] egyike volt az újság 20 legtöbbet letöltött cikkének 2010 októberében. Továbbá, a víz dimer disszociációs dinamikájáról közölt *JCP Communication* [Czakó *et al.*, *J. Chem. Phys.* **135**, 151102 (2011)] ugyanezt az elismerést érdemelte ki 2011 októberében. A *Science* cikk szintén komoly figyelmet kapott, hiszen a *ChemPhysChem* egy *Highlight* cikket közölt „*Reaction Dynamics: Rules Change with Molecular Size*” címmel, amely a *Science* cikk eredményeit mutatja be. 2012-ben újra a *Science*, *Editor's Choice* emelte ki a Polanyi-szabályok érvényességét vizsgáló *JPCL* cikkünket. 2013-ban a F⁻ + CH₃Cl S_N2 munkánkat a *Chemical Science* a borítóján emelte ki, 2014-ben pedig az atom + metán reakciókról írt összefoglaló cikkünk került a *JPCA* címlapjára. A 2015-ben megjelent *Nature Communications* cikkünk felkeltette a hazai média érdeklődését is, hiszen az új reakcióútról többek között az *MTVA*, az *Index.hu* és a *National Geographic Magyarország* számolt be.

Eddigi eredményeim alapján 64 tudományos közlemény született, amelyek összesített impakt faktora 283, és amelyekre ezidáig több mint 1400 hivatkozás érkezett. Jelen

dolgozatban a reakciódinamika területén elért eredményeimet foglalom össze. A Bevezetés után tárgyalom a globális *ab initio* PES-ek fejlesztését (II. fejezet), majd bemutatom a kvázi-klasszikus trajektória módszert (III. fejezet). Ezután tárgyalom a kis víz klaszterek (IV. fejezet), atom + metán reakciók (V. fejezet) és az S_N2 reakciók (VI. fejezet) dinamikáját. Az értekezés alapjául szolgáló cikkek száma 36, amelyek között több neves folyóiratban – *Science*, *PNAS*, *Accounts of Chemical Research*, *Nature Chemistry*, *Nature Communications*, *JACS* és *Chemical Science* – megjelent publikáció is szerepel. A dolgozatban a saját publikációkra [1–64] történő hivatkozást szögletes zárójellel jelölöm, míg a disszertáció témájához szorosan kapcsolódó egyéb referenciákat^{1–170} felső index mutatja.

I. Bevezetés

A számos közelítő számítás után,^{1,2,3} 1975 fontos mérföldkő volt a kémiai reakciódinamika történetében, amikor Schatz és Kuppermann megoldották a $H + H_2$ reakció három-dimenziós kvantummechanikai leírását.⁴ A reakciódinamika hajnalán az atomok reakciói kétatomos molekulákkal, pl. H , F és $Cl + H_2$, kaptak komoly figyelmet.^{5,6,7} Ezekre az $A + BC$ háromatomos rendszerekre manapság már rutinszerűen végezhetünk egzakt kvantummechanikai reaktív szórás számításokat az ún. ABC kód használatával.⁸ Az $A + BC$ reakciók vizsgálatai során szerzett sok tapasztalat néhány kvalitatív szabályt is eredményezett, amelyeket ma Polanyi-szabályoknak nevezünk.⁹ A reakciódinamika alapszabályainak is tekintett Polanyi-szabályok szerint a reakciót elsősorban az energiagát reaktánsokhoz és termékekhez viszonyított relatív helyzete befolyásolja. Korai gát esetén (az átmeneti állapot szerkezete a reaktánséhoz hasonló) az ütközési energia nagyobb hatással van a reaktivitásra, mint a reaktánsok rezgési energiája. Ha pedig a gát a termékekhez esik közel, akkor a reaktánsok rezgési gerjesztése jobban növeli a reakció sebességét, mint az azonos mennyiségű translációs energia. A Polanyi-szabályok kiterjesztése nagyobb rendszerekre nem teljesen triviális, hiszen a rezgési szabadsági fokok száma emelkedik az atomok számának növelésével, így az egyes rezgési módusok gerjesztése különböző hatással lehet a reaktivitásra.

Az első lépés a nagyobb rendszerek vizsgálata felé a kétatomos molekula háromatomosra cserélése volt. A 90-es években a hidrogén atom (H és D) és a víz molekula (H_2O , D_2O és HDO) reakciója vált a poliatomos reakciók (az egyik reaktáns legalább háromatomos) prototípusává.¹⁰⁻¹⁴ A $H + HDO$ reakció volt talán az első példája a kötés- és mód-szelektív kémiának, ami igen fontos lépés volt, hiszen a kémiai kötések szelektív hasítása mindig is a vegyészek álma volt. A mód-szelektivitás egy olyan felfedezés, ahol az elmélet megelőzte a kísérletet, hiszen Schatz és munkatársai már 1984-ben kvázi-klasszikus trajektória (*quasi-classical trajectory*, QCT) számítások alapján megjósolták, hogy ha 5 kvantummal gerjesztik az OH nyújtási rezgést, az $10-10^3$ -szeresére növeli a $H + HDO \rightarrow H_2 + OD$ reakció sebességét.¹⁰ Kísérletileg a 90-es évek elején Crim^{11,13} és Zare¹² csoportjai mutatták ki a kötés-szelektivitást, és megerősítették a korábbi elméleti eredményeket. 1997-ben Zhang és Light már kvantumdinamikai számításokat végzett a $H + HDO$ reakcióra.¹⁴ Azt találták, hogy míg az OH nyújtás egy kvantum gerjesztése 13,5:1-es OD/OH termék arányt eredményez, az OD nyújtás gerjesztése esetén az OD/OH arány 1:5. A számítás eredményei kvalitatív egyezést mutattak a Zare csoport méréseivel.¹²

A 2000-es évek elején a kutatók elkezdték az $X + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HX} + \text{CH}_3$ [$X = \text{H}, \text{F}, \text{O}, \text{Cl}$] reakciók, illetve az izotóp helyettesített analóg rendszerek vizsgálatát.^{15–18} Ezek a legegyszerűbb reakciók, amelyekben az egyik reaktáns egy tetraédres szerves molekula, viszont egyben elég komplex rendszerekről van szó, hiszen a metánnak kilenc rezgési szabadsági foka van. Felmerülhet a kérdés, hogy a különböző rezgési módusoknak hasonló vagy különböző-e a hatása a reakció dinamikájára? A Polanyi-szabályok érvényességének kérdése az atom + metán reakciók esetében szintén egy aktív kutatási terület. Az első kísérleteket a Cl + metán reakcióra Crim¹⁷ és Zare¹⁶ csoportjai végezték, majd Liu és munkatársai¹⁸ 2003-ban kifejlesztettek egy új módszert, amivel meg tudták mérni a $\text{HX}(v) + \text{CH}_3(n_1n_2n_3n_4)$ termékek korrelált rezgési eloszlásait. Az elmúlt tíz évben számos kísérleti munka jelent meg az F, Cl és $\text{O}(^3\text{P})$ + metán reakciók mód-specifikus dinamikájáról, amik a Polanyi-szabályok sérülését mutatták, és/vagy rávilágítottak a kémiai alaptudásunk hiányosságaira.^{19–22}

Az atom + metán absztrakciós reakciók mellett a másik fontos poliatomicus reakciócsalád a bimolekuláris nukleofil szubsztitúció ($\text{S}_{\text{N}}2$).^{23–30} Egy tipikus $\text{S}_{\text{N}}2$ reakció az $\text{X}^- + \text{CH}_3\text{Y} \rightarrow \text{Y}^- + \text{CH}_3\text{X}$ [$\text{X}/\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{OH}, \text{CN}, \text{stb.}$], ahol az ion-dipólus kölcsönhatások fontos szerepet játszanak a dinamikában. Az $\text{S}_{\text{N}}2$ reakciók Walden-inverziós mechanizmusa már több mint 100 éve ismert, de a közelmúlt elméleti és kísérleti kutatásai rámutattak, hogy ezek a reakciók sokkal komplexebbek, mint azt a tankönyvi példák mutatják.²⁵ Például a tradicionális ion-dipólus $\text{X}^- \cdots \text{CH}_3\text{Y}$ komplexek mellett egy hidrogénkötés által stabilizált $\text{X}^- \cdots \text{HCH}_2\text{Y}$ minimum is lehet a PES-en [24]. Nagyobb ütközési energiák esetén pedig újszerű szubsztitúciós reakcióutak is lehetségesek, illetve az absztrakciós reakciócsatorna is megnyílik [31,33,34].

A kémiai reakciók szimulációjának két fő lépése van. Először meg kell oldanunk az elektronok Schrödinger-egyenletét rögzített magkonfiguráció mellett, ami pontonként megadja a PES-t. Majd a dinamikai számításokat végzünk a PES-en, ahol a magok mozgását vagy a klasszikus vagy a kvantummechanika törvényei szerint kezeljük.

A potenciális energiát számíthatjuk *on-the-fly* egy elektronszerkezet számító program felhasználásával, amikor szükségünk van rá a dinamika számítás során. Azt a módszert, ami az *on-the-fly* elektronszerkezet számítást kombinálja a klasszikus dinamikával, direkt dinamikának vagy *ab initio* molekuladinamikának nevezzük.^{28,31} Mivel egy klasszikus trajektória számításához általában több ezer–tízezer potenciális energia és gradiens kell, és az eredmények kvantitatív analíziséhez pedig akár egy millió trajektóriára is szükség lehet, a

direkt dinamika számítások során csak alacsony elméleti szintet (Hartree–Fock módszer³² vagy sűrűségfunkcionál elmélet³³ és kis bázis) használhatunk. Egy másik megközelítésben a PES-t egy analitikus függvénnyel reprezentáljuk, ami lehetővé teszi a potenciális energia és gradiens hatékony számítását a szimulációk során. Léteznek szemi-empirikus közelítések az analitikus PES előállítására,^{34–39} illetve olyan módszerek, amelyek magas szintű *ab initio* energia pontokra illesztenek egy matematikai függvényt.^{40–45} Mi ezt az utóbbi módszert alkalmaztuk kutatásaink során.

Dolgozatom II. fejezetében tárgyalom a globális *ab initio* analitikus PES-ek fejlesztésének részleteit, hiszen ezek a PES-ek kulcsszerepet játszanak a reakciódinamikai számításaink során. A III. fejezetben bemutatom a QCT módszer alapjait és a poliatomos termékanalízis területén végzett módszerfejlesztési eredményeimet. Különös hangsúlyt kap az ún. 1-dimenziós *Gaussian binning* (1GB) módszer [4], amit 2009-ben én javasoltam először, és azóta számos kutatócsoport használja világszerte. A IV. fejezetben kis víz klaszterek dinamikáját és a klasszikus molekuladinamikai szimulációk során fellépő ún. zérus ponti energiaszivárgás (*zero-point leak*) problémáját tárgyalom, ahol kiemelt szerepet kapnak a III. fejezetben bemutatott módszerfejlesztés eredményei. A reakciódinamika területén végzett kutatómunkám talán eddigi legfontosabb eredményeit, azaz a F, O, Cl és Br + metán reakciók PES-eit és dinamikáját az V. fejezetben foglalom össze, különös tekintettel a Polanyi-szabályok kiterjesztésének kérdésére. Végül a VI. fejezetben az S_N2 reakciók *ab initio* analitikus PES-en alapuló dinamikáját tárgyalom. Az S_N2 reakciók esetében az általunk alkalmazott módszerek úttörő jelentőségűek, mert korábban szinte kizárólag direkt dinamikán alapuló szimulációkat végeztek ezekre a rendszerekre. A dolgozat összefoglalással (VII. fejezet), köszönetnyilvánítással és irodalomjegyzékkel zárul.

II. Potenciális energia felületek

II. 1. Bevezetés

A potenciális energia felületek (*potential energy surface*, PES) központi szerepet játszanak a kémia számos területén. Ez különösen igaz a reakciódinamikára, hiszen a potenciális energia negatív gradiense adja az erőt, ami az atomokat mozgatja egy kémiai reakcióban. Egy N -atomos rendszer PES-e egy $3N-6$ dimenziós (változós) függvény, amelynek analitikus alakja egzaktul nem ismert. A potenciális energiát egy adott rögzített magkonfiguráció esetén kiszámíthatjuk az elektronok Schrödinger-egyenletének megoldásával. Többelektronos rendszerek esetén a Schrödinger-egyenletnek ugyan nem ismert az analitikus megoldása, de számos numerikus megoldási módszer elérhető.^{32,46–54}

A klasszikus dinamikai szimulációk során szükségünk van a potenciális energia és gradiens értékeire több millió, sőt akár milliárd különböző magkonfiguráció esetén. Ahogy már a Bevezetésben említettem, az egyik lehetőség, hogy minden alkalommal, amikor szükséges kiszámoljuk a potenciális energiát és a gradienst egy elektronszerkezet számító programmal. Több millió/milliárd gradiens számítás, szimmetria kihasználása nélkül ($N > 3$ esetén egy tetszőleges geometria gyakorlatilag mindig C_1 szimmetriájú) sokelektronos rendszerre csak igen alacsony elméleti szinten lehetséges a számítógépek véges sebessége miatt. Ezért ez az ún. direkt dinamika módszer általános ugyan, de nem túl pontos. Megjegyzendő, hogy Troya és munkatársai kidolgoztak egy specifikus reakció paramétereken (SRP) alapuló szemi-empirikus módszert a standard direkt dinamika javítására.^{55,56} Ezek az SRP módszerek viszont már nem általánosak, mert a szemi-empirikus elektronszerkezet számító módszer paramétereit egy adott reakcióra optimálják.

Egy másik lehetőség a dinamikai szimulációk hatékonyabbá tételére, a PES-ek reprezentálása egy analitikus függvénnyel. Espinosa-García és munkatársai számos szemi-empirikus PES-t fejlesztettek a F, Cl, O(³P) és Br + CH₄ reakciókra,^{35–39} úgy hogy módosították a H + CH₄ reakció potenciál függvényének³⁴ paramétereit (nagyságrendileg 40 paraméter). A paramétereiket általában úgy optimálták, hogy a PES-en számolt kinetikai eredmények (pl. a reakciósebességi állandó hőmérséklet függése) a lehető legjobb egyezést adják a kísérleti adatokkal. A szemi-empirikus PES-ek természetesen jól reprodukálják azokat a kísérleti adatokat, amikre a paramétereiket optimálták, de a rendszer komplexitásához képest csekély számú paraméter nem biztosít elég flexibilitást egy igazán pontos PES fejlesztéséhez, ami megbízható jóslásokat tud tenni a reakció dinamikájára. Ezért mi egy másik, *ab initio* energiapontok illesztésén alapuló módszert alkalmazunk az analitikus PES-ek

fejlesztésére [10]. Általában 10–100 ezer *ab initio* energiapontot illesztünk néhány ezer paraméterrel. A paraméterek száma tehát jóval nagyobb, mint a fent említett szemi-empirikus PES-ek esetén, így jobban le tudjuk írni a potenciálok bonyolult alakját. Másik fontos megjegyzés pedig az, hogy egy *ab initio* PES illesztéséhez néhány tízezer energiapont elegendő, így jelentősen magasabb elméleti szinten számíthatjuk a potenciális energia pontokat, mint a direkt dinamikában, ahol akár egy milliárd *ab initio* számítás is szükséges lehet.

Számos módszer létezik poliatomos reaktív rendszerek PES-ének illesztésére: (a) mozgó legkisebb négyzetes illesztés,⁴¹ (b) Shepard interpoláció,⁴⁰ (c) neural network^{43,45} és a (d) permutációra invariáns polinomok módszere.⁴² Mi a (d) módszert alkalmazzuk, ami sokak által a legjobbnak ítélt módszer nagy ($N = 6-10$) rendszerek PES-einek teljes-dimenziós globális illesztésére. Az (a) módszert általában 3–4 atomos rendszerekre alkalmazzák, a (b) alkalmazása esetén a potenciális energia számítása sokkal lassabb, mint a (d) esetében, a (c) módszert pedig csak az elmúlt években kezdték használni *ab initio* PES-ek fejlesztésére. A II. 3. fejezetben a reakciódinamikai számításainkban kulcsszerepet játszó (d) módszert mutatom be.

II. 2. *Ab initio* energiák

Az analitikus *ab initio* PES-ek fejlesztésének első lépése az energiapontok számítása 10–100 ezer különböző geometriánál, amelyek lefedik a kémiai jelentőséggel bíró konfigurációs teret és energiaintervallumot. A releváns szerkezetek kiválasztására a következő stratégiák kombinációját alkalmazhatjuk:

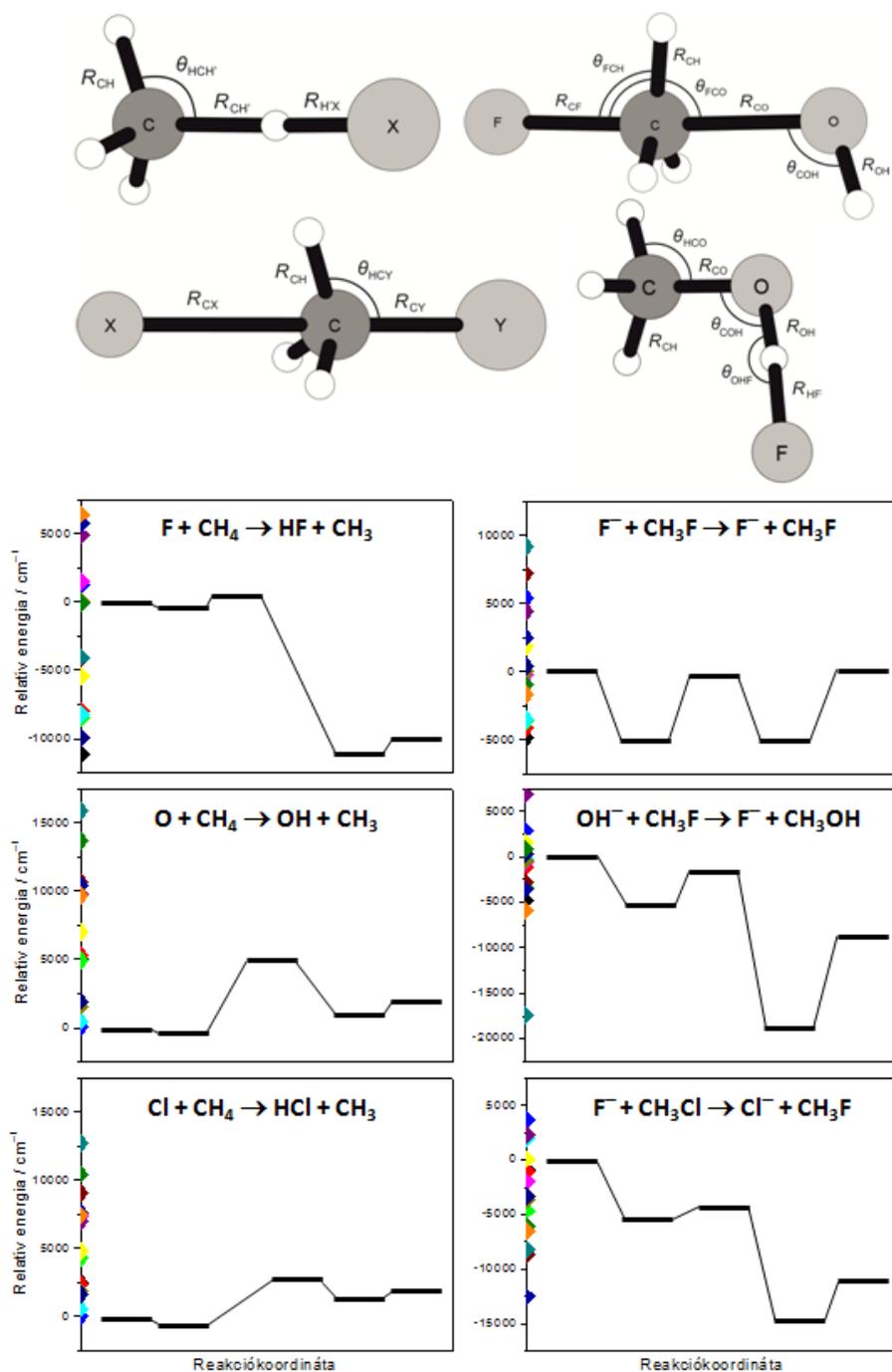
- (a) A vizsgálni kívánt N -atomos reakció szempontjából legfontosabb n db belső koordináta szisztematikus variálásával n -mód rácspontokat állítunk elő, miközben a többi $3N - 6 - n$ belső koordinátát egy stacionárius pont szerkezetének megfelelő értékeknél rögzítjük. A tapasztalat szerint 3-mód reprezentációkkal igen hatékonyan mintázhatjuk a bonyolult PES-eket is.
- (b) Ismert stacionárius pontok Descartes koordinátáinak random kitérítésével általában 500 különböző szerkezetet generálunk minden minimum és nyeregpon közelében.
- (c) Bimolekuláris reaktáns és termék csatornákhöz pontokat generálunk külön-külön minden reaktáns és termék specieszre, majd az összetartozó izolált molekulákat/gyököket/atomokat/ionokat egymástól nagy távolságra (pl. 10 Å) helyezük el, ezzel biztosítva a PES helyes aszimptotikus viselkedését.

- (d) A pontok illesztése után az analitikus PES-en trajektóriákat futtatunk a vizsgálni kívánt reakció(k)ra, majd néhány trajektóra mentén újabb pontokat adunk az adatbázisunkhoz, és megismételjük az illesztést. A dinamika számítás során ellenőrizhetjük, hogy vannak-e fizikailag/kémiaailag hibás trajektóriák (pl. olyan termékeket kapunk, amelyek az adott energián nem képződhetnének), illetve vizsgálhatjuk a reakcióvalószínűségek konvergenciáját a pontok számának függvényében. Ilyen iteratív módon addig fejlesztjük/javítjuk az analitikus PES-t, amíg az elvárt pontosságot el nem érjük.

Az analitikus PES pontossága az (1) illesztés pontosságától és az (2) *ab initio* energiapontok pontosságától függ. Az (1)-est rendszerint az illesztés négyzetes középhibájának (*root-mean-square*, RMS) számításával ellenőrizzük. Az RMS hiba megmutatja, hogy az analitikus függvény (PES) milyen pontosan reprodukálja az illesztéshez felhasznált *ab initio* adatokat. A (2)-est néha megvizsgálják a legfontosabb stacionárius pontokban, de keveset tudunk a különböző *ab initio* elméleti szintek pontosságáról a stacionárius pontoktól messze poliatomos reakciók esetén.

Egy 2014-es cikkünkben [25] számos különböző *ab initio* módszer és bázis pontosságát vizsgáltuk globális PES-ek fejlesztésének szempontjából. Hat reprezentatív poliatomos reakcióra – úgymint a F , $O(^3P)$ és $Cl + CH_4$ absztrakciós és a F^- , $OH^- + CH_3F$ és $F^- + CH_3Cl$ szubsztitúciós reakciók – végeztünk számításokat. Teszteltük a standard korrelációs módszereket – másodrendű Møller–Plesset perturbációs módszer⁴⁶ [MP2] és a csatolt-klaszter módszer egyszeres, kétszeres és perturbatíván közelített háromszoros gerjesztésekkel⁴⁸ [CCSD(T)] –, az újszerű explicit-korrelált MP2-F12⁴⁷ és CCSD(T)-F12^{49,50} módszereket és számos kompozit módszert^{57,58} különböző korreláció-konzisztens bázis készlettel.^{59–62} Továbbá vizsgáltuk a poszt-CCSD(T) korrelációs effektusokat, a törzs elektronok korrelációjának hatását, a skaláris relativisztikus effektusokat és a bázis-extrapolációs módszerek pontosságát.

Minden reakció esetén 15 reprezentatív szerkezetet választottunk, amelyek lefedik a kémiaailag fontos konfigurációs teret. Ahogy a 2. ábra mutatja, a szerkezeteket a különböző független belső koordináták variálásával kaptuk úgy, hogy közben megtartottuk a C_{3v} (6-atomos rendszerek) és C_s (7-atomos rendszer) pontcsoport szimmetriát. A 15 energiapont eloszlását és a reakciók fontosabb stacionárius pontjait szintén mutatjuk a 2. ábrán. Látható, hogy több pont energiája jóval magasabb, mint a stacionárius pontoké, így a PES olyan régióit is teszteljük, amelyeket ritkán vizsgálnak az elektronszerkezet számítások során.



2. ábra. Az $X + \text{CH}_4$ [$X = \text{F}, \text{O}(^3\text{P}), \text{Cl}$] és az $X^- + \text{CH}_3\text{Y}$ [$X/\text{Y} = \text{F}/\text{F}, \text{OH}/\text{F}, \text{F}/\text{Cl}$] reakciók sematikus potenciális energia felületei [25]. Az *ab initio* módszerek és bázisok teszteléséhez kiválasztott 15 szerkezetet a fent mutatott belső koordináták variálásával kaptuk. A választott szerkezetekhez tartozó energiapontok eloszlása a relatív energia tengely mentén látható.

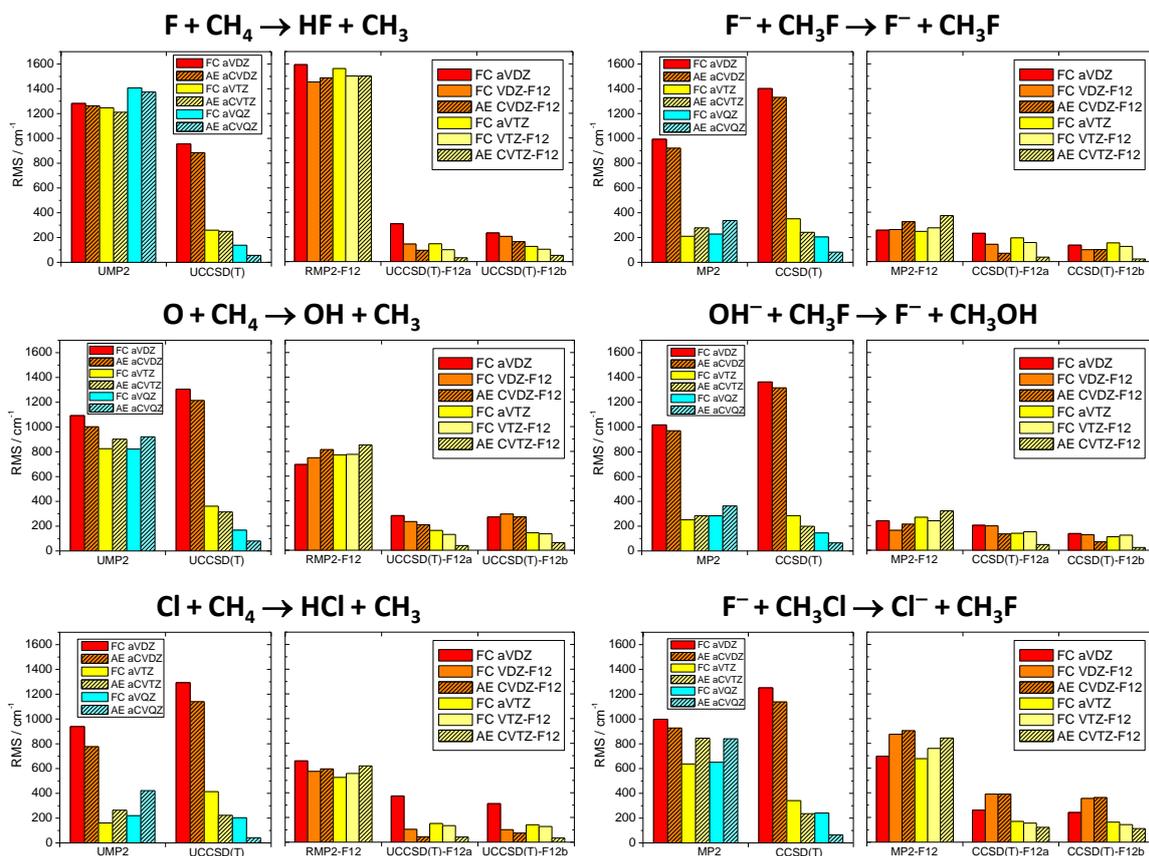
A fent említett 15 geometriánál elvégeztünk AE-CCSD(T)-F12b/cc-pCVQZ-F12 számításokat minden reakció esetén, ahol AE (*all electron*) az összes elektron (törzs és vegyérték) korrelációját jelenti. Ezen az elméleti szinten számolt energiák 35 cm^{-1} -es (0,1

kcal mol⁻¹) pontossággal megegyeznek a teljes bázishoz tartozó eredményekkel [25], ezért ezeket a nagy pontosságú energiákat használjuk referenciaként, amikor a különböző *ab initio* módszerek és bázisok pontosságát teszteljük.

A különböző standard és F12 módszerek és bázisok pontosságát az $X + CH_4$ [$X = F, O(^3P)$ és Cl] és $X^- + CH_3Y$ [$X/Y = F/F, OH/F$ és F/Cl] reakciók esetén a 3. ábra mutatja. Az adott módszer/bázis pontosságát a következő RMS hibával jellemezzük:

$$\left(\frac{1}{15} \sum_{i=1}^{15} [E_i(\text{módszer/bázis}) - E_i(\text{AE-CCSD(T)-F12b/cc-pCVQZ-F12})]^2 \right)^{1/2}, \quad (1)$$

ahol minden E_i relatív a megfelelő elméleti szinten számolt, a reaktánsok szerkezetéhez tartozó referencia energiára.



3. ábra. Különböző standard és explicit-korrelált F12 *ab initio* elméleti szint RMS hibája az $X + CH_4$ [$X = F, O(^3P), Cl$] és az $X^- + CH_3Y$ [$X/Y = F/F, OH/F, F/Cl$] reakciók esetén [25]. Az RMS hibákat a 2. ábrán mutatott 15 energiapont pontossága alapján számítjuk. A nagypontosságú referencia adatokat az AE-CCSD(T)-F12b/cc-pCVQZ-F12 szinten kaptuk.

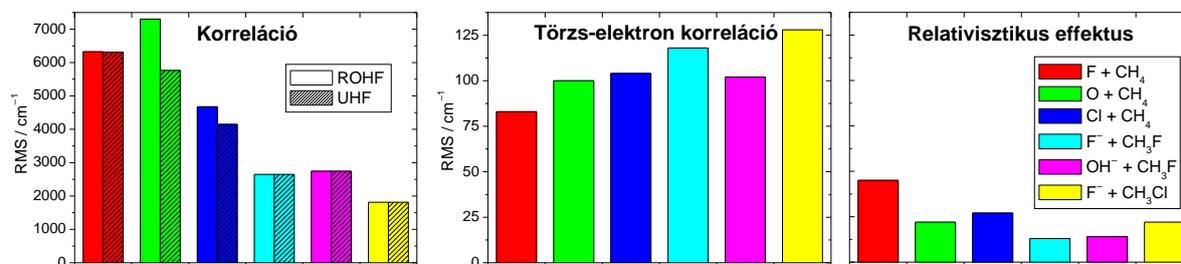
Ahogy a 3. ábra mutatja az MP2 módszer hibája az aug-cc-pVDZ bázissal általában $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ ($\sim 3 \text{ kcal mol}^{-1}$). A $\text{Cl} + \text{CH}_4$, $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{F}$ és a $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{F}$ reakciók esetén ez az RMS hiba $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$ -re csökken ha aug-cc-pVTZ vagy aug-cc-pVQZ bázist használunk. A F , $\text{O} + \text{CH}_4$ és $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{Cl}$ reakciók esetén viszont a bázis méretének növelése jelentős javulást nem eredményez. Érdekes, hogy a CCSD(T)/aug-cc-pVDZ a legpontatlanabb (az RMS hibák általában nagyobbak, mint 1200 cm^{-1}) majdnem minden reakció esetén, tehát ez az elméleti szint nem javasolt PES fejlesztéshez. Az első olyan elméleti szint, ami eléri a kémiai pontosságot -1 kcal mol^{-1} (350 cm^{-1}) – a CCSD(T)/aug-cc-pVTZ.

Az explicit-korrelált F12 módszerek^{47,49,50} jelentősen gyorsabban konvergálnak, mint a standard korrelációs módszerek. Általában egy dupla- ζ bázis legalább tripla- ζ pontosságú eredményeket ad, ha az F12 módszereket a standardokhoz hasonlítjuk. Így a CCSD(T)/aug-cc-pVDZ elméleti szint nagy RMS hibája ($\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$) $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$ -re csökken amikor CCSD(T)-F12 számítást végzünk az aug-cc-pVDZ vagy a cc-pVDZ-F12 bázissal. Ha az aug-cc-pVTZ vagy a cc-pVTZ-F12 bázist használjuk, a CCSD(T)-F12 módszer RMS hibája $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$ -re csökken. A fentiek alapján a CCSD(T)-F12 módszert ajánljuk PES fejlesztésre.

A *focal-point analysis*^{57,58} elvét követve különböző kompozit módszerek teljesítményét is teszteltük. A kompozit energiákat az $A/\text{kis} + B/\text{nagy} - B/\text{kis}$ képlet alapján számoltuk, ahol „A” és „B” egy drágább és egy olcsóbb *ab initio* módszer, „kis” és „nagy” pedig a bázis méretét jelöli. A fenti kompozit módszertől A/nagy pontosságot várhatunk, anélkül hogy a komoly számítási igényű A/nagy számítást elvégeznénk. Például a CCSD(T)/aug-cc-pVDZ + MP2/aug-cc-pVQZ – MP2/aug-cc-pVDZ kompozit módszer RMS hibái a $\text{F} + \text{CH}_4$, $\text{O} + \text{CH}_4$, $\text{Cl} + \text{CH}_4$, $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{F}$, $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{F}$ és $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{Cl}$ reakciókra rendre 176(138), 206(168), 192(203), 283(205), 190(145) és 253(241) cm^{-1} , ahol a zárójelekben a CCSD(T)/aug-cc-pVQZ módszer RMS hibáit mutatjuk [25]. Megfigyelhetjük, hogy ez a kompozit módszer CCSD(T)/aug-cc-pVQZ minőségű eredményeket ad egy MP2/aug-cc-pVQZ számítás költségén. Ezért a kompozit módszerek alkalmazását is javasoljuk a PES fejlesztések során, különösen akkor, ha nincs hozzáférésünk F12 számítások elvégzésére alkalmas programcsomagokhoz.

A 4. ábra világosan mutatja, hogy az elektronkorreláció igen fontos szerepet játszik a hat vizsgált reakció leírásában, hiszen a Hartree–Fock (HF) módszer³² – amely nem írja le az elektronkorrelációt – RMS hibái $4000\text{--}8000 \text{ cm}^{-1}$ az absztrakciós és $1500\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$ a szubsztitúciós reakciókra. A nagy RMS hibák alapján megállapíthatjuk, hogy a HF módszeren alapuló (direkt) dinamika szimulációk igen pontatlanok lehetnek. A törzs elektronok

korrelációjának hatását és a skaláris relativisztikus effektust szintén vizsgáltuk, ahogy a 4. ábra mutatja. A törzs-korrelációs effektusnak (ami magában foglalja a törzs–törzs és törzs–vegyérték elektronkorrelációt) 80–130 cm^{-1} -es hatása van a relatív energiákra mind a hat reakció esetében. A kémiai pontosság (350 cm^{-1}) elérhető a törzs-korreláció elhanyagolása mellett is, de azért ezt az effektust érdemes figyelembe venni, ha valóban nagy pontosságot szeretnénk elérni, vagy ha nehéz atomokat (pl. Br, I, stb.) is tartalmazó rendszert vizsgálunk. Ahogy várhatjuk, a skaláris relativisztikus effektusok kisebbek, mint a törzs-korreláció hatása. A vizsgált hat reakció esetén a skaláris relativisztikus effektusok 10 és 50 cm^{-1} között vannak. Ezért az első három periódusba tartozó atomokat magában foglaló poliatomos reakciók esetén elhanyagolhatjuk a skaláris relativisztikus effektust. Természetesen a számítógépek és az elméleti módszerek fejlődése talán már a közeljövőben lehetővé/szükségessé teszi a skaláris relativisztikus korrekció figyelembe vételét nagy-pontosságú PES fejlesztések során. Egy másik fontos relativisztikus effektus a spin-pálya (*spin-orbit*, SO) csatolás,⁶³ ami nyílt héjú rendszerek esetén különösen fontos lehet. Ugyan, ezt az effektust is sokszor elhanyagolják a PES fejlesztések során, az elmúlt években a F, Cl és Br + CH₄ reakciókra a SO korrekciót is figyelembe vevő PES-eket fejlesztettem ki [9,13,21], amelyeket az V. fejezetben tárgyalom részletesen.



4. ábra. A 15 Hartree–Fock/aug-cc-pCVQZ, a 15 *frozen-core* CCSD(T)/aug-cc-pCVQZ és a 15 Douglas–Kroll AE-CCSD(T)/aug-cc-pCVQZ energia RMS eltérése az AE-CCSD(T)/aug-cc-pCVQZ energia pontoktól az $X + \text{CH}_4$ [$X = \text{F}, \text{O}(^3\text{P}), \text{Cl}$] és az $X^- + \text{CH}_3\text{Y}$ [$X/\text{Y} = \text{F}/\text{F}, \text{OH}/\text{F}, \text{F}/\text{Cl}$] reakciók esetén [25].

II. 3. Illesztés

A potenciális energia felületet egy analitikus függvénnyel reprezentáljuk, amelynek szabad paramétereit *ab initio* energiapontokra történő illesztéssel határozzuk meg [10]. A megfelelő függvényalak megválasztásakor fontos figyelembe venni a PES fizikai

tulajdonságait, azaz, hogy a PES invariáns a (a) translációra, (b) rotációra és az (c) azonos atomok bármely permutációjára. Az (a) és (b) feltételek teljesíthetők egy megfelelő ún. belső koordinátarendszer használatával, hiszen például az atom-atom távolságok, kötésszögek, torziós szögek nem változnak a teljes rendszer eltolásának és/vagy elforgatásának hatására. A (c) feltétel teljesítése kevésbé triviális. Számos PES fellelhető az irodalomban, amely nem teljesíti a (c) követelményt, annak ellenére, hogy egy kémiai reakció tanulmányozása során a permutációs szimmetria sérülésének komoly hatása lehet a dinamikára. Például a CH_4 molekula reakcióit tanulmányozva egy permutációra nem invariáns PES-en végzett dinamika szimuláció a kémiaiailag azonos H atomokra különböző reaktivitást mutathat, ami természetesen nem felel meg a valóságnak.

Az általunk alkalmazott permutációra invariáns polinom módszer⁴² teljesíti a fent említett mindhárom követelményt. Az ún. Morse-típusú koordinátákat használjuk, azaz $y_{ij} = \exp(-r_{ij}/a)$, ahol r_{ij} atom-atom távolságokat jelöl és a egy rögzített paraméter, ami tipikusan 2 vagy 3 bohr. Az r_{ij} koordinátákkal ellentétben az y_{ij} változók felhasználásával biztosíthatjuk a PES-ek korrekt aszimptotikus viselkedését. Az r_{ij} és y_{ij} koordináták természetesen biztosítják a PES eltolási és forgási invarianciáját. Egy N -atomos rendszer esetén felhasználjuk az összes $N(N-1)/2$ atom-atom koordinátát, ami $N > 4$ esetén több mint a független belső koordináták száma ($3N-6$). Ennek ellenére praktikus az y_{ij} ($i = 1, \dots, N-1; j = i+1, \dots, N$) koordináták használata, mert így kaphatunk egy permutációra zárt koordinátakészletet. A PES-t a következő függvényalakkal adjuk meg:

$$V = \sum_{\mathbf{n}=0}^N C_{\mathbf{n}} \mathcal{S}(y_{12}^{n_{12}} y_{13}^{n_{13}} y_{14}^{n_{14}} \cdots y_{23}^{n_{23}} y_{24}^{n_{24}} \cdots), \quad (2)$$

ahol \mathcal{S} egy ún. szimmetrizáló operátor és $C_{\mathbf{n}}$ [$\mathbf{n} = (n_{12}, n_{13}, n_{14}, \dots, n_{23}, n_{24}, \dots)$] jelöli azokat a koefficienseket, amiket egy súlyozott lineáris legkisebb négyzetes illesztéssel határozzuk meg. Jelöljük D -vel az illesztés fokát, ami a következő megszorítást jelenti az \mathbf{n} vektor elemeire:

$$\sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N n_{ij} \leq D. \quad (3)$$

Az \mathcal{S} operátor biztosítja, hogy a (2)-es egyenletben szereplő minden tag explicite invariáns az azonos atomok permutációjára.

Az invariáns polinomok elméletének⁴² alkalmazásával elegánsan és hatékonyan reprezentálhatjuk a PES függvényeket:

$$V(\mathbf{y}) = \sum_{n=0}^M h_n[\mathbf{p}(\mathbf{y})]q_n(\mathbf{y}), \quad (4)$$

ahol h_n az elsődleges invariáns polinomok $[\mathbf{p}(\mathbf{y})]$ polinomja és $q_n(\mathbf{y})$ jelöli a másodlagos invariáns polinomokat. A gyakorlatban ezt a szofisztikált módszert alkalmazzuk a PES-ek illesztéséhez, mert a (4)-es egyenlet sokkal hatékonyabban implementálható, mint a (2)-es képlet.

Az illesztéssel meghatározandó koefficiensek száma az illesztés fokától, az atomok számától és a permutációs szimmetriától függ. $N = 3-5$ és $D = 5-8$ esetén az összes lehetséges „molekulatípusra” a koefficiensek számát az 1. táblázat mutatja. Egy adott molekulatípuson az azonos permutációs szimmetriával rendelkező rendszereket értjük. Például a H_2O , H_2S , CO_2 , stb. az A_2B típusba, míg az általam is vizsgált $\text{F} + \text{CH}_4$, $\text{Cl} + \text{CH}_4$, stb. reakciók az A_4BC , a $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{Cl}$ az A_3BCD és a $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{F}$ az $\text{A}_3\text{B}_2\text{C}$ típusba tartoznak. Ahogy az 1. táblázat is mutatja, a koefficiensek száma jelentősen lecsökken a permutációs szimmetria növelésével. Öt különböző atom (ABCDE) és hatod-fokú illesztés ($D = 6$) esetén a koefficiensek száma 8008, ami kb. felére csökken, ha van két azonos atom (A_2BCD) és mindössze 140, ha mind az öt atom azonos (A_5 , például a H_5^+ molekulaion). Ha egy N -atomos rendszer minden atomja különböző, akkor a koefficiensek számát a következő képlet adja meg:

$$\sum_{k=0}^D \binom{n+k-1}{k}, \quad (5)$$

ahol n az atom-atom koordináták száma, azaz $N(N-1)/2$.

Végül fontoljunk meg néhány egyszerű példát. ABC molekulatípus esetén az elsődleges invariáns polinomok: $p_1 = y_{12}$, $p_2 = y_{13}$ és $p_3 = y_{23}$. Egy hatod-fokú illesztés 84 koefficiens ad, amit kiszámolhatunk az $n = 3$ és $D = 6$ (5)-ös egyenletbe történő behelyettesítésével. Az A_2B molekulatípusra $p_1 = y_{12}$, $p_2 = (y_{13} + y_{23})/2$ és $p_3 = (y_{13}^2 + y_{23}^2)/2$, ahol y_{12} a két A atomhoz tartozik. Ebben az esetben egy hatod-fokú illesztés esetén a koefficiensek száma 50. Az A_3 molekulatípusnál pedig $p_k = (y_{12}^k + y_{13}^k + y_{23}^k)/3$ [$k = 1, 2, 3$] és $D = 6$ esetén a koefficiensek száma mindössze 23.

A PES illesztés elméletéről részletesebben olvashatunk a 42 és a [10] referenciákban. Az $\text{X} + \text{CH}_4$ és az $\text{X}^- + \text{CH}_3\text{Y}$ PES-ek illesztésének részleteit az V. 2. és a VI. 2. fejezetekben tárgyalom.

1. táblázat. A koefficiensok száma az illesztés fokának (D) függvényében különböző molekulatípusok esetén

Molekula	$D = 5$	$D = 6$	$D = 7$	$D = 8$
A_3	16	23	31	41
A_2B	34	50	70	95
ABC	56	84	120	165
A_4	40	72	120	195
A_3B	103	196	348	590
A_2B_2	153	291	519	882
A_2BC	256	502	918	1589
ABCD	462	924	1716	3003
A_5	64	140	289	580
A_4B	208	495	1101	2327
A_3B_2	364	889	2022	4343
A_3BC	636	1603	3737	8163
A_2B_2C	904	2304	5416	11910
A_2BCD	1632	4264	10208	22734
ABCDE	3003	8008	19448	43758

III. A kvázi-klasszikus trajektória módszer

III. 1. Bevezetés

Reakciódinamikai számításokat végezhetünk kvantummechanikai és klasszikus mechanikai módszerekkel. Az előbbi manapság rutin feladatnak tekinthető háromatomos rendszerek esetén, viszont az általam vizsgált 6-atomos reakciók teljes-dimenziós részletes kvantumdinamikai vizsgálata 2014 előtt nem volt kivitelezhető. (Welsch és Manthe⁶⁴ 2014-ben publikálták az első teljes-dimenziós integrális hatáskeresztmetszet (*integral cross section*, ICS) számítást a $H + CH_4$ reakcióra.) Ezért rendszerint redukált-dimenziós modelleket^{65–74} alkalmaznak a 6-atomos reakciók kvantummechanikai vizsgálatakor és általában csak az ICS számítására van lehetőség. Kísérletileg viszont differenciális hatáskeresztmetszetek (*differential cross section*, DCS) is mérhetőek.

Mivel a kvantumdinamikai módszerek számítási igénye exponenciálisan skálázódik a rendszer méretével és a tapasztalat szerint a magok mozgása jól leírható a klasszikus mechanika törvényei szerint, a poliatomos kémiai reakciókat általában klasszikus módszerekkel szimuláljuk. Gáz fázisú reakciók esetén a kvázi-klasszikus trajektória⁷⁵ (*quasi-classical trajectory*, QCT) módszer alkalmazása terjedt el. A QCT módszer speciális kvázi-klasszikus kezdeti feltételeket alkalmaz, ahol a reaktánsok energiáját úgy választjuk meg, hogy az megfeleljen egy kvantummechanikai rezgési-forgási állapot energiájának. A tapasztalat szerint a QCT módszer sokkal realiztikusabb eredményeket ad, mint egy teljesen klasszikus molekuladinamika szimuláció, ahol a 0 K hőmérséklet 0 energiának felel meg, míg a QCT módszer esetén 0 K-en is rendelkezik a rendszer zérusponthoz tartó energiával.

Az alábbiakban részletesen bemutatom hogyan definiálhatjuk a kvázi-klasszikus kezdeti feltételeket (III. 2.). A kezdeti koordináták és sebességek ismeretében a trajektóriákat jól ismert numerikus módszerek alkalmazásával (pl. Verlet algoritmus⁷⁶) fejlesztjük az időben. Más szavakkal azt mondhatjuk, hogy numerikusan megoldjuk a Newton-féle – pontosabban Hamilton-féle – mozgásegyenleteket. Az atom-atom távolságok változását követve el tudjuk dönteni mikor érdemes leállítani a numerikus integrálást. Ezek után következik a trajektóriák részletes elemzése, azaz az ICS, DCS, a termékek belső energia eloszlásának, stb. számítása, amit a III. 3. fejezetben részletesen tárgyalok. Kiemelném, hogy a III. 3.1. és a III. 3.2. alfejezetekben a poliatomos QCT termékelemzéssel kapcsolatos saját módszerfejlesztési eredményeimet [4,17] mutatom be, amelyek kulcsszerepet játszanak a IV–VI. fejezetekben leírt alkalmazások során, és amelyeket több kutatócsoport is sikeresen alkalmazott az elmúlt években.

III. 2. Kezdeti feltételek

A kezdeti kvázi-klasszikus rezgési állapotot normál-mód mintavételezéssel adjuk meg. Egy N -atomos reaktáns normál koordinátáit és a hozzájuk tartozó impulzusokat a következő képletek alkalmazásával kapjuk:

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

ahol $R_k \in [0, 1]$ egy random szám (minden módushoz (k -hoz) különböző R_k tartozik), ω_k a harmonikus frekvenciákat jelöli és a módusok energiái a jól ismert $E_k = (n_k + 1/2)\omega_k$ képlet alapján számolhatóak. A kvázi-klasszikus alapállapotot definiálhatjuk, ha minden n_k rezgési kvantumszámot nullának választunk. Mód-specifikus gerjesztett rezgési állapotot is definiálhatunk, ha a megfelelő rezgési kvantumszámnak a kívánt gerjesztésnek megfelelő pozitív egész értéket adunk. Megjegyzendő, hogy minden egyes módus harmonikus rezgési energiája klasszikusan a

$$E_k = \frac{P_k^2}{2} + \frac{\omega_k^2 Q_k^2}{2} \quad (7)$$

képlettel számítható és a (6)-os képletek alapján definiált P_k és Q_k kielégítik a (7)-es egyenletet.

Miután a $\mathbf{Q} = (Q_1, Q_2, \dots, Q_{3N-6})$ és $\mathbf{P} = (P_1, P_2, \dots, P_{3N-6})$ értékeket a (6)-os képletek alapján megválasztottuk, a következő transzformációval kiszámítjuk a megfelelő \mathbf{q} és \mathbf{p} Descartes koordinátákat:

$$\mathbf{q} = \mathbf{q}_e + \mathbf{M}^{-1/2} \mathbf{I} \mathbf{Q} \quad \text{és} \quad \mathbf{p} = \mathbf{M}^{1/2} \mathbf{I} \mathbf{P}, \quad (8)$$

ahol a \mathbf{q}_e vektor tartalmazza az egyensúlyi Descartes koordinátákat, \mathbf{M} egy diagonális mátrix, amely a főátlójában az atomok tömegeit tartalmazza és \mathbf{I} a normál-mód sajátvektorokat tartalmazó transzformációs mátrix.

A fenti transzformáció után keletkező impulzus momentumot kiszámítjuk a következő klasszikus képlettel:

$$\mathbf{j}_0 = \sum_{i=1}^N \mathbf{q}_i \times \mathbf{p}_i. \quad (9)$$

A kívánt \mathbf{j} impulzus momentumot a sebesség vektorok módosításával állíthatjuk be:

$$\mathbf{v}_i = \mathbf{v}_i^0 + \boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{q}_i, \quad (10)$$

ahol $\boldsymbol{\Omega} = \mathbf{I}^{-1}(\mathbf{j} - \mathbf{j}_0)$ és \mathbf{I} a tehetetlenségi nyomaték tenzor.

Ezután a \mathbf{q} és \mathbf{v} koordináták és az alkalmazott PES felhasználásával kiszámítjuk a reaktáns molekula belső energiáját:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i (\mathbf{v}_i)^T + V(\mathbf{q}) - V(\mathbf{q}_e). \quad (11)$$

Mivel a PES (V) anharmonikus, E nem egyezik meg pontosan a beállítani kívánt $E(\mathbf{n}) = \sum_{k=1}^{3N-6} E_k + E_{\text{rot}}$ energiával, ahol $\mathbf{n} = (n_1, n_2, \dots, n_{3N-6})$ és E_{rot} a forgási energia, amit pl. a merev pörgettyű energiaformuláival számíthatunk a forgási kvantumszámok függvényében, amelyek mintavételezésére később visszatérünk. Az E és $E(\mathbf{n})$ összehangolására egy iteratív eljárást alkalmazunk. Először skálázzuk a Descartes koordinátákat és impulzusokat:

$$\mathbf{q}' = \mathbf{q}_e + (\mathbf{q} - \mathbf{q}_e)(E(\mathbf{n})/E)^{1/2} \quad \mathbf{p}' = \mathbf{p}(E(\mathbf{n})/E)^{1/2}, \quad (12)$$

majd az új \mathbf{q}' és \mathbf{p}' felhasználásával újra végigmegyünk a (9), (10) és (11) egyenletekben definiált lépéseken. Az iterációt addig folytatjuk, amíg $|E - E(\mathbf{n})|$ egy adott tolerancia érték alá csökken.

Kutatásaim során általában olyan QCT számításokat végeztem, ahol a reaktánsok forgási impulzus momentuma zérus, azaz a fenti egyenletekben $\mathbf{j} = \mathbf{0}$. 2014-ben kezdtük el a forgás reaktivitásra gyakorolt hatását vizsgálni a $\text{Cl} + \text{CHD}_3$ [29] és $\text{O}(^3\text{P}) + \text{CHD}_3$ [30] reakciók esetében. Mivel a CHD_3 molekula egy szimmetrikus pörgettyű, amely J és K forgási kvantumszámokkal jellemezhető, az alábbiakban a JK specifikus kezdeti feltételek mintavételezését mutatom be röviden. Főtehetetlenségi nyomaték rendszerben (*principal axis system*, PAS) adott J és K esetén az impulzus momentum hosszát és három komponensét a következő képletekkel számítjuk:

$$j = \sqrt{J(J+1)} \quad (13)$$

$$j_z^{\text{PAS}} = K \quad (14)$$

$$j_x^{\text{PAS}} = (j^2 - j_z^2)^{1/2} \sin 2\pi R \quad (15)$$

$$j_y^{\text{PAS}} = (j^2 - j_z^2)^{1/2} \cos 2\pi R \quad (16)$$

ahol $R \in [0, 1]$ egy random valós szám. (Megjegyzendő, hogy a \mathbf{j}^{PAS} vektor komponensei kielégítik a $(j_x^{\text{PAS}})^2 + (j_y^{\text{PAS}})^2 + (j_z^{\text{PAS}})^2 = j$ egyenletet.) Ezután a \mathbf{j}^{PAS} vektort áttranszformáljuk a QCT számítás során alkalmazott térben rögzített Descartes koordináta-rendszerbe. A Descartes koordinátákban kapott \mathbf{j} vektornak megfelelő impulzus momentumot a (10)-es egyenlet alkalmazásával állítjuk be.

Bimolekuláris reakció esetén a következő lépés a reaktáns molekulák random orientációjának beállítása. Az egyszerűség kedvéért vizsgáljuk meg az atom + poliatom reakciók esetét. A poliatomos reaktáns fentiekben leírt módon mintavételezett, tömegközépponti rendszerbe transzformált \mathbf{q} és \mathbf{v} Descartes koordinátáit elforgatjuk:

$$\mathbf{q} = \mathbf{R}(\theta, \phi, \psi)\mathbf{q} \quad \mathbf{v} = \mathbf{R}(\theta, \phi, \psi)\mathbf{v}, \quad (17)$$

ahol \mathbf{R} a forgatási mátrix. Az Euler szöveget véletlenszerűen választjuk a következő képletek alapján:

$$\cos \theta = 2R_1 - 1 \quad \phi = 2\pi R_2 \quad \psi = 2\pi R_3, \quad (18)$$

ahol R_1, R_2 és R_3 különböző random valós számok 0 és 1 között.

Mivel a poliatomos reaktánsnak (A) random orientációja van a tércentrált koordinátarendszerben a B atomot elhelyezhetjük például az xy síkban. Feltételezve, hogy A tömegközéppontja az origóban van, B Descartes koordinátáit a következőképpen adhatjuk meg:

$$x = \sqrt{s^2 - b^2} \quad y = b \quad z = 0, \quad (19)$$

ahol s az A és B tömegközéppontjainak kezdeti távolsága és b az ún. ütközési paraméter.

Végül A és B relatív sebességét ($v_{\text{rel}} = [2E_{\text{coll}}(m_A + m_B) / (m_A m_B)]^{1/2}$, ahol E_{coll} az ütközési energia (*collision energy*) és m_A és m_B az A és B tömegei) megadhatjuk az x tengely mentén, azzal a megszorítással, hogy a teljes rendszer tömegközéppontja nyugalomban marad. A relatív sebesség vektor (x, y, z) elemei az A minden atomjára $(m_B / (m_A + m_B)v_{\text{rel}}, 0, 0)$ és a B atomra $(-m_A / (m_A + m_B)v_{\text{rel}}, 0, 0)$.

III. 3. Végző feltételek

Bimolekuláris reakciók esetén általában rögzített ütközési energia, rezgési és forgási kvantumszámok mellett végzünk QCT számításokat és egy adott ütközési paraméter esetén a reakcióvalószínűséget megkaphatjuk, mint

$$P(b, E_{\text{coll}}, \mathbf{n}, J, K) = \frac{N_r(b, E_{\text{coll}}, \mathbf{n}, J, K)}{N_{\text{össz}}(b, E_{\text{coll}}, \mathbf{n}, J, K)}, \quad (20)$$

ahol N_r a reaktív trajektóriák száma az $N_{\text{össz}}$ darab trajektóriából és feltételeztük, hogy az egyik reaktáns egy szimmetrikus pörgettyű (\mathbf{n} rezgési és JK forgási kvantumszámok), a másik pedig egy atom (nincs rezgés és forgás). A reakció hatáskeresztmetszetét a következő integrál adja meg:

$$\sigma(E_{\text{coll}}, \mathbf{n}, J, K) = \int_0^{b_{\text{max}}} 2\pi b P(b, E_{\text{coll}}, \mathbf{n}, J, K) db, \quad (21)$$

ahol b_{max} a maximális ütközési paraméter ahol a reakció még éppen lejátszódik, azaz $P(b > b_{\text{max}}) = 0$.

A gyakorlatban általában ekvidisztáns rögzített b értékeknél futtatunk trajektóriákat, és az ütközési hatáskeresztmetszetet numerikus integrálással számítjuk:

$$\sigma(E_{\text{coll}}, \mathbf{n}, J, K) = \pi \sum_{n=1}^{n_{\text{max}}} [b_n - b_{n-1}] [b_n P(b_n, E_{\text{coll}}, \mathbf{n}, J, K) + b_{n-1} P(b_{n-1}, E_{\text{coll}}, \mathbf{n}, J, K)], \quad (22)$$

ahol $b_n = n \times d$ [$n = 0, 1, \dots, n_{\text{max}}$] és d általában 0,5 bohr. A b paramétert mintázhatjuk $b = \sqrt{R} b_{\text{max}}$ szerint is, ahol R egy random szám 0 és 1 között, és ekkor a hatáskeresztmetszet megkaphatjuk egyszerűen, mint $\sigma = (N_r / N_{\text{össz}}) \pi b_{\text{max}}^2$. Megjegyzendő, hogy a kétféle b mintázási módszer azonos eredményekhez konvergál a trajektóriák számának növelésével és a d csökkentésével.

III. 3.1. Poliatomos termékek mód-specifikus rezgési analízise

A modern kísérleti technikák lehetővé teszik a poliatomos termékek specifikus rezgési állapotainak detektálását. Például Liu és munkatársai az $X + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HX} + \text{CH}_3$ [$X = \text{F}, \text{Cl}$ és O] reakciókban képződő metil gyök rezgési alapállapotát és a ν_2 rezgési módus különböző felhangjait tudják mérni.^{18–22} Ezen mód-specifikus reakció valószínűségekv kvázi-klasszikus számítása meg az elmúlt évtizedben is kihívást jelentett az elmélet számára, és még manapság sem tekinthető teljesen rutinszerűnek. Schatz és munkatársai^{77,78} már korábban sikeresen alkalmazták a szemi-klasszikus kvantálás módszerét háromatomos molekulákra, de a módszer kiterjesztése már négyatomos molekulák esetében is problémás. Ezért mi 2009-ben kidolgoztunk egy hatékony és praktikus módszert [4], ami akár sokatomos molekulák mód-specifikus rezgési QCT analízisét is lehetővé teszi.

A poliatomos termékelemzés első lépése a végső szerkezethez – amelynek Descartes koordinátái \mathbf{r}_i ($i = 1, 2, \dots, N$) – egy referencia (minimum, \mathbf{r}_i^{eq}) szerkezet rendelése, amelyből normál módus kitérítésekkel az N -atomos termékmolekula koordinátái megkaphatók. A referencia geometria Descartes koordinátáit különböző módszerek alkalmazásával találhatjuk meg:

- (1) Alkalmazhatunk egy gradiensre alapuló geometriaoptimaló eljárást az \mathbf{r}_i szerkezetből kiindulva. A gradiens követve megtalálhatjuk a legközelebbi minimumot anélkül, hogy jelentősen elforgatnánk a szerkezetünket a tércentrált Descartes koordináta-rendszerben. Ez a módszer különösen akkor lehet hasznos, amikor a minimum energiájú szerkezetet előzetesen nem ismerjük és/vagy több/sok minimuma van a potenciális energia felületnek. Ez a helyzet például folyadékokban vagy szilárd fázisokban, ahol Stillinger és Weber a *steepest descent* módszert alkalmazta, hogy különböző konfigurációkat egy adott minimumhoz rendeljen.⁷⁹
- (2) Kisebb rendszerek esetén a releváns minimum szerkezetet előre ismerhetjük, így csak az \mathbf{r}_i és \mathbf{r}_i^{eq} koordináták optimális relatív orientációját kell megtalálnunk. Ezt elérhetjük a

$$\sum_{i=1}^N \|\mathbf{C}(\theta, \phi, \psi) \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_i^{\text{eq}}\|^2 \quad (23)$$

minimalizálásával a három Euler szög (θ, ϕ, ψ) szerint, vagy a

$$\sum_{i=1}^N m_i \mathbf{r}_i^{\text{eq}} \times (\mathbf{C}(\theta, \phi, \psi) \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_i^{\text{eq}}) = \mathbf{0} \quad (24)$$

egyenlet megoldásával, amivel a forgási Eckart feltételt⁸⁰ elégítjük ki. A (23)-as és (24)-es egyenletekkel definiált eljárások közeli kapcsolatban vannak egymással, hiszen ha tömegskálázott koordinátákat használunk a (23)-as képletben, akkor a (23)-as kifejezést minimalizáló \mathbf{C} mátrix kielégíti a (24)-es egyenletben definiált Eckart feltételt.

Mivel a QCT számítások során a termékmolekulák egyensúlyi szerkezete általában ismert, érdemes a (2)-es módszert követnünk. A (24)-es egyenlet megoldására Dymarsky és Kudin közöltek egy elegáns általános módszert.⁸¹ Az alábbiakban lépésről lépésre tárgyalom a saját implementációm [17], ami gyakorlatilag bármelyik QCT termékelemző kódhoz hozzáadható, és amivel poliatomos molekulák mód-specifikus rezgési eloszlásait számíthatjuk. Jelölje az N -atomos termékmolekula Descartes koordinátáit és sebességeit tömegközépponti rendszerben \mathbf{r}_i és \mathbf{v}_i és m_i ($i = 1, 2, \dots, N$) az egyes atomok tömegeit.

- (1) Feltételezzük, hogy a termékmolekula egyensúlyi szerkezetét ismerjük, és a hozzá tartozó Descartes koordináták tetszőleges tércentrált tömegközépponti rendszerben \mathbf{r}_i^{eq} ($i = 1, 2, \dots, N$). Az \mathbf{r}_i^{eq} geometriában normál mód analízis végzünk, ami (nemlineáris egyensúlyi szerkezet esetén) megadja a $3N-6$ nem-nulla harmonikus frekvenciát (ω_k) és az ortogonális transzformációs mátrixot ($\mathbf{I} \in \mathfrak{R}^{(3N-6) \times 3 \times N}$), ami a tömegskálázott

Descartes koordinátákból transzformál normál koordinátákba. Ezt a normál mód analízist csak egyszer kell elvégeznünk a termékelemzés kezdetekor, és később ugyanazt a referencia szerkezetet és \mathbf{I} mátrixot használjuk minden reaktív trajektória esetén. Viszont minden trajektória esetén az \mathbf{r}_i és \mathbf{v}_i koordinátákat és sebességeket elforgatjuk az \mathbf{r}_i^{eq} referencia geometriának megfelelő Eckart rendszerbe. Tehát az alábbi lépéseket minden reaktív trajektória esetén meg kell ismételni.

- (2) A termékmolekula impulzuszóráát nullára állítjuk a sebességvektorok módosításával

$$\mathbf{v}_i^{\text{nr}} = \mathbf{v}_i - \boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{r}_i, \quad (25)$$

ahol $\boldsymbol{\Omega} = \mathbf{I}^{-1} \mathbf{j}$, \mathbf{I}^{-1} az \mathbf{r}_i geometriához tartozó tehetetlenségi nyomaték tenzor inverze

és $\mathbf{j} = \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \times (m_i \mathbf{v}_i)$.

- (3) Az Eckart rendszerbe transzformáló \mathbf{C} mátrixot a következő képletek alkalmazásával kapjuk:

$$A_{n,m} = \sum_{i=1}^N m_i r_{i,n} r_{i,m}^{\text{eq}} \quad n, m = 1(x), 2(y), 3(z), \quad (26)$$

$$\mathbf{A}_1 = \mathbf{A}^T \mathbf{A} \text{ and } \mathbf{A}_2 = \mathbf{A} \mathbf{A}^T, \quad (27)$$

$$\mathbf{C} = \mathbf{U}_1 \mathbf{U}_2^T, \quad (28)$$

ahol az \mathbf{U}_1 és \mathbf{U}_2 mátrixok oszlopai tartalmazzák az \mathbf{A}_1 és \mathbf{A}_2 valós szimmetrikus mátrixok normált sajátvektorait. Az Eckart feltételeket egzaktul kielégítő Descartes koordinátákat és a hozzájuk tartozó sebességeket megkaphatjuk, mint $\mathbf{C} \mathbf{r}_i$ és $\mathbf{C} \mathbf{v}_i^{\text{nr}}$. Mielőtt továbblépünk fontos megfontolni, hogy a sajátvektorok előjele nem jól definiált, ezért nyolc különböző \mathbf{C} mátrix létezik, amelyek mind kielégítik az Eckart feltételeket. A számunkra hasznos \mathbf{C} mátrixot úgy találjuk meg, hogy előállítjuk mind a nyolc mátrixot:

$$\mathbf{C}^a = \mathbf{U}_1^a \mathbf{U}_2^T, \quad (29)$$

ahol

$$(\mathbf{U}_1^{\mathbf{a}})_{n,m} = (-1)^{a_m} (\mathbf{U}_1)_{n,m} \quad \mathbf{a} = (a_1, a_2, a_3) \quad a_1 = 1,2 \quad a_2 = 1,2 \quad a_3 = 1,2 \quad (30)$$

és az $\mathbf{a} = (a_1, a_2, a_3)$ szerint minimalizáljuk a $\sum_{i=1}^N \|\mathbf{C}^{\mathbf{a}} \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_i^{\text{eq}}\|^2$ kifejezést. Mostantól \mathbf{C} -vel jelöljük azt a transzformációs mátrixot, ami a legjobb átfedést adja $\mathbf{C}^{\mathbf{a}} \mathbf{r}_i$ és \mathbf{r}_i^{eq} között.

(4) A normál koordinátákat megkaphatjuk, mint

$$Q_k = \sum_{i=1}^N \sqrt{m_i} \mathbf{1}_{ki} \Delta \mathbf{r}_i \quad k = 1, 2, \dots, 3N-6, \quad (31)$$

ahol $\Delta \mathbf{r}_i = \mathbf{C} \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_i^{\text{eq}}$ és hasonlóan az impulzusok a normál koordináták terében

$$P_k = \sum_{i=1}^N \sqrt{m_i} \mathbf{1}_{ki} \mathbf{C} \mathbf{v}_i^{\text{nr}} \quad k = 1, 2, \dots, 3N-6. \quad (32)$$

(5) Minden egyes normál módus harmonikus rezgési energiáját számíthatjuk, mint

$$E_k = \frac{P_k^2}{2} + \frac{\omega_k^2 Q_k^2}{2} \quad k = 1, 2, \dots, 3N-6. \quad (33)$$

(6) A normál módusokhoz tartozó harmonikus hatásokat megkaphatjuk, mint

$$n'_k = \frac{E_k}{\omega_k} - \frac{1}{2} \quad k = 1, 2, \dots, 3N-6. \quad (34)$$

Az n_k rezgési kvantumszámokat az n'_k valós számok legközelebbi egész értékekre való kerekítésével kapjuk. Az $n_1, n_2, \dots, n_{3N-6}$ kvantumszámokhoz tartozó rezgési állapotot \mathbf{n} -el jelöljük.

III. 3.2. A Gaussian binning

Egy klasszikus szimuláció során kapott rezgési mód-specifikus hatások természetesen valós számok. A folytonos klasszikus eloszlásból egy ún. *binning* eljárással kaphatunk diszkrét eloszlást. A legegyszerűbb kvantálási módszer az ún. hisztogram binning (HB), amely megfelel a valós hatásértékek fent említett kerekítésének. A standard QCT számítások általában ezt a HB technikát alkalmazzák, ahol egy adott rezgési állapot valószínűsége

$$P_{\text{HB}}(\mathbf{n}) = \frac{N(\mathbf{n})}{N_{\text{traj}}}, \quad (35)$$

ahol $N(\mathbf{n})$ az \mathbf{n} rezgési állapotú termékek száma az összes trajektóriából (N_{traj}). Könnyen belátható, hogy a HB $n_k > n'_k$ esetben nem-nulla valószínűséget rendelhet olyan rezgési állapotokhoz, amelyek energetikailag nem elérhetőek.

1997-ben Bonnet javasolt egy ún. *Gaussian binning* (GB) módszert, amely kvantumeffektusokat is figyelembe vesz a rezgési elemzés során.⁸² A GB egy súlyt definiál minden egyes reaktív trajektóriához, ahol a súly annál nagyobb, minél közelebb van a klasszikus hatás egy egész értékhez. Kezdetben kétatomos termékmolekulákra alkalmazták a GB módszert,^{83,84,85} ahol a Gauss súlyt megkaphatjuk, mint

$$G_p(n) = \frac{\beta}{\sqrt{\pi}} e^{-\beta^2(n'_p - n)^2} \quad p = 1, 2, \dots, N(n) \quad (36)$$

ahol n'_p a p -edik termékhez tartozó hatás, n az egész rezgési kvantumszám és $\beta = 2\sqrt{\ln 2} / \delta$, ahol δ a Gauss függvény félértékszélessége. Mivel általában $\delta = 0,1$ értéket szokás használni, körülbelül tízszer annyi trajektória szükséges a GB módszer esetén, mint a HB használatakor az azonos statisztikai pontosság eléréséhez.

Az újabb kísérleti eredmények szimulációja szükségessé tette a GB módszer általánosítását poliatomos termékek esetére. Ilyenkor minden módushoz számolhatunk egy

$$G_p(n_k) = \frac{\beta}{\sqrt{\pi}} e^{-\beta^2(n'_{k,p} - n_k)^2} \quad p = 1, 2, \dots, N(\mathbf{n}), \quad (37)$$

súlyt és az N -atomos termékhez a következő súlyt rendelhetjük:

$$G_p(\mathbf{n}) = \prod_{k=1}^{3N-6} G_p(n_k) \quad p = 1, 2, \dots, N(\mathbf{n}). \quad (38)$$

A gyakorlati alkalmazások azt mutatták, hogy a GB módszer fenti általánosítása nagyon nem hatékony, hiszen $\delta = 0,1$ esetén nagyságrendileg 10^{3N-6} -szor több trajektória szükséges a HB-el azonos statisztikai pontosság eléréséhez, ami már egy 4-atomos termék esetében is extrém magas számítási kapacitást igényelne. Ezen probléma megoldására 2009-ben javasoltam egy módszert [4], ahol a súlyt a teljes rezgési energia alapján számoljuk a következő képlet szerint

$$G_p(\mathbf{n}) = \frac{\beta}{\sqrt{\pi}} e^{-\beta^2 \left(\frac{E(\mathbf{n}'_p) - E(\mathbf{n})}{2E(\mathbf{0})} \right)^2} \quad p = 1, 2, \dots, N(\mathbf{n}), \quad (39)$$

ahol $E(\mathbf{0})$ a harmonikus zérusponti energia (*zero-point energy*, ZPE) és az $E(\mathbf{n}'_p)$ és $E(\mathbf{n})$ definícióit pedig alább tárgyaljuk. A (39)-es egyenletben definiált módszert 1GB-nek hívják, mert csak egy Gauss súlyt tartalmaz függetlenül a módusok számától. Az 1GB módszer nagy előnye, hogy a szükséges trajektóriák száma csak kb. tízszer több mint a HB esetén, szemben a standard GB módszer számítási idejének exponenciális skálázódásával.

Az alábbiakban az 1GB súly három különböző számítási lehetőséget tárgyalom, amelyek az $E(\mathbf{n}'_p)$ és $E(\mathbf{n})$ energiák definícióiban különböznek.

(1) Ahogy 2009-ben javasoltuk, az $E(\mathbf{n}'_p)$ és $E(\mathbf{n})$ energiákat kiszámíthatjuk a harmonikus oszcillátor kvantummechanikai energiaformulájával [4]:

$$E(\mathbf{n}'_p) = \sum_{k=1}^{3N-6} \omega_k \left(n'_{k,p} + \frac{1}{2} \right) \quad (40)$$

és

$$E(\mathbf{n}) = \sum_{k=1}^{3N-6} \omega_k \left(n_k + \frac{1}{2} \right). \quad (41)$$

Megjegyzendő, hogy a fenti definíciókkal a következő reláció teljesül:

$$-0.5 \leq \frac{E(\mathbf{n}'_p) - E(\mathbf{n})}{2E(\mathbf{0})} < 0.5. \quad (42)$$

Később a víz dimer disszociációjának tanulmányozása során azt tapasztaltuk (lásd IV. 3.), hogy a harmonikus normál mód közelítés esetleges hibája miatt az $E(\mathbf{n}'_p)$ energiákat súlyosan fölülbecsülhetjük (különösen az egyensúlytól jelentősen eltérő szerkezetek esetén), és ezen a problémán az (1)-es pontban definiált 1GB módszer sem tud segíteni [12].

(2) Az (1)-es módszer fent említett problémájának megoldására 2011-ben javasoltuk [12], hogy az $E(\mathbf{n}'_p)$ klasszikus rezgési energiát számítsuk egzaktul a Descartes koordináták terében:

$$E(\mathbf{n}'_p) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_{i,p}^{\text{nr}} (\mathbf{v}_{i,p}^{\text{nr}})^T + V(\mathbf{r}_{1,p}, \mathbf{r}_{2,p}, \dots, \mathbf{r}_{N,p}) - V(\mathbf{r}_1^{\text{eq}}, \mathbf{r}_2^{\text{eq}}, \dots, \mathbf{r}_N^{\text{eq}}), \quad (43)$$

ahol $\mathbf{v}_{i,p}^{\text{nr}}$ a p -edik termék nulla impulzus momentumhoz tartozó sebessége és V az N -atomos termék potenciális energiája. Azaz a (2)-es megközelítés a fenti (43)-as képletet használja az $E(\mathbf{n}'_p)$ számítására és a (41)-es képletet az $E(\mathbf{n})$ meghatározására.

(3) 2012-ben javaslatot tettem a rezgési anharmonicitás figyelembe vételére úgy, hogy az $E(\mathbf{n})$ energiát másodrendű rezgési perturbáció számítás alkalmazásával határozzuk meg [17]:

$$E(\mathbf{n}) = \sum_{k=1}^{3N-6} \omega_k \left(n_k + \frac{1}{2} \right) + \sum_{k \geq l}^{3N-6} \chi_{k,l} \left(n_k + \frac{1}{2} \right) \left(n_l + \frac{1}{2} \right), \quad (44)$$

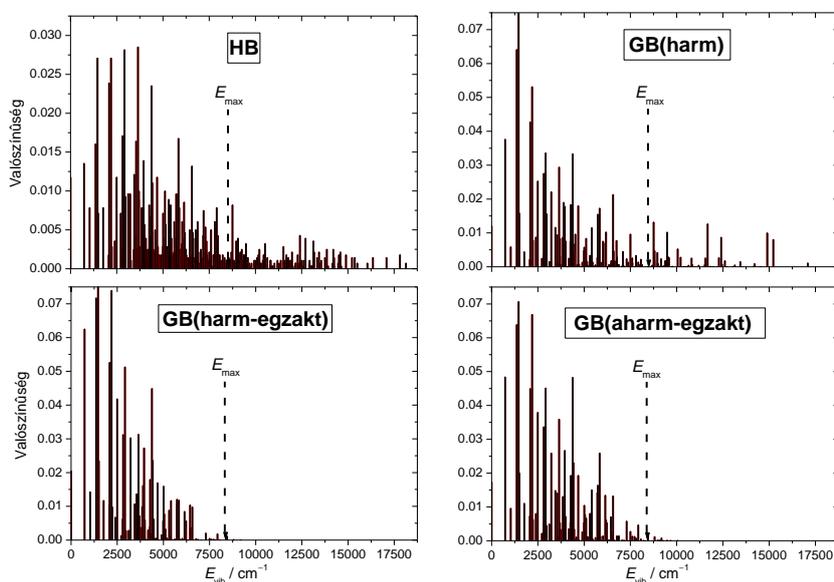
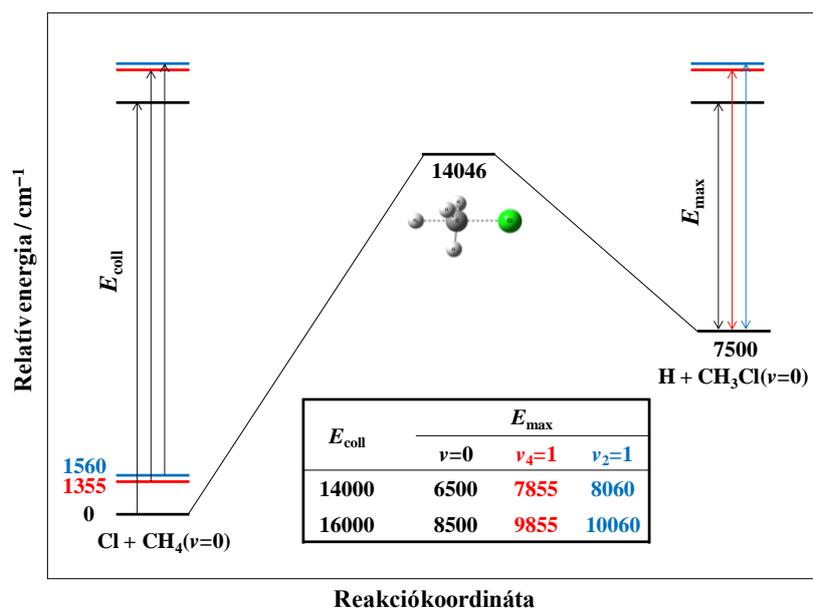
ahol $\chi_{k,l}$ az anharmonicitási állandók, amiket manapság rutinszerűen számíthatunk *ab initio* programcsomagokkal. Ezen módszer esetén az $E(\mathbf{n}'_p)$ energiát a (43)-as képlettel számítjuk.

Akármelyik fent tárgyalt módszert is használjuk a $G_p(\mathbf{n})$ számítására, egy adott rezgési állapot valószínűségét a következő képlet adja:

$$P_{\text{GB}}(\mathbf{n}) = \frac{\sum_{p=1}^{N(\mathbf{n})} G_p(\mathbf{n})}{N_{\text{taj}}} . \quad (45)$$

Megjegyzendő, hogy a GB [(45)-ös egyenlet] azonos lesz a HB-el [(35)-ös egyenlet] ha $G_p(\mathbf{n}) \equiv 1$ minden $p = 1, 2, \dots, N(\mathbf{n})$ esetén.

A 2009-ben javasolt energia-alapú GB módszerünket [4] számos kutatócsoport sikeresen alkalmazta az elmúlt években. 2010 óta Bonnet és Espinosa-García nyomán használjuk az 1GB elnevezést, akik egy matematikai bizonyítást publikáltak, amely az 1GB közelítés pontosságát támasztja alá.⁸⁶ Az eredeti 2009-es közleményünk az $\text{F} + \text{CHD}_3$ reakcióra közöl 1GB eredményeket [4], majd a $\text{Cl} + \text{CH}_4$ [14] és $\text{O}(^3\text{P}) + \text{CH}_4$ [23] reakciók termékanealizise során is alkalmaztuk a módszert. 2011-ben a víz dimer disszociációs dinamikáját elemeztük az 1GB módszerrel [12], 2012-ben a $\text{Cl} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{H} + \text{CH}_3\text{Cl}$ reakciót vizsgáltam [17], 2013-ban pedig a $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{F}$ reakcióra közöltünk 1GB mód-specifikus rezgési eloszlásokat [24]. Továbbá, Sierra *et al.*⁸⁷ és Bonnet *et al.*⁸⁸ az $\text{OH} + \text{D}_2 \rightarrow \text{D} + \text{HOD}$ reakciót, García *et al.*⁸⁹ az $\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{H} + \text{CO}_2$ reakciót és Conte *et al.*⁹⁰ az $\text{OH}^* + \text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}$ reakciót vizsgálták az 1GB módszer alkalmazásával.



5. ábra. A $\text{Cl}(^2\text{P}_{3/2}) + \text{CH}_4(\nu_{4/2} = 0, 1) \rightarrow \text{H} + \text{CH}_3\text{Cl}$ reakciók sematikus rezgésileg adiabaticus potenciális energia felülete, feltüntetve a CH_3Cl maximálisan elérhető belső energiájának (E_{max}) ütközési energia (E_{coll}) függését (felső panel.) A $\text{Cl}(^2\text{P}_{3/2}) + \text{CH}_4(\nu = 0)$ reakcióban képződő CH_3Cl termék HB és különböző 1GB módszerekkel számolt rezgési eloszlása 16 000 cm^{-1} ütközési energiánál (alsó panelek).

A fentebb bevezetett három különböző 1GB megközelítés előnyeit és hátrányait az általam vizsgált $\text{Cl} + \text{CH}_4(\nu = 0) \rightarrow \text{H} + \text{CH}_3\text{Cl}(n_1n_2n_3n_4n_5n_6)$ reakció mód-specifikus rezgési analízisének példáján mutatom be [17]. Az 5. ábra mutatja a reakció sematikus adiabaticus potenciális energia felületét. Ez a szubsztitúciós reakció igen exoterm ($\Delta H_0 = 7500 \text{ cm}^{-1}$) és egy magas gát (adiabaticus gátmagasság $14\,046 \text{ cm}^{-1}$) választja el a reaktánsokat a

termékektől. QCT számításokat végeztem a $\text{Cl} + \text{CH}_4(v = 0)$ reakcióra magas ütközési energiák (E_{coll}) esetén, ahol az absztrakció mellett a szubsztitúciós csatorna is megnyílik, és kiszámítottam a CH_3Cl termék mód-specifikus rezgési eloszlását [17]. A rezgési kvantumszámokat a III. 3.1. fejezetben leírt algoritmus alapján határoztam meg, majd alkalmaztam a III. 3.2. fejezetben bemutatott HB módszert és az 1GB módszert a fent tárgyalt **(1)**-es, **(2)**-es és **(3)**-as megközelítés szerint, amelyekre rendre a GB(harm), GB(harm-egzakt) és GB(aharm-egzakt) jelöléseket használjuk. Az 5. ábra mutatja a CH_3Cl különböző *binning* módszerekkel számolt mód-specifikus rezgési eloszlásait $16\,000\text{ cm}^{-1}$ ütközési energia mellett. Az ábrán E_{max} jelöli a maximális rezgési energiát, amit megkaphatunk, mint $E_{\text{coll}} - \Delta H_0$. Tehát a CH_3Cl rezgési energiája nem lehet nagyobb, mint 8500 cm^{-1} ha az ütközési energia $16\,000\text{ cm}^{-1}$. Mint látható a HB módszer nem teljesíti ezt a követelményt és jelentős populációkat mutat a 8500 cm^{-1} -es energia feletti rezgési állapotok esetén is egészen $17\,500\text{ cm}^{-1}$ -es rezgési energiáig. Ennek két oka lehetséges. Az egyik, hogy a valós hatások felfelé kerekítésével olyan rezgési állapotokat kapunk, amelyek energetikailag nem lennének elérhetőek. A másik, hogy a normál mód analízis elromolhat – különösen az egyensúlytól jelentősen eltérő szerkezetek esetén – és a harmonikus rezgési energia jelentősen túlbecsülheti a termék valódi rezgési energiáját. Az első probléma tehát az $\mathbf{n}' \rightarrow \mathbf{n}$ kerekítési hibából adódik, a második probléma esetén pedig már maguk az \mathbf{n}' értékek sem realiztikusak. A GB(harm) módszer megoldja az első problémát, de nem kezeli a másodikat. Ezért a GB(harm) módszerrel számolt rezgési eloszlások jobbak, mint a HB eredmények, de még mindig vannak betöltött rezgési állapotok E_{max} energia felett. A GB(harm-egzakt) és a GB(aharm-egzakt) módszerek már kezelik mindkét problémát, és amint az 5. ábra mutatja, ezek a technikák realiztikus rezgési eloszlásokat adnak. Az $E(\mathbf{n})$ energiák anharmonikus számítása jelentős hatással nincs az eredményekre, így a GB(harm-egzakt) technikát ajánljuk a poliatomos reakciók 1GB elemzéséhez.

IV. Kis víz klaszterek dinamikája

IV. 1. Bevezetés

A víz az egyik legfontosabb molekula a Földön, amely nélkülözhetetlen az élethez. A vízmolekula központi szerepet játszik a földi üvegházhatásban, ezért a víz spektroszkópiájának vizsgálata manapság is aktív kutatási területnek számít.^{91,92,93} PhD munkám során magam is végeztem variációs rezgési-forgási számításokat a H₂O és D₂O molekulákra [38,40,44,55], de a spektroszkópiai eredményeimet a jelen dolgozatban nem tárgyalom. A gázfázisú vizsgálatok mellett a folyékony és szilárd víz tanulmányozása is kiemelt jelentőségű.⁹⁴⁻⁹⁸ A kondenzált és szilárd fázisban a vízmolekulák hidrogénkötésekkel (H-kötés) kapcsolódnak egymáshoz. A H-kötések alapvető szerepet játszanak a kémiában, a jég szerkezete mellett H-kötések stabilizálják például a DNS kettősspirál szerkezetét is.⁹⁹ Elméleti szimulációk során a vizet egy sok monomerből álló vízklaszterként modellezzük. A legkisebb víz klaszter a dimer, amelyben két monomer kapcsolódik egymáshoz egy H-kötéssel. Bármilyen meglepő is a víz dimer pontos disszociációs energiáját 2011-ben mérték meg először Reisler és munkatársai.¹⁰⁰ A (H₂O)₂ és (D₂O)₂ kísérleti disszociációs energiái (D_0) rendre 1105 ± 10 (Ref. 100) és 1244 ± 10 cm⁻¹ [18], amely értékek kiváló egyezést mutatnak az elméleti eredményekkel: 1104 ± 5 cm⁻¹ (Ref. 101) és 1244 ± 5 cm⁻¹ [12]. A víz trimer a legkisebb víz klaszter, amelyben már H-kötés rendszerről beszélhetünk, hiszen a trimer gyűrűs szerkezetét három H-kötés stabilizálja. A (H₂O)₃ → (H₂O)₂ + H₂O disszociációhoz tartozó kísérleti (elméleti) D_0 érték 2650 ± 150 (2726 ± 30) cm⁻¹ [28]. Fontos megjegyezni, hogy ez a disszociációs energia kb. 500 cm⁻¹-el nagyobb, mint a dimer disszociációs energiájának kétszerese, ami a H-kötések közti kooperációt mutatja.

A víz klaszter dinamikájának szimulációjához elengedhetetlen a PES ismerete. Számos vízmodell létezik az irodalomban, itt csak az általam is használt teljesen flexibilis *ab initio* alapú potenciált mutatom be.^{102,103} A teljes-dimenziós PES N darab monomer esetén felírható a következő alakban

$$V(1,2,3,\dots,N) = \sum_{i=1}^N V_{1b}(i) + \sum_{i>j=1}^N V_{2b}(i,j) + \sum_{i>j>k=1}^N V_{3b}(i,j,k) + \dots \quad (46)$$

ahol az összegzés a monomer potenciálokra, illetve a 2-test, 3-test és magasabb-test kölcsönhatásokra történik. Az általam is használt potenciálban a 3-test tagoknál magasabb kölcsönhatásokat elhanyagoljuk. Megjegyzendő, hogy ez a közelítés egzakt a víz dimer és trimer esetén. Az 1-test tagok lehetnek spektroszkópiai pontosságú monomer potenciálok, a 2-test és 3-test potenciálokat pedig CCSD(T)/aug-cc-pVTZ és MP2/aug-cc-pVTZ energiák

permutációra invariáns polinom módszerrel történt illesztésével kapjuk. A víz potenciál általam használt 2009-es verziójában az 1- és 2-test tagokat az ún. HBB2 dimer potenciál¹⁰¹ felhasználásával kaptuk. A PES invariáns a monomerek permutációira és egy adott monomeren belül a H atomok felcserélésére.

2010 és 2012 között vizsgáltam a víz dimer [5] és trimer [8] dinamikáját (izomerizáció, radiális eloszlás függvények, stb.) és a H₂O és D₂O dimerek disszociációját [12,18] a QCT módszer alkalmazásával, és a fent bemutatott *ab initio* PES felhasználásával. A QCT módszer kvázi-klasszikus természete komoly gondokat okoz a klaszterek szimulációi során. A dimer és trimer kvázi-klasszikus molekuladinamika szimulációi során fellépő zérusponthi energia probléma megoldására javasolt ZPE megszorításos módszerünket [5] a IV. 2. fejezetben tárgyalom, majd a IV. 3. fejezetben bemutatom, hogyan kezeli a III. 3.2. alfejezetben tárgyalt 1GB módszer a disszociációs dinamika leírásának problémáját.

IV. 2. Zérusponthi energia megszorításos dinamika

Kondenzált fázisú rendszereket általában a teljesen klasszikus molekuladinamikai (MD) módszerekkel szimulálunk. A klasszikus MD szimulációkban a rendszernek nincs zérusponthi energiája, így 0 K hőmérsékleten a rendszernek nulla az energiája (az atomok a PES minimumában „állnak”, azaz 0 K hőmérsékleten klasszikus MD szimuláció nem végezhető). A gázfázisú szimulációk során a QCT módszer alkalmazása terjedt el, ahol a reaktánsoknak van zérusponthi energiájuk (pontosabban a reaktáns kezdeti energiáját úgy állítjuk be, hogy az egyenlő legyen egy kvantummechanikai rezgési-forgási szint energiájával, ami sok esetben a ZPE). Számos alkalmazás megmutatta, hogy a kvázi-klasszikus kezdeti feltételekkel indított klasszikus trajektóriák sokkal pontosabban reprodukálják a kísérleti adatokat és/vagy a kvantumdinamikai eredményeket, mint a teljesen klasszikus MD szimulációk. A ZPE nagy jelentőségét könnyen beláthatjuk, ha megfontoljuk, hogy egy harmonikus oszcillátor klasszikus energiája RT , ami 300 K hőmérsékleten is csak kb. 200 cm^{-1} , míg egy OH nyújtás zérusponthi rezgési energiája kb. nyolcszor nagyobb. Ezért fontos lenne a ZPE figyelembevétele a kondenzált fázisú szimulációk során is. Viszont a QCT számítások során az energia eloszlása nem követi a kvantummechanika törvényeit, és a magasabb energiájú intramolekuláris módusokról a kisebb energiájú intermolekuláris módusokra „folyik” az energia, amit zérusponthi energiaszivárgásnak (*zero-point leak*, ZPL) nevezünk.^{104–107} Mivel molekuláris klaszterek esetén a ZPE általában jóval nagyobb, mint a rendszer disszociációs energiája, a ZPL következtében a klaszter idővel monomerekre esik szét, ezért a QCT módszer alkalmazása a kondenzált fázisban igen problémás.

A ZPL problémájának megoldására 1989-ben egymástól függetlenül Bowman és munkatársai¹⁰⁴ és Miller és munkatársai¹⁰⁵ egy aktív ZPE megszorításos módszert ajánlottak. A módszer lényege, hogy ha egy adott mód energiája a megfelelő ZPE alá akarna csökkenni, megváltoztatjuk az impulzus előjelét, ezáltal megakadályozzuk, hogy a trajektória belépjen a fázistér kvantummechanikailag tiltott régiójába. Eltekintve néhány modell problémától és a korai alkalmazásoktól az Al_3 és C_2H_6 rendszerekre,¹⁰⁶ ezt a megszorításos dinamikát nem alkalmazták a kutatók. Ennek legfőbb oka, hogy a megszorítást a normál-mód térben kell alkalmazni, amihez normál-mód analízist kellene végezni a trajektória minden időlépése során, ami egyrészt sok gépidőt igényel, másrészt problémás, hiszen a trajektóriák nem stacionárius pontokat követnek a PES-en. Mint azt a III. 3.1. alfejezetben bemutattam, 2009-ben javasoltunk egy normál-mód analízis módszert [4], amelyet sikeresen alkalmaztuk a $\text{F} + \text{CHD}_3$ reakció termékeinek mód-specifikus rezgési elemzésére (és persze azóta sok más reakcióra is). Ez a normál-mód analízis módszer lehetőséget adott a megszorításos dinamika alkalmazására is. A módszert kis víz klaszterek dinamikájának számításához implementáltam [5,8], mivel ezek a klaszterek a kondenzált fázis prototípusainak tekinthetőek. Az alábbiakban röviden összefoglalom a megszorításos dinamika (*constrained QCT*, *c-QCT*) módszert.

- (1) A III. 2. fejezetben tárgyalt kvázi-klasszikus kezdeti feltételeket alkalmazva minden módushoz zérusponti energiát rendelünk.
- (2) A III. 3.1. fejezetben bemutatott módszer alkalmazásával minden (vagy majdnem minden) időlépés után elvégezzük a normál-mód elemzést és meghatározzuk a harmonikus frekvenciákat, az \mathbf{I} transzformációs mátrixot, az E_k módenergiákat és a megfelelő n_k klasszikus hatásokat.
- (3) A megszorítást a következő egyenletek felhasználásával alkalmazzuk:

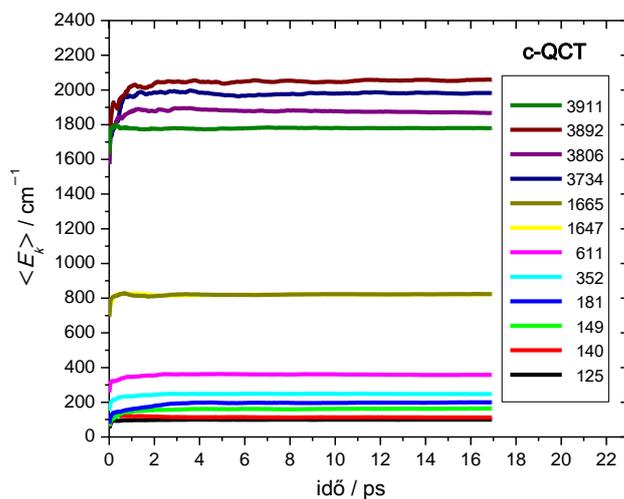
$$P_k = \sum_{i=1}^N \sqrt{m_i} \mathbf{l}_{ki} \mathbf{v}_i \quad k = 1, 2, \dots, 3N, \quad (47)$$

$$P_k^{\text{új}} = -P_k \begin{cases} \text{ha } n_k < n_{\min} \text{ és } n_k(\text{lépés}) < n_k(\text{lépés} - 1) \\ \text{ha } n_k > n_{\max} \text{ és } n_k(\text{lépés}) > n_k(\text{lépés} - 1) \end{cases} \quad k = 1, 2, \dots, 3N-6, \quad (48)$$

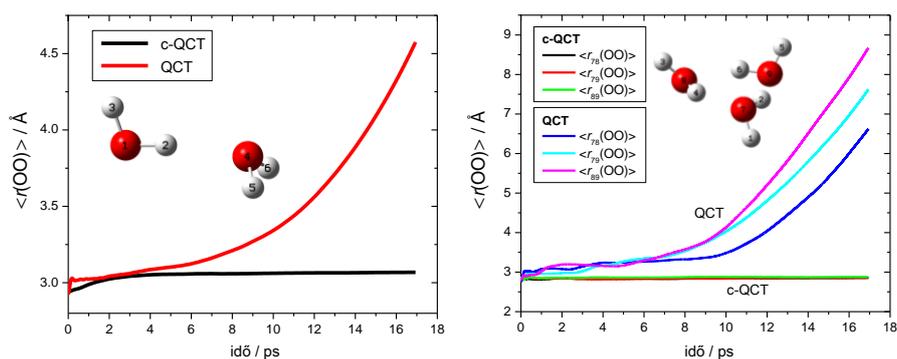
$$\mathbf{v}_i^{\text{új}} = \sum_{k=1}^{3N} \mathbf{l}_{ki} P_k^{\text{új}} / \sqrt{m_i} \quad \text{és} \quad \mathbf{r}_i^{\text{új}} = \mathbf{r}_i. \quad (49)$$

Néhány megjegyzés a (3)-as ponthoz:

- (a) A (47)-es egyenletben mind a $3N$ impulzust kiszámítjuk.
- (b) A (104) és (105) referenciák szerint a P_k előjelét megváltoztatjuk, ha n_k kisebb, mint nulla. A gyakorlatban [(48)-as egyenlet] azt találtuk, hogy akkor érdemes az impulzus előjelét megváltoztatni, ha n_k nincs a $[n_{\min}, n_{\max}]$ intervallumban.
- (c) A (48)-as egyenletben azt is figyelembe vettük, hogy n_k növekedett, vagy csökkent az előző lépés ($l\acute{e}p\acute{e}s - 1$) óta, azaz vizsgáljuk, hogy n_k a „jó” vagy a „rossz” irányba megy-e.
- (d) Az impulzus előjelének megváltoztatása nincs hatással a módenergiára, mivel az a P_k négyzetétől függ.
- (e) A (47)-es egyenlet biztosítja a rendszer teljes energiájának egzakt konzerválását, mivel az \mathbf{I} egy ortogonális mátrix és az (a) komment garantálja, hogy a hat „nulla” frekvencia és a hozzájuk tartozó impulzusok bizonytalanságai nem okoznak numerikus hibákat.
- (f) Folytatjuk a trajektóriák propagáltatását a Descartes koordináták terében az új sebességek (\mathbf{v}_i^{uj}) felhasználásával. A megszorítás nincs hatással a Descartes koordinátákra.



6. ábra. A $(H_2O)_2$ c-QCT módszerrel számolt mód-specifikus rezgési energiáinak várható értékei az integrálási idő függvényében 0 K hőmérsékleten [5]. A 12 fundamentális harmonikus frekvenciát cm^{-1} egységben tüntettük fel.

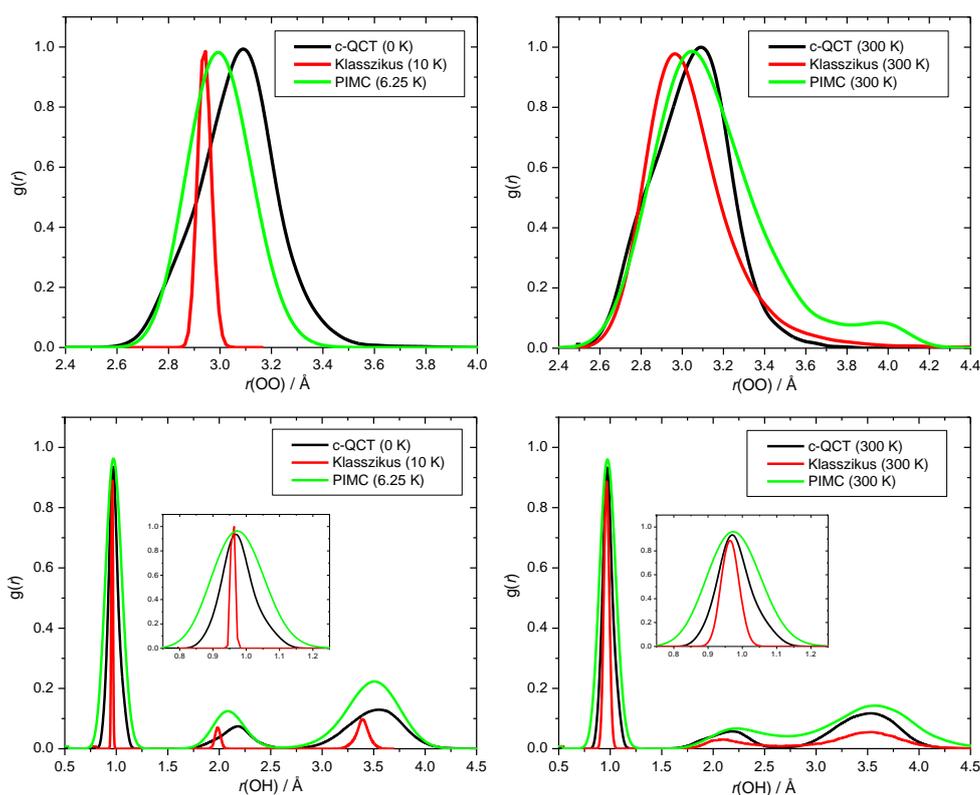


7. ábra. Az O–O távolságok várható értékei az integrálási idő függvényében a H₂O dimer [5] és a H₂O trimer [8] c-QCT és QCT szimulációja során 0 K hőmérsékleten.

A fent bemutatott c-QCT módszert először a H₂O dimer dinamikájának vizsgálatára alkalmaztam [5]. A 6. ábra jól mutatja, hogy a c-QCT dinamika során az egyes módusok energiái a ZPE-nek megfelelő közel konstans értékeket vesznek fel a szimuláció teljes időtartama alatt (kb. 17 ps). Megszorítás nélkül viszont néhány normál-mód kvantumszám már az első 0,1 ps alatt is gyorsan növekszik. Mivel a (H₂O)₂ elektronikus disszociációs energiája (1740 cm⁻¹) jóval kisebb, mint a QCT szimulációban alkalmazott teljes energia (10 100 cm⁻¹), ezért megszorítás nélkül a QCT módszer a dimer disszociációjához vezet. Ezt az O–O távolság időfüggésének követésével vizsgáltuk a c-QCT és QCT módszerek esetén. A 7. ábra az O–O távolság várható értékét mutatja az idő függvényében. A c-QCT módszer egy majdnem állandó, 3 Å körüli $\langle r(00) \rangle$ értéket ad, míg megszorítás nélkül az $\langle r(00) \rangle$ távolság 4 ps után gyorsan növekedni kezd. 17 ps elteltével a megszorítás nélküli QCT módszer 4,5 Å $\langle r(00) \rangle$ értéket ad a 3 Å helyett. Ez a példa is jól mutatja a c-QCT módszer jelentőségét.

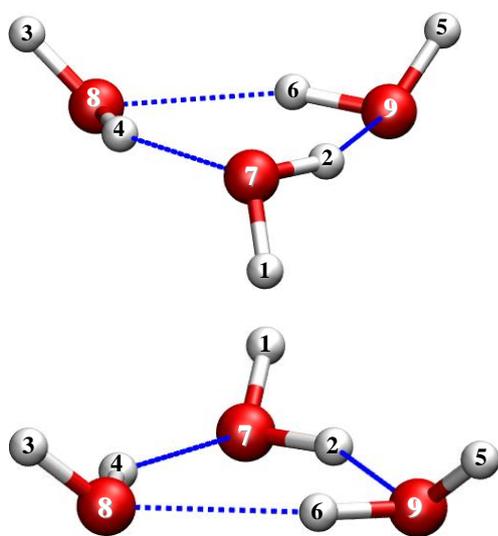
A (H₂O)₂ radiális eloszlásfüggvényeit (*radial distribution function*, RDF) különböző módszerekkel számítottuk: (a) c-QCT 0 és 300 K hőmérsékleten, (b) klasszikus MD 10 és 300 K-en és (c) útintegrál¹⁰⁸ Monte Carlo¹⁰⁹ (*path integral Monte Carlo*, PIMC) 6,25 és 300 K-en. A kvantummechanikai alapokon nyugvó PIMC módszer adja a referenciaeredményeket, amelyekhez a c-QCT és a klasszikus MD RDF-eket hasonlítjuk. A számítások részletei megtalálhatóak az [5] referenciában, ezért itt most ezeket nem tárgyalom. A 8. ábra mutatja az különböző módszerekkel számolt O–O és O–H RDF-eket. A klasszikus MD 10 K hőmérsékleten túl keskeny RDF-eket ad, még az intermolekuláris távolságok esetén is. Ez persze várható, hiszen a klasszikus MD elhanyagolja a ZPE-t és a 10 K igen alacsony energiának felel meg. Ha a klasszikus szimulációban a hőmérsékletet 300 K-re emeljük az

intermolekuláris távolságok eloszlása kicsit szélesebb, mint a 6,25 K-es PIMC RDF, viszont ezek a klasszikus RDF-ek még mindig lényegesen keskenyebbek, mint a 300 K-es PIMC eredmény. Megállapíthatjuk, hogy a 300 K-es termikus energia nagyjából az intermolekuláris módusok kvantum ZPE-jének felel meg. Az intramolekuláris O–H RDF esetén viszont a kvantum PIMC eredmények jól mutatják, hogy a hőmérsékleti effektus elhanyagolható, hiszen a PIMC intramolekuláris RDF szinte azonos 6,25 és 300 K hőmérsékleteken. Ugyanezt figyelhetjük meg a 0 és 300 K-en számolt c-QCT eredmények esetén is. A klasszikus intramolekuláris RDF vonatkozásában viszont nagy termikus effektust tapasztalunk, hiszen a 300 K-es RDF sokkal szélesebb, mint a 10 K-en számolt, de meg a 300 K-es MD szimuláció is jóval lokalizáltabb intramolekuláris O–H RDF-et ad, mint a PIMC. A c-QCT intramolekuláris RDF-ek sokkal jobb egyezést mutatnak a PIMC eredményekkel mind alacsony, mind magasabb hőmérsékleteken, mint a klasszikus MD szimulációval kapott eredmények. Ezek a megfigyelések jól mutatják a ZPE jelentőséget a szimulációk során.



8. ábra. A H_2O dimer különböző MD szimulációkkal számított O–O és O–H radiális eloszlásfüggvényei [5].

A H₂O trimer dinamikáját is vizsgáltuk a fent tárgyalt módszerekkel [8]. Mivel a víz trimer gyűrűs szerkezetét három hidrogénkötés stabilizálja (egy H-kötés / monomer), ezért a trimer jóval stabilabb, mint a dimer (fél H-kötés / monomer). A trimer viszonylag nagy stabilitása ellenére a trimer teljes disszociációs energiája csak a ZPE harmada. Ezért ahogy a 7. ábra mutatja a megszorítás nélküli QCT szimuláció gyorsan a trimer disszociációjához vezet, így szükség van a c-QCT módszerre, amely nem engedi a klaszter szétesését.



9. ábra. A víz trimer globális (duu) és lokális (uuu) minimuma.

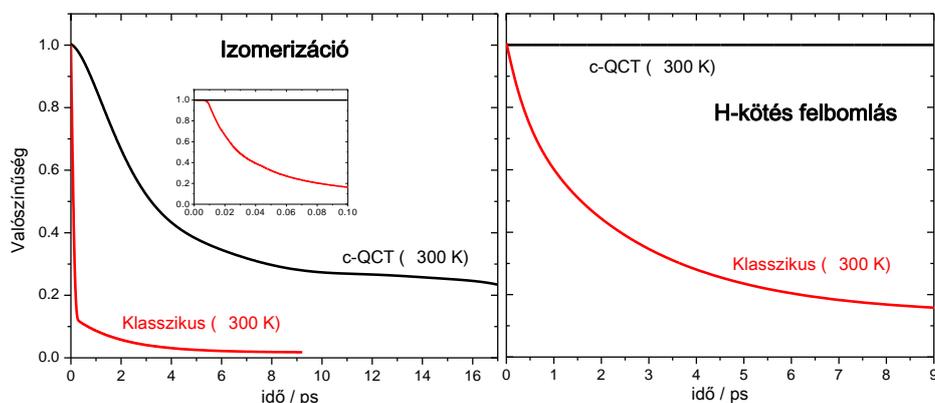
A dinamika eredmények értelmezéséhez először ismerkedjünk meg kicsit részletesebben a víz trimer szerkezetével. Számos energetikailag elérhető minimum található a víz trimer PES-én. A globális minimumhoz tartozó szerkezet három szabad OH csoportot tartalmaz le-fel-fel (*down-up-up*, duu) konformációban [C_1 szimmetria és királis]. Egy lokális minimum is található a PES-en 0,82 kcal mol⁻¹ energiával a globális minimum felett, amelynek (uuu) vagy (ddd) a konformációja. A globális (duu) és lokális (uuu) minimumok szerkezetét a 9. ábra mutatja. Hat ekvivalens globális minimumot kaphatunk a monomerek permutációjával. A lokális minimum esetén a monomerek ciklikus permutációi azonos szerkezetekhez vezetnek (forgással egymásba transzformálhatóak), ezért csak két különböző ekvivalens lokális minimum (ddd és uuu) kapható a monomerek permutációjával. Továbbá, minden szerkezet inverziója egy újabb ekvivalens minimum konformációhoz vezet. Végül, a H atomokat felcserélhetjük a monomereken belül, így további minimumokat kaphatunk. A fentiek alapján megállapíthatjuk, hogy a víz trimer potenciális energia felületének $6(\text{monomer permutáció}) \times 2(\text{inverzió}) \times 8(\text{H atom felcserélés}) = 96$ ekvivalens globális és $2 \times 2 \times 8 = 32$ ekvivalens lokális minimuma van. Megjegyzendő, hogy itt nem számítjuk a különböző monomerekhez tartozó atomok permutációival kapható szerkezeteket, mert azokat extrém magas gátak választják el egymástól.

Három különböző típusú mozgás kapcsolja össze a víz trimer 96 ekvivalens globális minimumát:

- (1) Egy torziós mozgás kapcsol össze hat minimumot egy igen alacsony (gátmagasság 0,29 kcal mol⁻¹)¹⁰² „fel-sík-le” nyeregpontra keresztül. Egy szabad

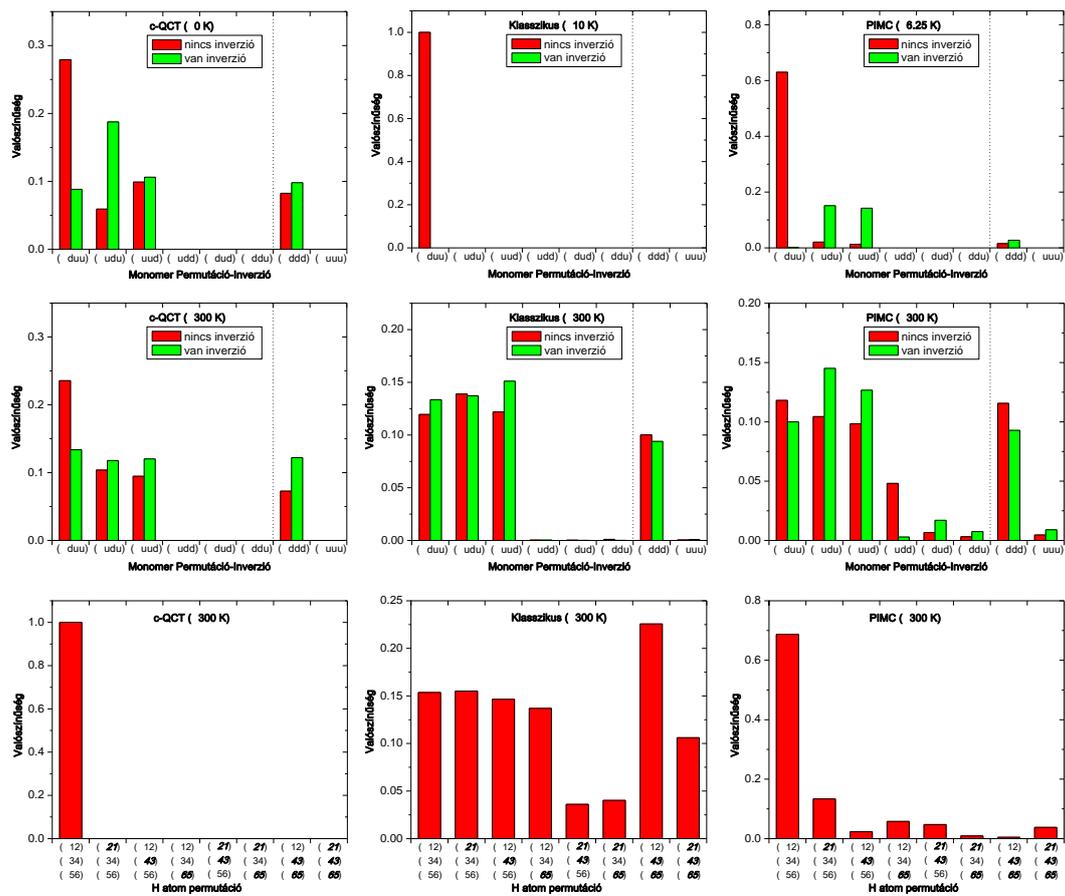
OH csoport átfordulása fentről lefelé, vagy fordítva, egy ciklikus monomer permutációt követő inverzióval írható le.

- (2) A bifurkációs mozgás során egy H-kötés felhasad és ugyanazon monomer másik H atomja alakít ki H-kötést. Ez a legalacsonyabb energiájú H-kötés felszakadással járó reakcióút, amely két minimumot összeköt egy $2,16 \text{ kcal mol}^{-1}$ magasságú¹⁰² gáton keresztül. A bifurkáció által összekapcsolt nyolc minimum megkapható az azonos monomerekhez tartozó H atomok felcserélésével.
- (3) Egy összehangolt proton transzfer, amely során mind a három H-kötés felhasad és újraalakul, kapcsolja össze a bal és jobbkezes kiralitású trimer szerkezeteket. Ezeket a minimumokat a monomerek nem-ciklikus permutációjával vezethetjük le.



10. ábra. Annak a valószínűsége, hogy a $(\text{H}_2\text{O})_3$ aktuális konfigurációja a $[0, t]$ időintervallumon belül azon globális minimum közvetlen közelében található, amelyből a trajektóriát kiindítottuk (bal panel) és annak a valószínűsége, hogy a H-kötés rendszer nem változik $t = 0$ -tól t ideig (jobb panel). Minden trajektória a (duu) globális minimumból (9. ábra) indul, a bal panel minden izomerizációt (torziós mozgás és H-kötés átrendeződés) mutat, míg a jobb panelen csak a H-kötés felszakadásával és újra kialakulásával járó bifurkációs mozgást (a monomeren belüli H atomok felcserélése) vizsgáljuk.

A $(\text{H}_2\text{O})_3$ izomerizációját a c-QCT, klasszikus MD és PIMC módszerekkel vizsgáltuk [8]. A szimulációk során minden egyes időpillanatban (képzetes idő a PIMC esetén) az aktuális konfigurációt a „legközelebbi” globális, vagy lokális minimumhoz rendeltük. A $96 + 32$ minimum közül a „legközelebbit” a Descartes koordináták legkisebb négyzetes eltérése (legjobb átfedés) alapján választottuk ki. A 10. ábra az izomerizáció időfüggését mutatja a c-QCT és MD szimulációk során 300 K hőmérsékleten. A minimumok eloszlását, amely megmutatja, hogy milyen valószínűséggel rendeljük az aktuális szerkezeteket az egyes



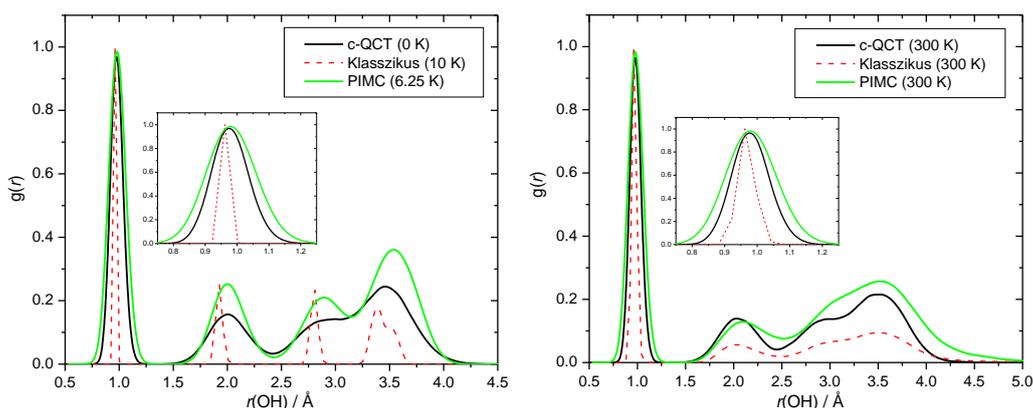
11. ábra. A c-QCT, klasszikus MD és {PIMC} módszerekkel számolt $(\text{H}_2\text{O})_3$ trajektóriák {imaginárius} időlépéseikhez tartozó aktuális szerkezetekhez rendelt globális [(duu), ..., (duu)] és lokális [(ddd) és (uuu)] minimumok eloszlásai alacsony hőmérsékleten és 300 K-en. Az alsó panelek a H atomok monomereken belüli permutációját mutatják 300 K hőmérsékleten (alacsony hőmérsékleten ez nem tapasztalható). Minden szimuláció a (duu) globális minimumból indult a 9. ábrán látható (12)(34)(56) H atom elrendeződéssel.

minimumokhoz, a 11. ábrán mutatjuk. Megjegyzendő, hogy a PIMC szimuláció ideális esetben azonos valószínűségeket adna minden ekvivalens minimumra. Mivel az út mintavételezése során nem alkalmaztunk explicit kicserélődést az azonos atomok között és a képzetes időlépések száma véges, a PIMC minimum eloszlások függhetnek a kezdeti geometriától és az atomok számozásától. Ez a tény viszont hasznos is számunkra, hiszen így a PIMC szimuláció rávilágíthat a különböző reakcióutakra és gátmagasságokra, amelyek egy adott minimumot a többivel összekapcsolnak. A 10. és 11. ábrák alapján megállapíthatjuk, hogy 10 K hőmérsékleten a klasszikus MD szimuláció nem mutat semmiféle izomerizációt, míg a 6,25 K-es PIMC szerint torziós mozgás (valószínűleg alagúthatás miatt) lehetséges ilyen alacsony hőmérsékleten is. 300 K-en a torziós mozgás sokkal gyakoribb, mint alacsony

hőmérsékleten és 300 K-en már a bifurkációs mozgás is megfigyelhető mind az MD, mind a PIMC szimulációk során. A 10. ábra mutatja, hogy 300 K-en a torziós mozgás időskálája MD szimuláció esetén femtoszekundumos, míg c-QCT esetén pikoszekundumos. A bifurkációs mozgás pedig néhány nagyságrenddel lassabb, mint a torzió. A 300 K-es klasszikus MD szimulációban pikoszekundumos időskálán megfigyelhettük a H-kötések felszakadását, ez a c-QCT szimuláció 17 ps-os ideje alatt nem történt meg. A c-QCT és az MD szimulációk során szinte soha nem tapasztaltunk a kiralitás megváltozásával járó összehangolt proton transzfert. A PIMC módszer szerint 300 K hőmérsékleten kis valószínűséggel megtörténhet a kiralitás megváltozásával járó H-kötés hálózat átrendeződése (lásd a 11. ábra (udd), (dud), (ddu) és (uuu) oszlopait). Végül megállapíthatjuk, hogy a 10 K-es MD szimuláció kivételével minden számítás mutat izomerizációt a globális és lokális minimumok között, és a trimer közel azonos valószínűséggel tartózkodik bizonyos globális és lokális minimumok környékén. Ez várható, hiszen a lokális minimum energiája csak $0,82 \text{ kcal mol}^{-1}$ -al magasabb a globális minimum energiájánál, és több alacsony energiájú nyeregpont is összeköti a két minimumot.

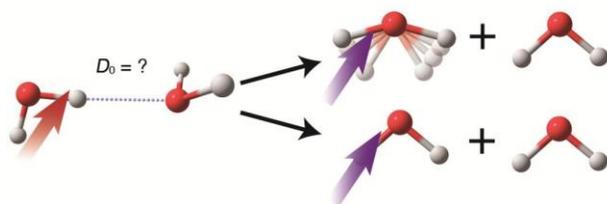
A $(\text{H}_2\text{O})_3$ különböző módszerekkel számolt O–H RDF-jeit a 12. ábrán mutatjuk. Hasonlóan a dimer esetéhez, alacsony hőmérsékleten (10 K) a klasszikus MD a kvantummechanikai eredményekkel rosszul egyező, lokalizált keskeny csúcsokat ad, még az intermolekuláris távolságok esetében is. A csúcsok pozíciói különböző típusú O–H távolságoknak felelnek meg: intramolekuláris OH ($1,0 \text{ \AA}$), H-kötés pl. $\text{H}_2 \cdots \text{O}_9$ ($1,9 \text{ \AA}$), pl. $\text{H}_2 \cdots \text{O}_8$ ($2,8 \text{ \AA}$) és pl. $\text{H}_1 \cdots \text{O}_8$ ($3,4 \text{ \AA}$), ahol az atomok számozását a 9. ábra mutatja. A PIMC $6,25 \text{ K}$ hőmérsékleten sokkal delokalizáltabb eloszlást ad, mint az MD 10 K -en, és a kvantum RDF igen jól egyezik a c-QCT szimuláció eredményével. 300 K -en a klasszikus RDF kiszélesedik, de még mindig túl keskeny az intramolekuláris OH távolság esetében. A c-QCT eredmény viszont jól egyezik a PIMC RDF-el 300 K -en is.

A víz dimer és trimer példáján megmutattuk, hogy egy standard QCT szimuláció során a ZPE a magas frekvenciájú módusokról az alacsonyabb frekvenciájú módusokra „szivárog”, ami a klaszter széteséséhez vezet. A megszorításos c-QCT módszer konzerválja az egyes módusok energiáit, és megakadályozza a klaszter disszociációját. A molekuladinamika szimulációk rávilágítottak a ZPE jelentőségére, hiszen a teljesen klasszikus MD radiális eloszlásfüggvények sok esetben rossz egyezést mutattak a kvantum eloszlásokkal, különösen alacsony hőmérsékleten. A ZPE-t is figyelembe vevő c-QCT módszer viszont igen pontosan reprodukálta a PIMC módszerrel számolt eredményeket. A c-QCT módszer nagyobb rendszerekre történő alkalmazása érdekes jövőbeli kutatási téma lehet.



12. ábra. A H₂O trimer c-QCT, klasszikus MD és kvantum PIMC szimulációkkal számított O–H radiális eloszlásfüggvényei [8].

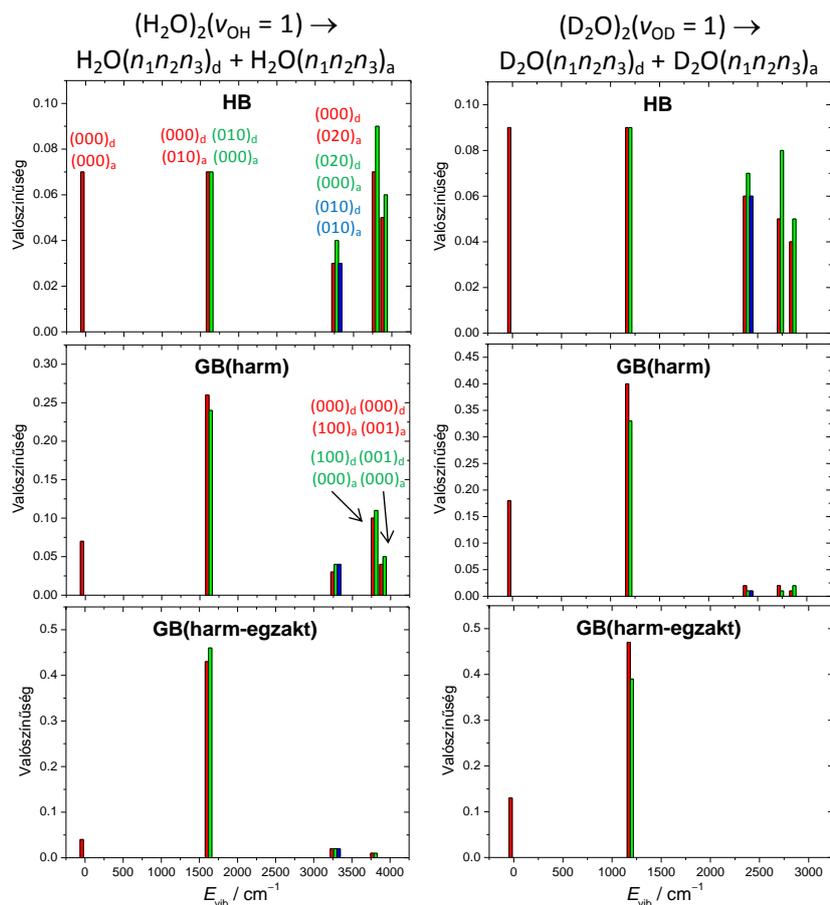
IV. 3. A víz dimer disszociációs dinamikája



13. ábra. A víz dimer lézer-indukált disszociációja.

A H₂O és D₂O dimerek első pontos disszociációs energiáit Reisler és munkatársai mérték meg 2011-ben sebességtérkép képfeldolgozás (*velocity map imaging*) módszer alkalmazásával.¹⁰⁰ A kísérletek során a dimerek hidrogén-kötésben részt vevő OH/OD nyújtási módját

gerjesztették, majd meghatározták a disszociációt követően egyszerre keletkező monomer fragmensek belső energia és relatív translációs energia eloszlásait (lásd sematikusán a 13. ábrán). Energetikai alapon elmondhatjuk, hogy vagy mindkét fragmens rezgési alapállapotban (000) képződik, vagy az egyik monomer hajlítási módja egy kvantummal gerjesztett (010), mivel a disszociáció után a maximálisan elérhető belső energia $\nu_{\text{OH}} - D_0[(\text{H}_2\text{O})_2] = 3601 - 1103 = 2498 \text{ cm}^{-1}$ és $\nu_{\text{OD}} - D_0[(\text{D}_2\text{O})_2] = 2632 - 1244 = 1388 \text{ cm}^{-1}$, ahol $\nu_{\text{OH}}/\nu_{\text{OD}}$ a gerjesztő lézer energiája. (2498 cm^{-1} nagyobb, mint a H₂O hajlítási alaprezgésének energiája, de kisebb, mint az első hajlítási felhang szintje, vagy a nyújtási alaprezgések energiái. Ugyanez mondható el a D₂O esetén az 1388 cm^{-1} -es energiáról.) A kísérletek azt mutatták, hogy nagyobb valószínűséggel képződik a (010) + (000) termékpár, mint két alapállapotú monomer.¹⁰⁰ Fontos megjegyezni, hogy a kísérlet nem tud különbséget tenni a donor és akceptor fragmensek között, azaz mérésrel nem lehet kimutatni, hogy melyik monomer volt kezdetben H-kötés donor és melyik volt akceptor a víz dimerben.

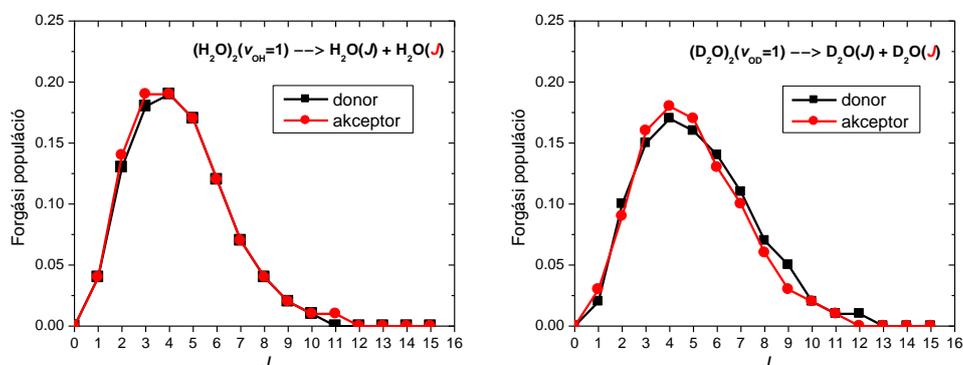


14. ábra. A víz dimer lézer-indukált disszociációja során keletkező termékek HB és különböző 1GB módszerekkel számolt korrelált rezgési eloszlásai. Az eredmények táblázatosan, részletesebb magyarázattal a [12] referenciában találhatóak.

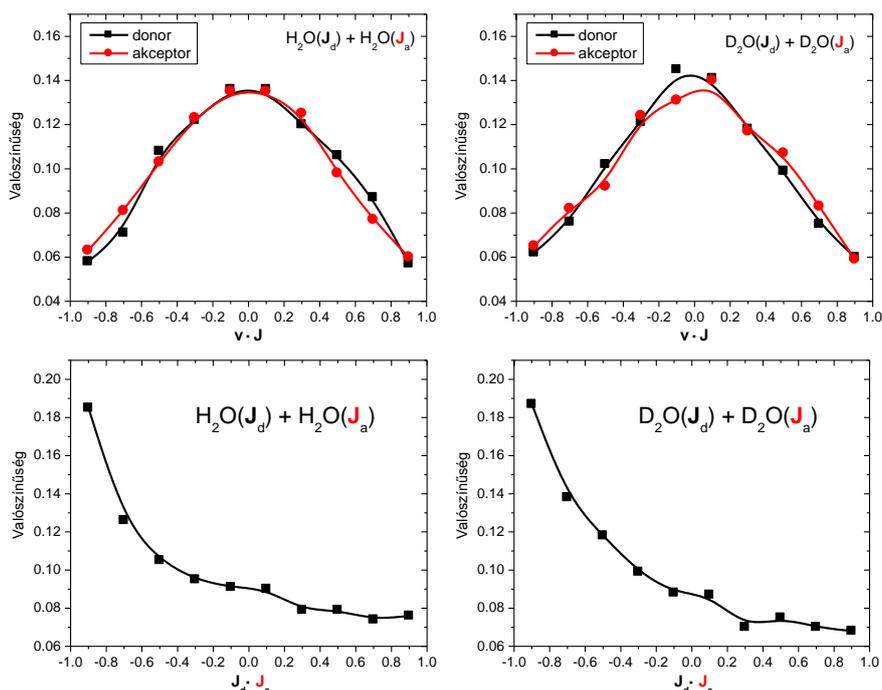
A $(\text{H}_2\text{O})_2$ és $(\text{D}_2\text{O})_2$ disszociációs dinamikáját QCT szimulációkkal tanulmányoztam [12,18]. A kezdeti feltételek (részletesebb leírást lásd a [12] és [18] referenciákban) megfeleltek a fent leírt kísérleti körülményeknek. A disszociáció után keletkező monomerek mód-specifikus rezgési eloszlásait a 14. ábra mutatja. A rezgési eloszlások számítására a III. 3.2. fejezetben bemutatott HB, GB(harm) és GB(harm-egzakt) módszereket alkalmaztam. Ahogy a 14. ábra mutatja a standard HB módszer nem-nulla valószínűséget ad az energetikailag nem elérhető rezgési állapotok esetén is, mint például a hajlítási felhangok, vagy a nyújtási módusok. A GB(harm) módszer javítja az eredményeket, hiszen az energetikailag tiltott rezgési állapotok valószínűsége általában csökken, de még mindig nem nulla, különösen a H_2O fragmensek esetében. Ennek az az oka, hogy a harmonikus normál-mód közelítésben számolt energia bizonyos esetekben – ha a potenciális energia nagy, azaz a szerkezet nagyon eltér az egyensúlyitól – jelentősen túlbecsüli a valódi rezgési energiát, így az 1GB módszer nagy súlyokat adhat energetikailag nem elérhető állapotok esetén is. Ezt a problémát oldja

meg a GB(harm-egzakt) módszer, ahol a termékek klasszikus rezgési energiáját egzaktul számítjuk a Descartes koordináták és sebességek felhasználásával, és ezért realisztikus súlyokat kapunk a gerjesztett fragmensek esetén is. Ahogy a 14. ábra mutatja a GB(harm-egzakt) módszer esetén (020), (100) és (001) rezgési állapotban gyakorlatilag nem képződnek fragmensek, ahogy azt energetikai alapon el is várjuk. A három korrelált energetikailag elérhető termékpár a $(000)_d + (000)_a$, $(000)_d + (010)_a$ és $(010)_d + (000)_a$, ahol „d” és „a” indexek jelölik a donor és akceptor fragmenseket. Ezek közül a $(000)_d + (000)_a$ csatorna valószínűsége kicsit, 4 % és 14 % a H_2O és D_2O esetén. A $(000)_d + (010)_a$ és $(010)_d + (000)_a$ termékpárok közel azonos valószínűséggel képződnek 43 és 46 % a H_2O és 47 és 39 % a D_2O dimer esetén. A $(000) + (010)$ termékpár dominanciája kvalitatív egyezést mutat a kísérleti eredményekkel (a kísérlet nem tud különbséget tenni „d” és „a” között).

A H_2O és D_2O fragmensek forgási eloszlásait a 15. ábra mutatja. A H_2O termékek legbetöltöttebb forgási állapotai a $J = 3, 4$ és 5 kvantumszámokhoz tartoznak. (A J forgási kvantumszámot a klasszikus teljes impulzusmomentum egész számra történő kerekítésével kaptuk.) Érdekesség, hogy kísérletileg pont ezeket a forgási állapotokat detektálták.¹⁰⁰ A D_2O és H_2O fragmensek forgási eloszlásai igen hasonlóak, a $D_2O(J)$ eloszlás talán kicsit jobban ki van szélesedve. A hasonló J eloszlás hidegebb forgási energia eloszlást jelent a D_2O esetén, mivel a D_2O forgási állandói nagyságrendileg fele akkorák, mint a H_2O molekuláé. Ez a hidegebb energia eloszlás érthető, hiszen a fragmens belső energiájának növelésére fordítható energia 2498 cm^{-1} a $(H_2O)_2$ és csupán 1388 cm^{-1} a $(D_2O)_2$ esetén. Hasonlóan a rezgési eloszláshoz, a forgási eloszlások esetén is megfigyelhető, hogy a donor és akceptor fragmensekhez tartozó eredmények gyakorlatilag azonosak. Ezen tapasztalat magyarázatához később visszatérünk.



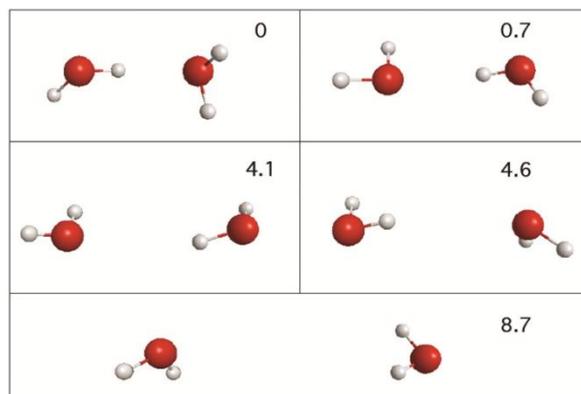
15. ábra. A víz dimer lézer-indukált disszociációja során keletkező fragmensek forgási eloszlásai [12].



16. ábra. A víz dimer lézer-indukált disszociációja során keletkező termékek relatív sebességvektora (\mathbf{v}) és az egyik fragmens – donor (\mathbf{J}_d) vagy akceptor (\mathbf{J}_a) – teljes klasszikus impulzusmomentum vektora (\mathbf{J}) közti korreláció (felső panelek). A \mathbf{J}_d és \mathbf{J}_a vektorok korrelációja (alsó panelek).

A 16. ábra a termékek relatív sebességvektora (\mathbf{v}) és az egyik fragmens teljes klasszikus impulzusmomentum vektora (\mathbf{J}) közti korrelációt mutatja [18]. Mind a donor és akceptor fragmens esetén a \mathbf{v} és \mathbf{J} vektorok között korreláció van, mivel a $\mathbf{v} \cdot \mathbf{J}$ skaláris szorzat egy nullára szimmetrikus Gauss-típusú eloszlást ad. Ez azt mutatja, hogy a fragmensek elsősorban olyan forgási állapotokban képződnek, hogy azok \mathbf{J} vektorai közel merőlegesek a monomerek relatív sebesség vektorára. A két fragmens \mathbf{J} vektorának iránya szintén nem véletlenszerű, hanem leginkább közel ellentétes irányú, hiszen a $\mathbf{J}_d \cdot \mathbf{J}_a$ skaláris szorzat eloszlásának maximuma -1 (180°), ahogy a 16. ábra mutatja. A \mathbf{J}_d és \mathbf{J}_a vektorok ellentétes iránya elősegíti a teljes impulzusmomentum megmaradásának teljesülését.

A QCT szimulációk lehetőséget adnak a trajektóriák időfejlődésének megfigyelésére, azaz a disszociáció minden lépésének atomi-szintű követésére. A 17. ábrán egy reprezentatív $(\text{H}_2\text{O})_2$ trajektória néhány képkockáját mutatjuk. Megfigyelhető, hogy a donor és akceptor szerepek akár többször is felcserélődhetnek, ami megmagyarázza a két fragmens közel azonos rezgési és forgási eloszlásait. A gyakori donor–akceptor szerepcseréje nem meglepő, hiszen a víz dimer nyolc ekvivalens minimumát alacsony gátak választják el egymástól (a legmagasabb gát $\sim 620 \text{ cm}^{-1}$).



17. ábra. A víz dimer lézer-indukált disszociációját leíró trajektória válogatott képkockái feltüntetve az időt ps egységben [18].

Összefoglalva elmondhatjuk, hogy a QCT módszerrel sikeresen szimulálhatjuk a víz dimer disszociációját, ha a termékelemzés során az 1GB módszert alkalmazzuk. Mind az elmélet, mind a kísérlet szerint a disszociációt követően a monomerek főleg a (000) + (010) rezgési állapotban képződnek, azaz a hidrogénkötésben részt vevő OH nyújtás gerjesztési energiája elsősorban az egyik monomer hajlítási módjának adódik át. A QCT számítások rávilágítanak, hogy a lassú disszociáció során a donor és akceptor szerepek felcserélődhetnek, ami a két fragmens közel azonos rezgési és forgási eloszlásához vezet. A víz dimer disszociációs dinamikájának szimulációi megalapozták a trimer hasonló vizsgálatát, illetve a HCl klaszterek és a HCl–H₂O komplex tanulmányozását [28].

V. A metán reakciója F, O, Cl és Br atomokkal

V. 1. Bevezetés

Az elmúlt évtizedben az atom plusz metán (CH_4 , CD_4 , CHD_3 , stb.) reakciók alapvető szerepet játszottak – és még játszanak ma is – a poliatomos rendszerek reakciódinamikai vizsgálataiban.^{15–22} A talán legalaposabban tanulmányozott atom + metán reakció a $\text{H} + \text{CH}_4$. Számos kísérleti és elméleti csoport vizsgálta $\text{H} + \text{CH}_4$ reakció sebességi állandóját $[k(T)]$ a 300–2000 K hőmérsékleti tartományban. Alacsony hőmérsékleten komoly kihívást jelent a $k(T)$ pontos számítása a jelentős alagúthatás miatt. Manthe és munkatársai^{110,111} gyakorlatilag „egzakt” $k(T)$ számítást végeztek egy adott PES-en, ami 300 K-en kb. egy kettes faktorialal alulbecsülte a mért adatokat. Magasabb hőmérsékleten viszont az elmélet és a kísérlet jó egyezést mutat. A számítás hibája valószínűleg a PES pontatlanságából következik, de az is lehet, hogy a kísérleti adatoknak nagyobb a bizonytalansága a rendkívül kis 300 K-es $k(T)$ (nagyságrendileg $10^{-20} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) esetén, mint azt korábban feltételezték. Számos elméleti és kísérleti csoport vizsgálta a $\text{H} + \text{metán}$ reakció dinamikáját is.^{72,112–115} Korábban redukált-dimenziós (6D és 7D) kvantumdinamikai számítások jelentették a reakció „state-of-the-art” elméleti leírását.^{72,112} 2014-ben Welsch és Manthe⁶⁴ publikálta az első teljes-dimenziós állapot-specifikus kvantummechanikai számítást egy hatatomos rendszerre, nevezetesen a $\text{H} + \text{CH}_4$ reakcióra. A $\text{H} + \text{metán}$ reakcióról részletesebben olvashatunk a [10] összefoglaló cikkben. A jelen dolgozatban mélyebben az általam is sokat tanulmányozott F, O(³P), Cl és Br + metán reakciókkal foglalkozunk.

A Cl + metán reakció dinamikáját kísérletileg Crim és Zare csoportjai tanulmányozták először a 90-es évek második felében és a 2000-es évek elején.^{17,116,117} A korábbi úttörő kísérleteket követve Liu és munkatársai¹⁸ 2003-ban kidolgoztak egy új mérési technikát, ami lehetővé tette az atom + metán reakciókban képződő termékek ($\text{HX} + \text{CH}_3$, ahol X = F, Cl, stb.) korrelált rezgési eloszlásainak kísérleti meghatározását. A Liu csoport által használt kísérleti technika a keresztezett molekulásugár módszert¹¹⁸ alkalmazza, amelynek nagy előnye, hogy a két sugárnyaláb által bezárt szög állítható, ami lehetővé teszi a reaktánsok relatív sebességének változtatását. Amíg más kísérleti csoportok általában csak egy adott ütközési energiánál tudták vizsgálni a reakciókat, Liu és munkatársai meg tudták mérni az integrális és differenciális hatáskeresztmetszetek ütközési energia függését is. A Cl + CH_4 reakció esetén például számos mérés a Cl_2 molekula 355 nm hullámhosszú lézerrel indukált fotolízisével állítja elő a Cl atomot.¹¹⁹ Ilyenkor a Cl atomok a lézer frekvenciájára jellemző sebességeloszlással keletkeznek, amely megfelel $3,7 \text{ kcal mol}^{-1}$ átlagos ütközési energiának.

A keresztezett molekulásugár kísérletekben viszont akár 0,5 és 20 kcal mol⁻¹ között is változtatható a Cl + CH₄ reakció ütközési energiája. Az elmúlt 12 évben Liu és munkatársai a F, Cl és O(³P) reakciókra alkalmazták a keresztezett molekulásugár módszert kombinálva a sebességtérkép képfeldolgozás és a REMPI (*resonance-enhanced multiphoton ionization*) detektálási technikákkal.^{18–22} A Liu kísérletek számos új, néha igen meglepő eredménnyel bővítették a reakciódinamikai alaptudásunkat. 2007-ben azt találták, hogy a CH nyújtási rezgés gerjesztése kevésbé hatékonyan aktiválja a késői gáttal rendelkező Cl + CHD₃ reakciót, mint a translációs energia, ami ellentétben áll az A + BC reakciókra javasolt Polanyi-szabályokkal.¹⁹ A 2009-es kísérletek talán még meglepőbb eredményre vezettek: a CH nyújtás gerjesztése gátolja a CH kötés hasadását a F + CHD₃ reakcióban.²⁰ 2010-ben Wang és Liu megmutatták, hogy a CH nyújtás gerjesztése megnöveli a „reaktív tölcser” (*reactive cone of acceptance*) az O(³P) + CHD₃ reakcióban és ez a magyarázata a CH nyújtási gerjesztés reaktivitást növelő szerepének.²¹

Részben a fenti meglepő kísérleti eredmények hatására számos elméleti kutató figyelme fordult a F, Cl és O + metán reakciók dinamikája felé.^{66,120–125} Magam is a F + CH₄ kapcsán kezdtem el reakciódinamikával foglalkozni 2008-ban [2–4], majd 2011-ben a Cl + CH₄ [13], 2012-ben az O(³P) + CH₄ [16] és 2013-ban a Br + CH₄ [21] reakciókra is végeztem minden korábbinál pontosabb számításokat. Az atom + metán reakciók szimulációja két fő lépésből áll: (1) az elektronok Schrödinger-egyenletének megoldása különböző rögzített magkonfiguráció esetén, azaz a PES számítása és (2) a reakciódinamika vizsgálata a PES-en kvázi-klasszikus, vagy kvantummechanikai módszerek alkalmazásával. A PES-t számíthatjuk *on-the-fly* a kvázi-klasszikus dinamika szimuláció során (direkt dinamika), ami általában csak alacsony elméleti szint alkalmazása mellett lehetséges. Megjegyzendő, hogy a F és Cl + CH₄ reakciók esetén Troya és munkatársai^{55,56} kifejlesztettek egy reakció-specifikus semi-empirikus Hamilton-operátort, ami viszonylag hatékony direkt dinamika szimulációt tesz lehetővé. Egy másik lehetőség az analitikus PES előállítása. Espinosa-García és munkatársai számos semi-empirikus analitikus PES-t fejlesztettek a F, O(³P), Cl és Br + CH₄ reakciókra az elmúlt 20 évben.^{35–39} Ezek a semi-empirikus PES-ek sok esetben nem bizonyultak elég pontosnak a reakciódinamikai számítások során. Analitikus PES-eket fejleszthetünk kizárólag *ab initio* adatok felhasználásával is [10]. Munkám során a II. fejezetben bemutatott permutációra invariáns polinom módszer alkalmazásával illesztettem *ab initio* energia pontokat, amelyek leírták a vizsgált reakció szempontjából fontos konfigurációs teret. Ezzel a módszerrel fejlesztettem nagy pontosságú, analitikus, teljes-

dimenziós, *ab initio* PES-eket a F, O(³P), Cl és Br + CH₄ reakciókra [2,13,16,21]. A reakciók dinamikáját a III. fejezetben tárgyalt QCT módszer és termékelemző eljárások alkalmazásával vizsgáltam. Hua Guo (University of New Mexico, USA), Donyou Wang (Shandong Normal University, Kína), Minghui Yang (Chinese Academy of Sciences, Wuhan, Kína) és Donghui Zhang (Chinese Academy of Sciences, Dalian, Kína) csoportjaival együttműködve vizsgáltuk a fenti reakciók dinamikáját redukált-dimenziós kvantummechanikai módszerekkel is [19,20,22,29]. Továbbá, Kopin Liu (Academia Sinica, Tajvan) kísérleti csoportjával is szoros együttműködésben dolgozom a F, Cl és O(³P) + metán reakciók dinamikáján [7,15,29,32]. Az V. 2. fejezetben részletesen bemutatom a F, O(³P), Cl és Br + CH₄ reakciókra fejlesztett *ab initio* analitikus PES-eket, majd az V. 3. fejezetben ismertetem a reakciódinamikai számítások eredményeit, különös tekintettel a kísérletekkel történő összehasonlításokra és a Polanyi-szabályok vizsgálatára.

V. 2. Potenciális energia felületek

Az *ab initio* energiapontok: A F, O(³P), Cl és Br + CH₄ reakciók analitikus PES-eit 15–25 ezer *ab initio* energiapont illesztésével kaptuk [2,13,16,21]. Az *ab initio* energiákat az A/kis + B/nagy – B/kis képlettel megadható kompozit módszerrel számítottuk, ahol „A” és „B” egy több és egy kevesebb számítási időt igénylő módszer, „kis” és „nagy” pedig a bázis méretét jelöli. Számos tesztszámítás elvégzése után a következő módszereket és bázisokat választottuk a F, O(³P), Cl és Br + CH₄ reakciók esetén:

- F + CH₄: UCCSD(T)/aug-cc-pVDZ + UMP2/aug-cc-pVTZ – UMP2/aug-cc-pVDZ
- O + CH₄: UCCSD(T)/aug-cc-pVDZ + UMP2/aug-cc-pVQZ – UMP2/aug-cc-pVDZ
- Cl + CH₄: UCCSD(T)/aug-cc-pVDZ + AE-UMP2/aug-cc-pCVTZ – UMP2/aug-cc-pVDZ
- Br + CH₄: AE-UCCSD(T)/aug-cc-pwCVDZ-PP + AE-UMP2/aug-cc-pwCVTZ-PP – AE-UMP2/aug-cc-pwCVDZ-PP.

Megjegyzendő, hogy a Cl + CH₄ reakció esetén a törzs elektronok korrelációját is figyelembe vettük AE-UMP2/aug-cc-pCVTZ szinten, ahol AE *all-electron* számítást jelöl. A Br + CH₄ esetén a törzs elektronok korrelációja mellett a skaláris relativisztikus effektusok is jelentősek lehetnek, ezért AE módszereket és a Br atomra relativisztikus effektív törzs potenciált¹²⁶ és a hozzá tartozó PP (*pseudo-potential*) bázist¹²⁶ használtam. Továbbá, fontos még megjegyezni, hogy a fenti potenciálok több éve készültek (az F + CH₄ PES például 2008-ban), amikor az F12 módszerek még nem voltak annyira elterjedtek, mint napjainkban és a számítógépek teljesítménye is sokat fejlődött az első PES kifejlesztése óta. Így a jövőben akár a fentieknél

magasabb elméleti szintet is használhatunk az atom + metán PES-ek (tovább)fejlesztése során. Mindazonáltal elmondható, hogy az általam fejlesztett PES-ek a legpontosabbnak számítanak az irodalomban, és számos kutatócsoport használja őket világszerte.

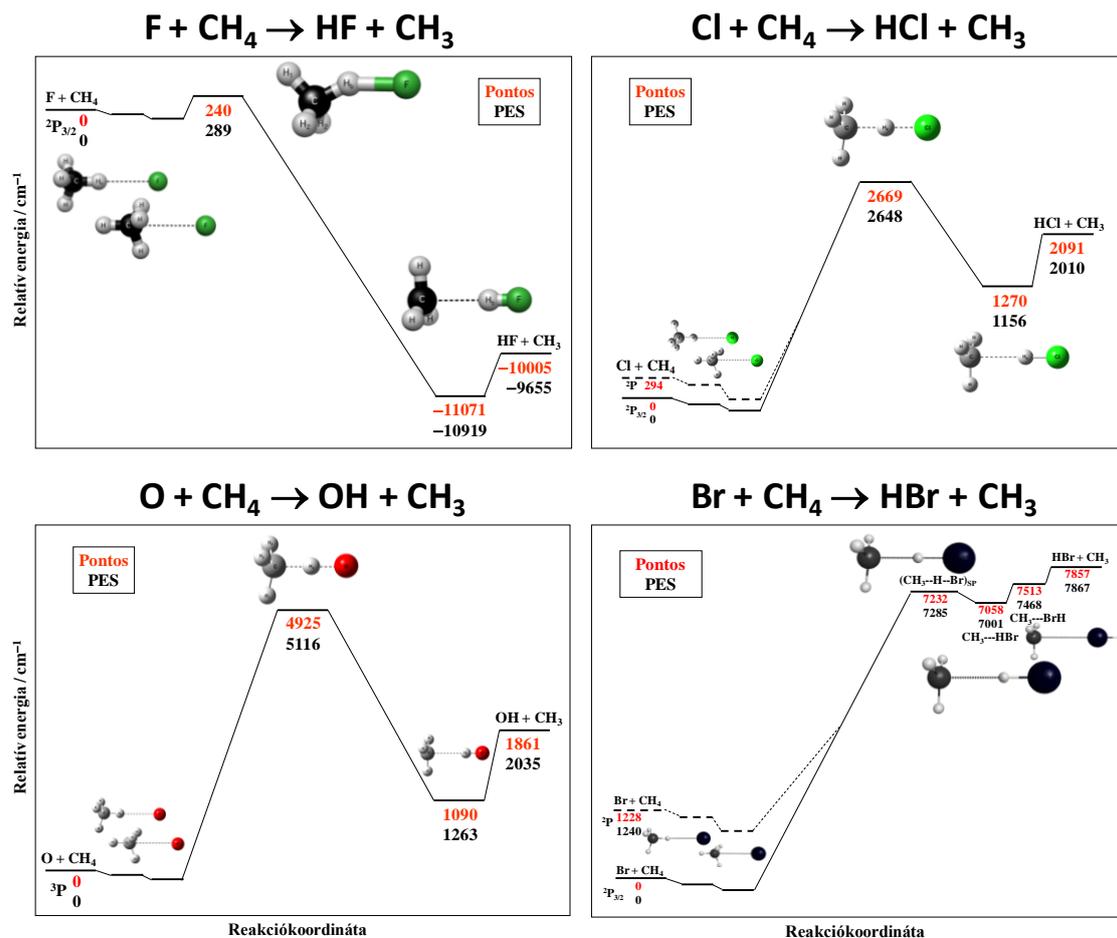
A F, Cl és Br atomok spin-pálya (*spin-orbit*, SO) felhasadásai (ε) az alap ($^2P_{3/2}$) és gerjesztett ($^2P_{1/2}$) SO állapotok között rendre 404, 882 és 3685 cm^{-1} .¹²⁷ Ezért a SO csatolás fontos szerepet játszik a halogén + metán reakciók bemeneti csatornájában: a SO korrekció $\varepsilon/3$ -al mélyebbre tolja a reaktánsok energiaszintjét, ezáltal implicite növeli a gátmagasságot és befolyásolja a bemeneti csatornához tartozó van der Waals minimumot. 2011-ben a F + CH₄ reakcióra egy merev-metán modell felhasználásával kifejlesztettem egy 3-dimenziós SO korrekciós felületet [9], ami kombinálható bármely teljes-dimenziós nem-SO PES-el és így megkaphatjuk a SO alapállapothoz tartozó teljes-dimenziós PES-t. Megjegyzendő, hogy 2013-ban Manthe és munkatársai kifejlesztettek SO csatolt diabaticus lokális PES-eket a F + CH₄ reakció bemeneti csatornájához tartozó mindhárom elektronállapotra.¹²⁸ A Cl és Br + CH₄ reakciók esetén egy másik stratégia szerint vettem figyelembe a SO korrekciót. Először az alábbi képletek alkalmazásával kiválasztottuk a bemeneti csatornához tartozó szerkezeteket az illesztéshez felhasznált összes konfiguráció közül:

$$r(\text{C-X}) > R_{\text{CX}} \text{ és } \min[r(\text{H-X})] > R_{\text{HX}} \text{ és } \max[r(\text{C-H})] < R_{\text{CH}} , \quad (50)$$

ahol az X + CH₄ [X = Cl/Br] reakciók esetén az R_{CX} , R_{HX} és R_{CH} paraméterek értékei rendre 2,4/2,0, 1,8/1,5 és 1,3/1,4 Å [14,21]. Ezután a kölcsönható-állapotok közelítés⁶³ alkalmazásával MRCI+Q szinten SO számításokat hajtottunk végre a bemeneti csatornához tartozó szerkezetekben. Végül a SO és nem-SO alapállapothoz tartozó MRCI+Q energiák különbségét hozzáadtuk a kompozit nem-SO energiákhoz.

Illesztés: Az X + CH₄ [X = F, O(³P), Cl, Br] reakciók PES-einek illesztéséhez 10 000–15 000 konfigurációt használtunk az XCH₄ „komplex régióban” és körülbelül 2000, 2000, 2000 és 1000 pontot rendre az X + CH₄, HX + CH₃, H₂ + CH₂X és H + CH₃X fragmens csatornákhöz. A pontok illesztését a II. 3. fejezetben bemutatott permutációra invariáns polinom módszerrel végeztük. A (2)-es egyenletben szereplő $y_{ij} = \exp(-r_{ij}/a)$ változóknak az a paraméter értéket 2 bohr távolságnál rögzítettük. A hatod-fokú ($D = 6$, lásd (3)-as egyenlet) súlyozott legkisebb négyzetes illesztés során 3262 koefficiens (3250 + 12 a rövidtávú taszítás leírására) határoztunk meg. Az illesztés során az $E_0 / (E + E_0)$ súlyfüggvényt alkalmaztuk, ahol $E_0 = 11 000 \text{ cm}^{-1}$ ($0,05 E_{\text{h}}$) és E a globális minimumra relatív aktuális potenciális energia. Megjegyzendő, hogy a permutációs szimmetria kihasználása nélkül a koefficiensek

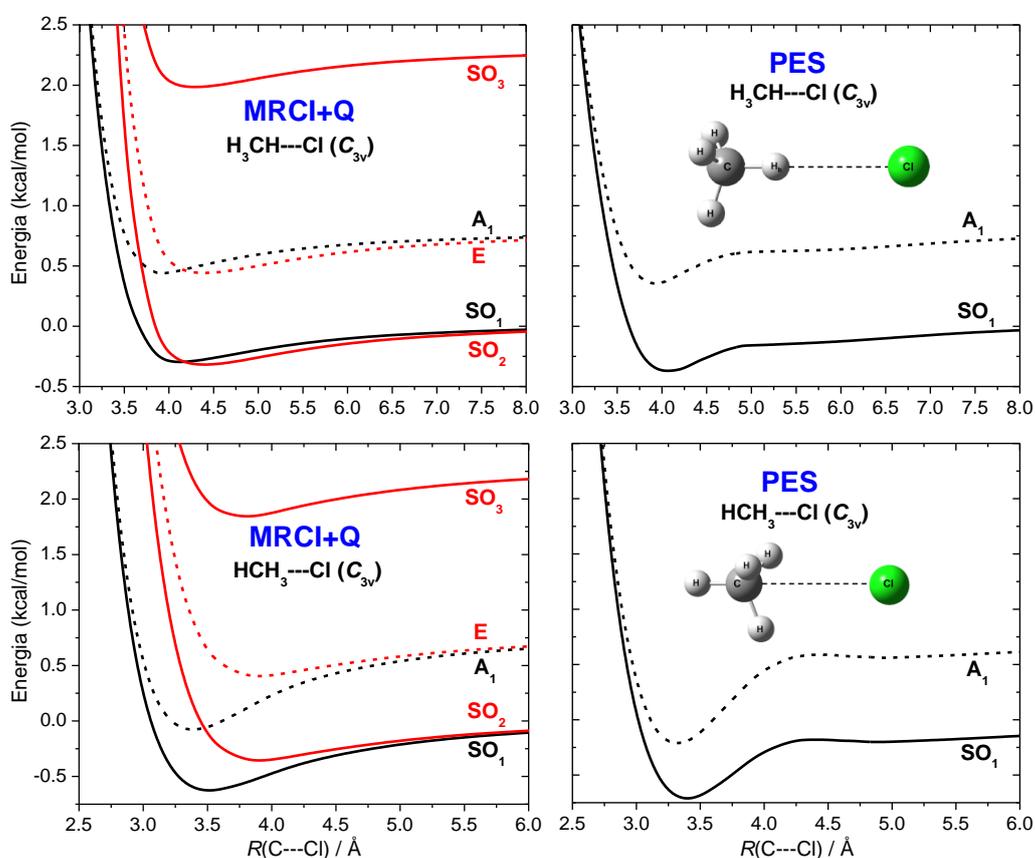
száma 54 264 (lásd (5)-ös egyenlet, ahol $D = 6$ és $N = 6$, azaz $n = 15$) lenne a 3250 helyett. Az illesztés RMS hibája általában 100 cm^{-1} ($0,3 \text{ kcal mol}^{-1}$) alatt van a reakciódinamika szempontjából legfontosabb $0\text{--}11\,000 \text{ cm}^{-1}$ energiaintervallumon belül. A Cl és Br + CH₄ reakciók esetén illesztettük mind a nem-SO, mind a SO-korrigált energiákat, így megkaptuk a két reakció nem-SO és SO alapállapotához tartozó PES-eit [14,21].



18. ábra. A F, O(³P), Cl és Br + CH₄ reakciók sematikus potenciális energia felületei a fontosabb stacionárius pontok szerkezeteinek és relatív energiáinak (ZPE nélkül) feltüntetésével [2,13,16,21]. A pontos benchmark energiákat (felső piros értékek) a *focal-point* analízis alkalmazásával kaptuk (lásd 2. táblázat).

A potenciális energia felületek tulajdonságai: A 18. ábra mutatja az X + CH₄ [X = F, O(³P), Cl, Br] reakciók PES-eihez tartozó legfontosabb stacionárius pontok szerkezeteit és relatív energiáit. A PES-ek alakjait összehasonlítva sok hasonlóság mellett számos különbség is megfigyelhető. Minden reakció esetén található egy sekély van der Waals völgy a bemeneti

csatornában, egy elsőrendű nyeregpon (átmeneti állapot), amely elválasztja a reaktánsokat a termékektől, illetve egy relatíve mély minimum ($\text{CH}_3\cdots\text{HX}$ komplex) a kimeneti csatornában. A $\text{F} + \text{CH}_4$ reakció erősen exoterm, az $\text{O}(^3\text{P})$ és $\text{Cl} + \text{CH}_4$ reakciók kissé endotermek, a $\text{Br} + \text{CH}_4$ reakció pedig erősen endoterm. Ahogy a fizikai szerves kémiából ismert Hammond posztulátum¹²⁹ is jóslja, a $\text{F} + \text{CH}_4$ egy *early-barrier* (a nyeregpon szerkezete a reaktánsokéhoz hasonló) reakció, az $\text{O}(^3\text{P}) + \text{CH}_4$ egy *central-barrier* (vagy *late-barrier*) reakció és a Cl és $\text{Br} + \text{CH}_4$ *late-barrier* (a nyeregpon szerkezete a termékekéhoz hasonló) reakciók.

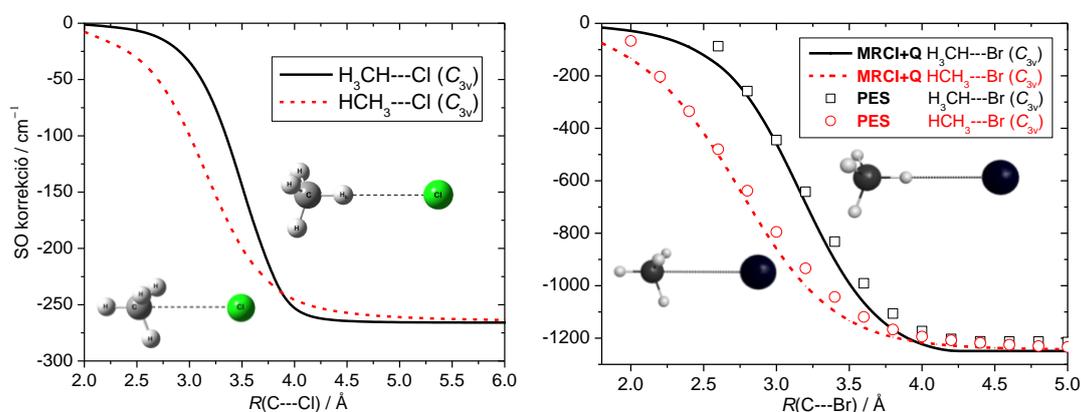


19. ábra. A $\text{Cl} + \text{CH}_4$ reakció bemeneti csatornájának potenciális energia görbéi a $\text{C}\cdots\text{Cl}$ távolságfüggvényében a C_3 tengely mentén rögzített CH_4 geometriával [13]. A bal panelek az MRCI+Q/aug-cc-pVTZ szinten számolt direkt *ab initio* potenciálokat mutatják, míg a jobb panelek a nem-SO és SO PES-ek metszeteit. A_1 jelöli a nem-SO alapállapotot, E a gerjesztett állapotot, és SO_1 , SO_2 és SO_3 a három spin-pálya állapot.

Spin-pálya effektusok: A relativisztikus kvantummechanika szerint a halogén atom elektron alapállapota (2P) felhasad egy négyszeresen degenerált SO alapállapotra ($^2P_{3/2}$) és egy kétszeresen degenerált SO gerjesztett állapotra ($^2P_{1/2}$). Ahogy korábban említettük, az energiakülönbség a $^2P_{3/2}$ és $^2P_{1/2}$ SO állapotok között 404(F), 882(Cl) és 3685(Br) cm^{-1} . Amikor a halogén atom megközelíti a metán molekulát a négyszeresen degenerált állapot felhasad két kétszeresen degenerált SO állapottá, amelyek közül, csak a SO alapállapot korrelál alapállapotú termékekkel. Tehát három kétszeresen degenerált SO állapot játszik szerepet a halogén + metán reakciók dinamikájában, de csak a SO alapállapot reaktív a Born–Oppenheimer közelítés¹³⁰ keretein belül. Azért van bizonyíték arra, hogy a reakciók nem mindig követik az adiabatikus dinamikát. A prototipikus $F + H_2$ reakció esetén már 1998-ban megmutatták, hogy a $F^*(^2P_{1/2})$ is reagálhat, habár az alapállapotú $F(^2P_{3/2})$ reaktivitása legalább tízszer nagyobb.¹³¹ 2007-ben viszont az $F + D_2$ reakcióra azt találták, hogy nagyon kis ütközési energiák esetén a $F^*(^2P_{1/2})$ akár reaktívabb is lehet, mint a $F(^2P_{3/2})$.¹³² Például $0,25 \text{ kcal mol}^{-1}$ ütközési energiánál a $F^* \sim 1,6$ -szor reaktívabb a F atomnál. Természetesen nagyobb ütközési energiáknál az adiabatikus dinamika dominál. A $Cl + CH_2D_2$ és $Cl + CH_4$ [15] reakciók esetén Liu és munkatársai¹³³ 4–8 %-os reaktivitást mértek a $Cl^*(^2P_{1/2})$ atomra, ami jó egyezést mutatott a Clary és munkatársai¹³⁴ által számított 2-dimenziós kvantumdinamikai eredményekkel.

A $Cl + CH_4$ reakció bemeneti csatornájának nem-SO és SO potenciális energia göbéit a 19. ábra mutatja. Ahogy látható, egy van der Waals völgy található a bemeneti csatornában, aminek a mélysége a reaktánsok relatív orientációjától függ. $H_3CH \cdots Cl$ elrendeződés esetén a völgy mélysége kb. 100 cm^{-1} , míg egy jóval mélyebb minimum (300 cm^{-1} mély a nem-SO PES-en) tarozik a $HCH_3 \cdots Cl$ orientációhoz [13]. Ezeket az energiákat nagy pontossággal meghatároztuk AE-CCSD(T)/aug-cc-pCVnZ [$n = D, T, Q$] számításokkal figyelembe véve a báziskészlet-szuperpozíciós hiba (*basis set superposition error*, BSSE) korrekcióját is [14]. A SO csatolás elhanyagolhatóan kis hatással van a $H_3CH \cdots Cl$ szerkezethez tartozó relatív energiára, viszont jelentősen csökkenti a $HCH_3 \cdots Cl$ minimum mélységét. Mindazonáltal, a $HCH_3 \cdots Cl$ minimum marad a mélyebb ($D_e \approx 200 \text{ cm}^{-1}$) a SO alapállapotú PES-en is. A 19. ábra azt is mutatja, hogy az analitikus nem-SO és SO PES-ek egy-dimenziós metszetei igen jó egyezést mutatnak a benchmark *ab initio* potenciális energia görbékkel. A bemeneti csatorna potenciális energia görbéi hasonlóak a többi halogén + metán reakció esetén is. A fő különbség az elektronállapotok közti energiakülönbségek nagyságrendjében van, mivel a SO felhasadás drasztikusan növekszik, ahogy lépkedünk lefelé a periódusos rendszerben. Mivel

az O atom a periódusos rendszer egy másik oszlopában található, a SO állapotok szempontjából az $O(^3P) + CH_4$ reakció egy másik családba tartozik. A SO kölcsönhatás hatására az $O(^3P)$ állapot felhasad egy ötszörösen degenerált SO alapállapotra (3P_2), egy háromszorosan degenerált SO gerjesztett állapotra (3P_1), és egy nem-degenerált SO gerjesztett állapotra (3P_0). A gerjesztett SO állapotok $158(^3P_1)$ és $227(^3P_0)$ cm^{-1} energiával vannak a 3P_2 alapállapot energiaszintje felett. A degeneráció-faktorok felhasználásával kiszámítható, hogy az $O(^3P)$ atom nem-SO energiája mindössze $(5 \times 0 + 3 \times 158 + 1 \times 227) / 9 = 78$ cm^{-1} -el van a SO alapállapotú $O(^3P_2)$ atom energiája felett. Ahogy az O atom közelíti a metánt a degenerált SO állapotok felhasadnak, és a 3P_2 állapot öt komponense illetve a 3P_1 állapot egy komponense korrelál az alapállapotú termékekkel, amíg a 3P_1 állapot két komponense és a 3P_0 állapot elektrongerjesztett termékekkel korrelál. SO felületeket eddig nem fejlesztettek az $O(^3P) + CH_4$ reakcióra. Mindazonáltal, az $O(^3P) + CH_4$ reakció dinamikája jól leírható a nem-SO alapállapotú PES-en, hiszen a SO felhasadások sokkal kisebbek az O atom reakciója esetén, mint a halogén (különösen a dolgozatban tárgyalt Cl és Br) + metán reakciókban.



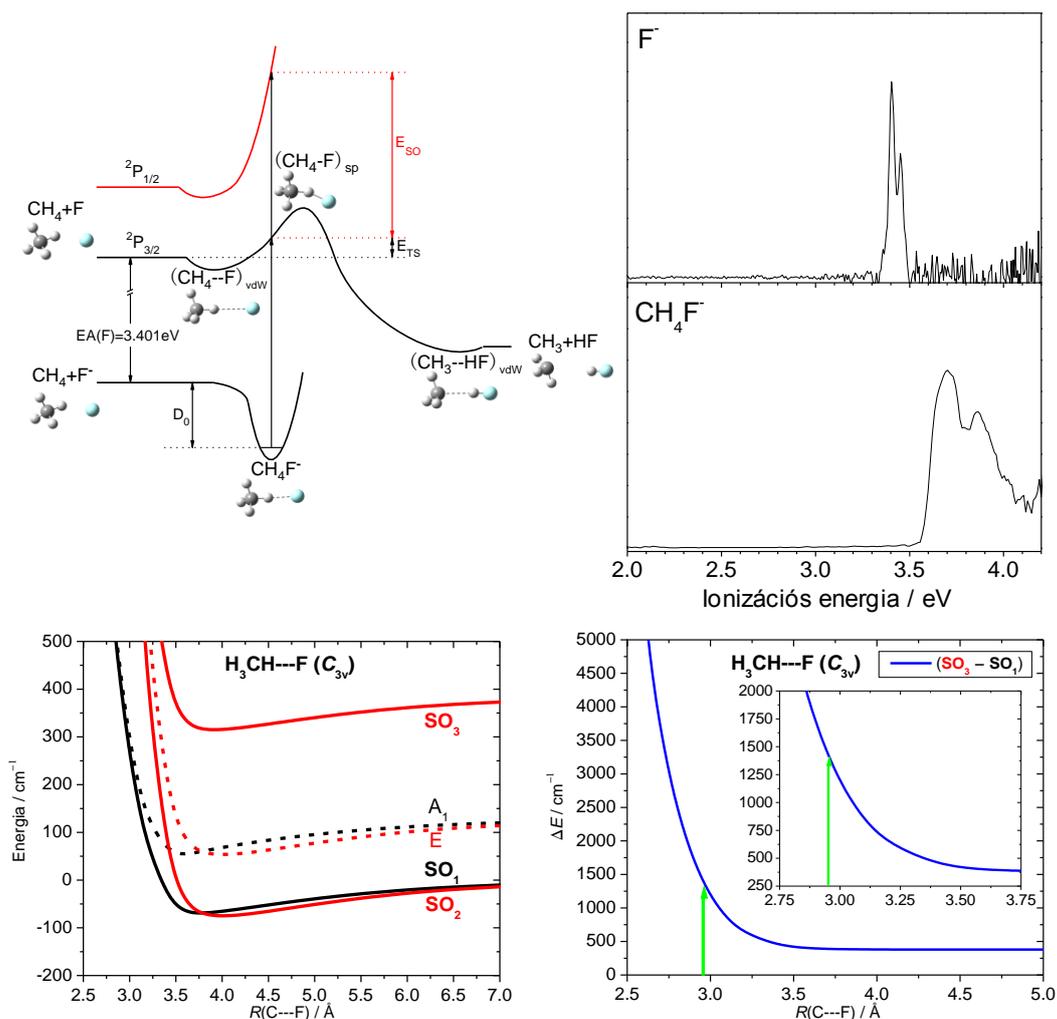
20. ábra. A Cl és Br + CH_4 reakciók bemeneti csatornáinak SO korrekciói a $C\cdots X$ távolság függvényében $H_3CH\cdots X$ és $HCH_3\cdots X$ [$X = Cl$ és Br] orientációk esetén [14,21]. A SO korrekciókat a SO és nem-SO elektron alapállapotok energiakülönbségeként definiáljuk. A görbékét $X = Cl$ esetén MRCI+Q/aug-cc-pVTZ szinten, míg $X = Br$ esetén AE-ECP-MRCI+Q/aug-cc-pwCVTZ-PP szinten számítottuk. A Br + CH_4 reakcióra a PES eredményeket is mutatjuk, mint a SO és a nem-SO PES-ek különbsége.

Ahogy korábban említettem a halogén + metán reakciók SO alapállapotú PES-eit az $E_{nem-SO}(\text{kompozit}) + [E_{SO}(\text{MRCI+Q}) - E_{nem-SO}(\text{MRCI+Q})]$ képlet alkalmazásával kaptuk, ahol szögletes zárójelben az additív SO korrekció szerepel. Megjegyzendő, hogy a Cl és Br + CH_4

reakciók esetén először hozzáadtuk a SO korrekciókat a nem-SO kompozit energiákhoz, majd a korrigált pontokat illesztettük. A Cl és Br + CH₄ reakciókra a 20. ábra mutatja a SO korrekciókat a halogén atom és a metán távolságának függvényében. Látható, hogy a görbék alakja hasonló, a különbség a SO korrekciók nagyságrendjében van. Ahogy a halogén atom közelíti a metánt, kb. 4 Å távolságnál elkezd a SO korrekció $-300(\text{Cl})$ illetve $-1200(\text{Br}) \text{ cm}^{-1}$ -es értékről abszolút értékben meredeken csökkenni, majd kb. 2 Å távolságnál a SO korrekció közel nullává válik. A 20. ábrán az is látható, hogy a SO korrekció függ a reaktánsok orientációjától. A SO effektus általában nagyobb a HCH₃···X szerkezetek esetén, mint a H₃CH···X geometriáknál. A Br + CH₄ reakció esetén látható, hogy a SO és nem-SO analitikus PES-ek felhasználásával számolt energiakülönbségek kiválóan egyeznek a direkt MRCI+Q SO korrekciókkal.

X⁻-CH₄ anionok fotoelektron spektroszkópiája: Az X + CH₄ reakciók bemeneti csatornája direkt módon kísérletileg is vizsgálható anion fotoelektron spektroszkópia¹³⁵ alkalmazásával. A mérés azon alapszik, hogy a reaktív X + CH₄ rendszernek megfelelő X⁻-CH₄ anion komplex rendszerint stabil, és a komplex szerkezete gyakran jól átfed a neutrális rendszer van der Waals vagy átmeneti állapot régiójával. 2011-ben Zheng kísérleti csoportjával együttműködve tanulmányoztuk az X⁻-CH₄ [X = F, Cl, Br, I] anionok fotoelektron spektrumait [11]. Az X⁻-CH₄ anion komplexek C_{3v} szimmetriájú egyensúlyi szerkezeteit egyszeres H-kötés stabilizálja és a disszociációs energiái (D₀) 2337(F), 971(Cl), 788(Br) és 605(I) cm⁻¹ [11]. A H-X távolságok értékei pedig 1,844(F), 2,639(Cl), 2,865(Br) és 3,188(I) Å. A Cl, Br és I + CH₄ reakciók esetén az X⁻-CH₄ komplex egyensúlyi szerkezete a bemeneti csatorna van der Waals régiójával fed át, ezért a fotoelektron spektrumban megfigyelt dublett felhasadások az atomi SO felhasadásoknak felelnek meg. Ahogy a 21. ábrán látható az *early-barrier* F + CH₄ reakció esetén viszont egy, az atomi SO felhasadásnál (404 cm⁻¹) jelentősen nagyobb felhasadás (~1310 cm⁻¹) tapasztalható a F⁻-CH₄ anion fotoelektron spektrumában. A kísérleti eredmény értelmezéséhez kiszámítottuk a H₃CH···F rendszer SO felhasadását a C···F távolság függvényében. A 21. ábra jól mutatja, hogy a F⁻-CH₄ anion komplex egyensúlyi C-F kötéshosszának megfelelő távolságnál a SO felhasadás értéke jó egyezést mutat a mért értékkel. Megjegyzendő, hogy a F + CH₄ rendszer alap- és gerjesztett SO állapotai konvergálnak a megfelelő nem-SO elektronállapotokhoz, amikor a C···F távolság megközelíti az anion komplex egyensúlyi C-F kötéshosszát (lásd 21. ábra). Ezért a F + CH₄ reakció esetén a dublett felhasadás megmagyarázható a nem-SO elektronállapotok alapján is. A F⁻-CH₄ komplex fotoelektron spektrumának általunk javasolt

értelmezését 2013-ban Manthe és munkatársai megerősítették.¹²⁸ A mi F^-CH_4 potenciálunk [1] felhasználásával végzett teljes-dimenziós MCTDH^{136,137} (*Multi-Configuration Time-Dependent Hartree*) szimuláció megmutatta, hogy a spektrum második csúcsa valóban elsősorban a gerjesztett elektronállapotba történő átmenet miatt jelentkezik, és a CH_4 hajlítási rezgésének (szintén 1310 cm^{-1} körül) gerjesztése elhanyagolható.



21. ábra. A F^-CH_4 és $F-CH_4$ rendszerek potenciális energia diagramja és a F^- és F^-CH_4 anionok fotoelektron spektrumai (felső panelek). A $CH_4\cdots F$ MRCI+Q/aug-cc-pVTZ szinten számolt potenciális energia görbéi (balalsó panel) és SO felhasadásai (jobbalsó panel) a $C\cdots F$ távolság függvényében $C-H\cdots F$ lineáris elrendeződés esetén. A zöld nyilak jelölik az anion komplex egyensúlyi $C\cdots F$ távolságát és a neutrális rendszer spin-pálya felhasadását [11].

Szerkezeti paraméterek és relatív energiák: Az $X + \text{CH}_4$ [$X = \text{F}, \text{O}(^3\text{P}), \text{Cl}, \text{Br}$] reakciók stacionárius pontjainak szerkezeti paramétereit és relatív energiáit a 2. táblázatban foglaltuk össze. Az analitikus PES-ekhez tartozó értékeket összehasonlítjuk a FPA (*focal-point analysis*) módszerrel^{57,58} számolt benchmark *ab initio* eredményekkel. A FPA számításokhoz a lehető legpontosabb geometriákat használjuk, ami a jelen esetben általában az AE-UCCSD(T)/aug-cc-pCV n Z [$n = \text{T}$ vagy Q] eleméleti szinten számolt szerkezeteket jelenti. A FPA elveit követve a pontos geometriákhoz tartozó relatív energiákat egy kompozit eljárással számítjuk, amely figyelembe veszi a következőket:

- a teljes-bázis határ megközelítése az aug-cc-pCV n Z [$n = 4(\text{Q})$ és 5] vagy az aug-cc-pV n Z [$n = 5$ és 6] bázisokon számolt energiák extrapolációjával,
- a poszt-CCSD(T) elektronkorreláció CCSDT és CCSDT(Q) számítások alapján (általában DZ, esetleg TZ bázison),
- törzselektron-korreláció az AE-UCCSD(T)/aug-cc-pCV n Z [$n = 4(\text{Q})$ és 5] energiák extrapolálásával, vagy felhasználva az UCCSD(T)/aug-cc-pCVQZ szinten számolt AE (*all electron*) és FC (*frozen core*) energiák különbségét, mint additív korrekciót,
- skaláris relativisztikus effektusok Douglas–Kroll¹³⁸ AE-UCCSD(T)/aug-cc-pCVQZ szinten,
- SO effektusok.

A halogén + metán reakciók közül az $\text{F} + \text{CH}_4$ különleges abban, hogy a nyeregpont szerkezet „hajlított” és a C–H–F szög 150° körül van [2]. Megjegyzendő, hogy mind az MP2 és CCSD módszerek C_{3v} szimmetriájú nyeregpontot találtak, és a CCSD(T) módszerre van szükség ahhoz, hogy a hajlított C_s nyeregpontot megkapjuk. Szintén fontos megjegyezni, hogy a nyeregpont szerkezete igen flexibilis, a C_{3v} és C_s szerkezetek közti energiakülönbség mindössze néhány cm^{-1} . Az $\text{O}(^3\text{P}) + \text{CH}_4$ reakció nyeregpontja szintén kissé hajlított a $^3\text{A}'$ és a $^3\text{A}''$ elektronállapotok (C_s szimmetria) kölcsönhatása miatt, amely állapotok degeneráltak a C_{3v} geometriában. Az AE-CCSD(T)/aug-cc-pCVQZ szinten számolt nyeregonti C–H–O szög $179,3^\circ$ és a C_s energia csak $\sim 1 \text{ cm}^{-1}$ -el mélyebb a C_{3v} szerkezethez tartozó energiánál [16]. Tehát a dinamika szempontjából az $\text{O}(^3\text{P}) + \text{CH}_4$ reakció nyeregpontjában a C–H–O atomok elrendeződését lineárisnak tekinthetjük. A Cl és Br + CH_4 reakciók nyeregpontjai egzaktul C_{3v} pontcsoport szimmetriával rendelkeznek, azaz a C–H–X [$X = \text{Cl}$ és Br] szög 180° . Ahogy korábban említettem a F, $\text{O}(^3\text{P})$, Cl és Br + CH_4 reakciók rendre *early-*, *central-*, *late-* és *late-barrier* reakciók, ami összhangban van a nyeregonti C–H_b és H_b–X távolságokkal, ahol H_b a reaktív hidrogén atom. A C–H_b távolságok értékei 1,111, 1,288,

1,397 és 1,674 Å rendre a F, O(³P), Cl és Br + CH₄ reakciók esetén, azaz a nyeregpontri C–H_b kötéshosszak 0,024, 0,201, 0,310 és 0,587 Å-el meg van nyúlva a metán CH kötéshosszához képest. A nyeregpontnál a H_b–X távolságok pedig 0,704(F), 0,243(O), 0,169(Cl) és 0,073(Br) Å-el nyúlnak meg a HX molekula kötéshosszához viszonyítva. Ezen szerkezeti paraméterek alapján nyilvánvaló, hogy a F + CH₄ reakció nyeregpontja reaktánszerű és a Cl és Br + CH₄ reakciók nyeregpontjai pedig a termékek szerkezetéhez hasonlítanak. Az O(³P) + CH₄ reakció esetén a nyeregpontri C–H_b és H_b–X távolságok hasonló mértékben nyúlnak meg, ezért az O(³P) + CH₄ reakciót hívhatjuk *central-barrier* reakciónak. Megjegyzendő, hogy ez a kategória nem jól definiált, ezért az irodalomban néha *early-* néha *late-barrier* reakciónak is nevezik az O(³P) + CH₄ reakciót.

Az összes X + CH₄ [X = F, O(³P), Cl, Br] reakció termékcsatornájában található egy relatíve stabil, C_{3v} szimmetriájú CH₃···HX komplex. Ahogy a 2. táblázat mutatja a négy CH₃···H_bX komplex szerkezete hasonló. A C···H_b távolságok 2,1 és 2,3 Å között vannak, a HCH_b szögek 93° körül és a C–H és H_b–X távolságok 0,001–0,002 és 0,005–0,013 Å-ön belül megegyeznek a CH₃ és HX molekulák megfelelő kötéshosszaival. A CH₃···HX komplexek nagy pontosságú FPA disszociációs energiái (*D_e*) 1066(F), 771(O), 821(Cl) és 799(Br) cm⁻¹.

A F(²P/²P_{3/2}) + CH₄ reakció erősen exoterm ($\Delta E_e = -10\,137/-10\,005$ cm⁻¹) és a klasszikus gátmagassága igen alacsony (117/240 cm⁻¹). Az O(³P), Cl(²P/²P_{3/2}) és Br(²P/²P_{3/2}) + CH₄ reakciók pedig endotermek (a ΔE_e értékek rendre 1861, 1797/2091 és 6629/7857 cm⁻¹) és a klasszikus gátmagasságok rendre 4925, 2375/2669 és 6004/7232 cm⁻¹. Mivel a SO korrekciók mélyebbre tolják a reaktánsok energiaszintjeit, a SO kölcsönhatás effektíve növeli a gátmagasságokat és a reakcióhőket, ahogy fentebb mutatjuk a halogén + CH₄ reakciók esetén. Ugyan az abszolút SO effektusok növekednek a F, Cl és Br sorrendben, de a relatív effektus a F + CH₄ reakció esetén a legnagyobb, hiszen itt a SO korrekció duplájára növeli a gátmagasságot. Megjegyzendő, hogy a *late-barrier* Cl és Br + CH₄ reakciók esetén a SO korrekció gyakorlatilag nulla a nyeregpontnál, tehát a gátmagasság növekedése a reaktánsok energiaszintjének csökkenéséből következik. Az *early-barrier* F + CH₄ reakció esetén viszont egy kis SO effektus (–8 cm⁻¹) van a nyeregpontnál is, persze a gátmagasság SO korrekciója itt is elsősorban a reaktáns F atom SO felhasadásából ered. Azt is fontos és érdekes megjegyezni, hogy a Br + CH₄ reakció nyeregpontja 625 cm⁻¹-el a termékek energiaszintje alatt van, azaz a HBr + CH₃ reakciónak negatív a gátmagassága.

2. táblázat. Az $X + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HX} + \text{CH}_3$ [$X = \text{F}, \text{O}(^3\text{P}), \text{Cl}, \text{Br}$] reakciók stacionárius pontjainak szerkezeti paraméterei (Å és fok) és relatív energiái (cm^{-1})

	$\text{F} + \text{CH}_4^a$		$\text{O}(^3\text{P}) + \text{CH}_4^b$		$\text{Cl} + \text{CH}_4^c$		$\text{Br} + \text{CH}_4^d$	
	PES	Pontos	PES	Pontos	PES	Pontos	PES	Pontos
<i>Nyeregpon</i> t (H_3C-H_b-X)								
$r(\text{CH})$	1,091/1,089	1,088/1,087	1,086/1,086	1,083/1,083	1,083	1,083	1,081	1,081
$r(\text{CH}_b)$	1,105	1,111	1,305	1,288	1,403	1,397	1,710	1,674
$r(\text{H}_b\text{X})$	1,656	1,621	1,198	1,213	1,437	1,443	1,484	1,486
$\alpha(\text{HCH}_b)$	106,5/108,6	107,2/108,3	103,7/103,7	104,1/103,6	101,0	101,1	96,9	97,4
<i>Klasszikus gátmagasság</i>								
nem-SO	167	117	5116	4925	2384	2375	6039	6004
SO	289	240			2648	2669	7285	7232
<i>$\text{CH}_3 \cdots \text{H}_b\text{X}$ komplex</i>								
$r(\text{CH})$	1,083	1,078	1,081	1,078	1,080	1,078	1,080	1,079
$r(\text{CH}_b)$	2,208	2,142	2,337	2,269	2,274	2,236	2,210	2,184
$r(\text{H}_b\text{X})$	0,927	0,925	0,974	0,975	1,282	1,284	1,421	1,426
$\alpha(\text{HCH}_b)$	93,9	93,1	93,0	92,6	92,8	92,6	92,5	93,0
D_e	1264	1066	772	771	854	821	867	799
<i>Reaktánsok és termékek ($\text{CH}_4, \text{CH}_3, \text{HX}$)</i>								
$r_{\text{CH}}(\text{CH}_4)$	1,091	1,087	1,089	1,087	1,089	1,087	1,089	1,087
$r_{\text{CH}}(\text{CH}_3)$	1,081	1,077	1,079	1,077	1,079	1,077	1,078	1,077
$r(\text{HX})$	0,922	0,917	0,973	0,970	1,276	1,274	1,412	1,413
<i>Klasszikus reakcióhő</i>								
nem-SO	-9784	-10137	2035	1861	1751	1797	6637	6629
SO	-9655	-10005			2010	2091	7867	7857

^a A PES szerkezetek és a nem-SO energiák a [2] referenciában publikált PES-nek felelnek meg. A SO energiák a SO-korrigált hibrid PES-hez [9] tartoznak. A pontos szerkezeteket az AE-UCCSD(T)/aug-cc-pCVTZ (nyeregpon) és az AE-UCCSD(T)/aug-cc-pCVQZ (minden más) szinteken kaptuk. A pontos energiákat az FPA módszerrel számoltuk [2]. A nyeregpon szimmetriája C_s , ahol $\alpha(\text{CH}_b\text{F}) = 144,4^\circ$ (PES) és $152,3^\circ$ (Pontos); ezért két különböző $r(\text{CH})$ és $\alpha(\text{HCH}_b)$ érték létezik, ahogy a táblázat is mutatja.

^b A PES szerkezetek és a nem-SO energiák a [16] referenciában publikált PES-nek felelnek meg. A pontos szerkezeteket az AE-UCCSD(T)/aug-cc-pCVQZ szinten kaptuk és a pontos relatív energiák AE-CCSDT(Q)/teljes-bázis minőségű FPA adatok [16]. A nyeregpon kicsit hajlított (C_s szimmetria, $^3A''$ elektronállapot és a pontos $\alpha(\text{CH}_b\text{O}) = 179,3^\circ$), ezért két különböző $r(\text{CH})$ és $\alpha(\text{HCH}_b)$ érték létezik, ahogy a táblázat is mutatja.

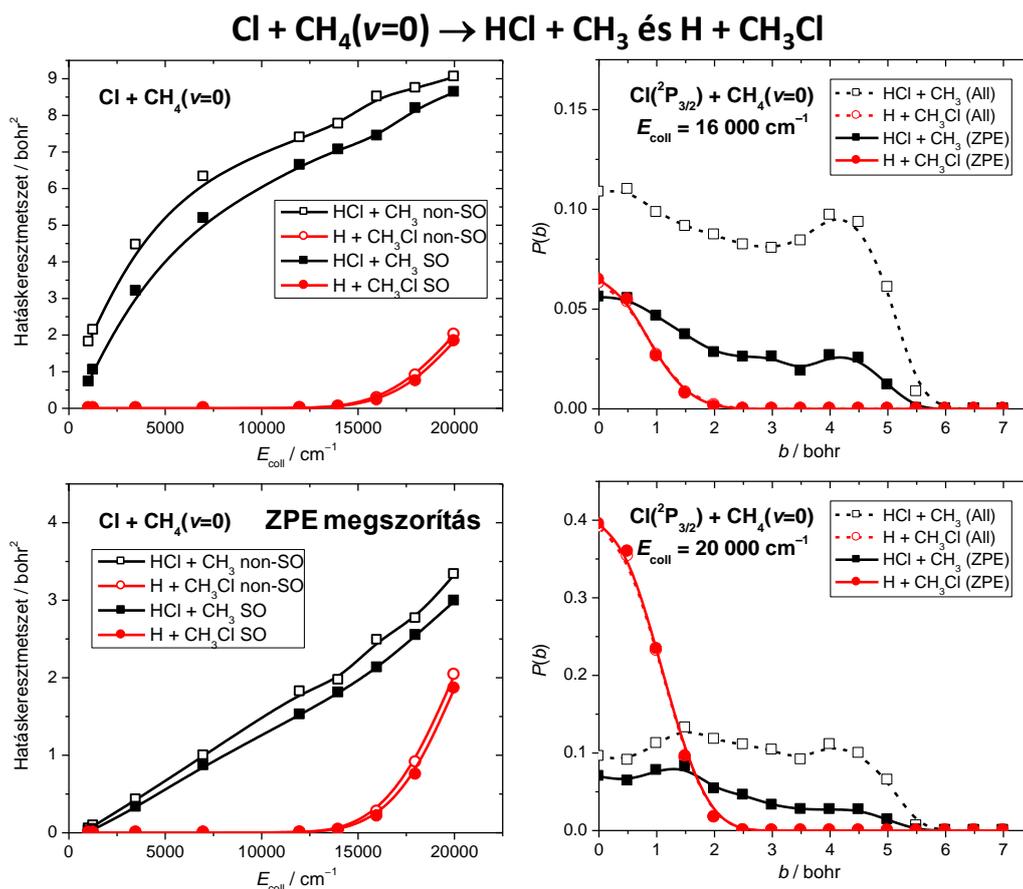
^c A PES eredmények a [13] referenciában publikált nem-SO és SO PES-eknek felelnek meg (a szerkezetek a SO PES-hez tartoznak). A pontos szerkezeteket az AE-UCCSD(T)/aug-cc-pCVTZ (nyeregpon) és az AE-UCCSD(T)/aug-cc-pCVQZ (minden más) szinteken kaptuk. A pontos relatív energiák relativisztikus AE-CCSDT(Q)/teljes-bázis minőségű FPA adatok [13,14].

^d A PES eredmények a [21] referenciában publikált nem-SO és SO PES-eknek felelnek meg (a szerkezetek a SO PES-hez tartoznak). A pontos szerkezeteket az AE-ECP-UCCSD(T)/aug-cc-pwCVTZ-PP (nyeregpon és $\text{CH}_3 \cdots \text{HBr}$), AE-UCCSD(T)/aug-cc-pCVQZ (CH_4 és CH_3), AE-ECP-UCCSD(T)/aug-cc-pwCVQZ-PP (HBr) szinteken kaptuk. A pontos relatív energiák relativisztikus AE-CCSDT(Q)/teljes-bázis minőségű FPA adatok [21].

A $\text{Cl}(^2\text{P}_{3/2}) + \text{CH}_4$ és $\text{Br}(^2\text{P}_{3/2}) + \text{CH}_4$ reakciók esetén az analitikus SO PES-en a klasszikus gátmagasságok rendre 2648(2669) és 7285(7232) cm^{-1} és a reakcióhők 2010(2091) és 7867(7857) cm^{-1} . Zárójelkben a pontos FPA értékeket mutatjuk, amelyek kiválóan egyeznek a PES eredményekkel. Kiemelendő (és talán kicsit szerencsés), hogy az analitikus PES-ek 0,1 kcal mol⁻¹ átlagos eltéréssel reprodukálják az AE-CCSDT(Q)/teljes-bázis minőségű FPA eredményeket. A $\text{F}(^2\text{P}_{3/2}) + \text{CH}_4$ és $\text{O}(^3\text{P}) + \text{CH}_4$ reakciók esetén a PES(FPA) gátmagasságok rendre 289(240) és 5116(4925) cm^{-1} , illetve a reakcióhők -9655(-10005) és 2035(1861) cm^{-1} . Ebben az esetben a PES adatok átlagos hibája 0,5 kcal mol⁻¹, ami még mindig igen jónak mondható, hiszen az 1 kcal mol⁻¹-os hibát szokás kémiai pontosságnak nevezni az *ab initio* termokémia területén. A legnagyobb eltérést a PES és a FPA adatok között a $\text{F}(^2\text{P}_{3/2}) + \text{CH}_4$ reakció reakcióhőjében találtuk. Megjegyzendő, hogy a CCSD(T)/aug-cc-pVTZ minőségű PES exotermicitása (-9655 cm^{-1}) jól egyezik a direkt *ab initio* CCSD(T)/aug-cc-pVTZ + SO-korrekció szinten számolt reakcióhővel (-9639 cm^{-1}). A kb. 1 kcal mol⁻¹ eltérés a CCSD(T)/aug-cc-pVTZ és FPA adatok között elsősorban az aug-cc-pVTZ bázis nem-komplettségéből következik. Továbbá érdemes megemlíteni, hogy már a II. 2. fejezetben és a [25] cikkünkben is rámutattunk, hogy a CCSD(T)/aug-cc-pVTZ elméleti szint átlagos pontossága 1 kcal mol⁻¹ az első és második periódus atomjait tartalmazó rendszerek esetén. (A kvantumkémiaiában a H atom sorát gyakran a nulladik periódusnak hívják.) Végül kiemelném, hogy az elektronkorreláció különösen fontos szerepet játszik a $\text{F} + \text{CH}_4$ reakció gátmagasságának pontos számítása során, hiszen a ROHF, RMP2, UCCSD, UCCSD(T), UCCSDT és UCCSDT(Q) klasszikus, teljes-bázisra extrapolált, nem-SO gátmagasság rendre 3292, 1080, 628, 194, 144 és 109 cm^{-1} . A végső SO klasszikus gátmagasságot (240 cm^{-1}) az UCCSDT(Q)/teljes-bázis eredmény (109 cm^{-1}) és a skaláris relativisztikus korrekció (+3 cm^{-1}), diagonális Born–Oppenheimer korrekció (+5 cm^{-1}) és a SO korrekció (+123 cm^{-1}) összegeként kaptuk.

V. 3. Reakciódinamika

Integrális hatáskeresztmetszetek és reakcióvalószínűségek ($\text{Cl} + \text{CH}_4$): A QCT módszerrel az általam fejlesztett *ab initio* PES-en [13,14] számolt reakcióvalószínűségeket és integrális hatáskeresztmetszeteket (ICS) a 22. ábra mutatja a $\text{Cl} + \text{CH}_4(v=0)$ reakcióra. (A $v=0$ a rezgési alapállapotot jelöli.) A PES mind az absztrakciós ($\text{HCl} + \text{CH}_3$), mind a szubsztitúciós ($\text{H} + \text{CH}_3\text{Cl}$) csatornát leírja. Alacsony ütközési energiákon (E_{coll}) energetikailag csak az absztrakciós csatorna elérhető, míg $E_{\text{coll}} = 13\,000 \text{ cm}^{-1}$ körül a

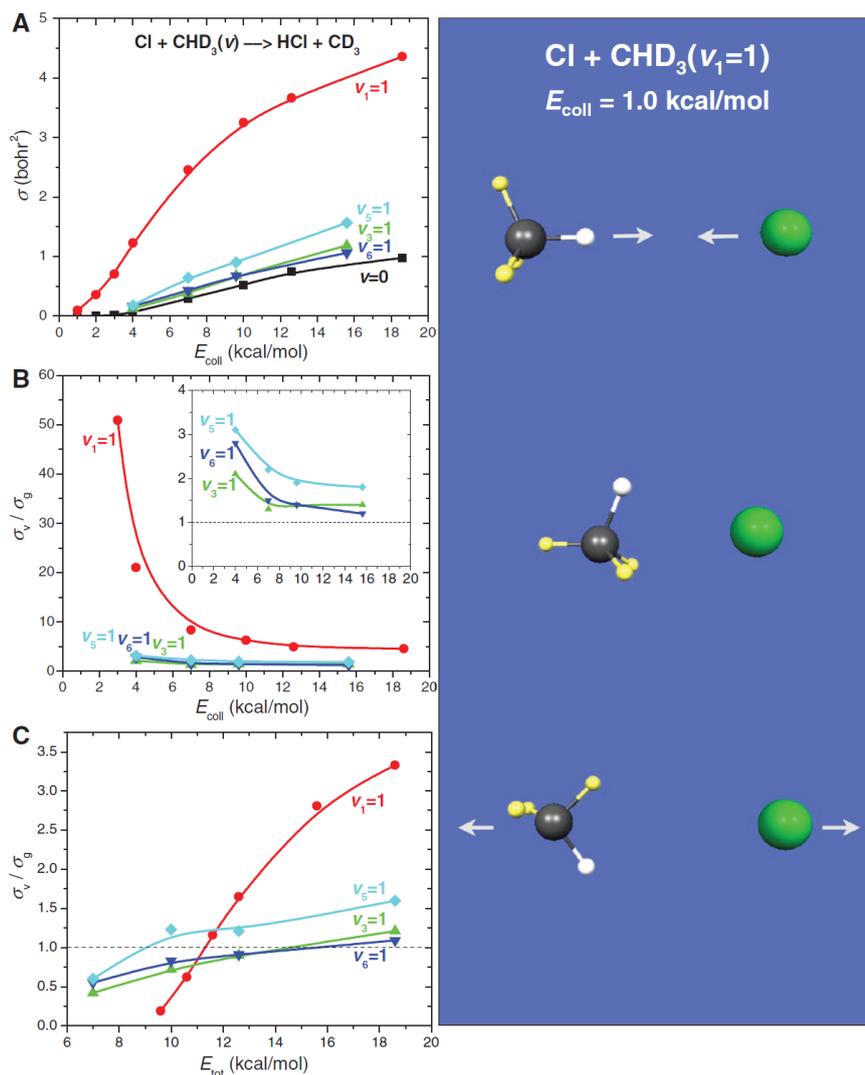


22. ábra. A $\text{Cl} + \text{CH}_4(v=0) \rightarrow \text{HCl} + \text{CH}_3$ és $\text{H} + \text{CH}_3\text{Cl}$ reakciók hatáskeresztmetszetei a SO PES-en és a nem-SO PES-en az ütközési energia függvényében (bal panelek). A $\text{Cl}(^2P_{3/2}) + \text{CH}_4(v=0) \rightarrow \text{HCl} + \text{CH}_3$ és $\text{H} + \text{CH}_3\text{Cl}$ reakciók valószínűségei az ütközési paraméter függvényében $E_{\text{coll}} = 16000$ és 20000 cm^{-1} esetén (jobb panelek).

szubsztitúciós reakcióút is megnyílik, és a szubsztitúció hatáskeresztmetszete rohamosan nő az E_{coll} növelésével. Az $E_{\text{coll}} = 18000$ és 20000 cm^{-1} energiákhoz tartozó H/HCl termékarány (azaz a szubsztitúció és absztrakció aránya) rendre $0,09[0,29]$ és $0,21[0,62]$, ahol szögletes zárójelekben a ZPE megszorításos QCT eredményeket mutatjuk. A ZPE megszorítást a termékekre alkalmazzuk úgy, hogy azokat a trajektóriákat figyelmen kívül hagyjuk, amelyeknél a CH_3 vagy a CH_3Cl termékmolekula rezgési energiája kevesebb, mint a megfelelő ZPE. Ahogy a fenti számok és a 22. ábra mutatják, a ZPE megszorítás jelentősen növeli a H/HCl (vagy $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{CH}_3$) termékarányt, mert sok CH_3 molekulának kevesebb a rezgési energiája, mint a ZPE, viszont a CH_3Cl általában erősen gerjesztett. A 22. ábrán látható, hogy az absztrakció és szubsztitúciós reakciók opacitásfüggvényeinek (reakcióvalószínűség (P) az ütközési paraméter (b) függvényében) alakja igen különböző. A

maximális ütközési paraméter (b_{\max}) értéke 6 bohr körül van az absztrakcióra és csak 2 bohr a szubsztitúció esetén. A szubsztitúció valószínűsége $b = 0$ esetén a legnagyobb, és a $P(b)$ gyorsan csökken a b növelésével. Az absztrakciós reakció opacitásfüggvénye majdnem konstans $b = 0-5$ intervallumon, majd gyorsan csökken 5 és 6 bohr között. Kis ütközési paraméterek esetén az ún. *rebound* mechanizmus a domináns. Az absztrakció esetén egy másik, az ún. *stripping* mechanizmus is fontos szerepet játszik, ez okozza a nagyobb b_{\max} értéket. (*Stripping* esetén az ütközési paraméter értéke viszonylag nagy, és a Cl atom sebességvektora közel mérőleges az átmeneti állapotban kialakuló C–H–Cl tengelyre.) Ahogy a 22. ábra mutatja, végeztünk QCT számításokat a nem-SO és SO PES-en is. Mivel a SO korrekció effektíve megnöveli a gátmagasságot, a SO PES-en kisebb hatáskeresztmetszeteket várhatunk. Az valóban így van, hiszen 2000 cm^{-1} -es ütközési energiánál a hatáskeresztmetszetek kb. kétszer nagyobbak a nem-SO PES-en, mint az SO PES-en, és a SO effektus még az $E_{\text{coll}} = 10\,000-20\,000 \text{ cm}^{-1}$ intervallumon is 10–20 %. Ezek a SO effektusok nem érzékenyek a QCT módszer ZPE problémájára, hiszen a ZPE megszorítás hatása gyakorlatilag azonos a nem-SO és SO eredmények esetén.

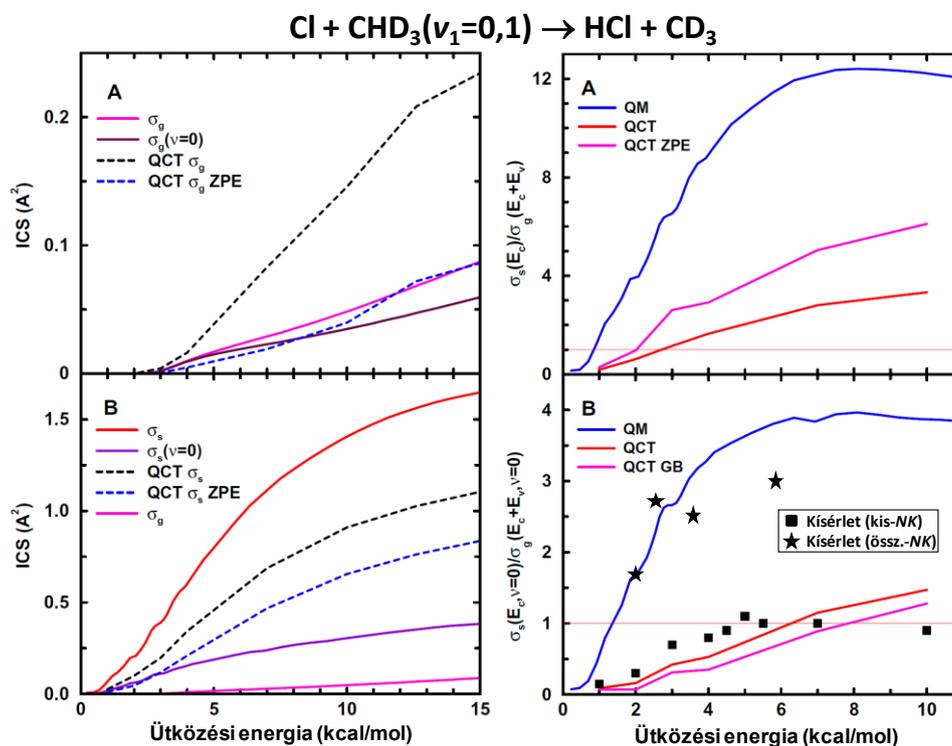
A Polanyi-szabályok kiterjesztése poliatomos reakciókra: A Cl + CHD₃ reakció az elmúlt években egy olyan alapreakcióvá vált, amely központi szerepet játszott a mód-szelektivitás és a Polanyi-szabályok általánosításának tanulmányozása során.¹⁹ Mindenekelőtt, először elevenítsük fel a Polanyi-szabályokat.⁹ Egy *early-barrier* reakció esetén az ütközési energiának nagyobb hatása van a reaktivitásra, mint a rezgési gerjesztésnek. *Late-barrier* reakciók esetén viszont a reaktáns rezgési gerjesztése jobban növeli a reakciósebességet, mint az ekvivalens mennyiségű relatív translációs energia. Másodszor fontos megjegyezni, hogy a Polanyi-szabályokat atomok és kétatomos molekulák reakcióira javasolta John Polanyi Nobel-díjas fizikai kémikus (Polányi Mihály fia), így várható, hogy ezek az egyszerű szabályok nem minden esetben terjeszthetők ki poliatomos reakciókra, ahol a rendszernek sok rezgési szabadsági foka van. A Crim¹⁷ és Zare¹⁶ csoportok úttörő kísérleti munkáit követve, 2007-ben Liu és munkatársai azt találták,¹⁹ hogy a CH nyújtási rezgés gerjesztése nem növeli a *late-barrier* Cl + CHD₃ → HCl + CD₃($v=0$) reakció sebességét hatékonyabban, mint a translációs energia. Ez a kísérleti eredmény ellentétben áll a Polanyi-szabályokkal. Ahogy a V. 2. fejezetben bemutattuk, 2011-ben kifejlesztettem egy teljes-dimenziós *ab initio* analitikus PES-et a Cl + metán reakcióra, majd QCT számításokat végeztem a Cl + CHD₃($v_k = 0,1$) → HCl + CD₃ [$k = 1,3,5,6$] reakciókra [13]. A 23. ábrán mutatjuk a számított ICS-eket az E_{coll} függvényében és a σ_v és σ_g hatáskeresztmetszetek



23. ábra. A $\text{Cl} + \text{CHD}_3(v_k = 0, 1)$ [$k = 1, 3, 5, 6$] reakciók hatáskeresztmetszetei (A) és a $v_k = 1$ és $v = 0$ hatáskeresztmetszettek hányadosai (B) az ütközési energia (E_{coll}) függvényében. A hatáskeresztmetszettek arányai a teljes energia ($E_{\text{tot}} = E_{\text{coll}} + E_v$) függvényében, ahol az E_v rezgési energia 0,0, 8,6 és 3,0 kcal mol⁻¹ rendre az alapállapotú ($v = 0$), CH nyújtásilag gerjesztett ($v_1 = 1$) és a hajlításilag gerjesztett ($v_3 = 1$, $v_5 = 1$, $v_6 = 1$) reakciókra (C). Egy nem-reaktív $\text{Cl} + \text{CHD}_3(v_1 = 1)$ trajektória képkockái, amely bemutatja a sztereo-dinamikát a van der Waals régióban (jobb panel).

arányát az E_{coll} és E_{tot} függvényében. (σ_v a $\text{Cl} + \text{CHD}_3(v_k = 1)$ [$k = 1, 3, 5, 6$] reakciók, míg σ_0 $\text{Cl} + \text{CHD}_3(v=0)$ a reakció hatáskeresztmetszetét jelöli. E_{tot} pedig a teljes energia, azaz $E_{\text{coll}} +$ a CHD_3 rezgési energiája.) Látható, hogy a hajlítási módusok [$v_3(a_1)$, $v_5(e)$ és $v_6(e)$], és kiváltképpen a CH nyújtás [$v_1(a_1)$] gerjesztése növeli a reaktivitást (A és B panelek). Ezek az eredmények viszont azonos ütközési energiához tartoznak, ami különböző teljes energiának

felel meg a különböző rezgési állapotú reaktánsok esetén. Követve Liu-t és munkatársait,¹⁹ a 23. ábrán ábrázoljuk a σ_v/σ_g arányt a teljes energia függvényében (C panel). Látható, hogy alacsony teljes energiánál a rezgési gerjesztés kevésbé segíti a *late-barrier* Cl + CHD₃ reakciót, mint a translációs energia. Ez az elméleti eredmény [13] megerősítette a korábbi kísérleti megfigyelést,¹⁹ és rávilágított a Polanyi-szabályok sérülésére. A QCT számítások lehetővé teszik a reakció követését lépésről lépésre. A trajektóriák elemzése megmutatta, hogy a bemeneti csatornában található van der Waals völgy kis ütközési energiáknál fontos szerepet játszik a dinamikában. Ahogy korábban már említettem (lásd 19. ábra), a völgy mélyebb a HCH₃⋯Cl elrendeződés esetén, mint a H₃CH⋯Cl konfigurációban, ezért a van der Waals kölcsönhatás a nem-reaktív HCH₃⋯Cl orientációba irányítja a reaktánsokat, kiváltképpen alacsony ütközési energiák esetén, ahogy a 23. ábra (jobb panel) is mutatja. Az ütközési energia növekedésével a sekély van der Waals völgy hatása elhanyagolhatóvá válik, és a rezgési gerjesztés – különösen a CH nyújtás gerjesztése – nagyobb hatással lesz a reakcióra, mint a translációs energia.



24. ábra. A Cl + CHD₃($\nu_1 = 0, 1$) reakciók kvantummechanikai és QCT módszerekkel számított teljes és CD₃($\nu = 0$) specifikus hatáskeresztmetszetei (bal panelek). „g” jelöli a $\nu = 0$ és „s” a $\nu_1 = 1$ reakciót. Azonos teljes energiához tartozó hatáskeresztmetszetek arányai (jobb panelek). A kísérleti adatokat a következő referenciákból vettük: kis-NK (19) és össz.-NK (139).

2012-ben Donghui Zhang professzor csoportjával együttműködve folytattuk a Polanyi-szabályok vizsgálatát [19]. A Palma–Clary modell⁷³ és az általam fejlesztett PES [13] felhasználásával időfüggő 7-dimenziós kvantumdinamikai számításokat végeztünk a $\text{Cl} + \text{CHD}_3(v_1 = 0,1) \rightarrow \text{HCl} + \text{CD}_3$ reakcióra [19]. A Palma–Clary modell Hamilton-operátort $\text{X} + \text{YCZ}_3 \rightarrow \text{XY} + \text{CZ}_3$ típusú reakciókra fejlesztették ki 2000-ben,⁷³ ahol az egyedüli megszorítás, hogy a CZ_3 csoport a reakció során megtartja C_{3v} szimmetriáját. Ez a megszorítás a transláció és a rotáció leválasztása után 12-ről 8-ra csökkenti a szabadsági fokok számát. A 8-dimenziós modellben a CZ_3 csoport esernyő mozgása és szimmetrikus nyújtási módusa is aktív. A CZ kötéshossz (szimmetrikus nyújtás) rögzítésével definiálhatunk egy 7-dimenziós modellt is, amit gyakran megtesznek az alkalmazásokban, hiszen ez a kötés általában alig változik a reakció során. Mi is ezt a 7-dimenziós modellt használtuk a $\text{Cl} + \text{CHD}_3$ reakcióra [19]. A 24. ábrán mutatjuk a kvantummechanikai (QM) és QCT eredményeket, illetve az elérhető kísérleti adatokat. A QM számítások szerint a CH nyújtás gerjesztése kb. 3–4-szer jobban növeli a hatáskeresztmetszetet, mint azt a QCT, illetve a kísérleti eredmények mutatják. Mind a QM, mind a QCT számítások szerint alacsony ütközési energiánál a translációs energia nagyobb hatással van a reaktivásra, mint a CH nyújtás gerjesztése, ami kvalitatív egyezésben van a kísérlettel. Az, hogy a QM σ_v / σ_g arány nagyobb, mint a megfelelő QCT eredmény talán magyarázható azzal, hogy a QCT nem veszi figyelembe kvantumeffektusokat, pl. a CH nyújtás gerjesztési energiája más módusokhoz „szivároghat” még az ütközés előtt, ami a $\text{Cl} + \text{CHD}_3(v_1 = 1)$ reakció hatáskeresztmetszetének, azaz a σ_v / σ_g aránynak a csökkenéséhez vezethet. Még ha a QM számítások nem is teljes-dimenziósak, a 24. ábrán mutatott QM ICS arányok a jelenleg elérhető legmegbízhatóbb elméleti eredmények. Az elméleti és a kísérleti eredmények összehasonlításakor több részlet kíván körültekintést. (1) A kísérlet során csak a rezgési alapállapotban képződő CD_3 terméket detektálták. A számítások lehetővé teszik a $\text{CD}_3(v=0)$ termékhez tartozó ICS-ek meghatározását is, de ezek a QM σ_v / σ_g arányok egy 3–4-es faktossal felülbecsülik a mért CH nyújtási effektust (jobb B panel). (2) A kísérleti eredmények¹⁹ a CD_3 kis-NK forgási állapotaihoz tartoznak, míg az elméleti eredmények az összes NK állapotra integrálva vannak. Ez az ún. „forgási-detektálás probléma” a kísérletek megisméltésére ösztönözte a Liu csoport munkatársait.¹³⁹ Kiderült, hogy amikor a $\text{CD}_3(v=0)$ termék összes forgási állapotát detektálták, a σ_v / σ_g arány 3–4-szeresére nőtt, a korábbi kis-NK eredményekhez képest. Ezzel a kísérlet összhangba került a QM számítások eredményeivel. A $\text{Cl} + \text{CHD}_3$ reakció vizsgálata egy jó példa arra, hogy az elmélet és a kísérlet hogyan segítheti és inspirálhatja

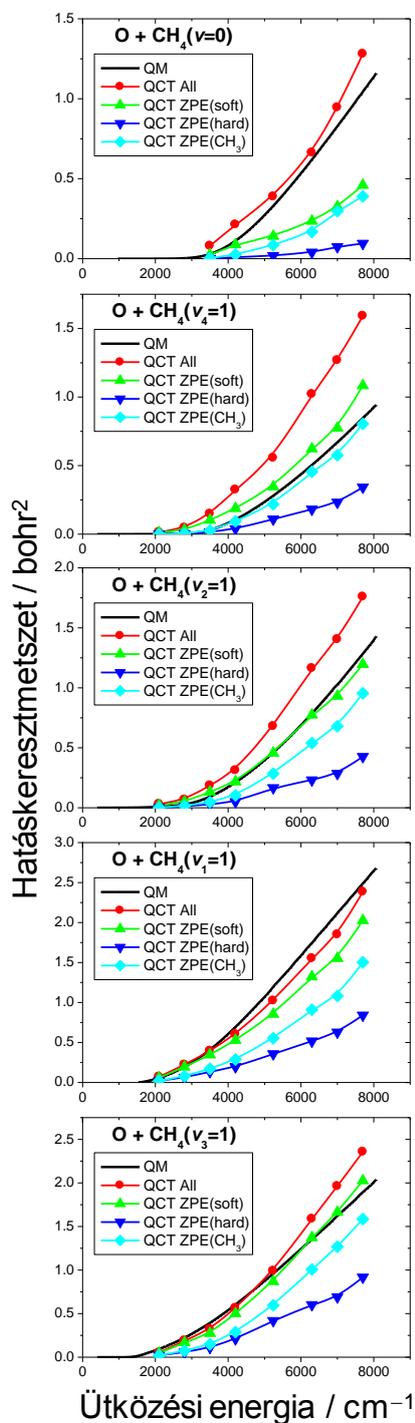
egymást. Továbbá azt is érdemes kiemelni, hogy a jelen esetben az elmélet mutatott rá egy kísérleti problémára. De a történetnek ezzel még nincs vége, mert a számítások során a reaktáns $J = 0$ forgási állapotban volt mind a $\text{CHD}_3(v=0)$, mind a $\text{CHD}_3(v_1 = 1)$ esetén, míg a kísérlet $\text{CHD}_3(v=0, T_{\text{rot}} \approx 5\text{--}10 \text{ K})$ és $\text{CHD}_3(v_1 = 1, J = 2, K = 0, \pm 1)$ reaktánsoknak felel meg. A forgás Polanyi-szabályokra gyakorolt hatásának megértése még máig egy nyitott kérdés. A $\text{Cl} + \text{CHD}_3$ reakció JK függését 2014-ben kezdtük el vizsgálni, az eredményeket később tárgyalom részletesen a dolgozatban. Előljáróban annyit érdemes megjegyezni, hogy a reaktánsok forgási gerjesztésének komoly hatása lehet a reaktivitásra, de a forgási effektus talán nem jelentős a σ_v / σ_g arányra – azaz a Polanyi-szabályokra – nézve. Ennek az utóbbi állításnak a vizsgálata a fontos jövőbeli kutatási feladatok közé tartozik.

Integrális hatáskeresztmetszetek ($\text{O} + \text{CH}_4$): Az elmúlt közel két évtizedben számos teljes-¹⁴⁰ és redukált-dimenziós^{141,142} QCT és redukált-dimenziós QM^{73,112} dinamikus számítást végeztek az $\text{O}(\text{}^3\text{P}) + \text{CH}_4 \rightarrow \text{OH} + \text{CH}_3$ reakcióra. A legtöbb elméleti munka redukált-dimenziós *ab initio* PES-eket,¹⁴¹ vagy az Espinosa-García által fejlesztett szemi-empirikus PES-t³⁶ használta. Az $\text{O}(\text{}^3\text{P}) + \text{CH}_4$ reakció első teljes-dimenziós *ab initio* PES-ét mi fejlesztettük ki 2012-ben [16]. Azóta Espinosa-García is publikált egy *ab initio* adatokra optimált analitikus PES-t 2014-ben.¹²³ Az új PES-ek és az új kísérletek¹⁴³ hatására az elmúlt években az $\text{O}(\text{}^3\text{P}) + \text{CH}_4$ reakció komoly figyelmet kapott [20,23,27,30,32]. Az oxigén atom és a metán (a földgáz fő alkotója) reakciója természetesen fontos szerepet játszik az égési folyamatokban. Mi mégis inkább úgy tekintünk erre a reakcióra, mint egy alapvető atom + poliatom rendszerre, amely vizsgálatával bővíthetjük a mód-szelektív reaktivitásról szerzett ismereteinket.

Az $\text{O}(\text{}^3\text{P}) + \text{CH}_4(v_k = 0,1) \rightarrow \text{OH} + \text{CH}_3$ [$k = 1,2,3,4$] reakciókra 2012-ben végeztünk [20] teljes-dimenziós QCT és 8-dimenziós (Palma–Clary modell⁷³) QM számításokat felhasználva az általam fejlesztett *ab initio* PES-t [16]. A 25. ábrán mutatjuk a QM ICS-ek összehasonlítását különböző ZPE megszorításos QCT eredményekkel [23]. Mivel a QCT számítások során nincs garancia arra, hogy a képződő termékek rezgési energiája nagyobb, mint a kvantummechanikai ZPE, ezért különböző megszorításokat szokás alkalmazni a kvázi-klasszikus trajektóriák elemzése során. Én a következő módszereket használtam:

- *All*: minden trajektóriát figyelembe veszünk, függetlenül a termékek belső energiájától,
- *ZPE(soft)*: azokat a trajektóriákat nem vesszük figyelembe, amelyeknél a termékek rezgési energiáinak összege kisebb, mint a megfelelő ZPE-k összege,

- $ZPE(hard)$: azokat a trajektóriákat nem vesszük figyelembe, amelyeknél legalább az egyik termékek rezgési energiája kisebb, mint a megfelelő ZPE,
- $ZPE(CH_3)$: azokat a trajektóriákat nem vesszük figyelembe, amelyeknél a poliatomos termékek (a jelen esetben a CH_3) rezgési energiája kisebb, mint a megfelelő ZPE.

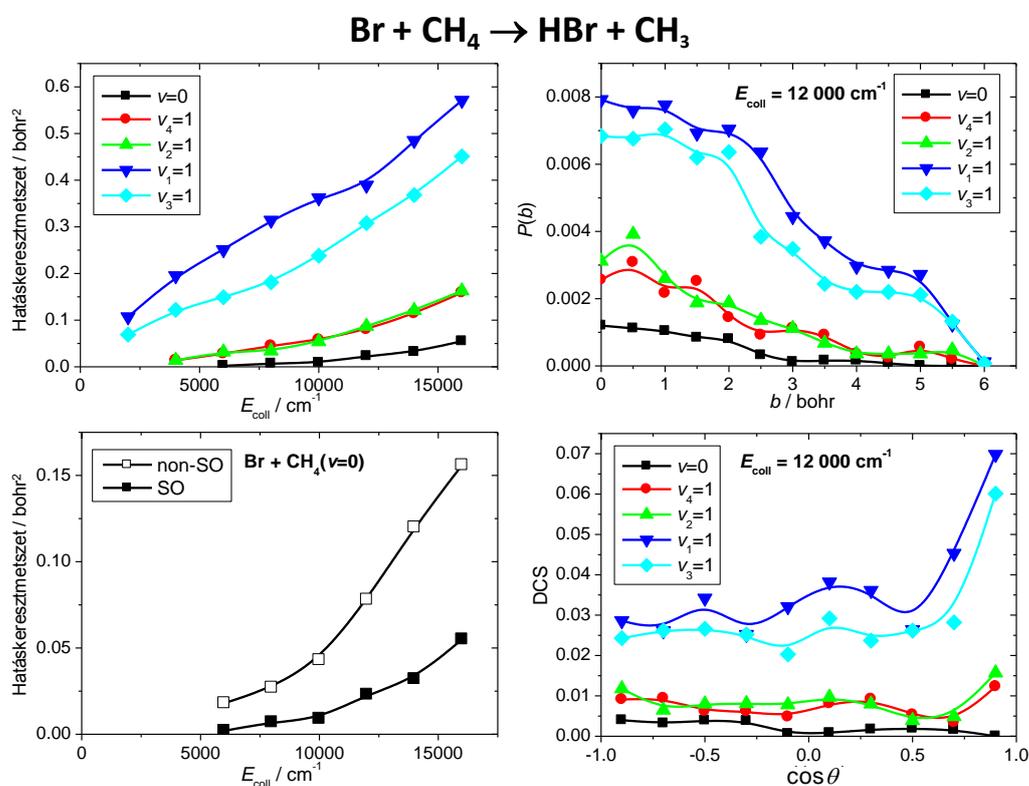


25. ábra. Az $O(^3P) + CH_4(v_k = 0, 1)$ [$k = 1, 2, 3, 4$] reakciók kvantummechanikai (QM) és QCT módszerekkel számolt hatáskeresztmetszetei az ütközési energia függvényében [23]. A különböző ZPE megszorítások definícióit lásd a szövegben.

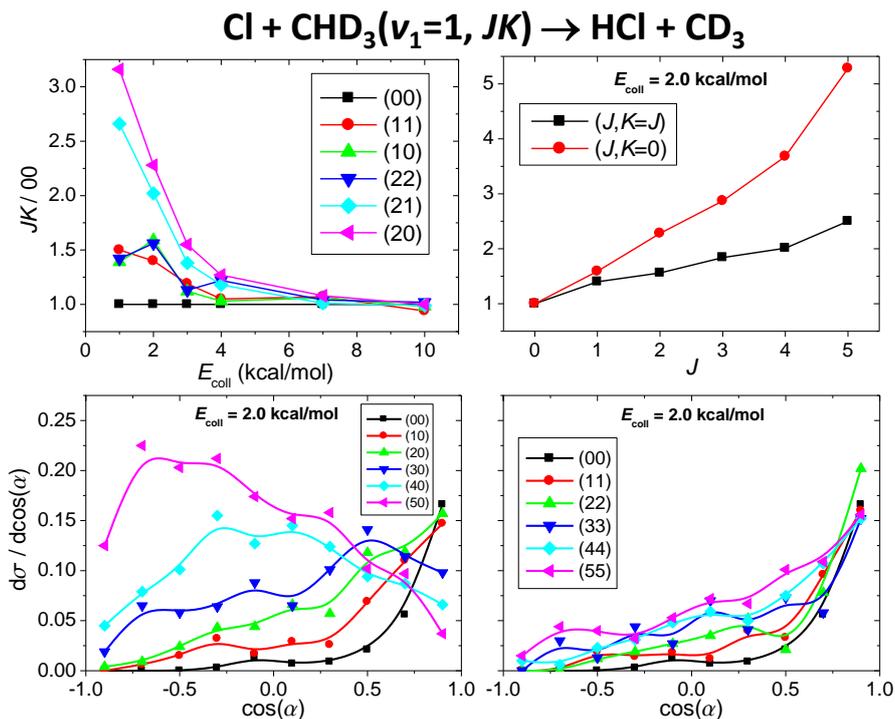
Ahogy a 25. ábra (felső panel) mutatja az $O(^3P) + CH_4(v=0)$ reakció esetén a megszorítás nélküli (*All*) QCT hatáskeresztmetszetek igen jól egyeznek a QM eredményekkel. A ZPE megszorításos eredmények – különösen a $ZPE(hard)$ – viszont jelentősen alulbecsülik a QM ICS-eket, mivel számos trajektória nem teljesíti a kvantummechanika által előírt ZPE követelményeket. A megszorítás nélküli QCT és a QM eredmények közti kiváló egyezés valószínűleg szerencsés hibakompensáció következménye. Például a QCT módszer nem engedi meg az alagúteffektust, de a ZPE „szivárgása” lehetséges. Az előbbi csökkenti a reaktivitást, az utóbbi pedig növeli, hiszen az energia a *spectator* (a reakcióban aktívan részt nem vevő) módusokról a reakciókoordináta felé áramolhat, olyankor is, amikor ez kvantummechanikailag nem megengedett. A hajlítással gerjesztett $O(^3P) + CH_4(v_k = 1)$ [$k = 4$ és 2] reakciókra a $ZPE(soft)$ és a $ZPE(CH_3)$ megszorítások adják a legjobb egyezést a QM eredményekkel, míg a megszorítás nélküli QCT felülbecsüli a hatáskeresztmetszeteket, a $ZPE(hard)$ pedig alulbecsüli. A nyújtással gerjesztett $O(^3P) + CH_4(v_k = 1)$ [$k = 1$ és 3] reakciókban pedig a megszorítás nélküli és a $ZPE(soft)$ eredmények a legjobbak, míg a $ZPE(CH_3)$ módszer kissé, a $ZPE(hard)$ megszorítás pedig jelentősen alulbecsüli a QM hatáskeresztmetszeteket. A fenti tapasztalatok alapján elmondhatjuk, hogy nem egyszerű eldönteni, hogy milyen módszer alapján elemezzük a QCT eredményeinket, ha QM referencia adatok nem állnak rendelkezésre. Mindazonáltal, néhány általános érvényű megállapítást tehetünk. (1) A ZPE megszorítás nem feltétlenül javítja a QCT eredményeket. (2) A $ZPE(hard)$ megszorítás túl szigorú, és általában jelentősen alábecsüli az egzakt hatáskeresztmetszeteket.

Integrális hatáskeresztmetszetek ($Br + CH_4$): A $Br(^2P_{3/2}) + CH_4(v_k = 0,1) \rightarrow HBr + CH_3$ [$k = 1,2,3,4$] reakciókra a QCT módszerrel és az általam fejlesztett SO PES [21] felhasználásával számolt opacitásfüggvények a 26. ábrán láthatóak. A $Br + CH_4$ reaktivitása igen kicsit, a hatáskeresztmetszetek kb. egy nagyságrenddel kisebbek, mint az $O(^3P) + CH_4$ reakcióé, és kb. két nagyságrenddel kisebbek, mint a $Cl + CH_4$ reakció ICS-ei. Hasonlóan az $O/Cl + CH_4$ reakciókhoz, a CH_4 hajlítási gerjesztése kicsit, a nyújtási gerjesztése jelentősen növeli a reaktivitást. Az eredmények kvantitatív elemzése után elmondhatjuk, hogy a rezgési gerjesztés hatása sokkal nagyobb a $Br + CH_4$ esetén, mint az $O(^3P) + CH_4$ reakció során. Amennyiben a teljes energia függvényében vizsgáljuk meg a $Br(^2P_{3/2}) + CH_4(v_k = 0,1)$ reakció hatáskeresztmetszeteit, megállapíthatjuk, hogy a rezgési energiának nagyobb hatása van a reaktivitásra, mint a translációs energiának, ami egyezik a Polanyi-szabályokkal. A $Br + CH_4$ reakció egy jó példa arra, hogy a rezgési gerjesztés jelentősen segítheti a reakciót. Például a

Br atom alacsony ütközési energia mellett is reagálhat egy két rezgési kvantummal nyújtásilag gerjesztett CH_4 molekulával. Ilyen kísérletek jelenleg is folyamatban vannak Fleming Crim laboratóriumában. A 26. ábrán összehasonlítjuk a nem-SO és SO PES-eken számolt hatáskeresztmetszeteket a $\text{Br} + \text{CH}_4(v=0)$ reakció esetén. Mivel a SO korrekció effektíve növeli az endoterm reakció entalpiaváltozását, kisebb reaktivitást várunk a SO PES-en. Ez valóban így van, sőt a SO effektus nem is csekély. Még egy olyan magas ütközési energiánál is, mint $16\,000\text{ cm}^{-1}$, a nem-SO PES kb. háromszor nagyobb hatáskeresztmetszetet ad, mint az SO PES. Ez a példa is jól mutatja, hogy a spin-pálya korrekciót nem hanyagolhatjuk el a PES fejlesztések során, ha a vizsgált rendszer nehéz atomot/atomokat (Br, I, stb.) tartalmaz.



26. ábra. A $\text{Br}(^2\text{P}_{3/2}) + \text{CH}_4(v_k = 0, 1)$ [$k = 1, 2, 3, 4$] reakciók hatáskeresztmetszetei az ütközési energia függvényében (bal felső panel). A $\text{Br}(^2\text{P}) + \text{CH}_4(v = 0)$ [nem-SO PES] és a $\text{Br}(^2\text{P}_{3/2}) + \text{CH}_4(v = 0)$ [SO PES] reakciók hatáskeresztmetszetei az ütközési energia függvényében (bal alsó panel). A $\text{Br}(^2\text{P}_{3/2}) + \text{CH}_4(v_k = 0, 1)$ [$k = 1, 2, 3, 4$] reakciók valószínűségei (jobb felső panel) és differenciális hatáskeresztmetszetei (jobb alsó panel) $12\,000\text{ cm}^{-1}$ ütközési energia esetén.

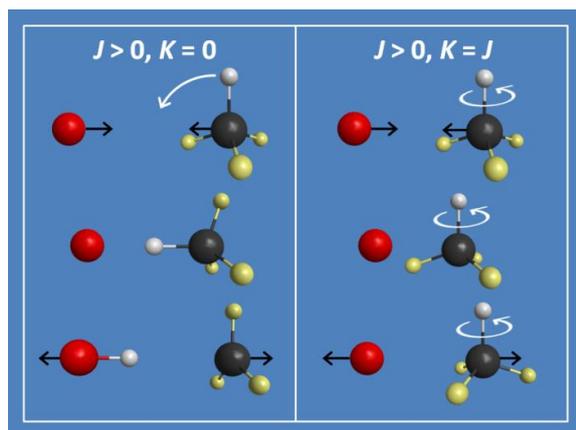


27. ábra. A Cl + CHD₃($v_1 = 1, JK$) reakciók hatáskeresztmetszeteinek aránya az ütközési energia és $E_{\text{coll}} = 2,0$ kcal mol⁻¹ esetén a J kvantumszám függvényében (felső panelek) és a kezdeti támadási szög eloszlása különböző JK forgási állapotok esetén (alsó panelek).

A forgás hatása a reaktivásra: Eddigi számításainkban a reaktáns (metán) molekula impulzus momentuma minden esetben nulla volt. Felmerülhet a kérdés, hogy mi a reaktáns forgásának hatása a reakció dinamikájára. Ezt az alapvető kérdést alig vizsgálták poliatomos reaktánsok esetén. 2014-ben mi tanulmányoztuk először a forgás szerepét a Cl + CHD₃($v_1 = 1$) → HCl + CD₃ reakció során [29]. A munkát egy széles nemzetközi együttműködésben végeztük, amelyben Kopin Liu kísérleti csoportja, Minghui Yang és Hua Guo kvantumdinamikával foglalkozó csoportjai és jómagam vettünk részt. A C_{3v} pontcsoport szimmetriával rendelkező CHD₃ egy szimmetrikus pörgettyű, amely J és K forgási kvantumszámokkal jellemezhető. (J a teljes impulzusmomentumhoz tartozó kvantumszám, míg K a \mathbf{J} vektornak a főtengeleyre vett vetülete.) A QCT szimulációk során a kezdeti feltételeket úgy állítottam be, hogy azok megfeleljenek adott J és K értékeknek (lásd III. 2. fejezet). Kísérletileg a CH nyújtásilag gerjesztett CHD₃($v_1 = 1$) reaktáns esetén tudták megmérni a JK -specifikus hatáskeresztmetszeteket, ezért a szimulációk során is a Cl + CHD₃($v_1 = 1$) reakciót vizsgáltuk. A mérések szerint a forgási kvantumszám növelése $J = 1-2$ értékekig akár egy kettes faktorialis növelheti a reaktivitást a $J = 0$ -s reakcióhoz

képeket. A mérési eredmények igen jó egyezést mutattak mind a QM, mind a QCT eredményekkel. A QM számításokat – akárcsak a kísérletet – csak $J = 2$ forgási gerjesztésig végeztük el, mivel a 7-dimenziós Palma–Clary modell⁷³ alkalmazásának igen jelentős a gépidő igénye magas J kvantumszámok esetén. Továbbá, kvantummechanikailag csak az integrális hatáskeresztmetszetek számítására volt lehetőség. Ezért az általam végzett teljes-dimenziós QCT számítások adhattak mélyebb betekintést a reakció JK -függő dinamikájába. A 27. ábrán mutatjuk a QCT módszerrel számolt σ_{JK}/σ_{00} arányt az ütközési energia függvényében, ahol σ_{JK} a $\text{Cl} + \text{CHD}_3(v_1 = 1, JK)$ reakció, míg σ_{00} a $\text{Cl} + \text{CHD}_3(v_1 = 1, J = 0)$ reakció hatáskeresztmetszete. Amint látható, $E_{\text{coll}} = 1\text{--}4$ kcal mol⁻¹ ütközési energia esetén a reaktivitás jelentősen megnő a forgási gerjesztés hatására, míg nagyobb E_{coll} értékeknél a forgási effektus nem jelentős. Továbbá, az is megfigyelhető, hogy a hatáskeresztmetszetek nem csak a J értékétől, hanem a K kvantumszámtól is függenek. A K -függést tovább vizsgáltuk 2 kcal mol⁻¹ ütközési energiánál, ahol $J = 5$ -ig végeztünk számításokat $K = 0$ és $K = J$ választása mellett. (Megjegyzendő, hogy ez a K választás a két határesetnek felel meg, hiszen a $|K|$ lehetséges értékei $0, 1, 2, \dots, J$.) A 27. ábrán látható, hogy a J növelésével nő a reaktivitás, mind $K = 0$ és $K = J$ esetében, de $K = 0$ esetben sokkal jelentősebb az effektus. Például $J = 5$ és $K = 0$ esetén a σ_{JK}/σ_{00} arány 5 körül van, míg $J = 5$ és $K = 5$ esetén csak 2,5 körül. Felmerülhet a kérdés, hogy miért növeli a forgás a reaktivitást, és miért függ a K értékétől a reakció hatáskeresztmetszete. A QCT módszer segítségével vizsgáltuk a kezdeti támadási szög eloszlását a $\text{Cl} + \text{CHD}_3(v_1 = 1, JK) \rightarrow \text{HCl} + \text{CD}_3$ reakció esetén. Az α támadási szöget a trajektória kezdetén definiáltuk, mint a CH vektor (a C atomból a H atomba mutató vektor) és a CHD_3 tömegközépponti sebesség vektora által közbezárt szög. Az $\alpha = 0^\circ$ felel meg a reaktív orientációnak, míg $\alpha = 180^\circ$ felel meg a hátulról támadásnak, ami a H-absztrakció szempontjából egy kedvezőtlen elrendeződés. A 27. ábrán látható, hogy $J = 0$ esetén az $\alpha = 0^\circ$ körüli támadási szögek dominálnak, ahogy vártuk is. A J növelésével viszont $K = 0$ esetben az α eloszlása kiszélesedik, és az előlről támadás felől a hátulról támadás felé tolódik. $J = 5$ és $K = 0$ esetén például nagyobb valószínűséggel megy vége a H-absztrakciós reakció akkor, amikor kezdetben hátulról közelíti a CHD_3 molekulát a Cl atom, mint az előlről támadás esetén. $K = J$ esetén viszont az α eloszlás nem mutat jelentős J függést, azaz minden J esetén az előlről támadás dominál. A kezdeti támadási szög eloszlása alapján megállapíthatjuk, hogy a forgási gerjesztés azért növeli a reaktivitást $K = 0$ esetben, mert ilyenkor megnő a reakcióhoz vezető kezdeti orientációk aránya a nem-reaktív orientációkhoz képest (az α eloszlás kiszélesedik). $K = J$ esetén viszont a forgás gerjesztésének nincs jelentős

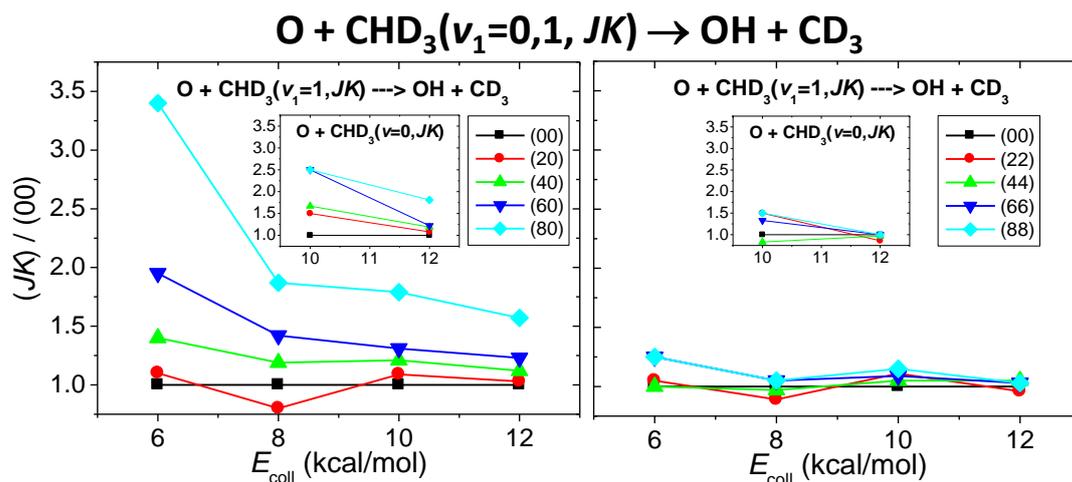
hatása az α eloszlásra. Ez könnyen megérthető, ha megfontoljuk mit is jelentenek klasszikusan a $K=0$ és $K=J$ esetek (lásd 28. ábra). $K=0$ esetén a \mathbf{J} vektor merőleges a CHD_3 főtengelyére, azaz a CH kötésre. Ilyenkor a CHD_3 molekula CH kötése elfordul a kezdeti orientációból, ezáltal esetlegesen lehetővé téve a reakció végbemenetelét olyankor is, ha a kezdeti orientáció nem kedvező. $K=J$ esetén a \mathbf{J} vektor a főtengellyel párhuzamos, azaz a CHD_3 molekula pörög a CH kötéstengely körül. Könnyen elképzelhető, hogy ennek a pörgő mozgásnak nincs komoly hatása a H atom reaktivitására.



28. ábra. Az $X + \text{CHD}_3(JK)$ reakciók forgási mód specifikus dinamikájára.

2014 végen a forgási effektusokat tovább vizsgáltam az $\text{O}(^3\text{P}) + \text{CHD}_3(v_1 = 0,1) \rightarrow \text{OH} + \text{CD}_3$ reakciók esetén [30]. Ebben az esetben a QCT számításokat elvégeztem mind a rezgésileg alapállapotú, mind a CH nyújtásilag gerjesztett CHD_3 reaktánsra is. Mint korábban említettük, kísérletileg jelenleg csak a $\text{CHD}_3(v_1 = 1)$ molekula forgási állapotait tudják szelektíven vizsgálni, ezért $\text{CHD}_3(v = 0)$ esetén csak az elméleti eredményekre támaszkodhatunk. A számított

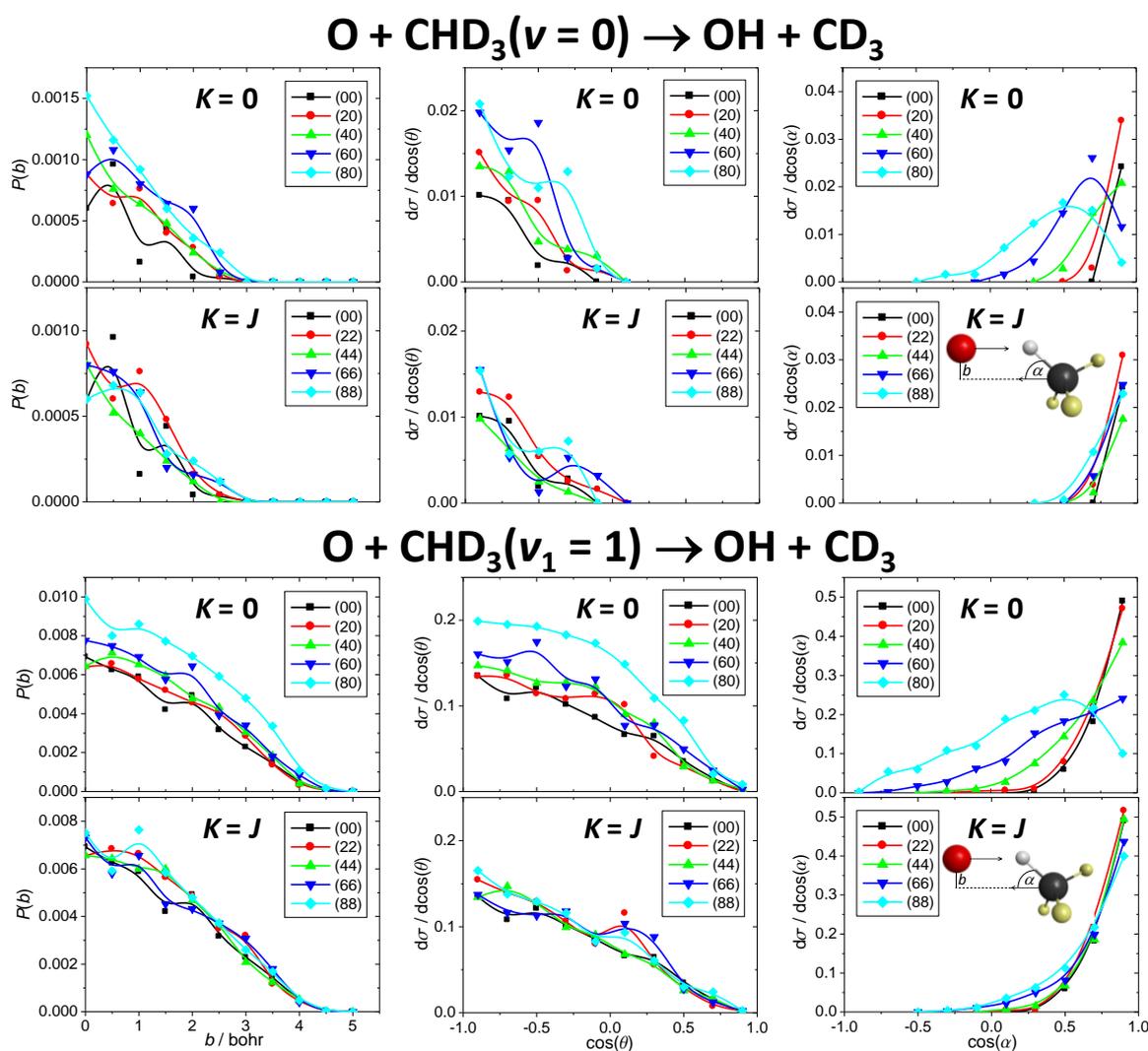
σ_{JK}/σ_{00} arányokat az ütközési energia függvényében a 29. ábra mutatja egészen $J = 8$ -ig. Hasonlóan a $\text{Cl} + \text{CHD}_3$ reakcióhoz, $K = 0$ esetén a reaktivitás nő a J növelésével, míg $K = J$ esetben a reaktivitás szinte független a J értékétől. A forgási effektus kisebb az $\text{O}(^3\text{P}) + \text{CHD}_3$ reakciónál, mint a $\text{Cl} + \text{CHD}_3$ esetén, ami részben az előbbi jelentősen magasabb gátjával magyarázható. Megjegyzendő, hogy az $\text{O}(^3\text{P}) + \text{CHD}_3$ reakció hatáskeresztmetszete igen kicsi, ezért a QCT eredmények statisztikus hibája jelentős (10–20 %) lehet, különösen az $\text{O}(^3\text{P}) + \text{CHD}_3(v=0)$ reakció esetén. Ezért az 1 körüli σ_{JK}/σ_{00} arányok esetén az esetlegesen 1 alatti eredmény nem feltétlenül jelenti azt, hogy a forgás gátolja a reaktivitást. Magasabb J értékeknél ($J \geq 4$) $K = 0$ esetben pedig a forgás reaktivitást segítő hatása egyértelműen megfigyelhető (bal panel). Az $\text{O}(^3\text{P}) + \text{CHD}_3(v_1 = 1)$ reakciót a 6–12 kcal mol⁻¹ ütközési energia intervallumon vizsgáltuk. Az $\text{O}(^3\text{P}) + \text{CHD}_3(v=0)$ esetén viszont a küszöbenergia jóval magasabb, mint a CH nyújtásilag gerjesztett reakcióban, ezért a $\text{CHD}_3(v=0)$ forgás-specifikus reaktivitását $E_{\text{coll}} = 10$ kcal mol⁻¹ alatt nem tudjuk tanulmányozni. Összehasonlítva az $\text{O}(^3\text{P}) + \text{CHD}_3(v=0)$ és $\text{O}(^3\text{P}) + \text{CHD}_3(v_1 = 1)$ reakciókat megállapíthatjuk, hogy a forgási effektusok hasonlóak mindkét esetben (a statisztikus hibahatáron belül). Azért, hogy mélyebb



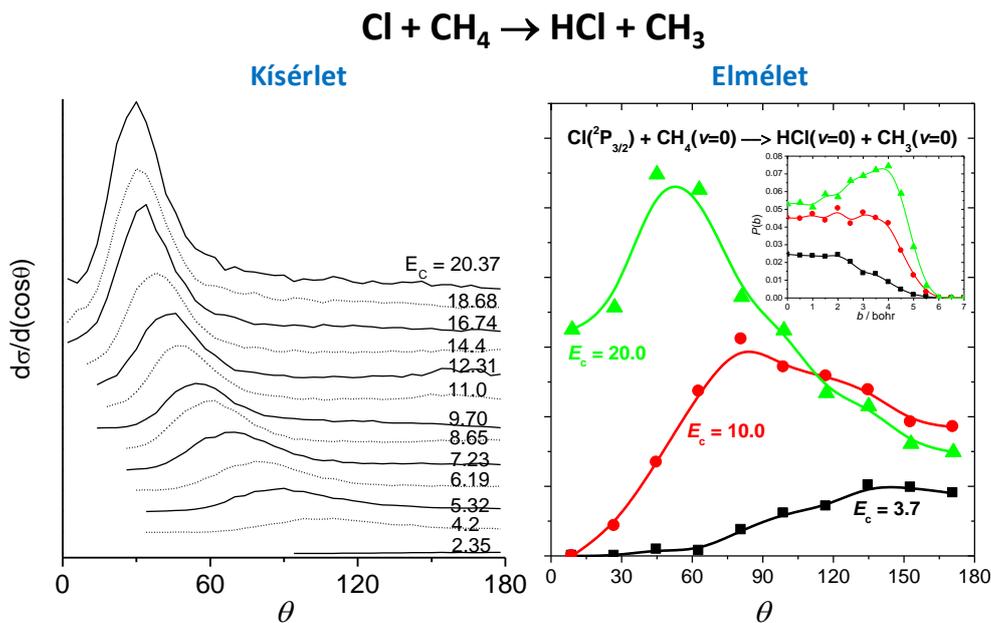
29. ábra. Az $O(^3P) + CHD_3(\nu_1 = 0,1, JK)$ reakciók hatáskeresztmetszeteinek aránya az ütközési energia függvényében [30].

betekintést nyerjünk a forgás dinamikára gyakorolt hatására, kiszámítottam az opacitásfüggvényeket, differenciális hatáskeresztmetszeteket és a kezdeti támadási szög eloszlásokat különböző J és K kvantumszámok esetén mind az $O(^3P) + CHD_3(\nu=0)$ és $O(^3P) + CHD_3(\nu_1 = 1)$ reakciókra (lásd 30. ábra). Megjegyzendő, hogy a differenciális hatáskeresztmetszet a szórási szög (θ) eloszlását mutatja, ahol θ a reaktánsok relatív sebességvektora és a termékek relatív sebességvektora által közbezárt szög. Az α támadási szöget – a $Cl + CHD_3$ reakcióhoz hasonlóan – a trajektória kezdetén definiáljuk, mint a CH vektor és a CHD_3 sebesség vektora által közbezárt szög. Ahogy a 30. ábrán látható, sem az opacitásfüggvények, sem a differenciális hatáskeresztmetszetek nem mutatnak jelentős JK függést. Az α szög eloszlása viszont függ a J értékétől $K=0$ esetben, és gyakorlatilag független, ha $K=J$. Hasonlóan a $Cl + CHD_3$ reakcióhoz, az $O(^3P) + CHD_3(\nu_1 = 0,1)$ reakciók esetén is a $K=0$ -nál tapasztalható α eloszlás kiszélesedése a hatáskeresztmetszetre gyakorolt forgási effektus oka. A $K=0$ és $K=J$ eseteket a 28. ábra szemlélteti. Ahogy korábban említettem a $K=J$ esetben csak a CH kötéstengely mentén pörög a CHD_3 molekula, aminek nincs jelentős hatása a H absztrakcióra, míg $K=0$ esetben a reaktánsok egy reaktív orientációba fordulhatnak, ezáltal növelve a reakció hatáskeresztmetszetét. Összehasonlítva az $O(^3P) + CHD_3(\nu=0)$ és $O(^3P) + CHD_3(\nu_1 = 1)$ reakciók opacitásfüggvényeit, θ és α eloszlásait, a JK függés szempontjából hasonló eredményeket kaptunk (30. ábra). Megjegyzendő, hogy az $O(^3P) + CHD_3(\nu_1 = 1)$ reakció esetén az maximális ütközési paraméter értéke nő és a DCS az előreszórás felé tolódik az $O(^3P) + CHD_3(\nu=0)$ reakcióra számolt eredményekhez képest.

Ezen jelenség részletesebb diszkusziójára később visszatérünk. Végül szeretném kiemelni, hogy a számításaim megmutatták, hogy szimmetrikus pörgettyű-típusú reaktáns esetén a reaktivitás nem csak a J kvantumszámtól, hanem a K értékétől is függ. Ezért a sokat tanulmányozott rezgési mód specificitás analógiájára a 2014-ben publikált cikkeinkben [29,30] bevezettük a „forgási mód specificitás” fogalmát. A forgási mód specifikus dinamika további tanulmányozása érdekes és fontos kutatási téma lehet a közeljövőben.



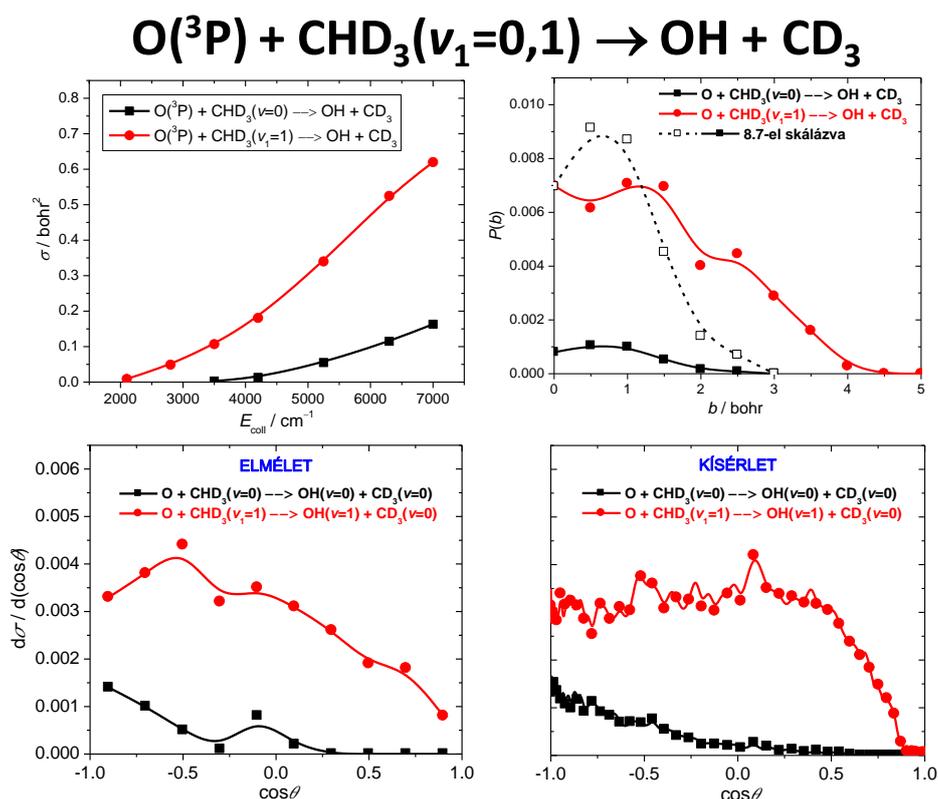
30. ábra. Az opacitásfüggvények (bal), szórási szög (θ) eloszlások (közép) és kezdeti támadási szög (α) eloszlások (jobb) JK függése az $O(^3P) + CHD_3(v_1 = 0,1, JK)$ reakciókra 10 kcal mol⁻¹ ütközési energiánál [30].



31. ábra. A $\text{Cl}(^2\text{P}_{3/2}) + \text{CH}_4(v=0) \rightarrow \text{HCl}(v=0) + \text{CH}_3(v=0)$ reakció kísérleti és elméleti differenciális hatáskeresztmetszetei különböző ütközési energiák (kcal mol^{-1}) esetén [15]. A számított opacitásfüggvények a $\text{Cl}(^2\text{P}_{3/2}) + \text{CH}_4(v=0) \rightarrow \text{HCl}(\text{minden } v) + \text{CH}_3(\text{minden } v)$ reakcióra vonatkoznak.

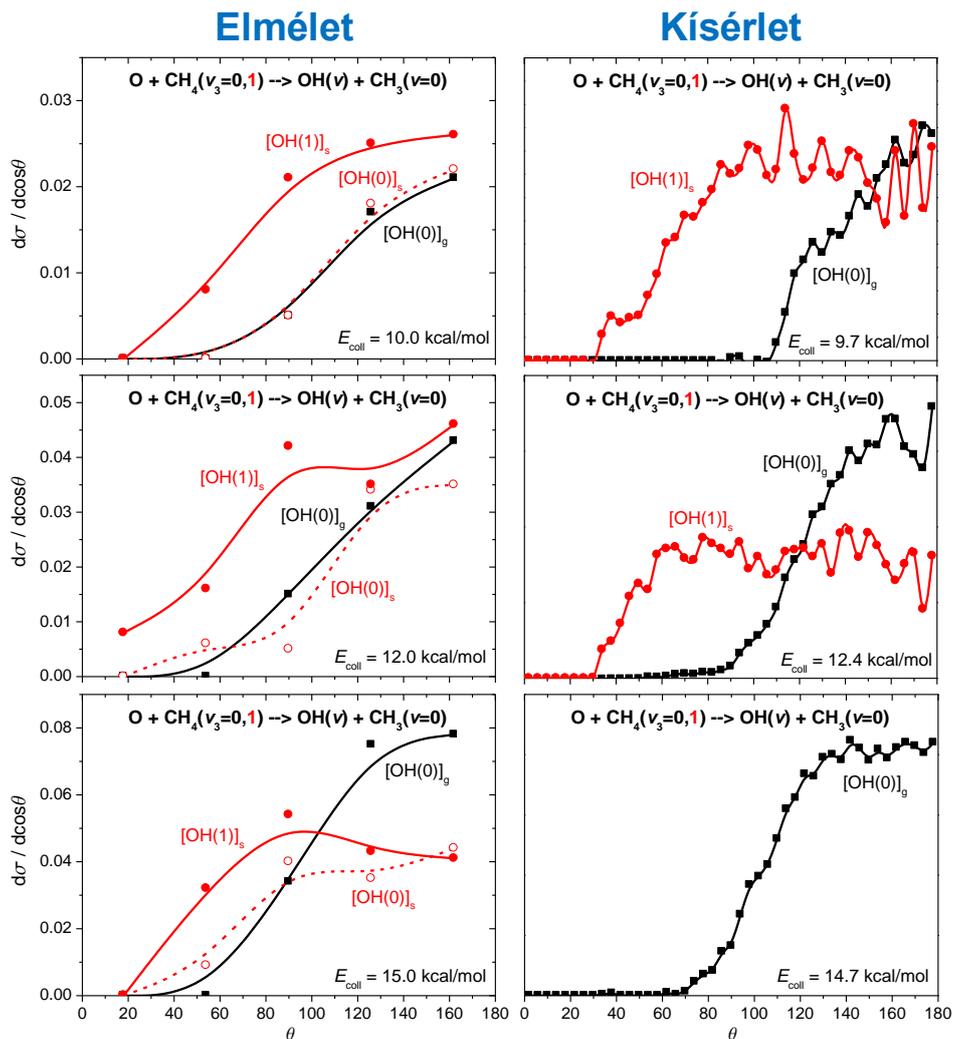
Differenciális hatáskeresztmetszetek: A $\text{Cl} + \text{CH}_4$ reakció differenciális hatáskeresztmetszetét Kopin Liu kísérleti csoportjával együttműködve vizsgáltuk 2011 végén [15]. A $\text{Cl}(^2\text{P}_{3/2}) + \text{CH}_4(v=0)$ reakció különböző ütközési energiákon mért és számított DCS-eit a 31. ábra mutatja. $3,7 \text{ kcal mol}^{-1}$ ütközési energiánál a visszaszóródás dominál, majd az E_{coll} növelésével a DCS az oldalirányú szórás és előreszórás felé tolódik, és 20 kcal mol^{-1} ütközési energiánál már egyértelműen az előreszórás a meghatározó. Ahogy a 31. ábra mutatja, az elméleti és a kísérleti eredmények jó kvalitatív vagy szemi-kvantitatív egyezést mutatnak. A fenti tapasztalatok alapján megállapíthatjuk, hogy kis ütközési energiák esetén a $\text{Cl} + \text{CH}_4(v=0)$ reakció direkt *rebound* mechanizmus szerint megy végbe, amely a kis ütközési paramétereket részesíti előnyben, ami visszaszóródást eredményez. Az ütközési energia növelésével a *stripping* mechanizmus kezd dominálni, ami nagyobb ütközési paraméter mellett játszódik le, így előreszórást okoz. Kísérletileg az ütközési paraméter direkt módon nem mérhető, ezért a DCS mérésekből tudunk következtetni az opacitásfüggvény alakjára és a reakció mechanizmusára, amint azt előbb is tettük. A QCT számítások viszont megadják a reakcióvalószínűség ütközési paraméter függését, amit a 31. ábrán (jobb felső kis panel) mutatunk. A maximális ütközési paraméter értéke ($\sim 6 \text{ bohr}$) nem igazán függ az ütközési

energiától, viszont az opacitásfüggvények alakja változik az E_{coll} növelésével. Kis E_{coll} (pl. 3,7 kcal mol⁻¹) esetén a $P(b)$ monoton csökken a b növelésével, míg nagy E_{coll} (pl. 20 kcal mol⁻¹) esetén $P(b)$ növekszik kb. $b = 4$ -ig, majd utána kezd meredeken csökkenni. A kis E_{coll} esetén a kis ütközési paraméterek (frontális ütközések) dominálnak, ami összhangban van a visszaszórás dominanciájával, míg nagy E_{coll} esetén a nagyobb b értékeknél tapasztalható komolyabb reaktivitás, ami az előreszórást erősíti. Végül megjegyezném, hogy vizsgáltuk a hajlítással gerjesztett $\text{Cl}(^2\text{P}_{3/2}) + \text{CH}_4(\nu_b = 1)$ reakciók dinamikáját is. (ν_b egy „kollektív” hajlítási módot jelöl, mivel a kísérlet nem tudott különbséget tenni a ν_4 és ν_2 hajlítási módok között. A QCT számolások során meghatároztam a ν_4 és ν_2 specifikus DCS-eket is.) Mivel mind a kísérlet, mind az elmélet azt találta, hogy a DCS-ek gyakorlatilag azonosak $\nu = 0$ és $\nu_b = 1$ esetén, ezért a $\nu_b = 1$ eredményeket [15] nem tárgyalom a jelen dolgozatban.



32. ábra. Az $\text{O}(^3\text{P}) + \text{CHD}_3(\nu_1 = 0,1) \rightarrow \text{OH} + \text{CD}_3$ reakciók hatáskeresztmetszetei az ütközési energia függvényében és valószínűségei ($E_{\text{coll}} = 4000 \text{ cm}^{-1}$) az ütközési paraméter függvényében (felső panelek). Az $\text{O}(^3\text{P}) + \text{CHD}_3(\nu_1 = 0,1) \rightarrow \text{OH}(\nu = 0,1) + \text{CD}_3(\nu = 0)$ reakciók elméleti [16] és kísérleti²¹ differenciális hatáskeresztmetszetei 4000 cm^{-1} ütközési energia esetén (alsó panelek).

2010-ben Wang és Liu megmérték az $O(^3P) + CHD_3(v_1 = 0,1)$ reakciók integrális és differenciális hatáskeresztmetszeteit.²¹ A mért DCS-ek azt mutatták, hogy az $O(^3P) + CHD_3(v = 0)$ reakcióban a visszaszórás dominál, míg a CH nyújtás gerjesztésének hatására a DCS kiszélesedik, és lefedi mind a visszaszórás, mind az előreszórás térfelét. Ezt Wang és Liu úgy interpretálták, hogy a CH nyújtás gerjesztése növeli azt a befogadó „tölcsért”, amelyen keresztül a reakció lejátszódhat, és ezért nő a hatáskeresztmetszet a nyújtási gerjesztés hatására. 2012-ben QCT számításokat végeztem az $O(^3P) + CHD_3(v_1 = 0,1)$ H-absztrakciós reakciókra felhasználva az általam fejlesztett *ab initio* PES-t [16]. Ahogy a 32. ábrán látható, a hatáskeresztmetszet jelentősen nő a CH nyújtás gerjesztésének hatására és a számított DCS-ek kiváló egyezést mutatnak a kísérlettel. Az elmélet megadja az opacitásfüggvényeket is, amik összhangban vannak a DCS-ek alakjaival, hiszen a CH nyújtás gerjesztésének hatására megnő a reaktivitás nagyobb ütközési paraméterek estén (32. ábra, jobb felső panel). Ezen a ponton érdemes visszatekinteni a 30. ábrára, ahol szintén az $O(^3P) + CHD_3(v_1 = 0,1)$ reakciók opacitásfüggvényeit és DCS-eit mutatjuk különböző kezdeti *JK* értékek mellett. Ahogy már korábban említettem a *JK* értékektől függetlenül megfigyelhetjük a *P(b)* és a DCS alakjának a CH nyújtás gerjesztésének hatására bekövetkező változását, ami összhangban van a fent említett kísérleti eredményekkel. Megjegyzendő viszont, hogy a 30. ábrán mutatott eredmények az $O(^3P) + CHD_3(v_1 = 0,1) \rightarrow OH(\text{minden állapot}) + CD_3(\text{minden állapot})$ reakciókhoz tartoznak, míg a 32. ábrához – a kísérletet követve – az $O(^3P) + CHD_3(v=0) \rightarrow OH(v=0) + CD_3(v=0)$ és az $O(^3P) + CHD_3(v_1 = 1) \rightarrow OH(v=1) + CD_3(v=0)$ reakciókat modelleztük. Összehasonlítva a két ábrát megállapíthatjuk, hogy a CH nyújtás hatása kvalitatív értelemben hasonló mindkét esetben. 2013-ban QCT számításokat végeztem az $O(^3P) + CH_4(v_k = 0,1)$ [$k = 1, 2, 3, 4$] reakciókra, és azt találtam, hogy a DCS alakja gyakorlatilag független a CH_4 rezgési állapotától [23]. Azaz – úgy tűnik – a CH_4 reakciója esetén nem tapasztalható a CH nyújtási gerjesztés hatására bekövetkező DCS kiszélesedés, amit a CHD_3 reakciójánál tapasztaltunk. A történet érdekes fordulatot vett 2014. május 15-én amikor Pan és Liu publikálták¹⁴³ kísérleti eredményeiket az $O(^3P) + CH_4(v_3 = 1)$ reakcióra (v_3 az aszimmetrikus nyújtási módus). A mérések azt mutatták, hogy a nyújtási gerjesztés hatására a DCS kiszélesedik hasonlóan, mint az $O(^3P) + CHD_3$ reakció esetén. Ez a kísérleti eredmény látszólag ellentmondásban van a fent említett $O(^3P) + CH_4$ QCT eredményekkel. Mi lehet ennek az oka? Pontosabban megvizsgálva a kísérlet és az elmélet részleteit megállapíthatjuk, hogy a kísérlet az $O(^3P) + CH_4(v=0) \rightarrow OH(v = 0) + CH_3(v = 0)$ és az $O(^3P) + CH_4(v_3 = 1) \rightarrow$

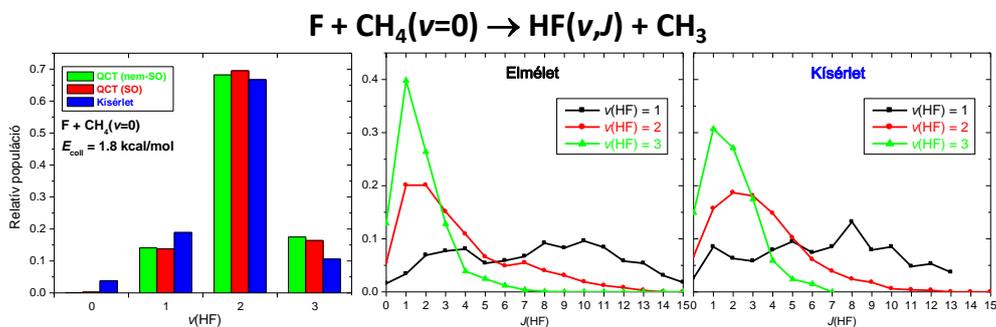


33. ábra. Az $\text{O}(^3\text{P}) + \text{CH}_4(v_3 = 0,1) \rightarrow \text{OH}(v = 0,1) + \text{CH}_3(v = 0)$ reakciók elméleti [27] és kísérleti^{143,144} differenciális hatáskeresztmetszetei. „g” index jelöli a reaktáns $v = 0$, „s” pedig a $v_3 = 1$ rezgési állapotát.

$\text{OH}(v = 1) + \text{CH}_3(v = 0)$ reakciók DCS-eit mérte, míg a 2013-ban publikált QCT eredmények [23] az $\text{OH}(v = 0) + \text{CH}_3$ (minden állapot) termékekre vonatkoztak mindkét reakció esetén. 2014-ben elvégeztem a QCT számításokat a kísérletileg vizsgált rezgési állapot specifikus termékcsatornákra, és az eredményeket 2014. május 15-én (a kísérleti cikk megjelenésének napján!) beküldtem a *JCP* folyóirathoz (a cikket június 9-en el is fogadták) [27]. Az elméleti és a kísérleti eredmények összehasonlítását a 33. ábra mutatja. Amint látható, az új QCT eredmények összhangba kerültek a kísérlettel: mind az elmélet, mind a kísérlet azt mutatja, hogy az aszimmetrikus nyújtási rezgés gerjesztése az előreszórás irányába kiszélesíti a szórási szög eloszlását. A számításokat elvégeztem a szimmetrikus nyújtással gerjesztett $\text{O}(^3\text{P}) + \text{CH}_4(v_1 = 1)$ reakcióra is, és igen hasonló eredményeket kaptam [27]. Ezt a reakciót

kísérletileg még nem vizsgálták. A fenti történethez érdekes adalék, hogy Espinosa-García csoportját is motiválták a kísérleti eredmények, és ők is – tölem függetlenül – az enyémhez hasonló QCT eredményeket kaptak az $O(^3P) + CH_4(v_3 = 1)$ reakcióra.¹⁴⁵ Espinosa-García 2014. június 17-én küldte be eredményeit a *JCP* folyóirathoz.¹⁴⁵ Most már érthető, hogy miért volt fontos megemlíteni, hogy az én cikkem május 15-én került beküldésre és június 9-én elfogadásra. A megjelenés viszont csak június 18-án volt, egy nappal az Espinosa-García cikk beküldése után.

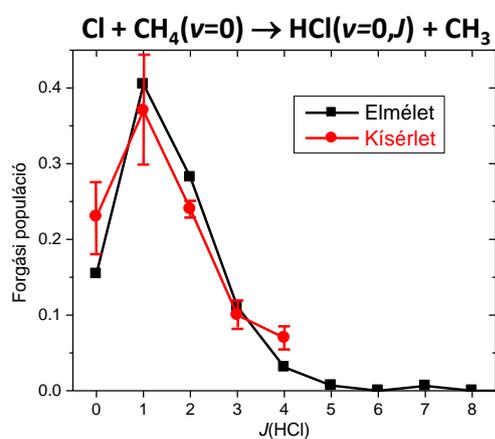
A $Br + CH_4(v_k = 0,1)$ [$k = 1, 2, 3, 4$] reakciók számított opacitásfüggvényeit és DCS-eit a 26. ábrán (jobb panelek) mutatjuk. Ahogy már korábban említettük, a $Br + CH_4$ reaktivitása igen csekély, például a reakcióvalószínűség $b = 0$ esetén is csak 0,1 %. A CH nyújtás gerjesztése növeli a reaktivitást, de a $P(b = 0)$ a $Br + CH_4(v_1 = 1)$ reakcióra is csak 0,8 %. A $Br + CH_4$ szórási szöge eloszlása függ a CH_4 rezgési állapotától. A $Br + CH_4(v = 0)$ reakció esetén a visszaszórás dominál, a hajlítási gerjesztés hatására közel izotróppá válik a DCS és a nyújtási módusok gerjesztése mellett az előreszórás lesz a meghatározó. A rezgési állapot specifikus DCS-ek összhangban vannak az opacitásfüggvényekkel, hiszen a maximális ütközési paraméter nő a rezgési gerjesztés hatására.



34. ábra. A $F + CH_4$ reakció elméleti [2] és kísérleti¹⁴⁶ HF rezgési és forgási eloszlása 1,8 kcal mol⁻¹ ütközési energiánál. A rezgési eloszlásokat a nem-SO [2] és a SO PES-en [9], a forgási eloszlásokat a nem-SO PES-en számítottuk.

Rezgési és forgási eloszlások: A $F + CH_4(v = 0)$ reakció HF termékének számított [2] és mért¹⁴⁶ rezgési és forgási eloszlásait a 34. ábra mutatja. Mivel a $F + CH_4$ egy erősen exoterm, *early-barrier* reakció, rezgésileg gerjesztett HF termékek képződését várhatjuk. Valóban, mind a kísérlet, mind az elmélet azt mutatja, hogy a $HF(v = 2)$ a fő termékállapot és a $HF(v = 1$ és 3) kis valószínűséggel keletkezik. Megjegyzendő, hogy a ZPE effektus jelentősen befolyásolja a QCT eredményeket, hiszen a ZPE megszorítás a $HF(v = 3)$

populációját 35,0 %-ról 17,5 %-ra csökkenti [2], ezáltal javítva a kísérleti adattal (10,6 %) való egyezést. A SO korrekció hatását is vizsgáltuk [9], és azt találtuk, hogy a SO csatolásnak jelentős hatása nincs a termékek rezgési eloszlására, ahogy a 34. ábrán (bal panel) mutatjuk. A számított forgási eloszlás széles ($J = 0-15$) a HF($v = 1$) esetén, és egyre hidegebb lesz a HF rezgési gerjesztésének növekedésével. Ahogy a 34. ábra is mutatja, a számított rezgési állapot specifikus forgási eloszlások kiváló egyezést mutatnak a Nesbitt csoport¹⁴⁶ kísérleti eredményeivel. Sok korábbi elméleti modell képtelen volt reprodukálni a mért rezgési-forgási eloszlásokat. Troya 2005-ben publikálta egy szemi-empirikus Hamilton-operátoron alapuló QCT számításait, ami talán először adott elfogadható eredményeket.⁵⁵ Aztán 2009-ben az általunk fejlesztett *ab initio* PES-en végzett QCT számítások [2] majdnem kvantitatív egyezést adtak az elmélet és a kísérlet között.

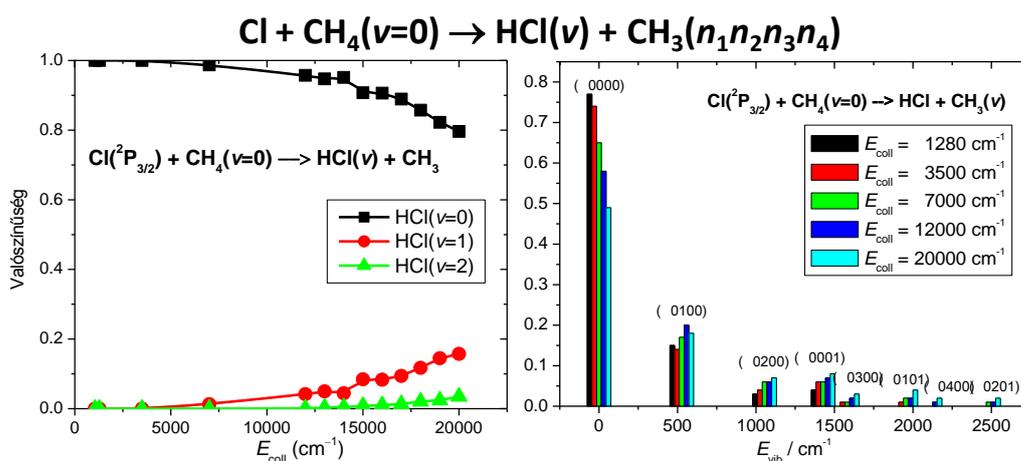


35. ábra. A $\text{Cl}(^2\text{P}_{3/2}) + \text{CH}_4(v = 0)$ reakció elméleti [13] és kísérleti¹¹⁹ forgási eloszlása $E_{\text{coll}} = 1280 \text{ cm}^{-1}$ esetén.

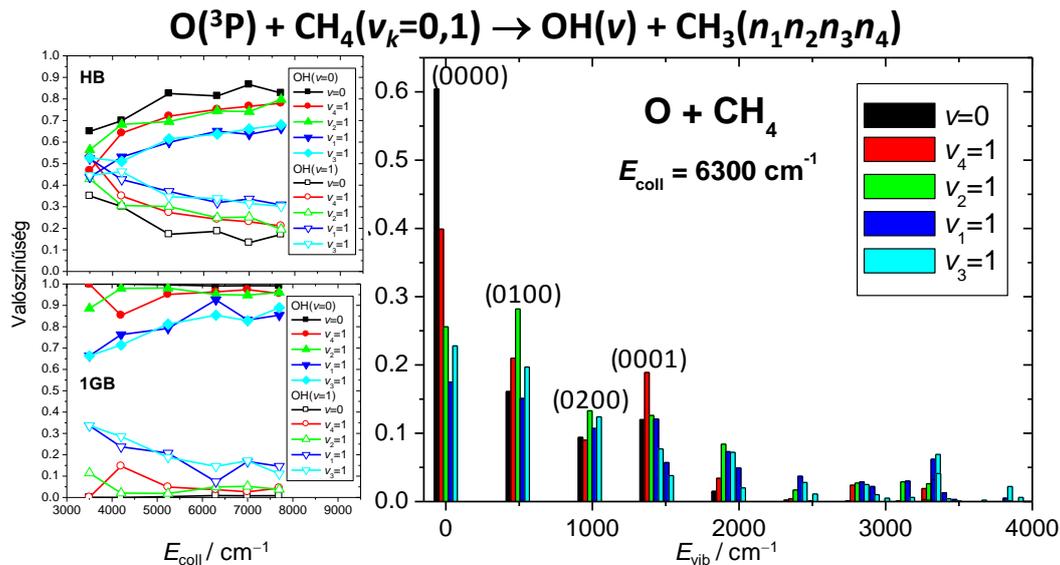
jelentősebb forgási gerjesztést kaptak.^{148,149} A QCT számítások során próbálkoztak különböző PES-ek és szemi-empirikus Hamilton-operátorok alkalmazásával, de az eredmény mindig ugyanaz volt: túl magas forgási gerjesztés.^{148,149} Ezért 2011-ben neves elméleti kémikusok arra a következtetésre jutottak, hogy a QCT módszer nem vesz figyelembe egy fontos dinamikai effektust, ami a HCl forgási mozgását visszafogná.¹⁴⁹ A pontos angol nyelvű idézet így hangzik: „...*QCT calculations are missing an important dynamical feature that quenches the HCl rotational motion.*”¹⁴⁹ Később 2011-ben magam is fejlesztettem egy új *ab initio* PES-t a $\text{Cl} + \text{CH}_4$ reakcióra [13]. Az általam fejlesztett PES-en végzett QCT számítások szinte tökéletesen reprodukálták a mért hideg HCl forgási eloszlást, ahogy a 35. ábra is mutatja [13]. Megjegyzendő, hogy a QCT termékelemzés során ugyanazt a ZPE megszorítást használtam, mint a korábbi munkák. Tehát az eredmények „csodálatos” megjavulásának

kulcsa nem a dinamika számítás részleteiben keresendő, hanem a PES pontosságában. Egy pontos *ab initio* PES-en végzett QCT számítás kiváló egyezést adott a kísérleti eredményekkel. A trajektóriák megmutatták, hogy a termékcsatornában képződő $\text{CH}_3 \cdots \text{HCl}$ komplex „hűti le” a HCl forgását [14]. Ez összhangban van Murray és Orr-Ewing korábbi javaslatával, miszerint a poszt-átmeneti-állapot kölcsönhatások fontos szerepet játszanak a $\text{Cl} + \text{alkán}$ reakciók $\text{HCl}(J)$ eloszlásaiban.^{150–154}

A $\text{Cl}(^2\text{P}_{3/2}) + \text{CH}_4(v=0)$ reakció HCl és CH_3 termékeinek különböző E_{coll} mellett számolt rezgési eloszlásait a 36. ábra mutatja [14]. Ahogy látható, mind a HCl, mind a CH_3 elsősorban rezgési alapállapotban képződik. 7000 cm^{-1} ütközési energiáig a HCl csak rezgési alapállapotban képződik, és még $E_{\text{coll}} = 20\,000 \text{ cm}^{-1}$ értéknél is a $\text{HCl}(v=0)$ 80 % körül van, míg $\text{HCl}(v=1)$ közel 20 % és a $\text{HCl}(v=2)$ szinte elhanyagolható. A mód-specifikus CH_3 rezgési eloszlások azt mutatják, hogy alacsony E_{coll} esetén a CH_3 termék 70–80 %-a rezgési alapállapotban képződik, és még $E_{\text{coll}} = 20\,000 \text{ cm}^{-1}$ -nél is jelentős a $\text{CH}_3(v=0)$ aránya (közel 50 %). Az alapállapot mellett a $\text{CH}_3(v_2=1)$ (v_2 az esernyő módust jelöli) rezgési állapot a legjelentősebb (15–20 %). Ezeken kívül kis valószínűséggel (< 10 %) kaphatunk $v_2 = 2, 3, 4$ és $v_4 = 1$ (v_4 egy hajlítási módus) rezgési állapotú CH_3 terméket is, illetve ezek kombinációs rezgéseit. Nyújtásilag gerjesztett CH_3 terméket nem kaptunk. A fent leírt igen hideg HCl és CH_3 rezgési eloszlások alapján megállapíthatjuk, hogy a befektetett ütközési energia nagy része a termékek relatív translációs energiáját növeli, ahogy várható is egy *late-barrier* reakció esetén.



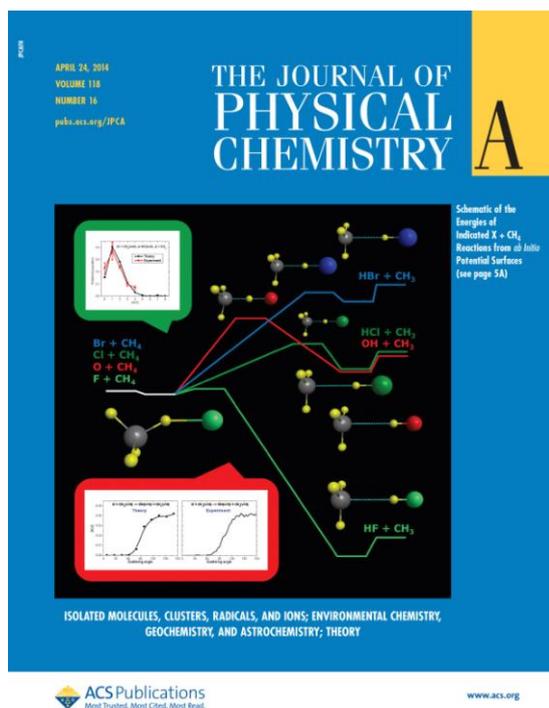
36. ábra. A $\text{Cl}(^2\text{P}_{3/2}) + \text{CH}_4(v=0)$ reakció HCl és mód-specifikus CH_3 rezgési eloszlásai különböző ütközési energiákon. A CH_3 ($\omega_1, \omega_2, \omega_3, \omega_4$) harmonikus frekvenciái (3128, 527, 3293, 1428) cm^{-1} . További részletekért lásd [14].



37. ábra. Az $O(^3P) + CH_4(v_k = 0,1)$ [$k = 1, 2, 3, 4$] reakciók OH (HB és 1GB) és mód-specifikus CH_3 (1GB) rezgési eloszlásai. A CH_3 termék PES-hez tartozó ($\omega_1, \omega_2, \omega_3, \omega_4$) harmonikus frekvenciái (3118, 491, 3294, 1403) cm^{-1} .

Az $O(^3P) + CH_4(v_k = 0,1)$ [$k = 1, 2, 3, 4$] reakciók OH és CH_3 termékeinek számított rezgési eloszlásait a 37. ábra mutatja [23]. Az OH rezgési eloszlásait kiszámítottuk a HB és az 1GB módszerrel is. A jelen esetben az 1GB súlyokat az OH és CH_3 termékekre számolt súlyok szorzata adja. Kvalitatíve mind a HB, mind az 1GB rezgésileg hideg eloszlásokat ad, ahol az $OH(v = 0)$ a domináns termékállapot az általam vizsgált ütközési energia intervallumon (3500–7700 cm^{-1}). A kvantitatív eredmények viszont azt mutatják, hogy a HB sokkal több $OH(v = 1)$ terméket ad, mint az 1GB. Ez várható, mivel sok esetben a CH_3 termék klasszikus rezgési energiája kisebb, mint a ZPE, ami azt jelentheti, hogy túl sok energia marad az OH rezgésének gerjesztésére. Ezek a fizikailag (kvantummechanikailag) nem megengedett trajektóriák kis súlyokat kapnak a 1GB módszer alkalmazása során. Az 1GB eredmények alapján az $O(^3P) + CH_4(v = 0)$ reakció kizárólag rezgésileg alapállapotú OH terméket ad, sőt az $OH(v = 0)$ a nyújtásilag gerjesztett $O(^3P) + CH_4(v_k = 1)$ [$k = 1, 3$] reakciókban is domináns, ahol $OH(v = 1)$ még mindig csak $\sim 20\%$. A mód-specifikus CH_3 rezgési eloszlások szerint az $O(^3P) + CH_4(v = 0)$ reakcióban a $CH_3(v = 0)$ termékállapot a domináns, ami jól egyezik a kísérleti eredményekkel.¹⁴⁴ Kis arányban v_2 és v_4 módusok gerjesztését is tapasztalhatjuk. A $CH_3(v_2)$ rezgési eloszlást Suzuki és Hirota kísérletileg is meghatározta.¹⁵⁵ A mérések a rezgési populáció monoton csökkenését mutatták $v_2 = 0$ -tól $v_2 = 4$ -ig, ami kiválóan egyezik a QCT eredményekkel. A QCT számítások alapján további megállapításokat tehetünk, amelyek jövőbeli kísérleteket inspirálhatnak. Az

$O(^3P) + CH_4(v=0)$ reakcióban nem képződik nyújtásilag gerjesztett CH_3 , sőt még az $O(^3P) + CH_4(v_k=1)$ [$k = 1, 3$] reakciók során is csak néhány százaléknyi nyújtásilag gerjesztett CH_3 termék keletkezik. Összességében elmondhatjuk, hogy – hasonlóan a $Cl + CH_4$ rendszerhez – az $O(^3P) + CH_4(v_k=0,1)$ reakciókban elsősorban rezgésileg alapállapotú $OH + CH_3$ termékek képződnek, azaz az elérhető energia főleg a termékek relatív translációs energiáját növeli.



38. ábra. A $X + CH_4$ [$X = F, O, Cl, Br$] reakciók sematikus potenciális energia felületei [26].

csoportjával együttműködve vizsgálom a $Cl + CHD_3$ reakció sztereo-specifikus dinamikáját. Véleményem szerint az atom + metán reakciók dinamikája fontos kutatási téma marad a következő évtizedekben is.

Összefoglalva elmondhatjuk, hogy az atom + metán reakciók dinamikájának vizsgálata jelentősen hozzájárult a kémiai alapismereteink bővítéséhez. A reakciódinamikai számítások során kulcsszerepet játszottak az általam fejlesztett teljes-dimenziós *ab initio* potenciális energia felületek, amelyeket manapság is számos kutatócsoport használ. A $F, O(^3P), Cl$ és $Br +$ metán reakciók dinamikájáról 2014-ben írtunk egy összefoglaló cikket a *Journal of Physical Chemistry A* folyóiratban [26], amelyet az újság a címlapján emelt ki (38. ábra). Az összefoglaló cikk megjelenése után kezdtem el vizsgálni a forgás hatását a reakciók dinamikájára. A forgási mód specifikus eredményeim [29,30] a jelen dolgozatban már tárgyalásra kerültek. Jelenleg is dolgozom az atom + metán reakciók témaköréhez tartozó kutatáson. Kopin Liu kísérleti

VI. Bimolekuláris nukleofil szubsztitúciós reakciók

VI. 1. Bevezetés

A bimolekuláris nukleofil szubsztitúciós (S_N2) reakciók központi szerepet játszanak a szerves kémiában. A nukleofil reagens (X^-) általában hátulról támadja a CH_3Y molekulát (X , $Y = F, Cl, Br, I, OH, CN, NH_2$, stb.), majd egy új $X-C$ kötés alakul ki, miközben a $C-Y$ kötés heterolitikusan felhasad, és a konfiguráció invertálódik a szénatom körül. Ez az ún. Walden-inverziós mechanizmus,¹⁵⁶ ami talán a legismertebb sztereo-specifikus reakciómechanizmus a kémiában. Az S_N2 reakciók bemeneti és kimeneti csatornájában egy-egy ion-dipólus kölcsönhatás által stabilizált komplex található ($X^- \cdots H_3CY$ és $XCH_3 \cdots Y^-$), melyekhez két mély völgy tartozik a PES-en. A minimumokat egy elsőrendű nyeregpontra, azaz egy központi átmeneti állapot [$X-CH_3-Y$]⁻ választja el. Megjegyzendő, hogy összetettebb ligandumok esetén egy $CH_3Y \cdots X^-$ komplex is kialakulhat, mint például az $Y = OH, SH, NH_2, PH_2$ és $X = F$ esetén.²⁷ A $OH^- + CH_3F$ reakcióra a Hase és munkatársai által végezett direkt dinamika szimulációk megmutatták, hogy az S_N2 reakció általában elkerüli a $CH_3OH \cdots F^-$ mély globális minimumot és a [$HO-CH_3-F$]⁻ átmeneti állapot egy direkt reakcióutat követve vezet a $HOCH_3 + F^-$ termékekhez.¹⁵⁷ A $OH^- + CH_3F$ reakció esete egy jó példa arra, hogy a dinamika nem mindig követi a stacionárius pontok által jósolt reakcióutakat, és reakciódinamikai szimulációk lehetnek szükségesek a mechanizmusok pontosabb feltárásához. A közelmúlt eredményei továbbá rávilágítottak, hogy az egyszerű halogén ligandumok esetén sem mindig az $X^- \cdots H_3CY$ típusú ion-dipólus komplexek képződnek. Hase és munkatársai a $F^- + CH_3I$ reakció esetén egy $F^- \cdots HCH_2I$ H-kötés által stabilizált komplexet találtak.^{158,159} Később, hasonló H-kötéses minimumokat azonosítottunk a $F^- + CH_3F$ [34] és $F^- + CH_3Cl$ [24,31] reakciók tanulmányozása során, amivel a VI. 2. fejezetben részletesebben is foglalkozunk. Továbbá, megjegyzendő, hogy a legújabb munkánkban rámutattunk, hogy a $F^- \cdots YCH_3$ (C_{3v}) komplex, $Y = I$ esetén stabilabb, mint a „szokásos” $F^- \cdots H_3CY$ (C_{3v}) [36].

Az $X^- + CH_3Y$ [$X, Y = F, Cl, Br, I$] reakciók dinamikája sem olyan egyszerű, mint azt a tankönyvi példák mutatják. A fent leírt hátulról támadásos direkt *rebound* mechanizmus mellett, számos más reakcióutat is találtak a reakciók dinamika szimulációi során.^{28,160-162} A direkt *stripping* mechanizmus során az X^- oldalról közelíti a CH_3Y molekulát, majd „felcsippenti” a CH_3 csoportot. Több indirekt mechanizmus is lehetséges, amelyek közül kiemelt szerepe van a komplexképződéssel járó reakcióutaknak (ion-dipólus és H-kötéses komplexek), a *barrier recrossing* mechanizmusnak (a trajektória többször átlép a

reaktánsokat és a termékeket elválasztó képzeletbeli felületen), és a $\text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{I}$ reakció esetén 2008-ban felfedeztet *roundabout* mechanizmusnak¹⁶⁰ (Cl^- nagy energiával ütközik a CH_3 csoportnak, amely a nehéz I atom körül forogni kezd, majd a Cl^- hátulról helyettesíti a Γ iont). Az eddig bemutatott direkt és indirekt $\text{S}_{\text{N}}2$ mechanizmusok ugyan különböző reakcióutakat követnek, de mindegyik a kezdeti konfiguráció invertálásával jár. Az irodalomban már régóta ismert egy ún. előlről támadásos mechanizmus, amely során az X^- nukleofil a konfiguráció megváltoztatása nélkül helyettesíti az Y ligandumot.^{163–167} Ez a retenciós mechanizmus nagy ütközési energiák esetén játszódik le, egy olyan átmeneti állapoton keresztül, ahol az X és Y 90° közeli XCY kötésszöggel kapcsolódik a C atomhoz. Megjegyzendő, hogy az előlről támadásos mechanizmus tanulmányozása rendszerint a megfelelő nyeregpontra azonosítást jelenti az irodalomban. Legjobb tudomásom szerint mi voltunk az elsők, akik ezt a retenciós mechanizmust reakciódinamikai szimulációkkal is azonosítottuk és az integrális és differenciális hatáskeresztmetszeteket meghatároztuk egy $\text{S}_{\text{N}}2$ reakció ($\text{F}^- + \text{CH}_3\text{Cl}$) esetén [31]. Sőt, a QCT számításaink egy új retenciós reakcióutat is találtak, amely a „dupla-inverziós mechanizmus” nevet kapta [31]. A dupla inverzió első lépése egy proton absztrakció által indukált inverzió egy $[\text{XH}\cdots\text{CH}_2\text{Y}]^-$ átmeneti állapoton keresztül, amelyet egy második inverzió követ a szokásos $[\text{X}-\text{CH}_3-\text{Y}]^-$ nyeregpontra át. A dupla-inverziós mechanizmus tárgyalásával később részletesen is foglalkozunk.

Az $\text{S}_{\text{N}}2$ reakciókra általában a direkt dinamika módszer alkalmazásával végeztek szimulációkat, ahol a szükséges potenciális energiákat és gradienseket *on-the-fly* számolták.^{28,168–170} Mivel egyetlen trajektória is több tízezer gradiens számítását igényli – különösen $\text{S}_{\text{N}}2$ reakciók esetén, ahol számos lassú indirekt mechanizmus lehetséges – és a hatáskeresztmetszetek pontos számításához több tízezer trajektória szükséges, a direkt dinamika módszer általában alacsony elméleti szint használatára és néhány ezer trajektóriából kapható statisztikailag pontatlan eredmények számítására korlátozódik. Nyilvánvaló, hogy analitikus PES-ek kifejlesztése tenné hatékonyabbá a QCT számításokat, és teremtené meg a lehetőséget az $\text{S}_{\text{N}}2$ reakciók kvantumdinamikai vizsgálatára. Mivel a legegyszerűbb $\text{S}_{\text{N}}2$ reakció is hat atomot foglal magában és a PES igen komplex, korábban néhány modell potenciál kivételével nem fejlesztettek analitikus PES-eket $\text{S}_{\text{N}}2$ reakciókhoz. Mivel az $\text{X} + \text{CH}_4$ [$\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{O}(^3\text{P}), \text{Br}$] reakciókra már korábban kifejlesztettem teljes-dimenziós *ab initio* analitikus PES-eket [2,13,16,21], a közelmúltban célul tűzttem ki a módszer $\text{S}_{\text{N}}2$ reakciókra történő kiterjesztését. 2013-ban kifejlesztettünk egy kémiai pontosságú *ab initio* PES-t a $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{Cl}$ $\text{S}_{\text{N}}2$ reakcióra [24], amit 2015-ben alkalmassá tettünk a Walden-inverzió

mellett az előlről támadás, a dupla inverzió és a proton absztrakció pontos leírására [31]. Szintén 2015-ben a $F^- + CH_3F$ S_N2 és proton absztrakciós reakciókra is közöltünk egy globális teljes-dimenziós analitikus PES-t [34]. A VI. 2. fejezetben bemutatom a fent említett analitikus PES-eket, majd a VI. 3. fejezetben a $F^- + CH_3Y$ [$Y = F$ és Cl] reakciók dinamikáját és különböző mechanizmusait tárgyalom. Továbbá, vizsgáljuk a dupla-inverziós mechanizmus általánosításának kérdését az $X^- + CH_3Y$ [$X, Y = F, Cl, Br, I$] reakciók esetén [33] és a $F^- + CH_3Cl$ reakcióra bemutatom a Roland Wester (University of Innsbruck, Ausztria) csoportjával együttműködésben végzett elméleti–kísérleti munka eredményeit [36].

VI. 2. Potenciális energia felületek

Az *ab initio* energiapontok: Az első lépés egy globális PES fejlesztése során a különböző lehetséges reakciócsatornák energetikájának feltérképezése. A $F^- + CH_3Y$ [$Y = F$ és Cl] reakciók esetén az alábbi termékcsatornákat vizsgáltuk:

$Y^- + CH_3F$	$\Delta E = 0,0(F)$ és $-32,6(Cl)$
$HF + CH_2Y^-$	$\Delta E = 41,9(F)$ és $29,1(Cl)$
$H^- + CH_2FY$	$\Delta E = 47,6(F)$ és $54,7(Cl)$
$YHF^- + CH_2$	$\Delta E = 51,7(F)$ és $39,9(Cl)$
$HF^- + CH_2Y$	$\Delta E = 63,6(F)$ és $62,2(Cl)$
$H + CH_2FY^-$	$\Delta E = 65,3(F)$ és $71,0(Cl)$
$FY^- + CH_3$	$\Delta E = 80,7(F)$ és $47,8(Cl)$
$Y^- + HF + CH_2$	$\Delta E = 95,3(F)$ és $62,7(Cl)$
$FY + CH_3^-$	$\Delta E = 154,9(F)$ és $104,7(Cl)$

ahol ΔE a CCSD(T)/aug-cc-pVDZ szinten számolt klasszikus reakcióhőket (kcal mol^{-1}) jelöli. A fenti adatokból látszik, hogy a halogén szubsztitúció után a proton absztrakció (proton transzfer) a legalacsonyabb energiájú termékcsatorna. Célunk volt olyan teljes-dimenziós analitikus *ab initio* PES-ek fejlesztése, amelyek leírják a különböző halogén-szubsztitúciós reakcióutakat és a proton absztrakciót. Ezért a PES-ek illesztéséhez szükséges geometriák kiválasztásánál figyelembe vettük a dupla-inverziós mechanizmus ($\Delta E_{TS} = \sim 29(F)$ és $\sim 16(Cl)$ kcal mol^{-1}) és az előlről támadás ($\Delta E_{TS} = \sim 46(F)$ és $\sim 31(Cl)$ kcal mol^{-1}) klasszikus gátmagasságait [31,34], valamint a fenti reakcióhőket.

A $F^- + CH_3F$ reakció esetén az *ab initio* pontok száma a különböző régiókban a következő:

$\text{FCH}_3\text{F}^- (r_{\text{C-F}} < 4 \text{ \AA})$	~30 000
$\text{FCH}_3\text{F}^- (r_{\text{C-F}} > 4 \text{ \AA})$	~13 000
$\text{F}^- + \text{CH}_3\text{F}$	2 182
$\text{HF} + \text{CH}_2\text{F}^-$	2 279
$\text{H}^- + \text{CH}_2\text{F}_2$	500
$\text{FHF}^- + \text{CH}_2$	500

A közel 30 000 pont az FCH_3F^- komplex régióban – ahol a C–F távolság kisebb, mint 4 Å, nem számolva a $\text{H}^- + \text{CH}_2\text{F}_2$ termékcsatornát – leírja az $\text{S}_{\text{N}}2$ inverziós és retenciós mechanizmusok, valamint a proton absztrakció szempontjából fontos összes stacionárius pontot. A hosszú távú ion-dipólus kölcsönhatások leírásához a konfigurációs teret 11 Å ion-molekula távolságig lefedtük, ami kb. 13 000 pontot jelent 4 Å-nél nagyobb C–F távolságok esetén (nem számolva a termékcsatornát). (Megjegyzendő, hogy az V. fejezetben tárgyalt $\text{X} + \text{CH}_4$ [X = F, O, Cl, Br] reakciók esetén a hosszú távú kölcsönhatások jelentősen gyengébbek, mint az $\text{S}_{\text{N}}2$ reakcióknál, ezért az $\text{X} + \text{CH}_4$ PES-ek fejlesztésénél a legnagyobb C–X távolságok sem nagyobbak, mint 5 Å.) A $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{F}$, $\text{HF} + \text{CH}_2\text{F}^-$, $\text{H}^- + \text{CH}_2\text{F}_2$ és $\text{FHF}^- + \text{CH}_2$ csatornákra feltüntetett pontok száma olyan konfigurációkhoz tartozik, amelyekben a fragmensek nagy távolságra vannak egymástól, ahol a termékek közti kölcsönhatás már elhanyagolhatóan kicsi. Több pontot számoltunk a vizsgálni kívánt két legalacsonyabb energiájú csatornára ($\text{F}^- + \text{CH}_3\text{F}$ és $\text{HF} + \text{CH}_2\text{F}^-$), de a $\text{H}^- + \text{CH}_2\text{F}_2$ és a $\text{FHF}^- + \text{CH}_2$ csatornákat is figyelembe vettük, mivel ezek energiája mindössze 5–10 kcal mol⁻¹-al van a proton-absztrakciós termékek felett.

A $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{Cl}$ PES fejlesztésekor számított *ab initio* pontok száma a különböző régiókban:

FCH_3Cl^-	45 060
$\text{F}^- + \text{CH}_3\text{Cl}$	2 181
$\text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{F}$	2 182
$\text{HF} + \text{CH}_2\text{Cl}^-$	2 132
$\text{HCl} + \text{CH}_2\text{F}^-$	432
$\text{FCl}^- + \text{CH}_3$	406

Megjegyzendő, hogy az FCH_3Cl^- komplex régió magában foglal több mint 12 000 szerkezetet a hosszú távú kölcsönhatások leírásához. Továbbá, a $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{Cl}$ reakció esetén a $\text{H}^- + \text{CH}_2\text{FCl}$ ($\Delta E = 54,7$ kcal mol⁻¹) csatorna helyett az $\text{FCl}^- + \text{CH}_3$ ($\Delta E = 47,8$ kcal mol⁻¹)

termékeket vettük figyelembe, mert ennél a reakciónál az utóbbi az alacsonyabb energiájú. A $\text{ClHF}^- + \text{CH}_2$ ($\Delta E = 39,9 \text{ kcal mol}^{-1}$) csatornához külön fragmens pontokat nem számoltunk, mert a dinamikai tesztek során nem találtunk olyan trajektóriát, ami a $\text{ClHF}^- + \text{CH}_2$ termékekhez vezetett volna. A PES esetleges továbbfejlesztése során természetesen érdemes lesz ezen csatorna figyelembe vétele is.

A $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{F}$ reakció esetén összesen 49 166 *ab initio* energiapontot számítottunk ki a következő explicit-korrelált kompozit módszer alkalmazásával:

$$\text{CCSD(T)-F12a/cc-pVDZ-F12} + \text{MP2-F12/cc-pVTZ-F12} - \text{MP2-F12/cc-pVDZ-F12}.$$

15 geometriánál végeztünk tesztszámításokat, amelyek azt mutatták, hogy a fenti kompozit módszerrel számolt energiák mindössze $0,33 \text{ kcal mol}^{-1}$ RMS eltéréssel egyeznek az AE-CCSD(T)-F12b/cc-pCVQZ-F12 szinten számolt energiákkal [25]. Összehasonlításként, a standard CCSD(T) módszer RMS hibái – az AE-CCSD(T)-F12b/cc-pCVQZ-F12 referencia adatokhoz képest – az aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ és aug-cc-pVQZ bázisokkal rendre 4,01, 1,00 és $0,59 \text{ kcal mol}^{-1}$.

A $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{Cl}$ reakció globális PES-éhez összesen 52 393 *ab initio* energiát számítottunk a

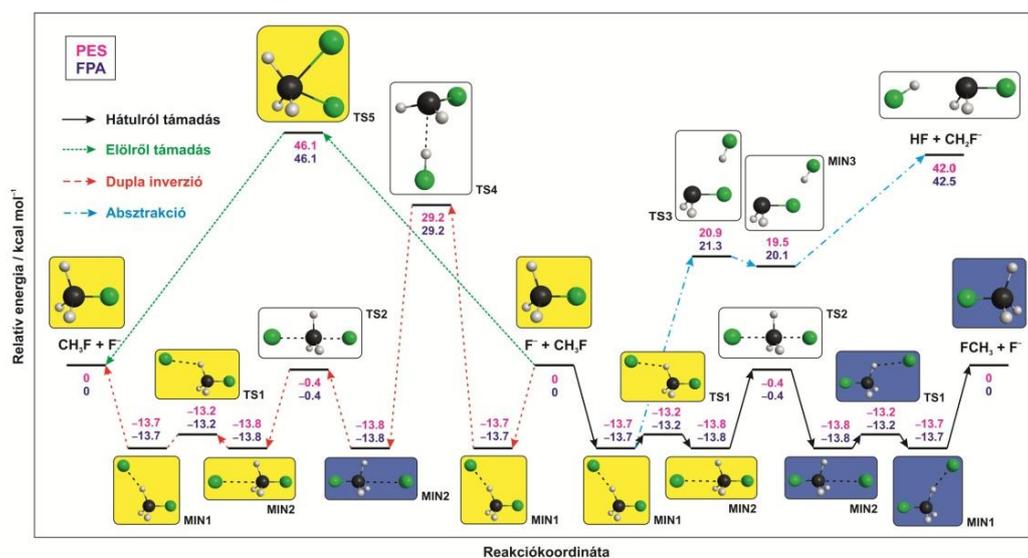
$$\text{CCSD(T)/aug-cc-pVDZ} + \text{MP2/aug-cc-pVQZ} - \text{MP2/aug-cc-pVDZ} + \\ (\text{AE-MP2/aug-cc-pCVTZ} - \text{FC-MP2/aug-cc-pCVTZ})$$

kompozit módszer felhasználásával, ahol a zárójeles tagok adják a törzs-elektronok korrelációs effektusát, mint azonos korrelációs módszerrel és bázissal végzett AE és FC számítások különbsége. Ez a kompozit módszer AE-CCSD(T)/aug-cc-pCVQZ minőségű energiákat ad $0,35 \text{ kcal mol}^{-1}$ RMS eltéréssel [24]. Megjegyzendő, hogy a $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{Cl}$ PES-t hamarabb fejlesztettük [24,31], mint a $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{F}$ PES-t [34], ezért az előbbinél még nem használtunk explicit-korrelált módszereket.

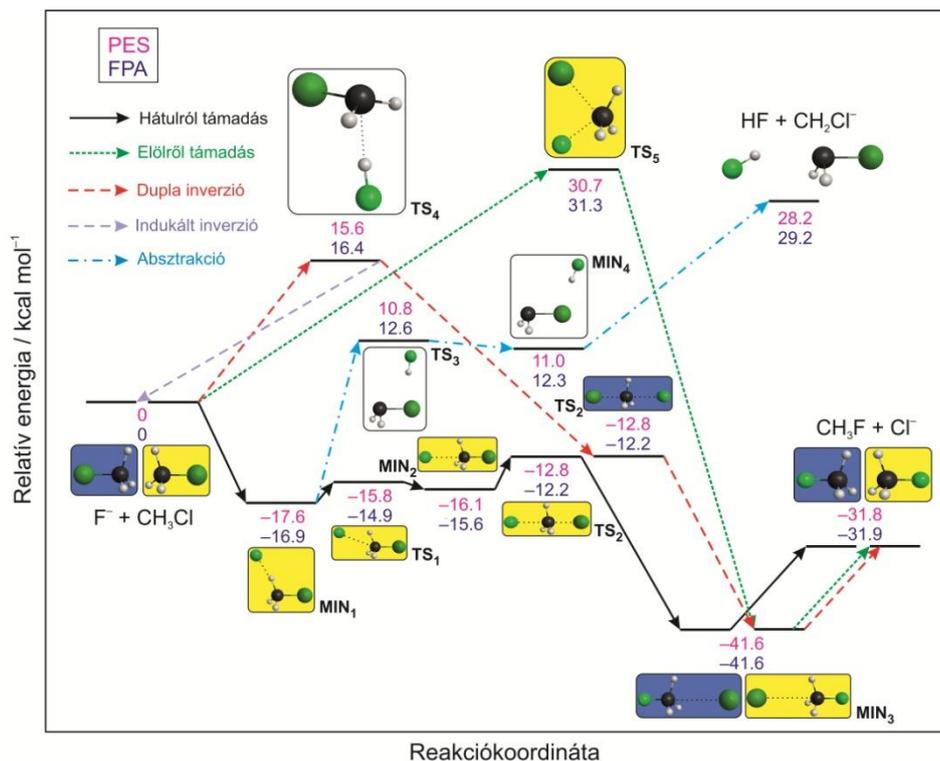
Illesztés: A fent bemutatott kompozit *ab initio* módszerekkel számolt energiapontok illesztését – az $\text{X} + \text{CH}_4$ reakciók PES fejlesztéseihez hasonlóan – a II. 3. fejezetben bemutatott permutációra invariáns polinom módszerrel végeztük. Az illesztéshez használt $y_{ij} = \exp(-r_{ij}/a)$ változóknál az a paraméter értéket 3 bohr távolságnál rögzítettük. Megjegyzendő, hogy az $\text{X} + \text{CH}_4$ reakciókra egy kisebb $a = 2$ bohr értéket használtunk, de az $\text{S}_{\text{N}}2$ reakciók esetén a hosszú távú kölcsönhatások leírásához lassabban lecsengő függvényekre, azaz nagyobb a paraméterre volt szükség. A legkisebb négyzetes illesztéshez itt is az $E_0 / (E + E_0)$ súlyfüggvényt alkalmaztuk, ahol $E_0 = 31 \text{ kcal mol}^{-1}$ és E a globális minimumra relatív energia. A $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{F}$ reakció esetén hatod-fokú polinomot, míg a

$F^- + CH_3Cl$ reakcióra – a kisebb permutációs szimmetria miatt – csak ötöd-fokú polinomot illesztettünk. Így az előbbi rendszerre 5850, az utóbbira 3313 koefficienst kaptunk. Megjegyzendő, hogy az $X + CH_4$ rendszerekre (ahol $X \neq H$ és C) a hatod-fokú illesztés 3262 koefficienst ad. A $F^- + CH_3Y$ PES illesztések RMS hibái a 0–31, 31–63 és 63–157 kcal mol⁻¹ energiaintervallumokban rendre 0,15/0,31, 0,34/0,51 és 0,92/1,38 kcal mol⁻¹ az $Y = F/Cl$ ligandumok esetén. Látható, hogy a $F^- + CH_3F$ rendszerre alkalmazott hatod-fokú illesztés pontosabb, mint a $F^- + CH_3Cl$ PES ötöd-fokú illesztése. Az illesztés mindkét esetben kémiai pontosságú (RMS < 1 kcal mol⁻¹) a reakciódinamika szempontjából fontos energiaregiókban.

A potenciális energia felületek tulajdonságai: A $F^- + CH_3Y$ [$Y = F$ és Cl] reakciók sematikus potenciális energia felületeit a különböző reakcióutak feltüntetésével a 39. és 40. ábrák mutatják. Az ábrákon feltüntetett minden egyes stacionárius pont nagypontosságú energiáját meghatároztuk az FPA módszer^{57,58} alkalmazásával, amely figyelembe veszi a CCSD(T) módszeren túli elektronkorrelációt egészen a CCSDT(Q) szintig, a báziskészlet szuperpozíciós hibát extrapolációval küszöböli ki, figyelembe veszi a törzselektronok korrelációját és a skaláris relativisztikus effektusokat. Az FPA számítások részleteit lásd a [31] és [34] közleményekben. Elmondhatjuk, hogy az alkalmazott FPA módszer relativisztikus AE-CCSDT(Q)/teljes-bázis minőségű eredményeket ad, és az általunk számított FPA relatív energiák a legpontosabb referenciaadatokként szolgálnak az $F^- + CH_3Y$ [$Y = F$ és Cl] reakciók esetén.



39. ábra. A $F^- + CH_3F$ reakció potenciális energia felülete a stacionárius pontok, benchmark FPA energiák és a megfelelő PES értékek, valamint a különböző stereo-specifikus, retenciós (sárga → sárga) és inverziós (sárga → kék) reakcióutak feltüntetésével [34].



40. ábra. A $F^- + CH_3Cl$ reakció potenciális energia felülete a stacionárius pontok, benchmark FPA energiák és a megfelelő PES értékek, valamint a különböző sztereo-specifikus, retenció (sárga → sárga) és inverziós (sárga → kék) reakcióutak feltüntetésével [31].

Ahogy a 39. és 40. ábrák mutatják számos hasonlóság és különbség van a $F^- + CH_3F$ és $F^- + CH_3Cl$ reakciók PES-ei között. Nyilvánvaló különbség, hogy míg a $F^- + CH_3F$ S_N2 reakcióban a reaktánsok és termékek azonosak, azaz a reakcióhő nulla, addig a $F^- + CH_3Cl \rightarrow Cl^- + CH_3F$ reakció erősen exoterm. Mindkét S_N2 reakció esetén egy központi átmenti állapot (elsőrendű nyeregpon, lásd TS2 a 39. és 40. ábrákon) választja el a reaktánsokat a termékektől. A $F^- + CH_3F$ esetén az átmenti állapot energiája csak $0,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ -al van a reaktánsok energiaszintje alatt, míg a $F^- + CH_3Cl$ reakciónál a nyeregpon energiája igen negatív ($-12,2 \text{ kcal mol}^{-1}$). Mindkét reakció bemeneti csatornájában találtunk egy C_s szimmetriájú, H-kötéses komplexet (MIN1), amelyet egy TS1-el jelölt átmenti állapot választ el az ion-dipólus kölcsönhatás által stabilizált C_{3v} szimmetriájú $F^- \cdots H_3CY$ (MIN2) komplextől. A $F^- + CH_3F$ reakciónál a H-kötéses és az ion-dipólus komplexek energiája közel azonos és a két minimumot egy mindössze $0,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ -os gát választja el. A $F^- + CH_3Cl$ reakció esetén viszont a H-kötéses minimum kb. $1,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ -al mélyebb, mint a tradicionális ion-dipólus komplex minimuma és a két minimumot elválasztó gát is magasabb, azaz $2,0/0,7 \text{ kcal mol}^{-1}$ a MIN1/MIN2-től mérve. A $F^- + CH_3Cl$ reakció kimeneti

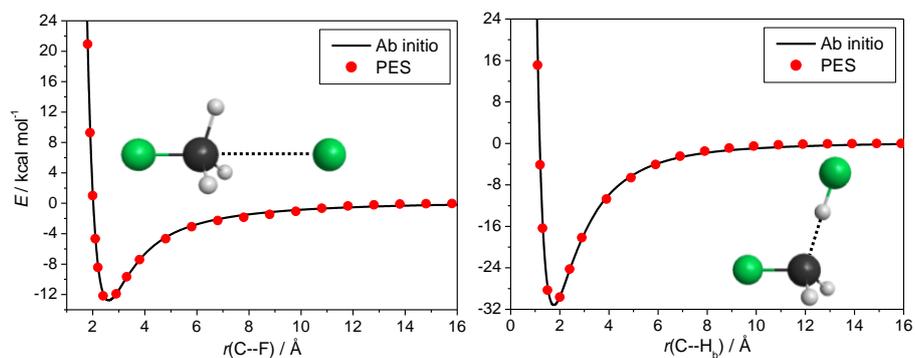
csatornájában H-kötéses komplexet nem, csak egy $\text{FCH}_3 \cdots \text{Cl}^-$ ion-dipólus komplexet (MIN3) találtunk, amely disszociációs energiája ($D_e = 9,7 \text{ kcal mol}^{-1}$) kisebb, mint a $\text{F}^- \cdots \text{H}_3\text{CCl}$ komplexé ($D_e = 15,6 \text{ kcal mol}^{-1}$). Saját eredményeink [24,31,34] és az irodalmi előzmények¹⁵⁸ alapján elmondhatjuk, hogy az $\text{X}^- + \text{CH}_3\text{Y}$ [X, Y = F, Cl, Br, I] reakciók során H-kötéses komplex csak a F^- nukleofil esetén képződik.

Magasabb energiákon mindkét reakció esetében megnyílik a proton-absztrakciós csatorna, valamint a dupla-inverziós és az előlről-támadásos $\text{S}_{\text{N}}2$ mechanizmus [31,34]. A proton absztrakció erősen endoterm mindkét esetben, de a $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{F} \rightarrow \text{HF} + \text{CH}_2\text{F}^-$ reakció entalpiája (klasszikus/adiabatikus $\Delta H = 42,5/38,1 \text{ kcal mol}^{-1}$) jelentősen nagyobb, mint a $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{HF} + \text{CH}_2\text{Cl}^-$ reakcióé ($\Delta H = 29,2/25,2 \text{ kcal mol}^{-1}$). Mindkét esetben található egy $\text{XH} \cdots \text{CH}_2\text{Y}^-$ típusú nyeregpon (TS3) és egy minimum (MIN3(F) és MIN4(Cl)) a PES-en, amelyek energiája jelentősen kisebb, mint a termékeké, azaz a proton absztrakció energiáját nélkül játszódhat le. A dupla inverzióhoz tartozó $[\text{XH} \cdots \text{CH}_2\text{Y}]^-$ típusú átmeneti állapotot (TS4) mi azonosítottuk először a $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{Cl}$ reakció esetén [31]. A $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{F}$ és $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{Cl}$ reakciók klasszikus/adiabatikus dupla-inverziós gátmagasságai rendre 29,2/26,1 és 16,4/14,0 kcal mol^{-1} , amely értékek lényegesen kisebbek, mint a megfelelő absztrakciós csatorna energiája. Az előlről-támadásos retenciós mechanizmushoz is tartozik egy C_s szimmetriájú átmeneti állapot (TS5), amelynek a reaktánsokra relatív klasszikus/adiabatikus energiája 46,1/45,2 és 31,3/30,5 kcal mol^{-1} a $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{F}$ és $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{Cl}$ reakciók esetén. Megfigyelhető, hogy az előlről-támadás gátmagassága kicsit magasabb, mint a proton-absztrakció reakcióhője és közel kétszerese a dupla-inverziós mechanizmus gátjának. Az utóbbi állításból következik, hogy az új dupla-inverziós reakcióút lehetőséget ad retencióra olyan ütközési energiákon is, ahol még az előlről támadásos mechanizmussal nem játszódhat le a szubsztitúció.

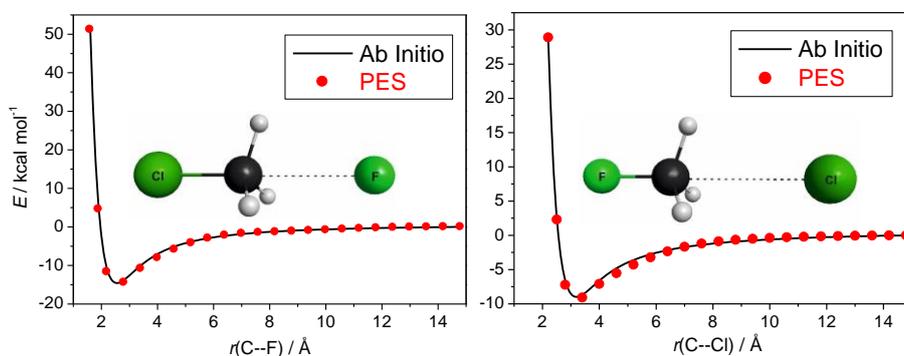
Az általunk fejlesztett teljes-dimenziós *ab initio* analitikus PES-ek leírják a fent bemutatott összes reakcióutat és a hozzájuk tartozó stacionárius pontokat [31,34]. Az analitikus PES-eken számolt relatív energiák összehasonlítását a nagy pontosságú FPA adatokkal a 39. és 40. ábrák mutatják. Az egyezés mindkét reakció esetén kiváló; a PES-ek általában néhány tized kcal mol^{-1} pontossággal reprodukálják a relativisztikus AE-CCSDT(Q)/teljes-bázis minőségű FPA adatokat. Megjegyzendő, hogy a $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{F}$ reakció esetén az egyezés kiváltképpen jó – a szubsztitúciós reakcióutakhoz tartozó összes stacionárius pont relatív energiája 0,1 kcal mol^{-1} pontossággal egyezik az FPA energiával –, ami részben köszönhető a hatod-fokú illesztésnek és a szerencsés hibakompensációnak. Az

analitikus PES-ek igen jól adják vissza a stacionárius pontok szerkezeteit és harmonikus frekvenciáit is, amit a [31,34] referenciákban diszkutáltunk.

Speciális figyelmet fordítottunk a hosszú távú ion-dipólus kölcsönhatások pontos leírására. A 41. ábra az $F^- + CH_3F$ PES egy-dimenziós metszeteit mutatja az $FCH_3 \cdots F^-$ és az $FCH_2^- \cdots HF$ szeparációk mentén [34]. A 42. ábra pedig a $F^- + CH_3Cl$ PES-en számolt egy-dimenziós potenciális energia görbéket mutatja a $C \cdots F$ és $C \cdots Cl$ távolságok függvényében a $F^- \cdots H_3CCl$ és $FCH_3 \cdots Cl^-$ komplexek esetén [24]. Összehasonlításként a PES fejlesztéséhez használt elméleti szinten direkt *ab initio* számításokat is végeztünk az egy-dimenziós potenciálok meghatározásához. Amint a 41. és 42. ábrák mutatják az analitikus PES-ek kiválóan leírják a disszociációt, és a potenciális energia görbék aszimptotikusan helyesen viselkednek.



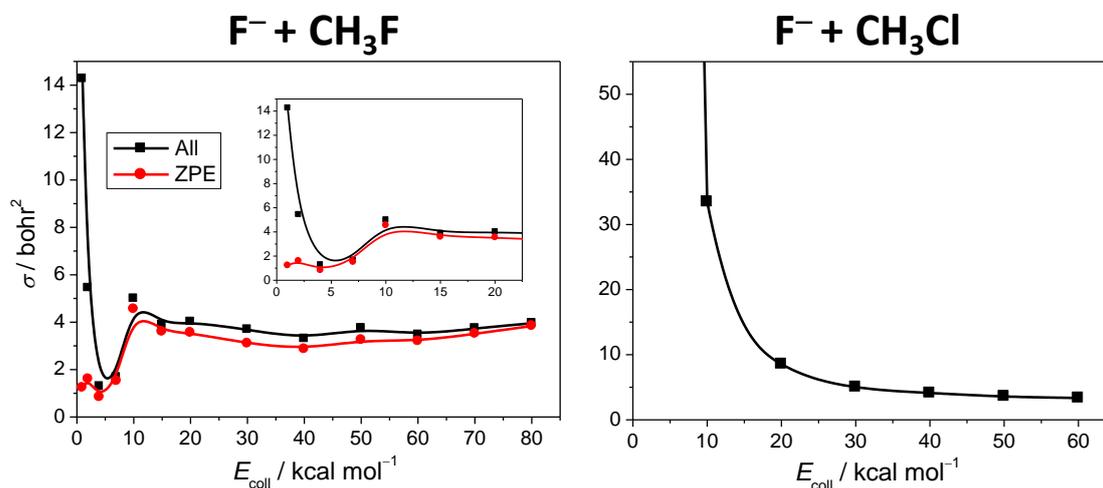
41. ábra. Az $FCH_3 \cdots F^-$ (C_{3v}) és az $FCH_2^- \cdots H_bF$ (C_s , $C \cdots H_b - F$ lineáris) komplexek potenciális energia görbéi a $C \cdots F$ és a $C \cdots H_b$ távolságok függvényében [34].



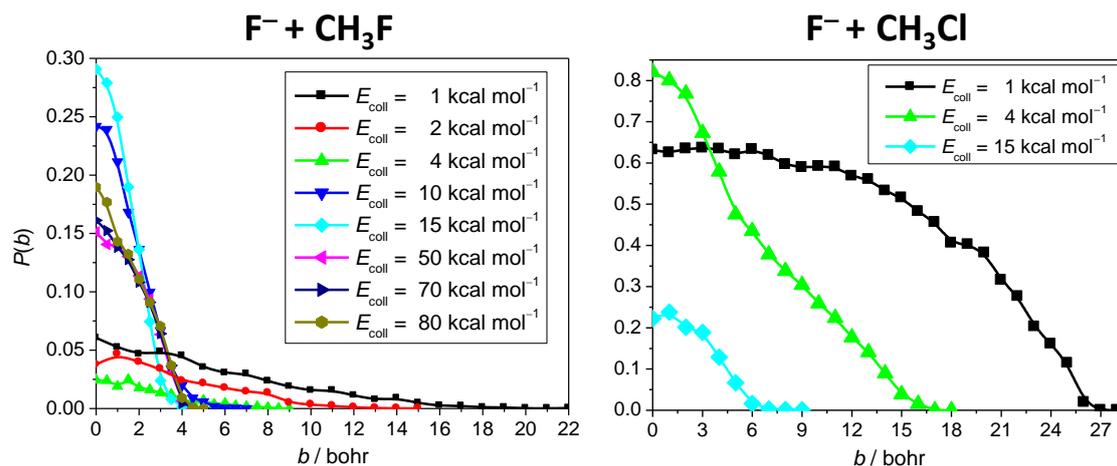
42. ábra. A $ClCH_3 \cdots F^-$ (C_{3v}) és az $FCH_3 \cdots Cl^-$ (C_{3v}) komplexek potenciális energia görbéi a $C \cdots F$ és a $C \cdots Cl$ távolságok függvényében [24].

VI. 3. Reakciódinamika

Direkt és indirekt inverziós mechanizmusok: A QCT módszerrel és az előző fejezetben bemutatott analitikus PES-ek felhasználásával számított gerjesztési függvényeket (hatáskeresztmetszet vs. E_{coll}) a 43. ábra mutatja a $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{F}(v=0)$ és $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{Cl}(v=0)$ $\text{S}_{\text{N}}2$ reakciók esetén [31,34]. Amint látható, a hatáskeresztmetszetek nagysága és ütközési energia függése jelentősen különböző a kétféle távozó csoport esetén. A $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{Cl}$ $\text{S}_{\text{N}}2$ reakció hatáskeresztmetszete gyorsan csökken az E_{coll} növelésével, ami várható egy erősen exoterm, gát nélküli (negatív gátmagasság) reakció esetén. A $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{F}$ reakció hatáskeresztmetszetei egy-két nagyságrenddel kisebbek kis E_{coll} esetén; a kezdeti csökkenés után emelkednek az E_{coll} növelésével, majd $E_{\text{coll}} = 10 \text{ kcal mol}^{-1}$ felett egy közel állandó $\sim 4 \text{ bohr}^2$ -es értéket vesznek fel. Fontos megjegyezni, hogy a fenti eredményeket ZPE megszorítás nélkül kaptuk. Az erősen exoterm $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{Cl}$ $\text{S}_{\text{N}}2$ reakció esetén a képződő CH_3F termék általában rezgésileg gerjesztett, ezért a ZPE megszorítás hatása elhanyagolható. Az izoenergetikus $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{F}$ reakció esetén viszont a ZPE hatás jelentős, különösen kis ütközési energiáknál. Ahogy a 43. ábra mutatja, a ZPE megszorítás $14,3$ és $5,4 \text{ bohr}^2$ -ről $1,2$ és $1,6 \text{ bohr}^2$ -re csökkenti az $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{F}$ reakció hatáskeresztmetszeteit 1 és 2 kcal mol^{-1} ütközési energiáknál, és így jelentősen megváltoztatja a gerjesztési függvény alakját.



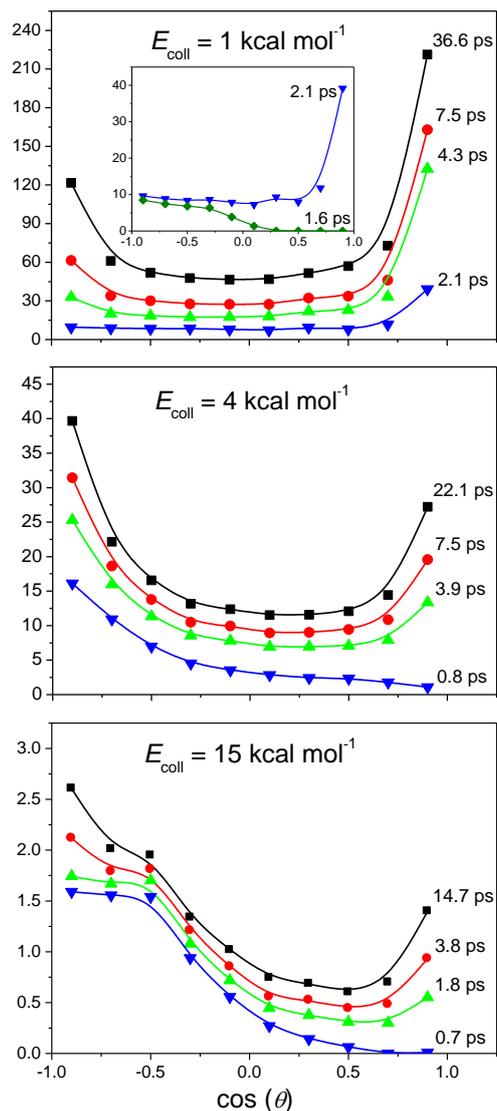
43. ábra. A $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{F}(v=0)$ [34] és $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{Cl}(v=0)$ [31] $\text{S}_{\text{N}}2$ reakciók hatáskeresztmetszetei az ütközési energia függvényében. A $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{F}$ esetén ZPE megszorítással (ZPE) és megszorítás nélkül („All”), míg a $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{Cl}$ esetén ZPE megszorítás nélkül számoltunk.



44. ábra. A $F^- + CH_3F(v=0)$ [34] és $F^- + CH_3Cl(v=0)$ [24] S_N2 reakciók valószínűségei az ütközési paraméter függvényében.

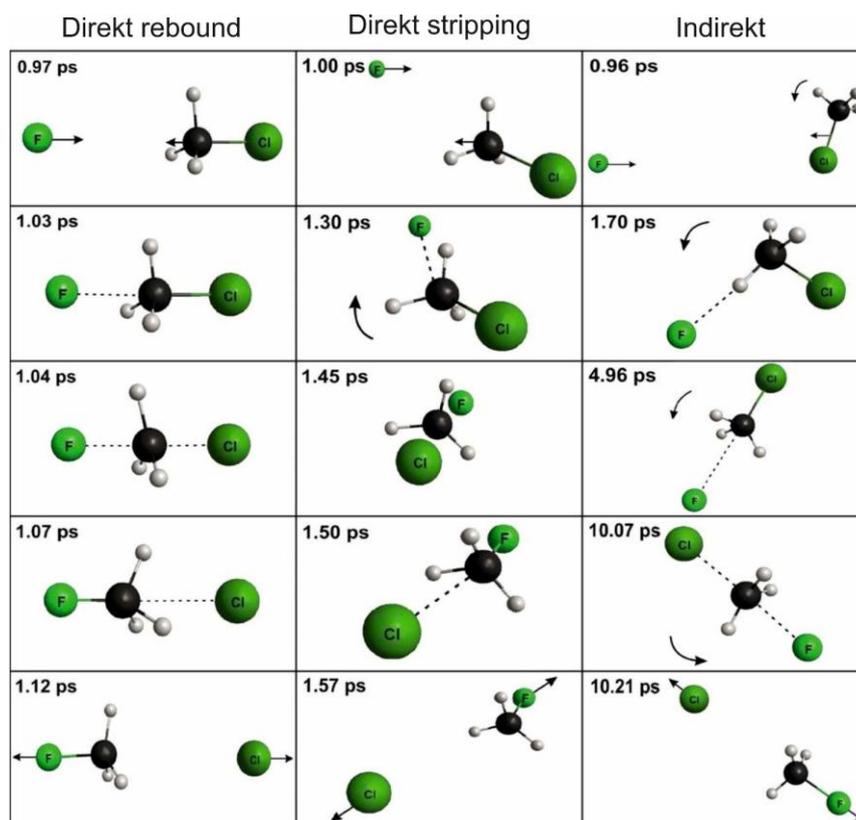
A $F^- + CH_3F$ és $F^- + CH_3Cl$ S_N2 reakciók opacitásfüggvényeit a 44. ábra mutatja. 1 kcal mol⁻¹ ütközési energiánál a $F^- + CH_3Cl$ reakció valószínűsége $b=0$ estén extrém magas, 63 %, míg a $F^- + CH_3F$ reakciónál a $b=0$ reakcióvalószínűség csak 6 %. A b_{max} értéke kb. 22(Y = F) és 27(Y = Cl) bohr $E_{coll} = 1$ kcal mol⁻¹ esetén, ami azt mutatja, hogy az ion-dipólus kölcsönhatás még nagy ütközési paraméter esetén is egymáshoz vonzza a reaktánsokat. Az ütközési energia növelésével a b_{max} értéke jelentősen csökken: például $b_{max} = \sim 15$ és ~ 6 bohr rendre $E_{coll} = 4$ és 15 kcal mol⁻¹ esetén mindkét reakcióra.

A $F^- + CH_3Cl$ S_N2 reakció dinamikáját 2013-ban vizsgáltuk először az 1–15 kcal mol⁻¹ ütközési energia tartományban [24]. A $F^- + CH_3Cl$ reakció differenciális hatáskeresztmetszeteit a 45. ábra mutatja különböző ütközési energiák esetén. Kis ütközési energiánál ($E_{coll} = 1$ kcal mol⁻¹) a szórési szögeloszlás közel izotróp a $\cos\theta \in (-0,75, 0,75)$ intervallumon, egy kis csúcs látható a visszaszórás irányában (180° körül) és egy jelentősebb csúcs az előre szórásnál (0° körül). Az ütközési energia növelésével a visszaszórás dominanciáját figyelhetjük meg. A QCT szimuláció lehetővé teszi a DCS-ek kialakulásának időbeli követését, ahogy a 45. ábra mutatja. Ahogy fent említettem, 1 kcal mol⁻¹ ütközési energiánál a DCS egy domináns csúcsot mutat az előreszórás irányában. Az 1,6 ps időnél gyorsabb trajektóriák esetén viszont előreszórás nem tapasztalható, hanem a DCS a visszaszórásnak megfelelő irányban kezd épülni. Egy kicsit később (2,1 ps) már az előreszórás a preferált és aztán az előreszórás irányában épülő csúcs gyorsabban növekszik, mint a visszaszórásnak megfelelő csúcs. Kb. 37 ps alatt fejeződik be az összes reaktív trajektória és kapjuk meg a végső – kísérletileg is megfigyelhető – szórési szögeloszlást. A



45. ábra. A $F^- + CH_3Cl(v=0)$ S_N2 reakció differenciális hatáskeresztmetszeteinek időfejlődése különböző ütközési energiák esetén [24].

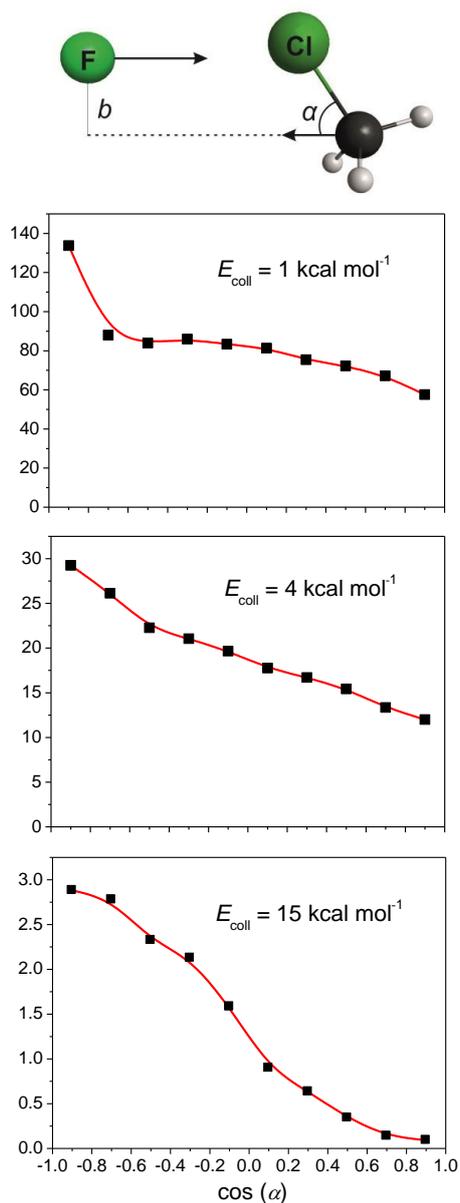
DCS-ek alakja jelzi, hogy különböző mechanizmusok játszanak szerepet a $F^- + CH_3Cl$ S_N2 reakció során, melyek azonosításában a DCS-ek időfejlődése nyújthat segítséget. A leggyorsabb trajektóriákhoz a direkt *rebound* mechanizmus tartozik, amely visszaszórást eredményez, mivel a F^- kis ütközési paraméter mellett hátulról (a metil-csoport felől) támadja a CH_3Cl molekulát és helyettesíti a Cl^- távozó csoportot. Egy másik direkt mechanizmus a *stripping*, amely során nagy ütközési paraméter mellett oldalról közelíti a F^- a CH_3Cl molekulát, majd „felcsippenti” a CH_3 csoportot anélkül, hogy jelentősen megváltoztatná a CH_3F sebességének irányát a F^- kezdeti sebességvektorához képest (előre szóródás). A direkt mechanizmusok mellett, komplexképződéssel járó indirekt reakcióutak is lehetségesek.



46. ábra. A $F^- + CH_3Cl$ S_N2 reakció különböző mechanizmusait illusztráló reprezentatív trajektóriák képkockái 1 kcal mol⁻¹ ütközési energia esetén [24].

Számos trajektória animáció elemzése után megállapítottuk, hogy a reaktánsok általában a bemeneti csatornában töltenek hosszabb időt, miközben H-kötéses és ion-dipólus komplexeket képeznek, amelyek nagy gyakorisággal alakulnak egymásba, ami várható is a köztük lévő alacsony gát miatt. A kimeneti csatornában történő komplexképződés kevésbé fontos szerepet játszik a $F^- + CH_3Cl$ reakció dinamikájában, ami érthető, hiszen a reakció igen exoterm és a $FCH_3 \cdots Cl^-$ komplex kevésbé stabil, mint a $F^- \cdots CH_3Cl$ (lásd 40. ábra). A komplex régióban töltött hosszú idő alatt a rendszer foroghat és elveszítheti az „emlékezetét” a kezdeti ütközési irányról, ami véletlenszerű (izotróp) szórási szögeloszláshoz vezet. A fenti mechanizmusokról reprezentatív trajektóriákat a 46. ábra mutat. A mechanizmusok ismeretében térjünk vissza a 45. ábrán mutatott DCS-ek időfejlődésének értelmezéséhez. Az alacsony 1 kcal mol⁻¹ ütközési energiánál tapasztalt gyorsan (1,6 ps) megjelenő visszaszóródás a gyors direkt *rebound* mechanizmusnak köszönhető. Majd (2,1 ps) a direkt *stripping* kezd dominálni, amely előreszórást eredményez. Később a minden irányban tapasztalunk szóródást az indirekt mechanizmus miatt. Az ütközési energia növelésével a direkt *stripping* valószínűsége csökken, ami konzisztens a csökkenő b_{max} értékkel. Magas

ütközési energiáknál a direkt *rebound* mechanizmus dominál. Például $E_{\text{coll}} = 15 \text{ kcal mol}^{-1}$ esetén 0,7 ps elteltével 60–70 százaléka a visszaszórás eredményező reaktív ütközéseknek már lejátszódik, míg előreszóródás nem történik. Hosszabb idő után a *stripping* és indirekt reakcióutak is megnyílnak. Összességében elmondhatjuk, hogy a $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{Cl}$ $\text{S}_{\text{N}}2$ reakció elsősorban direkt magas ütközési energiákon és indirekt alacsony E_{coll} esetén.

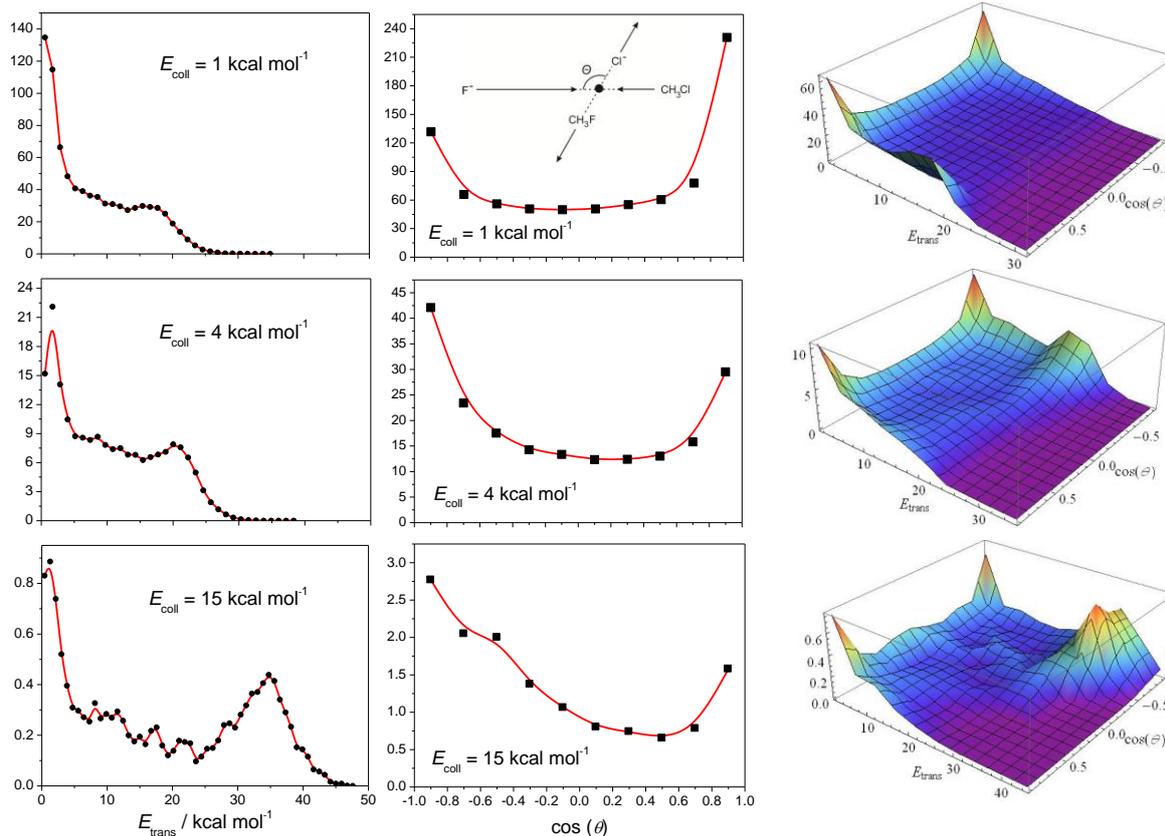


47. ábra. A $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{Cl}(v=0)$ $\text{S}_{\text{N}}2$ reakció kezdeti támadási szögeloszlásai különböző ütközési energiák esetén [24]. A támadási szögét (α) a trajektóriák kezdeten definiáljuk a fenti sematikus ábra alapján.

A $F^- + CH_3Cl(v=0, J=0)$ S_N2 reakció sztereokémiáját is vizsgáltuk 2013-ban [24]. A 47. ábra mutatja a hatáskeresztmetszeteket a kezdeti támadási szög (α) függvényében különböző ütközési energiák esetén. Az α szöget a trajektória kezdetén definiáljuk, mint a C–Cl vektor és a CH_3Cl sebesség vektor által közbezárt szög. $E_{coll} = 1 \text{ kcal mol}^{-1}$ esetén az α eloszlás közel izotróp a $0-140^\circ$ régióban és kicsúcsosodik 180° közelében. Ez utóbbi azt jelenti, hogy a reaktivitás nagyobb, amikor a F^- hátulról, a CH_3 csoport felől közelíti meg a CH_3Cl molekulát. Ez a sztereo-specifikus viselkedés azonban nem jelentős, mivel sok reaktív ütközés indul nem-reaktív kezdeti orientációból. Például $E_{coll} = 1 \text{ kcal mol}^{-1}$ esetén, azok a reaktív trajektóriák, amelyek kezdetben a nem-reaktív térfélről ($0-90^\circ$) indulnak a teljes hatáskeresztmetszet 43 %-át adják. Ez jól mutatja, hogy a hosszú-távú ion-dipólus kölcsönhatások reaktív orientációba irányítják a reakciókat, még akkor is, ha a kezdeti támadási szög nem kedvező a reakció számára. Ahogy várható, ez az irányító hatás csökken az ütközési energia növelésével. Már 4 kcal mol^{-1} ütközési energiánál is a hátulról támadás a jelentősen preferált kezdeti orientáció, $E_{coll} = 15 \text{ kcal mol}^{-1}$ esetén pedig már szinte nulla reaktivitás tapasztalható 0 fokos kezdeti támadási szög esetén. Ez a tapasztalat összhangban van a direkt *rebound* mechanizmus dominanciájával nagy E_{coll} esetén.

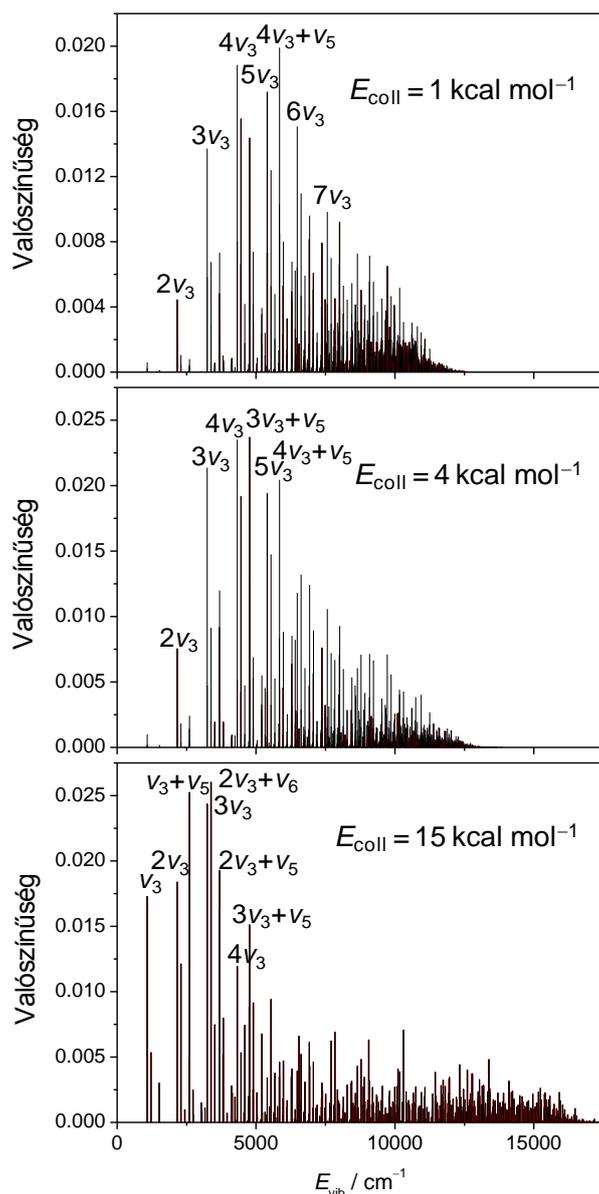
A $F^- + CH_3Cl$ S_N2 reakció termékeinek relatív translációs energia (E_{trans}) eloszlását és a E_{trans} és a szórási szög eloszlások korrelációját a 48. ábra mutatja. A E_{trans} eloszlás kis (nullához közeli) energiáknál csúcsosodik, és az ütközési energia növelésével egy második csúcs is kiépül nagy E_{trans} értékeknél. $E_{coll} = 15 \text{ kcal mol}^{-1}$ esetén ez a második csúcs a visszaszóródáshoz tartozó szórási szögekkel ($90-180^\circ$) korrelál, ami megmutatja, hogy a nagy relatív translációs energia a direkt *rebound* mechanizmushoz tartozik. A helyzet hasonló $E_{coll} = 4 \text{ kcal mol}^{-1}$ esetén is; 1 kcal mol^{-1} ütközési energiánál viszont a korrelációs diagram azt mutatja, hogy a magasabb E_{trans} az előreszórással korrelál. Ez utóbbi alapján megállapíthatjuk, hogy az $E_{coll} = 1 \text{ kcal mol}^{-1}$ esetén a E_{trans} eloszlásnál megfigyelt második lapos csúcs elsősorban a direkt *stripping* mechanizmushoz tartozik.

A $F^- + CH_3Cl$ reakció CH_3F termékének mód-specifikus rezgési eloszlását a III. 3. fejezetben bemutatott módszerek (normál-mód analízis és 1GB) alkalmazásával határoztuk meg. Ahogy a 49. ábra mutatja, a $F^- + CH_3Cl(v=0)$ reakció elsősorban rezgésileg magasan gerjesztett CH_3F molekulákat ad, rezgési alapállapotban gyakorlatilag nem képződik termék. A fő termékállapotok a CF nyújtás [$\nu_3(a_1)$] felhangjai és kombinációi a $\nu_6(e)$ és $\nu_5(e)$ hajlítási módusokkal (ld. 49. ábra). Azt, hogy a termék molekulában a CF nyújtás gerjesztett várhatjuk,



48. ábra. A $F^- + CH_3Cl(v=0)$ S_N2 reakció termékeinek relatív translációs energia (E_{trans}) eloszlása (bal), szórási szögeloszlása (közép) és a E_{trans} és a szórási szög eloszlások korrelációja (jobb) különböző ütközési energiák esetén [24].

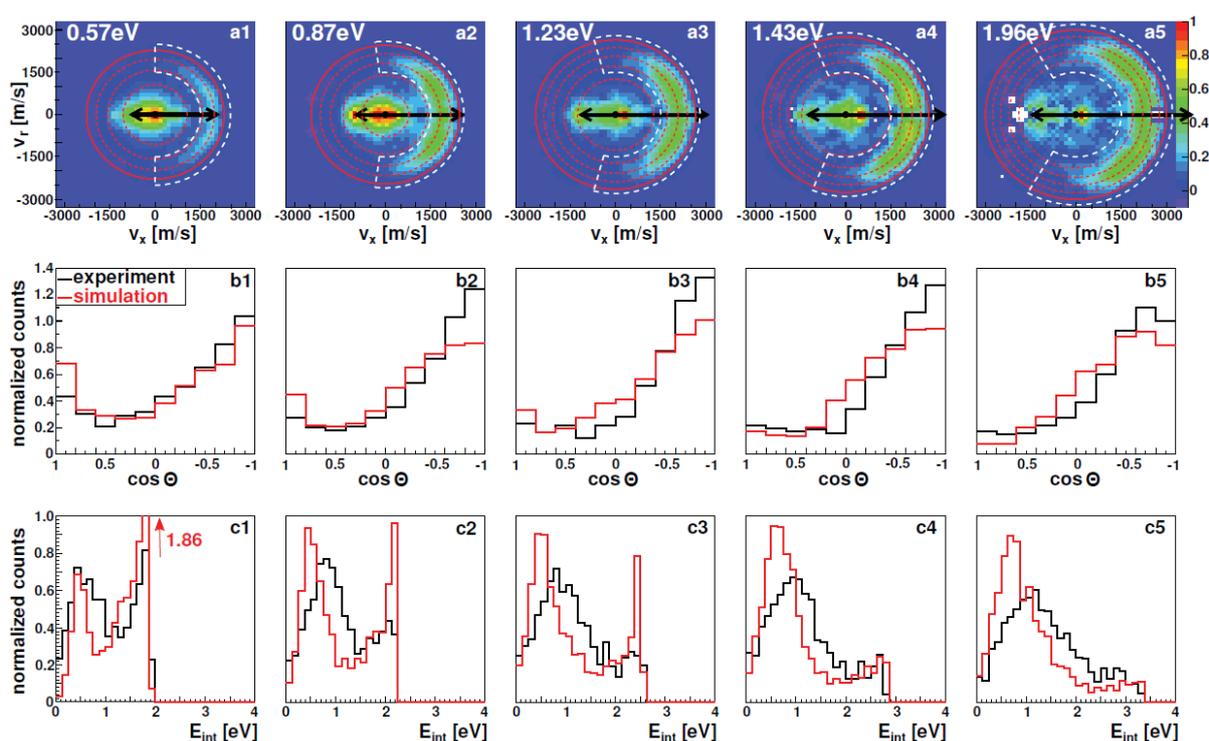
hiszen a CF kötéshossz jelentősen, 0,64 Å-el hosszabb az átmeneti állapothoz tartozó szerkezetnél, mint a CH_3F molekulában. A CH kötések viszont csak „megfigyelő” szerepet játszanak az S_N2 reakció során, így a CH nyújtásilag gerjesztett CH_3F termékek aránya elhanyagolhatóan kicsi. Alacsony ütközési energiánál (pl. 1 kcal mol^{-1}) a CH_3F rezgési eloszlása jelentősen „forróbb”, mint a relatív translációs energia eloszlás, mivel alacsony E_{coll} esetén az indirekt mechanizmus dominál, ami minimalizálja a relatív kinetikus energiát és az elérhető energia nagy része a rezgési módusokhoz jut. Ahogy a 49. ábra mutatja, $E_{coll} = 1 \text{ kcal mol}^{-1}$ esetén a ν_3 mód általában 3–7 kvantummal gerjesztett és a ν_3 alaprezgés populációja elhanyagolható. $E_{coll} = 15 \text{ kcal mol}^{-1}$ esetén viszont az elérhető energia jelentős része a termékek relatív translációs energiáját növeli és a rezgési eloszlás legintenzívebb csúcsai az alacsonyabb energiák felé tolnak. Például, 15 kcal mol^{-1} ütközési energiánál a ν_3 alaprezgés intenzitása jelentős és a domináns termékállapotok a ν_3 , $2\nu_3$, $3\nu_3$ és ezek kombinációi a ν_6 vagy ν_5 módusok egyikével.



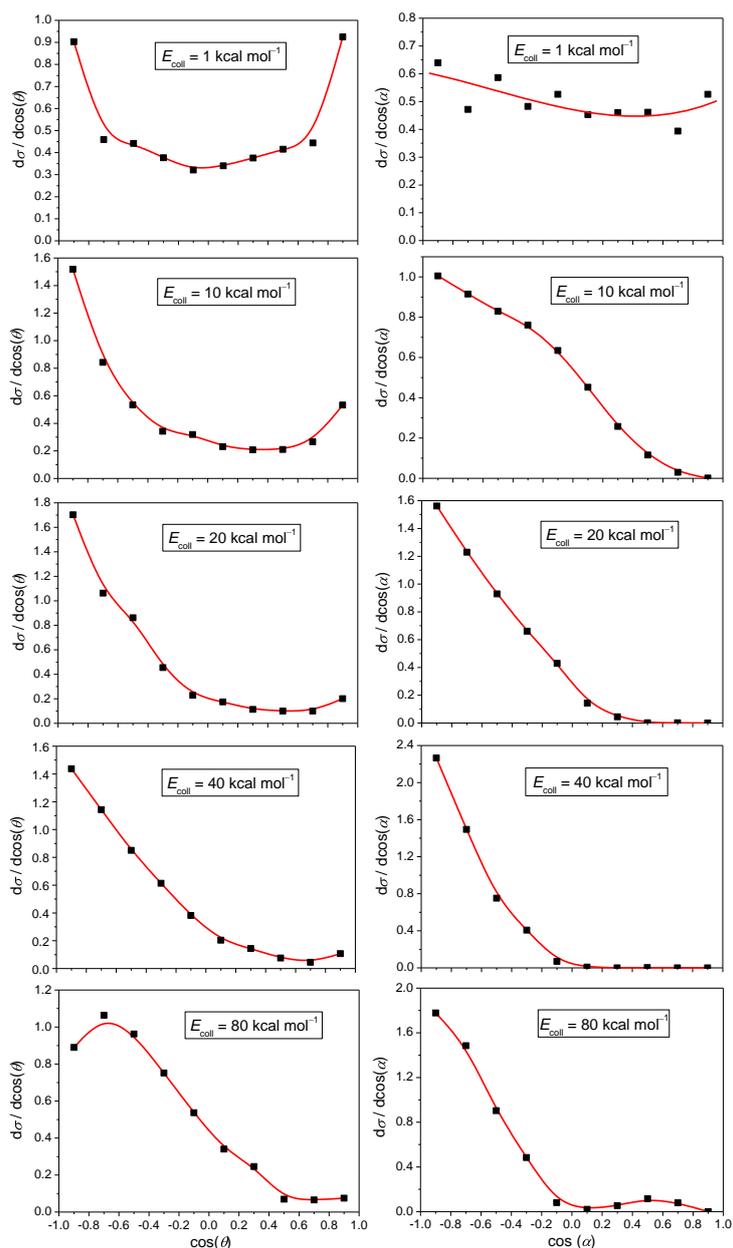
49. ábra. A $F^- + CH_3Cl(v=0)$ S_N2 reakció CH_3F termékének normalizált mód-specifikus rezgési eloszlásai különböző ütközési energiák esetén. A domináns állapotokat címkéztük, ahol $v_3(a_1)$ a CF nyújtás (1081 cm^{-1}), $v_6(e)$ (1218 cm^{-1}) és $v_5(e)$ (1524 cm^{-1}) hajlítási/torziós módusok. A rezgési energiák a ZPE szintre relatívák és az eredményeket az 1GB módszerrel kaptuk.

A $F^- + CH_3Cl$ S_N2 reakció dinamikáját 2015-ben vizsgáltuk Roland Wester kísérleti csoportjával közösen [36] a 2013-as munkánknál [24] szélesebb ütközési energia tartományban ($0,5\text{--}2,0\text{ eV}$, azaz kb. $10\text{--}45\text{ kcal mol}^{-1}$). A kísérletben a CH_3Cl és F^- sugarakat keresztezték, majd sebességtérkép képfeldolgozás alkalmazásával meghatározták a szórási szög eloszlást és a CH_3F termék belső energia eloszlását. Az elméleti és kísérleti eredmények összehasonlítását az 50. ábra mutatja. A QCT számítás részleteit és a kísérlet részletes leírását

a [36] cikkünkben találhatjuk. Az elméleti és kísérleti eredmények jó kvalitatív, szemikvantitatív egyezést mutatnak. A kisebb eltérések ellenére elmondhatjuk, hogy a QCT számításunk az eddigi legpontosabb és legnagyobb felbontású szimuláció, amit egy kísérletileg is vizsgált S_N2 reakcióra végeztek. Az szórási szögeloszlás megmutatja, hogy a $F^- + CH_3Cl$ reakció egyre direktebb az ütközési energia növelésével (visszaszórás dominanciája). A direkt mechanizmus preferenciájával pedig csökken azon CH_3F termékek aránya, amelyek belső energiája közel esik az elérhető maximális energiához. A *Nature Chemistry* folyóiratban közölt munkánk [36] egyik legfontosabb eredménye, hogy rámutattunk a távozó csoport szerepére az S_N2 reakciók dinamikája során. A $F^- + CH_3Cl$ reakcióra kapott eredmények összehasonlítása a $F^- + CH_3I$ reakcióra korábban közölt adatokkal megmutatta, hogy a $F^- + CH_3Cl$ reakció jelentősen direktebb, mint a $F^- + CH_3I$.



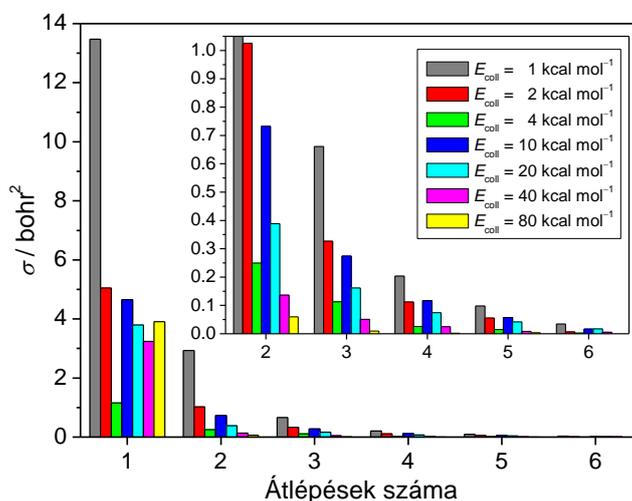
50. ábra. A $F^- + CH_3Cl$ S_N2 reakció kísérleti (fekete) és elméleti (piros) szórási szögeloszlásai (középső sor) és a CH_3F termék belső energia eloszlásai (alsó sor) különböző ütközési energiák (lásd a felső paneleken) esetén. További részleteket lásd a [36] referenciában.



51. ábra. A $F^- + CH_3F(v=0)$ S_N2 reakció szórási (bal) és kezdeti támadási (jobb) szögeloszlásai különböző ütközési energiák esetén [34].

2015-ben a $F^- + CH_3F$ reakció részletes dinamikáját is tanulmányoztuk az általunk fejlesztett *ab initio* PES felhasználásával [34]. A szórási szög és a kezdeti támadási szög eloszlásokat az 51. ábra mutatja különböző ütközési energiák esetén. Alacsony ütközési energiánál (1 kcal mol^{-1}) a szórási szög eloszlás szimmetrikus a $\cos\theta$ -ra nézve, majdnem izotróp a $(-0,8, 0,8)$ $\cos\theta$ intervallum felett, és maximuma van 0 és 180 foknál. Ebből az alakból azt a következtetést vonhatjuk le, hogy mind a direkt *rebound* (180°), direkt *stripping* (0°) és az indirekt mechanizmus (izotróp) fontos szerepet játszik a $F^- + CH_3F$ S_N2 reakció

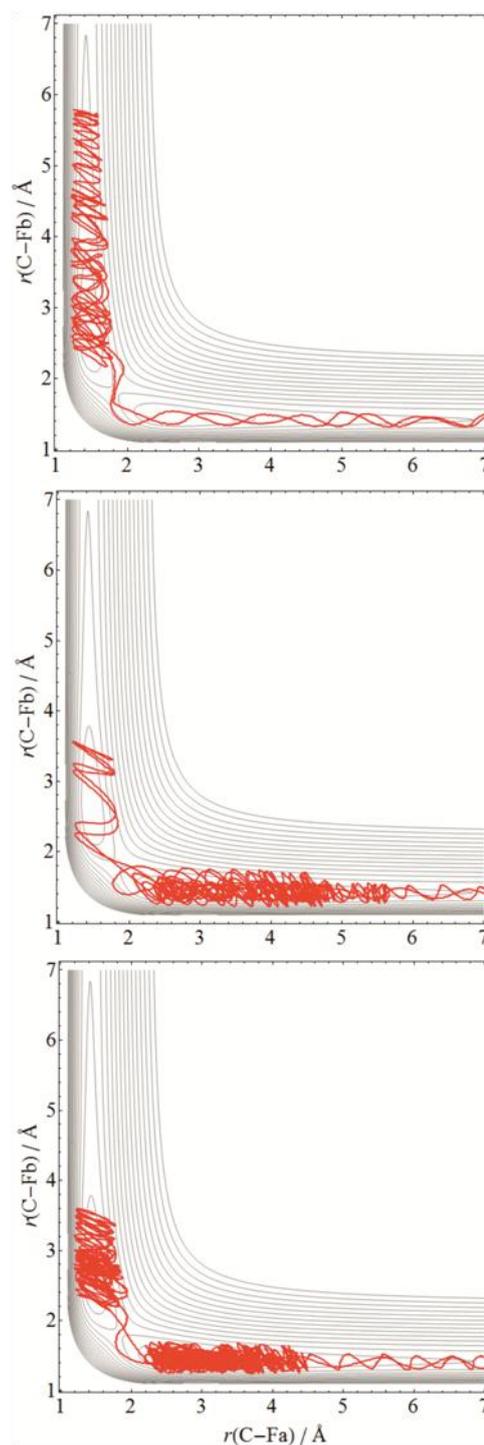
dinamikájában alacsony ütközési energiáknál. $E_{\text{coll}} = 1 \text{ kcal mol}^{-1}$ esetén a támadási szög eloszlása közel izotróp, ami erős orientációs effektusokra utal, ami persze várható egy ion és egy állandó dipólus momentummal rendelkező molekula reakciójában. Hasonlóan a $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{Cl}$ reakcióhoz, az ütközési energia növelésével a szórási szög eloszlás egyre inkább visszaszóródást mutat, ami a direkt *rebound* mechanizmus dominanciájára utal. A támadási szög eloszlás pedig a hátulról támadás preferenciáját jelzi az E_{coll} növelésével. $E_{\text{coll}} = 80 \text{ kcal mol}^{-1}$ esetén egy érdekes bimodális támadási szög eloszlást figyelhetünk meg, ahol a hátulról támadás dominanciája mellett egy lapos csúcs jelenik meg az előlről támadás irányában. Ez a kis lapos csúcs az előlről támadásos retenciós mechanizmusnak felel meg, amivel alább részletesebben is foglalkozom.



52. ábra. A $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{F}$ $\text{S}_{\text{N}}2$ reakció hatáskeresztmetszetei a gátátlépések számának függvényében különböző ütközési energiák esetén [34].

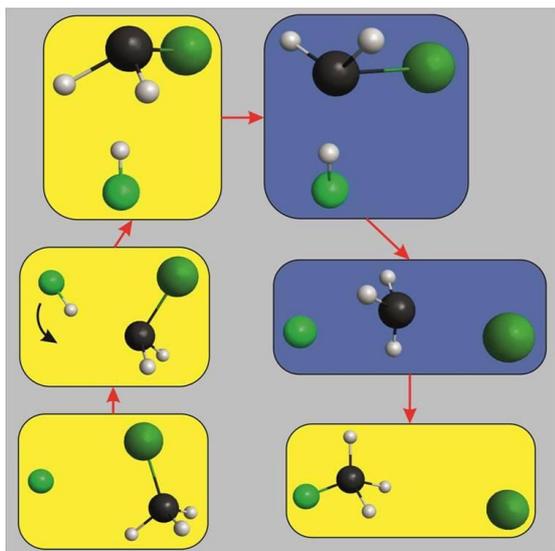
A népszerű átmeneti állapot elmélet egyik alapfeltevése, hogy ha a rendszer áthalad a nyeregpontra (illetve egy tetszőlegesen definiált elválasztó felületen) akkor már nem „fordul vissza” a reaktánsok irányába, hanem biztosan termékek képződnek. Bizonyos esetekben a nyeregpontra (gát) újbóli átlépése (*recrossing*) bekövetkezhet, ami csökkenti a reakcióvalószínűséget és szükségessé teszi dinamikai szimuláció alkalmazását. A $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{F}$ $\text{S}_{\text{N}}2$ reakció pont egy ilyen rendszer, ahol a *recrossing* valószínűsége nagy lehet, hiszen a szimmetrikus PES két völgyét egy alacsony gát – amelynek az energiája a reaktánsok/termékek szintje alatt van – választja el egymástól. Az 52. ábra mutatja a QCT szimulációink eredményét, ahol a hatáskeresztmetszeteket vizsgáltuk a gáton történő átlépések számának függvényében. A páratlan számú átlépés reaktív trajektóriát jelent, míg a

páros számú nem-reaktívát. Természetesen a legtöbb trajektória nem-reaktív nulla átlépéssel, és a legtöbb reaktív ütközés egy átlépéssel történik, valamint a hatáskeresztmetszetek gyorsan csökkennek az átlépések számának növekedésével. Alacsony ütközési energiák esetén viszont jelentős számú nem-reaktív *recrossing* (2 átlépés) trajektórát találtunk, sőt még 3, 4, ... átlépést is megfigyelhetünk. Például $E_{\text{coll}} = 1 \text{ kcal mol}^{-1}$ esetén a hatáskeresztmetszetek 13,5, 2,9, 0,7, 0,2, 0,1 és 0,0 bohr² rendre 1, 2, 3, 4, 5 és 6 átlépés esetén. A teljes reaktív hatáskeresztmetszet tehát $13,5 + 0,7 + 0,1 = 14,3 \text{ bohr}^2$, amíg $2,9 + 0,2 + 0,0 = 3,1 \text{ bohr}^2$ tartozik azon nem-reaktív trajektóriákhoz, amelyek átlélik a gátat. Ahogy látható, ha az összes trajektóriát ami legalább egyszer átlépi a gátat reaktívnak tekintenénk kb. 20 %-al becsülnénk felül a tényleges hatáskeresztmetszetet. A *recrossing* valószínűsége csökken az ütközési energia növelésével, de még $E_{\text{coll}} = 10 \text{ kcal mol}^{-1}$ esetén is 17 %-al csökkenti a reaktivitást. $E_{\text{coll}} = 20, 40$ és 80 kcal mol^{-1} esetén a *recrossing* hatása rendre 12 %, 5 % és 2 %. Az 53. ábrán látható három tipikus *recrossing* trajektória. Az elsőn a reaktánsok gyorsan áthaladnak a bementi csatornán és a gáton, majd a trajektóra hosszú időt tölt a termékoldali völgyben, miután újra átlép a nyeregpontra és a reaktánsok gyorsan eltávolodnak egymástól. A második trajektória rövid időt tölt a termékoldalon mielőtt újra átlép a gáton és „beragad” a reaktánsoldali völgyben. A harmadik esetben a *recrossing* trajektória hosszú időt tölt mindkét völgyben. Megállapíthatjuk, hogy a reaktáns- és termékoldali völgyben képződő komplexek fontos szerepet játszanak a $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{F}$ $\text{S}_{\text{N}}2$ reakció dinamikájában.



53. ábra. Három különböző típusú nem-reaktív *recrossing* $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{F}$ $\text{S}_{\text{N}}2$ trajektória [34].

Az előlről támadásos és az új dupla-inverziós retenciós mechanizmusok: Az S_N2



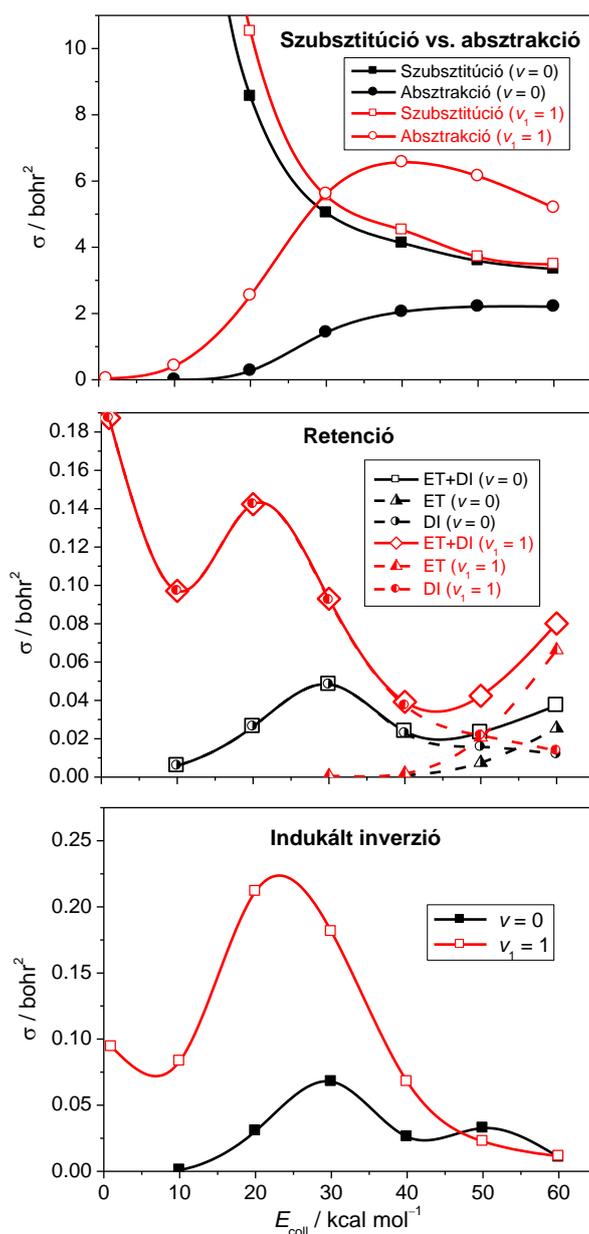
54. ábra. A $F^- + CH_3Cl$ S_N2 reakció dupla-inverziós mechanizmusa [31].

reakciók Walden-inverziós mechanizmusa az egyik legismertebb sztereo-specifikus reakciót a szerves kémiában.¹⁵⁶ A hátulról támadásos Walden-inverziós mechanizmus mellett ismert egy ún. előlről támadásos retenciós mechanizmus is, amelynek rendszerint igen magas energiagátja van. Az elmúlt években kifejlesztettünk egy numerikus módszert az S_N2 reakciókban képződő termékmolekulák konfigurációjának meghatározására, amely a III. 3.1. fejezetben definiált **C** mátrix determinánsának számításán alapul. A módszert alkalmaztunk a $F^- + CH_3Cl$ reakció CH_3F

termékének vizsgálatára [31]. Amint várható volt a legtöbb reaktív trajektória invertált CH_3F molekulákat adott, de táltunk olyan termékmolekulákat is, amelyek konfigurációja megegyezett a CH_3Cl reaktánséval. Ez azért volt különösen meglepő, mert olyan ütközési energia mellett is találtunk nem-invertálódott termékeket, amely energia jelentősen alacsonyabb volt, mint az előlről támadásos mechanizmus gátmagassága. A retenciós trajektóriák elemzése során felfedeztünk egy új reakcióutat, amely a dupla-inverziós mechanizmus nevet kapta [31]. A $F^- + CH_3Cl$ reakció dupla-inverziós mechanizmusának első lépése egy proton absztrakció által indukált inverzió a $[FH \cdots CH_2Cl]^-$ átmenti állapoton keresztül, majd következik egy második inverzió a szokásos $[F-CH_3-Cl]^-$ nyeregponton át (lásd 54. ábra). Ahogy a 40. ábra mutatja, a dupla inverziós $[FH \cdots CH_2Cl]^-$ nyeregpont energiája ($16,4 \text{ kcal mol}^{-1}$) jóval alacsonyabb, mint az előlről támadásos reakcióút gátmagassága ($31,3 \text{ kcal mol}^{-1}$); tehát elmondhatjuk, hogy a dupla inverzió az előlről támadásnál alacsonyabb energiájú retenciós reakcióutat tesz lehetővé a $F^- + CH_3Cl$ reakció esetén.

A retenciós mechanizmusok vizsgálatához QCT számításokat végeztünk a $F^- + CH_3Cl(v_1 = 0,1)$ reakciókra, ahol a v_1 a szimmetrikus CH nyújtást jelöli [31]. A hatáskeresztmetszeteket az ütközési energia függvényében az 55. ábra mutatja. Ahogy korábban már tárgyaltuk, az S_N2 reakció hatáskeresztmetszete csökken az E_{coll} növekedésével. Magas energiáknál proton absztrakció is lehetséges; a $F^- + CH_3Cl \rightarrow HF + CH_2Cl^-$ ZPE

korrigált reakcióentalpiája $24,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ a PES-en. A QCT számítás megmutatja, hogy a $\text{HF} + \text{CH}_2\text{Cl}^-$ csatorna megnyílik, amint energetikailag elérhetővé válik, és a hatáskeresztmetszetek nőnek az E_{coll} növelésével. A CH nyújtás gerjesztése ($\nu_1 = 1$) csak kis hatással van az $\text{S}_{\text{N}}2$ reakció hatáskeresztmetszetére, míg jelentősen növeli a proton absztrakció reaktivitását. $E_{\text{coll}} = 30 \text{ kcal mol}^{-1}$ felett már a proton absztrakció a $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{Cl}(\nu_1 = 1)$ reakció domináns reakciócsatornája.

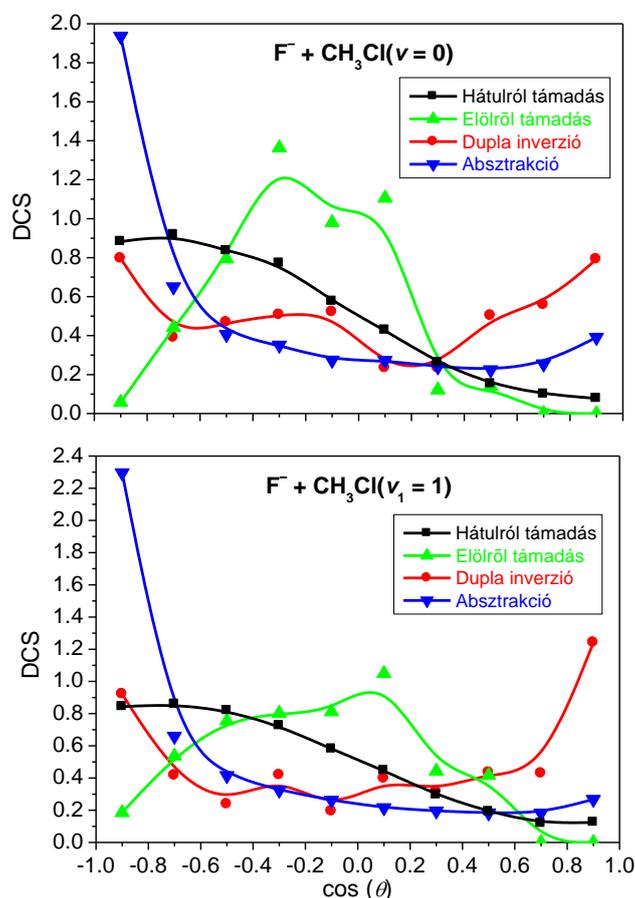


55. ábra. A $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{Cl}(\nu_1 = 0, 1)$ reakciók hátról-támadásos szubsztitúciós és proton absztrakciós (felső panel), előlről támadásos (ET) és dupla inverziós (DI) (középső panel) és indukált inverziós (alsó panel) hatáskeresztmetszetei az ütközési energia függvényében [31].

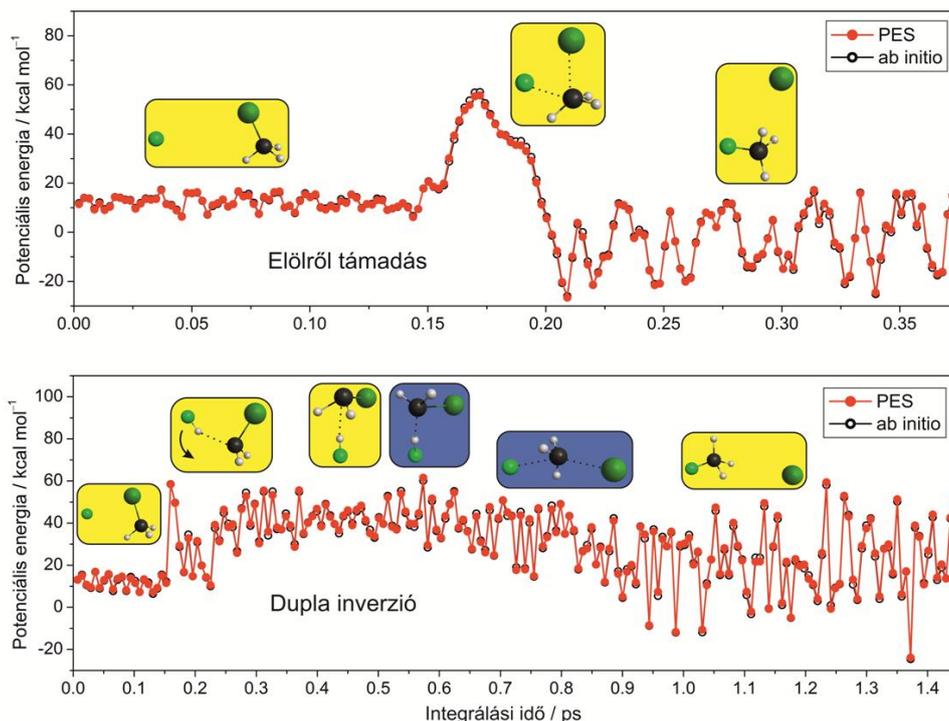
A retenciós mechanizmusokhoz tartozó hatáskeresztmetszetek jelentősen kisebbek, mint az inverziós reakcióé, de az abszolút retenciós hatáskeresztmetszetek korántsem elhanyagolhatóak. A $F^- + CH_3Cl(v=0)$ reakció esetén a retenciós reakcióút kb. 10 kcal mol^{-1} ütközési energiánál megnyílik, a hatáskeresztmetszet kb. 30 kcal mol^{-1} ütközési energiáig növekszik, majd csökken és kb. 45 kcal mol^{-1} energiától megint nő (lásd 55. ábra). Mivel az előlről támadás adiabatikus gátmagassága $29,3 \text{ kcal mol}^{-1}$ a PES-en, csak az új dupla-inverziós mechanizmus adhat retenciót a $10\text{--}30 \text{ kcal mol}^{-1}$ ütközési energia tartományban. Az integrálási idő elemzése során megfigyeltük, hogy egy dupla-inverziós trajektória sem fejeződött be gyorsabban, mint $0,65 \text{ ps}$, míg az összes előlről támadásos reakció $0,65 \text{ ps}$ időnél gyorsabb volt. Így az integrálási idő alapján meg tudtuk különböztetni a dupla inverziós és az előlről támadásos retenciós trajektóriákat. Ahogy a gátmagasságok alapján vártuk, alacsony E_{coll} esetén minden retenciós trajektória a dupla-inverziós mechanizmust követi. Az előlről támadás kb. 40 kcal mol^{-1} ütközési energiánál – jóval a gátmagasság felett – nyílik meg. Most térjünk vissza a retenciós hatáskeresztmetszetek E_{coll} függéséhez. A retenciós ICS növekedni kezd amikor a dupla-inverziós reakcióút megnyílik, $E_{\text{coll}} = 30 \text{ kcal mol}^{-1}$ felett a dupla inverzió valószínűsége csökken, mert a magas E_{coll} nem segíti az indirekt dupla-inverziós mechanizmust és az absztrakciós csatorna is megnyílik, aztán 40 kcal mol^{-1} ütközési energiától az előlről támadásos mechanizmus növeli az ICS-t (lásd 55. ábra).

Mivel a dupla-inverziós mechanizmus első lépésében a reaktáns CH_3Cl molekula invertálódik egy $[FH\cdots CH_2Cl]^-$ átmenti állapoton keresztül, várhatjuk, hogy a $F^- + CH_3Cl$ reakció során képződik invertált CH_3Cl molekula is, ha az első indukált inverziót nem követi egy második inverzióval járó szubsztitúció. A „nem-reaktív” trajektóriák elemzése megmutatta, hogy valóban kapunk invertált CH_3Cl molekulákat. Az 55. ábrán mutatjuk a CH_3Cl indukált inverziójának hatáskeresztmetszeteit az E_{coll} függvényében. Ahogy látható, az indukált inverzió gerjesztési függvényének alakja korrelál a dupla inverzióéval. Érdekes, hogy az indukált-inverziós és a dupla-inverziós ICS-ek nagyságrendileg azonosak, ami azt mutatja, hogy ha bekövetkezik az indukált inverzió (aminek kicsi a valószínűsége), akkor azt viszonylag nagy valószínűséggel (kb. 40%) követi egy második inverzióval járó szubsztitúció. Mivel az indukált inverzió és a dupla inverzió első lépése egy – az egyik CH kötés megnyúlásával járó – részleges proton absztrakció, így a CH nyújtási rezgés gerjesztése jelentősen növeli az indukált és a dupla inverzió valószínűségét, és csökkenti ezen reakcióutak küszöbenergiáit, ahogy az 55. ábra mutatja.

A $F^- + CH_3Cl(v_1 = 0,1)$ reakciók mechanizmus-specifikus szórási szögeloszlásait $E_{\text{coll}} = 50 \text{ kcal mol}^{-1}$ esetén az 56. ábra mutatja. Ahogy látható, a különböző mechanizmusokhoz tartozó szórási szögeloszlások lényegesen különbözőek. A hátulról támadásos Walden-inverziós mechanizmus visszaszórást eredményez. Az előlről támadásos reakció oldal irányban szóródik, mivel az átmenti állapotban az F–C–Cl szög kb. 80° és a reakció direkt. A dupla inverziós mechanizmushoz közel izotróp szögeloszlás tartozik, ami konzisztens a fent tárgyalt lassú, indirekt mechanizmussal. A proton absztrakciós reakció elsősorban visszaszórást eredményez, ami azt mutatja, hogy a *stripping* mechanizmus nem számottevő ezen az ütközési energián. Ahogy az 56. ábrán látható, a CH nyújtás gerjesztése jelentősen nem befolyásolja a szórási szögeloszlásokat.



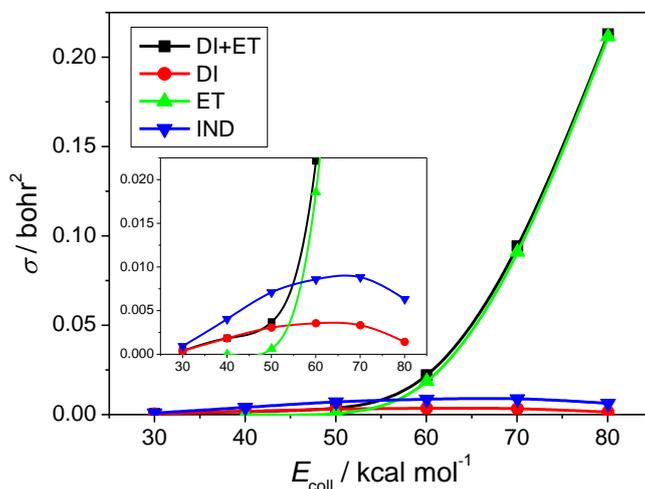
56. ábra. A $F^- + CH_3Cl(v_1 = 0, 1)$ reakciók hátulról-támadásos, előlről-támadásos és dupla-inverziós szubsztitúciós, valamint proton absztrakciós normalizált szórási szögeloszlásai 50 kcal mol^{-1} ütközési energia esetén [31].



57. ábra. Reprezentatív előlről-támadásos és dupla-inverziós $F^- + CH_3Cl$ trajektóriák válogatott képkockái, valamint az analitikus PES-en és direkt *ab initio* számításból kapott, a $F^- + CH_3Cl$ (egyensúly) energiaszintjére relatív potenciális energiák az integrálási idő függvényében 50 kcal mol^{-1} ütközési energia esetén. A kék háttér a reaktáns konfigurációjához (sárga) képest invertált térszerkezetet jelöl [31].

Az 57. ábrán egy-egy reprezentatív előlről-támadásos és dupla-inverziós trajektória mentén mutatjuk a potenciális energiát és a fontosabb szerkezeteket az idő függvényében. Az előlről támadásos szubsztitúció nagyon direkt, a rendszer egy magas energiagáton megy keresztül, majd rezgésileg gerjesztett CH_3F képződik. A dupla inverzió időskálája jelentősen hosszabb. (Megjegyzendő, hogy az 57. ábrán mutatott trajektória rövidnek számít a dupla-inverziós reakciók között.) Először a F^- leszakít egy protont, de a rendszernek nincs elég energiája, hogy széteszen, így a HF elkezd a CH_2Cl^- körül mozogni, és egy alkalmas pillanatban egy új $C-H$ kötés alakul ki, mialatt a szénatom körüli konfiguráció invertálódik. Ezt követően egy $C-F$ kötés képződik mialatt a $C-Cl$ kötés heterolitikusan hasad, és egy második inverzió végbemegy a szokásos C_{3v} átmenti állapoton keresztül. Tehát végül a dupla inverzió retencióhoz vezet egy lassú, indirekt reakcióúton keresztül. Felmerülhet a kérdés, hogy nem az analitikus PES esetleges pontatlansága okozza-e a meglepő dinamikát. Ezért ellenőrzésképpen számos retenciós trajektória mentén kiszámoltuk a potenciális energiát a

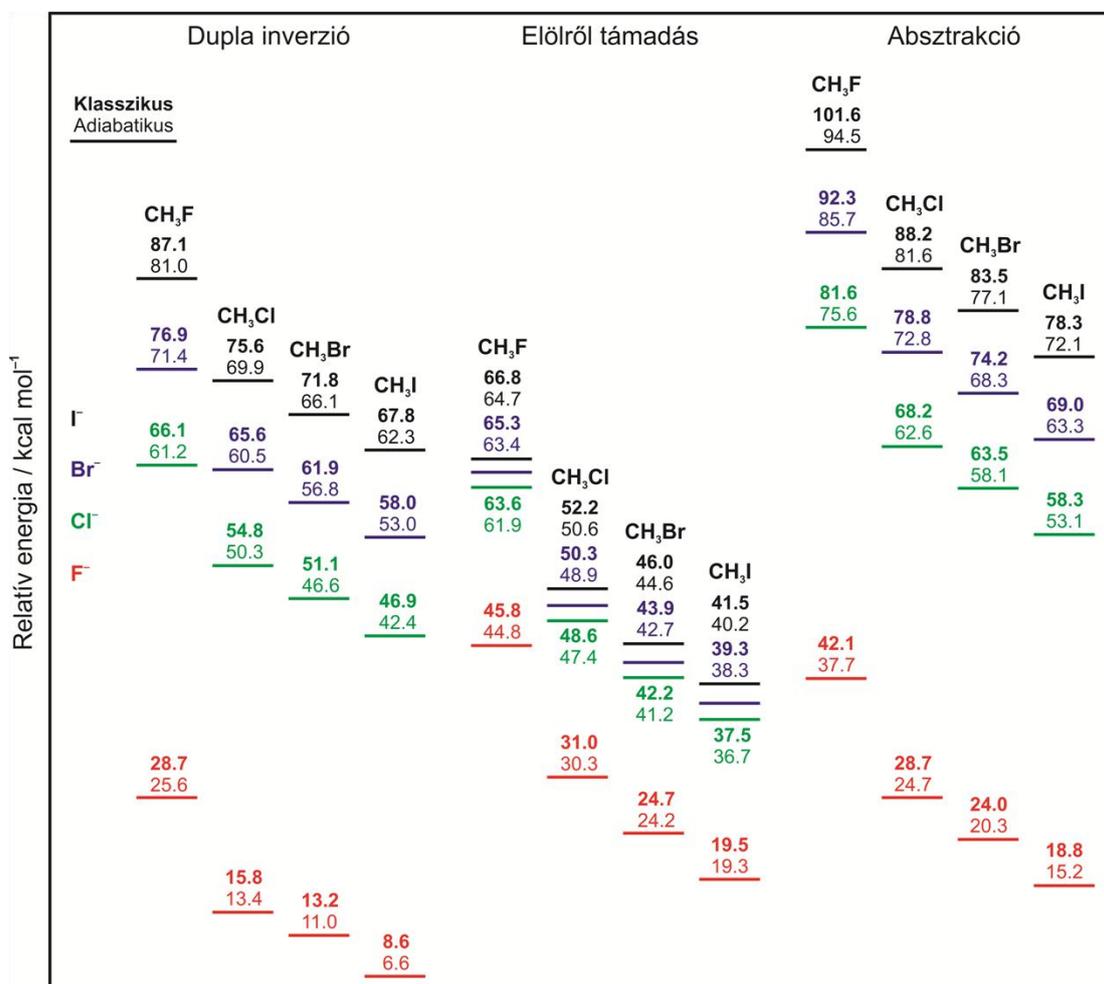
PES fejlesztéséhez használt *ab initio* szinten. Ahogy az 57. ábra is mutatja, a direkt *ab initio* energiák kiválóan egyeznek az analitikus PES-en számolt energiákkal, ami alátámasztja a reakcióútak realitását.



58. ábra. A $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{F}(v=0)$ $\text{S}_{\text{N}}2$ reakció dupla inverziós (DI), előlről támadásos (ET) és indukált inverziós (IND) hatáskeresztmetszetei az ütközési energia függvényében [34].

A retenciós mechanizmusok dinamikáját a $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{F}(v=0)$ reakció esetén is vizsgáltuk felhasználva az általunk fejlesztett *ab initio* PES-t [34]. A retenciós hatáskeresztmetszeteket az ütközési energia függvényében az 58. ábra mutatja. Hasonlóan, mint a $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{Cl}$ reakciónál, itt is meg tudtuk különböztetni a direkt előlről támadásos és az indirekt dupla inverziós trajektóriákat az integrálási idő alapján. Ahogy az 58. ábra mutatja, retenciót kaphatunk a $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{F}$ $\text{S}_{\text{N}}2$ reakció során a dupla-inverziós mechanizmuson keresztül kb. 26 kcal mol^{-1} ütközési energia fölött, amely érték megfelel a dupla inverzió adiabatikus gátmagasságának. Az előlről támadásos reakcióút is megnyílik a 45 kcal mol^{-1} -os energiagátja felett és az E_{coll} növelésével gyorsan a domináns retenciós mechanizmussá válik. $E_{\text{coll}} = 60, 70$ és 80 kcal mol^{-1} esetén az előlről támadás hatáskeresztmetszetei rendre $0,02, 0,09$ és $0,21 \text{ bohr}^2$. A legmagasabb ütközési energiánál a retenciós hatáskeresztmetszet már csak egy nagyságrenddel kisebb, mint az inverziós. Látva a gerjesztési függvények alakját – majdnem konstans az inverzió esetén (43. ábra) és gyorsan emelkedő a retencióra (58. ábra) – várhatjuk, hogy magas ütközési energiáknál ($>100 \text{ kcal mol}^{-1}$) az előlről támadásos retenció válik a $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{F}$ $\text{S}_{\text{N}}2$ reakció domináns mechanizmusává. A dupla inverzió hatáskeresztmetszete kicsi a $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{F}$ reakció esetén, kb. egy nagyságrenddel kisebb, mint a

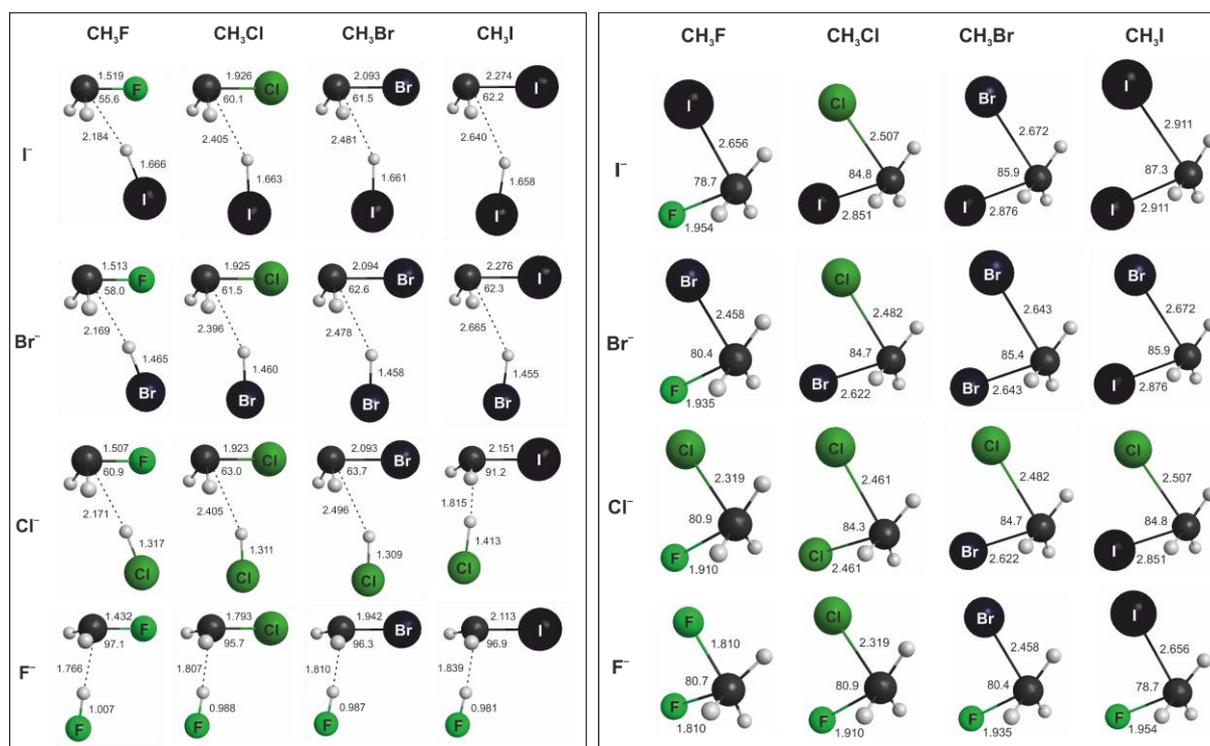
$F^- + CH_3Cl$ reakciónál. Az 58. ábra mutatja az invertált reaktánshoz vezető indukált inverzió gerjesztési függvényét is. A gerjesztési függvények alakja hasonló az indukált és a dupla inverzió esetén, csak az indukált inverzió hatáskeresztmetszetei kb. két-háromszor nagyobbak.



59. ábra. Az X^- (színekódolt) + CH_3Y (oszlopok) reakciók dupla inverziós és előlőlől támadásos átmeneti állapotainak, valamint az absztrakciós csatorna termékeinek ($HX + CH_2Y^-$), a reaktánsok energiaszintjére relatív, klasszikus és ZPE korrigált (adiabatikus) energiái CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ(-PP) szinten [33].

Felmerülhet a kérdés, hogy mennyire általános mechanizmus a dupla inverzió az S_N2 reakciónál. A közelmúltban megvizsgáltuk az összes lehetséges $X^- + CH_3Y$ típusú S_N2 reakciót, ahol X és Y halogén (F, Cl, Br, I) [33]. Magas szintű *ab initio* számítások alkalmazásával kerestük a dupla inverziós és előlőlől támadásos mechanizmushoz tartozó átmeneti állapotokat, és vizsgáltuk a proton absztrakciós csatorna ($HX + CH_2Y^-$) reakcióhőjét.

Mind a 16 S_N2 reakció esetén sikerült azonosítani a dupla inverzióhoz és az előlről támadáshoz tartozó elsőrendű nyeregponokat. A gátmagasságokat és a proton absztrakció endotermicitását az 59. ábra mutatja; míg az átmeneti állapotok szerkezetei a 60. ábrán láthatóak. Ahogy az 59. ábra mutatja a dupla inverzió gátmagassága és az absztrakció reakcióhője nő, ahogy X változik F, Cl, Br, I sorrendben és csökken, ahogy Y megy a fluortól a jódig. A dupla inverziós nyeregpont minden esetben a $HX + CH_2Y^-$ csatorna energiaszintje alatt van. Ez különösen fontos, mert így a proton absztrakció által indukált inverzió – a dupla inverzió első lépése – akkor is végbemehet, ha a rendszernek nincs elég energiája, hogy szétessen $HX + CH_2Y^-$ termékekre. A $F^- + CH_3Y$ reakciók klasszikus(adiabatikus) dupla-inverziós gátmagasságai 28,7(25,6), 15,8(13,4), 13,2(11,0) és 8,6(6,6) kcal mol⁻¹ rendre az Y = F, Cl, Br és I esetén, amely energiák jelentősen alacsonyabbak, mint a másik tizenkét reakció 45–90(40–85) kcal mol⁻¹ nagyságrendű gátmagasságai. Ezek alapján megállapíthatjuk, hogy a $F^- + CH_3Cl$ reakció – ahol a dupla inverziót először megfigyeltük [31] – egy jó rendszer a dupla inverzió szempontjából, de a $F^- + CH_3I$ talán még jobb.



60. ábra. Az $X^- + CH_3Y$ [X,Y = F, Cl, Br, I] S_N2 reakciók dupla inverziós (bal panel) és előlről támadásos (jobb panel) átmeneti állapotainak szerkezetei CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ(-PP) szinten [33]. A távolságok angströmben, a szögek fokokban vannak feltüntetve.

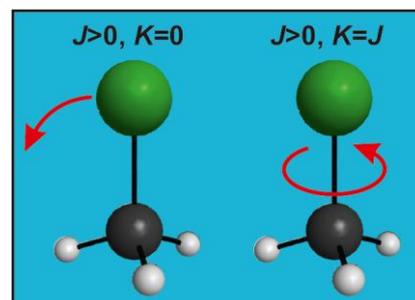
A dupla inverzióhoz hasonlóan az előlről támadás gátmagassága nő, ahogy X változik F, Cl, Br, I sorrendben és csökken az Y rendszámának növekedésével. Az előlről támadásos gátmagasságok a 19–67 kcal mol⁻¹ intervallumban változnak (59. ábra); a legalacsonyabb klasszikus(adiabatikus) gátmagasság – 19,5(19,3) kcal mol⁻¹ – a F⁻ + CH₃I reakcióhoz tartozik. A F⁻ + CH₃Y [Y = F, Cl, Br, I] reakciók dupla-inverziós gátmagasságai jelentősen alacsonyabbak, mint a megfelelő előlről támadásos gátmagasságok, azaz ezeknél a reakcióknál várhatunk retenciót az előlről támadás gátmagasságánál alacsonyabb ütközési energiák esetén is.

Ahogy a 60. ábra mutatja minden dupla-inverziós nyeregpontra C_s pontcsoport szimmetriával rendelkezik, és egy XH és egy CH₂Y⁻ csoportból épül fel. Az XH távolság alig hosszabb a nyeregpontra, mint az izolált HX molekula kötéshossza. Az X = Cl, Br és I esetén a CH₂Y⁻ csoport szerkezete igen hasonló a szabad CH₂Y⁻ geometriájához. Az FH···CH₂Y⁻ nyeregpontra esetében viszont a CH₂Y⁻ csoport szerkezete jelentősen eltorzult, közel síkszerű. Az előlről támadásos nyeregpontraokban két halogén atom kötődik a szénatomhoz és mindkét szén-halogén távolság jelentősen hosszabb, mint a megfelelő kötéshossz a metil-halogenid molekulában. A szerkezetek szimmetriája C_s X = F vagy X = Y esetén és C₁ a többi esetben. Az XCY kötésszögek a 78–88° intervallumon belül változnak, ami jelentős oldal irányú szórást indikál, ahogy tapasztaltuk is a F⁻ + CH₃Cl reakció esetében (lásd 56. ábra).

A fentiek alapján megállapíthatjuk, hogy a dupla inverzió valószínűleg egy általános mechanizmus az S_N2 reakciók során. Eddigi dinamikai vizsgálataink már két reakció (F⁻ + CH₃F [34] és F⁻ + CH₃Cl [31]) esetén találtak dupla inverzióval lejátsszódo retenciós trajektóriákat. Reméljük, hogy eredményeink másokat is ösztönöznek az S_N2 reakciók retenciós mechanizmusának további vizsgálatára.

A forgás hatása az S_N2 reakciók dinamikájára:

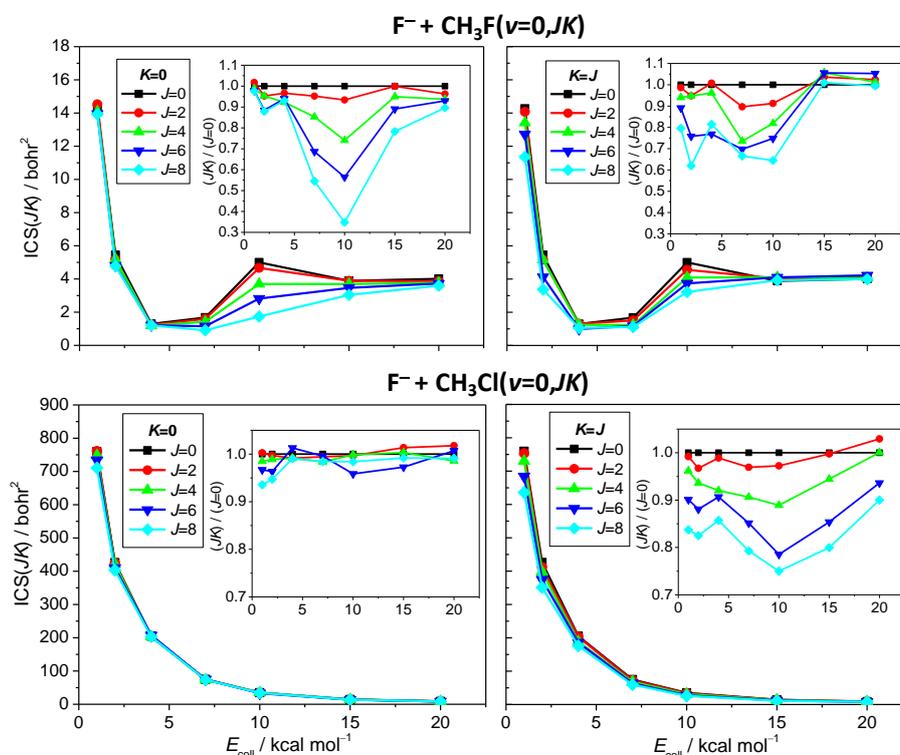
Amint az V. 3. fejezetben említettem, a Cl + CHD₃ reakció tanulmányozásával mi vizsgáltuk először egy szimmetrikus rotor JK specifikus reaktivitását. Az X⁻ + CH₃Y [Y = F, Cl, Br, I] S_N2 reakciókban a CH₃Y reaktáns szintén egy szimmetrikus pörgettyű, amely J és K forgási kvantumszámokkal jellemezhető (61. ábra). Legjobb tudomásom szerint az S_N2 reakciók forgási állapot specifikus reaktivitását korábban nem vizsgálták; a fent



61. ábra. A CH₃Y molekula forgási módusai.

bemutatott eredményeink is a

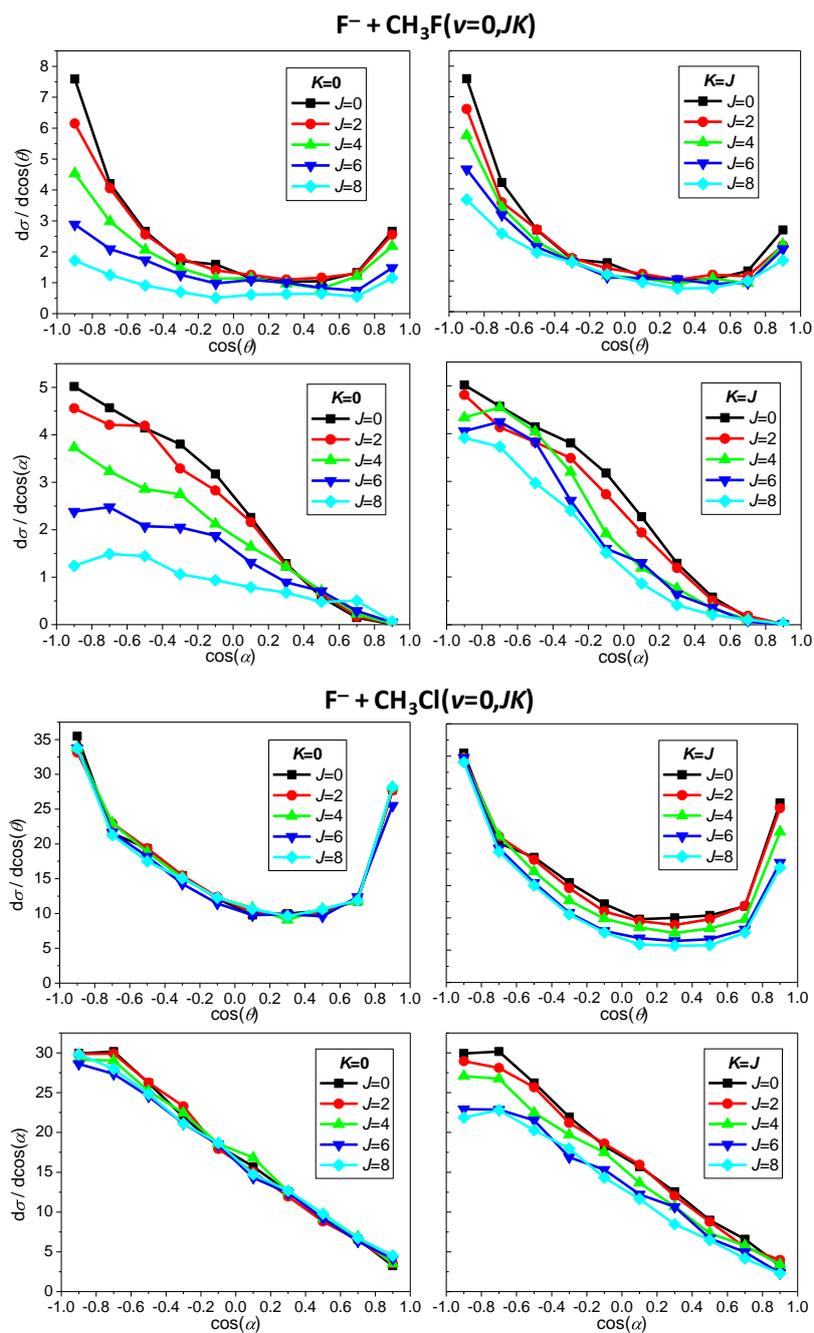
reaktáns $J = 0$ forgási állapotára vonatkoztak. Az $X + \text{CHD}_3$ [$X = \text{Cl}$ és $\text{O}(^3\text{P})$] reakció esetén a J növelésével nőtt a reaktivitás, és a hatáskeresztmetszetek érzékenyek voltak a K kvantumszám értékére, ahogy például a 27. ábrán mutattuk. Ugyan a CHD_3 és a CH_3Y molekula egyaránt szimmetrikus pörgettyű, de a CHD_3 oblát típusú ($A = B = 3,29$ és $C = 2,64 \text{ cm}^{-1}$), míg a CH_3Y [$\text{Y} = \text{F}/\text{Cl}$] prolát ($A = 5,25/5,27$ és $B = C = 0,86/0,44 \text{ cm}^{-1}$). Ez fizikailag azt jelenti, hogy a CHD_3 esetén a CH kötés „támolygó” mozgása gyorsabb, mint a CH kötéstengely körüli pörgés szögsebessége. A CH_3Y esetén pedig pont fordítva van, azaz a pörgő forgási módus (61. ábra, $K = J$) a nagyobb sebességű. (A forgási módus fogalmát – a rezgési módus analógiájára – egy 2014-es cikkünkben [29] vezettük be a JK specifikus forgási állapot elnevezésére.) A reaktánsok forgási állandóinak számottevő eltérése mellett a PES-ek alakja is jelentősen különböző az $X + \text{CHD}_3$ és $X^- + \text{CH}_3\text{Y}$ reakciók esetén, így érdekes lehet a forgási mód specifititás összehasonlítása a különböző típusú reakciókban. Ezt a kérdést 2015-ben vizsgáltuk [35], amikor QCT számításokat végeztünk a $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{Y}(\nu = 0, JK)$ [$\text{Y} = \text{F}$ és Cl] $\text{S}_{\text{N}}2$ reakciókra felhasználva az általunk fejlesztett analitikus *ab initio* PES-eket [31,34].



62. ábra. A $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{Y}$ [$\text{Y} = \text{F}$ és Cl] $\text{S}_{\text{N}}2$ reakciók hatáskeresztmetszeteinek és az $\text{ICS}(JK) / \text{ICS}(J=0)$ arányának a JK forgási kvantumszám függése az ütközési energia függvényében [35].

A JK kezdeti forgási állapot specifikus hatáskeresztmetszeteket és a $(JK) / (J = 0)$ ICS arányokat a 62. ábra mutatja a $F^- + CH_3Y (v = 0, JK)$ [$Y = F$ és Cl] S_N2 reakciókra az ütközési energia függvényében. Az $X + CHD_3$ reakciókkal ellentétben, a forgási gerjesztés csökkenti a reaktivitást mindkét S_N2 reakció esetén. A forgás gátló hatásának mértéke függ a J és K értékétől, az ütközési energiától és a távozó csoporttól. A $F^- + CH_3F$ reakció esetén a $K = 0$ forgási effektus kicsi ($\sim 10\%$) alacsony és magas E_{coll} értékeknél, jelentős viszont $E_{coll} \approx 10$ kcal mol $^{-1}$ esetén. Például 10 kcal mol $^{-1}$ ütközési energiánál a $(J, K = 0) / (J = 0)$ ICS arányok értékei 0,93, 0,74, 0,56 és 0,35 rendre $J = 2, 4, 6$ és 8 esetén. $K = J$ esetén viszont az ICS arányok 0,6–1,0 körül vannak kb. 10 kcal mol $^{-1}$ ütközési energiáig és 1,0–1,1 körüli értéket vesznek fel az E_{coll} növelésével. A $F^- + CH_3Cl$ esete egészen más. A $K = 0$ forgási állapotok esetén a forgás reaktivitásra gyakorolt hatása elenyésző (néhány százalék). $K = J$ esetén viszont a forgás hatása jelentős, kiváltképpen $E_{coll} = 10$ kcal mol $^{-1}$ energiánál, ahol a $(J, K = J) / (J = 0)$ ICS arányok értékei 0,97, 0,89, 0,79 és 0,75 rendre $J = 2, 4, 6$ és 8 esetén. Ahogy a 62. ábra mutatja, az E_{coll} növelésével csökken a gátló hatás, sőt magasabb E_{coll} esetén a forgás növelheti is a reaktivitást.

A $F^- + CH_3Y$ [$Y = F$ és Cl] reakciók JK specifikus szórási szögeloszlásait és kezdeti támadási szögeloszlásait 10 kcal mol $^{-1}$ ütközési energiánál a 63. ábra mutatja. A $F^- + CH_3F$ reakció esetén a $J = 0$ szórási szögeloszlás a visszaszórás dominanciáját mutatja, ami a direkt *rebound* mechanizmus preferenciáját jelzi. A J növelésével $K = 0$ mellett a szórási szögeloszlás egyre izotrópabbá válik, ami az indirekt mechanizmus dominanciáját jelzi magas J értékeknél. A $K = J$ esetben a szórási szögeloszlások J függése kevésbé jelentős. A $F^- + CH_3F$ reakció támadási szög eloszlása $J = 0$ esetén a hátulról támadás preferenciáját mutatja. A $J > 0$ és $K = 0$ eloszlások alapján megállapíthatjuk, hogy a forgási gerjesztés csökkenti a hátulról támadás reaktivitását, és gyakorlatilag nem befolyásolja az előlről támadás reakcióvalószínűségét. Ebből arra következtethetünk, hogy a „támolygó” forgás (61. ábra, $K = 0$) az orientációs hatás ellen dolgozik, így gátolja a $F^- + CH_3F$ reakciót. A $K = J$ esetben a pörgő forgás nem befolyásolja jelentősen a támadási szögeloszlást. Alacsony E_{coll} (1–4 kcal mol $^{-1}$) esetén a $K = J$ forgás hatása nagyobb, mint a $K = 0$. Erre magyarázatot adhat, hogy a gyors pörgő forgás gátolhatja az indirekt mechanizmust a komplexképződés akadályozásával, amire csak csekély hatással van a lassú támolygó forgás. A $F^- + CH_3Cl$ reakció esetén a $K = 0$ forgási effektus elhanyagolhatóan kicsi, így a szórási és támadási szögeloszlások J függése sem jelentős. Azt, hogy a támolygó forgás jóval nagyobb hatással van a $F^- + CH_3F$ reakció dinamikájára, mint a $F^- + CH_3Cl$ reakcióra, magyarázhatjuk azzal,



63. ábra. A F⁻ + CH₃Y [Y = F és Cl] S_N2 reakciók *JK* specifikus szórási szögeloszlásai ($d\sigma/d\cos\theta$) és kezdeti támadási szögeloszlásai ($d\sigma/d\cos\alpha$) 10 kcal mol⁻¹ ütközési energia esetén [35].

hogy a vonzó/orientáló kölcsönhatások erősebbek a F⁻ + CH₃Cl reakció esetén. Érdeemes megjegyezni, hogy míg az *A* forgási állandó értéke hasonló a CH₃F és CH₃Cl molekulákra, a *B* majdnem kétszer akkora a CH₃F esetén. Ez azt jelenti, hogy a két molekula pörgő mozgásának sebessége gyakorlatilag azonos, míg a CH₃F támlógó forgásának szögsebessége közel kétszerese a CH₃Cl molekuláénak. Annak érdekében, hogy megvizsgáljuk a *B* forgási

állandó hatását, QCT számításokat végeztünk a hipotetikus $F^- + CH_3F'$ reakcióra, ahol az F' tömegét a Cl atom tömegével tettük egyenlővé, és a trajektóriákat a $F^- + CH_3F$ reakció PES-én propagáltattuk. A reakció hatáskeresztmetszete csökkent a távozó csoport tömegének növelésével, de a $(J > 0) / (J = 0)$ ICS arányok jelentősen nem változtak. Tehát megállapíthatjuk, hogy nem a távolgató forgás sebességének jelentős különbsége, hanem a PES-ek különböző alakja a felelős a két reakció esetén tapasztalható eltérő $K = 0$ forgási effektusokért.

A forgási mód specificitás vizsgálata egy érdekes, viszonylag új területe a reakciódinamikának. Amint a dolgozatból kiderül, az $X + CHD_3$ [$X = Cl$ és $O(^3P)$] reakciók esetén a forgási gerjesztés növeli a reaktivitást [29,30], míg az S_N2 reakciók hatáskeresztmetszeteit csökkenti [35]. Erre magyarázatot adhat, hogy az S_N2 reakciókban az erős ion-dipólus kölcsönhatás miatt jelentős az orientációs effektus, ami ellen dolgozhat a forgó mozgás. Az $X + CHD_3$ reakciókban az orientációs hatás kevésbé jelentős, itt a forgás – kiváltképpen a $K = 0$ esetben – megnöveli az absztrakció lejátszódásának kedvező támadási szög intervallumot, ezáltal növelve a reaktivitást. Természetesen számos további elméleti és kísérleti munkára lesz még szükség, hogy teljesebb képet kapjunk a forgás reaktivitásra gyakorolt hatásáról.

Összefoglalva az S_N2 reakciók dinamikai vizsgálatait elmondhatjuk, hogy az elmúlt három évben komoly előrelépést értünk el az első globális, analitikus, *ab initio* PES-ek kifejlesztésével [24,31,34], amelyek minden korábbinál pontosabb dinamikai szimulációkat tettek lehetővé. A $F^- + CH_3Cl$ S_N2 reakció esetén felfedeztünk egy új retenciós reakcióutat, ami a dupla-inverziós mechanizmus nevet kapta [31]. Később találtunk dupla-inverziós trajektóriákat a $F^- + CH_3F$ reakció szimulációja során is [34], és megmutattuk, hogy a dupla inverzió valószínűleg egy általános mechanizmusa az S_N2 reakcióknak [33]. Kísérleti együttműködést is kialakítottunk, amely során minden eddiginél pontosabb egyezést kaptunk a számított és mért eredmények között, és rámutattunk a távozó csoport jelentőségére az S_N2 reakciók dinamikájában [36]. Jelenleg is számos kérdést vizsgálunk, például az izotópeffektusokat és a különbözős rezgési módusok gerjesztésének hatását. Továbbá tervezzük az oldószerhatás tanulmányozását is, hiszen eddigi számításink gázfázisban vizsgálták az S_N2 reakciók dinamikáját.

VII. Összefoglalás

A kémiai folyamatokat leíró alapvető fizikai törvényeket már közel 100 éve ismerjük, de csak az elmúlt évtizedekben jutott a számításos kémia arra a szintre, hogy kémiai reakciók esetén numerikusan megoldjuk a fizikai mozgásegyenleteket. Természetesen ezek a modern reakciódinamikai számítások is számos közelítést alkalmaznak. A Born–Oppenheimer közelítés alapján szétválasztjuk az elektronok és a 3–4 nagyságrenddel nehezebb atommagok mozgását. Az elektronok Schrödinger-egyenletének közelítő numerikus megoldása adja a potenciális energia felületet, amely az atomok mozgását irányítja egy kémiai reakció során. A reakciók dinamikáját vizsgálhatjuk klasszikus- és kvantummechanikai módszerekkel. Az utóbbi 3–4 atomos rendszerek esetén már manapság rutinnak számít, de nagyobb rendszerek esetén általában csak redukált dimenziós kvantummodellek alkalmazhatóak. Mivel a klasszikus mechanika is rendszerint jól leírja a magok mozgását, és a klasszikus szimulációk nagyobb rendszerekre is hatékonyan alkalmazhatóak, így ezek a számítások igen elterjedtek a sokatomos molekulák reakcióinak vizsgálata során. A reakciódinamikai számítások megadják a hatáskeresztmetszeteket, a termékek szórási szög, rezgési és forgási eloszlásait, valamint betekintést engednek a reakciók mechanizmusába. Az elméleti eredmények bővíthetik a kémiai alaptudásunkat, és komoly segítséget nyújthatnak a kísérleti eredmények értelmezéséhez és ellenőrzéséhez, illetve új kísérletek tervezéséhez.

A reakciódinamika területén végzett kutatómunkám során foglalkoztam az elméleti munka mindkét területével, azaz az elektronszerkezet számítással és a magmozgás számítással is. Amint korábban említettem, a potenciális energia felület explicit vagy implicit ismerete megkerülhetetlen a dinamikai számítások során. Számos reakciódinamikai szimuláció *on-the-fly* számolja a potenciális energiát és gradienst, viszont ezen ún. direkt dinamikai szimulációk során csak alacsony elméleti szint alkalmazása lehetséges a számítógépek véges kapacitása miatt. Mi egy másik megközelítést alkalmaztunk, ahol egy analitikus függvénnyel illesztjük a nagy pontosságú *ab initio* energiákat, és az így kapott analitikus PES alkalmazásával akár több millió trajektóriát számolhatunk igen hatékonyan. Egy analitikus PES illesztéséhez néhány tízezer energiapont szükséges, melyek számítására a legmagasabb szintű elméleti módszerek, mint például a CCSD(T) és annak az explicit-korrelált F12 változata, illetve nagy bázisok is alkalmazhatóak. Az illesztés során kihasználjuk a permutációs szimmetriát (a potenciális energia nem változik, ha azonos atomokat felcserélünk), és így néhány ezer koefficiens legkisebb négyzetes illesztésével egy permutációra invariáns analitikus PES-t kapunk. Ezt a módszert alkalmaztuk az $X + CH_4 \rightarrow HX + CH_3$ [$X = F, O(^3P), Cl, Br$] absztrakciós és a

$F^- + CH_3Y \rightarrow Y^- + CH_3F$ [$Y = F$ és Cl] S_N2 reakciók esetén. Az $X + CH_4$ reakciókra fejlesztett PES-ek felülmúlták a korábbi PES-ek pontosságát, számos kísérleti eredmény értelmezéséhez nyújtottak segítséget, és a klasszikus szimulációk mellett a lehetővé tették ezen reakciók pontos kvantummechanikai szimulációit 6-, 7- és 8-dimenziós modellek alkalmazásával. Az S_N2 reakciók esetén korábban szinte csak direkt dinamika szimulációkat végeztek, így az általunk fejlesztett globális pontos *ab initio* PES-ek úttörő jelentőségűek az S_N2 reakciók szimulációi során.

A reakciók dinamikáját a kvázi-klasszikus trajektória módszer alkalmazásával vizsgáltuk. A kvázi-klasszikus kezdeti feltételek beállítása, és a trajektóriák propagálása standard technikának számít, viszont a sokatomos termékek mód specifikus rezgési elemzése kihívást jelent. 2009-ben kidolgoztam és implementáltam egy eljárást, amely mód specifikus rezgési eloszlások számítását teszi lehetővé [4]. Továbbá, javasoltam egy módszert, amely súlyokat rendel az egyes trajektóriákhoz, és hatékonyan alkalmazható kvantumeffektusok figyelembevételére sokatomos rendszerek QCT szimulációja során. A módszert ma egy-dimenziós *Gaussian binning* (1GB) néven ismerik, és sikeresen használják. Az 1GB módszer implementálása a Hase csoport által fejlesztett és elterjedten használt VENUS programcsomagba jelenleg zajlik.

A mód-specifikus rezgési analízis és az 1GB módszer kidolgozása központi szerepet játszott a víz klaszterek szimulációi során végzet módszerfejlesztések és alkalmazások esetén. A víz dimer és trimer esetén implementáltam egy aktív megszorításos módszert, amely konzerválja a mód specifikus rezgési energiát a klasszikus szimuláció során, ezáltal megakadályozva az ún. zéruspontri-energia szivárgást, ami a klaszter széteséséhez vezet [5,8]. Az 1GB módszer alkalmazása elengedhetetlen volt a H_2O és D_2O dimerek disszociációs dinamikájának szimulációja során [12,18], mivel a standard eljárás szerint a termékek számos gerjesztett rezgési állapotban képződhetnek, míg energetikai alapon csak a hajlítási módus egyszeres gerjesztése (010) lehetséges. A standard eljárással szemben az 1GB módszer fizikailag korrekt eredményeket adott, és jól egyezett a kísérleti megfigyeléssel, miszerint elsősorban a termékpár a (000) + (010) rezgési állapotban keletkezik a dimer lézer-indukált disszociációja során.

Az $X + CH_4$ reakciók dinamikáját számos elméleti és kísérleti csoport vizsgálta az elmúlt közel 20 évben. Az utóbbi években a Liu csoport publikált több alapvető kísérleti munkát (négy *Science* cikk).^{18-20,22} Elméleti oldalon az általunk fejlesztett *ab initio* PES-ek központi szerepet játszottak az $X + CH_4$ reakciók QCT és redukált-dimenziós kvantum szimulációi során [26]. Talán a legjelentősebb eredményeink a reakciódinamika

alapszabályának tekintett Polanyi-szabályok vizsgálatához kapcsolódnak [13,19]. Polanyi tapasztalati szabályai kimondják, hogy a translációs energia növelése nagyobb hatással van a reaktivitásra, mint a rezgési gerjesztés, ha a reakció gátja közel esik a reaktánsokhoz, míg a fordítottja igaz az ún. késői gáttal rendelkező reakciók esetén. Ezen szabályokat atom + diatom reakciók esetén fogalmazták meg, így fontos kérdés a szabályok általánosításának problémája sokatomos rendszerek esetére. A kísérlet és az elmélet szoros együttműködésének eredményeképpen, a mai álláspont szerint a Polanyi-szabályok általában jól működnek nagyobb rendszerekre is, kivéve az alacsony ütközési energiák esetét. A Polanyi-szabályok vizsgálata mellett egy másik úttörő eredményünk a „forgási mód specificitás” fogalmának bevezetése és vizsgálata a Cl és O + CHD₃(JK) reakciók során [29,30]. Megmutattuk, hogy a forgási gerjesztés növeli az előbbi reakciók sebességét, és a forgási hatás függ mind a *J* és *K* kvantumszámoktól. A forgás reaktivitásra gyakorolt hatását természetesen már korábban is vizsgálták, a mi munkánk a szimmetrikus pörgettyűk esetén fellépő *K* kvantumszám kapcsán jelentkező *K*-specifikusság terén nevezhető újszerűnek.

A $F^- + CH_3Y$ [$Y = F$ és Cl] reakciókra fejlesztett analitikus PES-eink új lehetőségeket nyitottak az S_N2 reakciók dinamikai vizsgálataiban során [24,31,34]. A korábbi néhány száz, esetleg ezer trajektória elemzésén alapuló direkt dinamika szimulációk helyett, akár több millió trajektóriát számolhattunk az analitikus PES-ek felhasználásával. A trajektóriák nagy száma jelentősen javította az eredmények statisztikai pontosságát, és lehetővé tette a kis valószínűségű reakcióutak vizsgálatát is. Továbbá, a CCSD(T) módszeren alapuló, analitikus PES-ek pontossága meghaladja a direkt dinamika során alkalmazható sűrűségfüggvény vagy MP2 módszerek pontosságát, ezáltal növelve a reakciódinamikai számítások megbízhatóságát. Egyik legjelentősebb eredményünk egy új retenciós S_N2 mechanizmus felfedezése, amely a dupla-inverziós mechanizmus nevet kapta [31]. A dupla inverziót a $F^- + CH_3Cl$ reakció szimulációja során figyeltük meg először [31], majd az általunk javasolt dupla-inverziós átmeneti állapotot megtaláltuk mind a $16 X^- + CH_3Y$ [$X, Y = F, Cl, Br, I$] S_N2 reakció esetén [33]. Véleményünk szerint a dupla inverzió minden bizonnyal az S_N2 reakciók egy általános mechanizmusa. Ezt támasztja alá, hogy a $F^- + CH_3F$ reakcióra végzett QCT szimulációk során is találtunk dupla-inverziós trajektóriákat [34]. Az S_N2 reakciók kapcsán még fontos kiemelni a Wester professzor kísérleti csoportjával folytatott együttműködést. A $F^- + CH_3Cl$ reakcióra számított szórás szögeloszlásaink és CH_3F belső energia eloszlásaink az S_N2 reakciók terén tapasztalt eddigi legkiválóbb egyezést mutatják a kísérleti adatokkal [36]. Továbbá, a közös elméleti–kísérleti munka rámutatott a távozó csoport jelentőségére is

az S_N2 reakciók dinamikájában [36]. Végül érdemes megjegyezni, hogy a $F^- + CH_3Y$ [$Y = F$ és Cl] S_N2 reakciók esetén is vizsgáltuk a JK -specifikus dinamikát, és itt – ellentétben az $X + CHD_3$ [$X = Cl$ és $O(^3P)$] reakciókkal – azt találtuk, hogy a forgási gerjesztés általában gátolja a reaktivitást [35].

A fent összefoglalt eredmények hozzájárultak a kémiai reakciók dinamikájáról szerzett alaptudásunk bővítéséhez és a tudományterület fejlődéséhez. Természetesen még számos nyitott kérdés és megoldandó feladat van a reakciók mód specifikus dinamikájával kapcsolatban. A teljesség igénye nélkül kiemelhetjük a következőket: (1) A $F + CHD_3$ reakció esetén jelenleg ellentmondás van bizonyos elméleti és kísérleti megfigyelések között. (2) A forgási mód specifikus dinamika kvalitatív értelmezéséhez még nem alakult ki egy teljes kép. (3) A retenciós S_N2 mechanizmusok vizsgálata számos érdekes új eredményt hozhat. (4) Az S_N2 reakciók esetén a kvantumdinamikai szimulációk néhány alacsony dimenziós modell alkalmazására korlátozódnak. (5) A jelenlegi S_N2 szimulációink gázfázisra vonatkoznak, érdekes kérdés lehet az oldószerhatás vizsgálata is. A 2015-ben a Szegedi Tudományegyetemen alakított Elméleti Reakciódinamika Kutatócsoportom nagy lendülettel dolgozik a fenti problémák megoldásán, és az új kutatási célkitűzések megvalósításán. Így remélhetőleg a közeljövőben számos új eredménnyel járulhatunk hozzá a kémiai reakciók dinamikájának és mechanizmusának atomi szintű megértéséhez.

Köszönetnyilvánítás

Mindenekelőtt szeretnék köszönetet mondani MSc és PhD témavezetőimnek Dr. Császár Attilának és Dr. Szalay Viktornak, akik elindítottak a tudományos kutatói pályán. Császár professzort külön köszönet illeti tudományos karrierem elején a folyamatos támogatásért. Szeretném megköszönni a Császár-csoport minden tagjának, különösen Dr. Furtenbacher Tibornak, Dr. Mátyus Editnek, Dr. Fábri Csabának és Dr. Szidarovszky Tamásnak a közös munkát, amelyből számos, a jelen dolgozatban nem tárgyalt tudományos közlemény született. Továbbá, hálás vagyok a Wesley Allen és Brian Sutcliffe professzorokkal és Dr. Tasi Gyulával folytatott együttműködésekért.

Kiemelt köszönet illeti Joel Bowman professzort, akivel közel 4 éven keresztül dolgoztam az Emory University-n, mint posztdoktori kutató, és aki mellett elkezdtem a dolgozatban tárgyalt reakciódinamikai kutatásaimat. Az Emory University-n számos kiváló kollégával dolgozhattam együtt, úgymint Dr. Bastiaan Braams, Dr. Alex Kaledin, Dr. Benjamin Shepler és Dr. Yimin Wang.

Az elmúlt években szoros együttműködésben dolgoztam Hua Guo, Henry Schaefer, Dunyou Wang, Minghui Yang és Donghui Zhang professzorok elméleti, valamint Kopin Liu, Hanna Reisler, Roland Wester és Weijun Zheng professzorok kísérleti csoportjaival.

Szeretném megköszönni Dr. Lendvay Györgynek a hazai együttműködési lehetőséget a reakciódinamika területén.

Megkülönböztetett köszönet illeti Szabó István PhD hallgatómat, akivel közösen végeztük az S_N2 reakciókkal kapcsolatos kutatásokat.

Szeretném megköszönni Dr. Tóth Ágotának, a Szegedi Tudományegyetem Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék vezetőjének támogatását, amellyel lehetővé tette egy önálló Elméleti Reakciódinamika Kutatócsoport megalakítását.

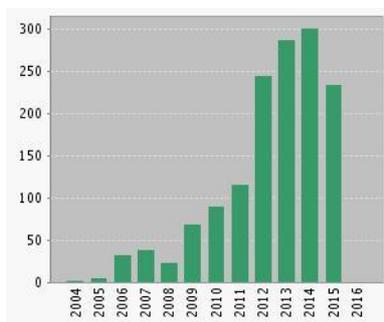
Végül szeretném megköszönni szüleimnek, családomnak és barátaimnak a támogatását, akik plusz motivációt adtak a dolgozat megírásához. Külön köszönet illeti Papp Dórát a sok hasznos tanácsért és beszélgetésért.

Rövidítések jegyzéke

rövidítés	angol	magyar
AE	all electron	minden elektron
aug-cc-pCVnZ	augmented correlation-consistent polarized-Core-Valence- <i>n</i> -Zeta	korreláció-konzisztens polarizált törzs-vegyérték <i>n</i> -zeta + diffúz függvények
aug-cc-pVnZ	augmented correlation-consistent polarized-Valence- <i>n</i> -Zeta	korreláció-konzisztens polarizált vegyérték <i>n</i> -zeta + diffúz függvények
BSSE	basis set superposition error	báziskészlet-szuperpozíciós hiba
CCSD(T)	coupled-cluster with singles, doubles, and perturbative triples	csatolt-klaszter egyszeres, kétszeres és perturbatív háromszoros gerjesztésekkel
CCSD(T)-F12	explicitly-correlated CCSD(T)	explicit-korrelált CCSD(T)
c-QCT	constrained-QCT	megszorításos-QCT
DCS	differential cross section	differenciális hatáskeresztmetszet
DK	Douglas–Kroll	Douglas–Kroll
FC	frozen core	fagyasztott törzs
FPA	focal-point analysis	fókuszpont analízis
GB	Gaussian binning	Gaussian binning
1GB	one-dimensional GB	egy-dimenziós GB
HB	histogram binning	hisztogram binning
HF	Hartree–Fock	Hartree–Fock
ICS	integral cross section	integrális hatáskeresztmetszet
MCTDH	multi-configuration time-dependent Hartree	multi-konfigurációs időfüggő Hartree
MD	molecular dynamics	molekuladinamika
MP2	second-order Møller–Plesset	másodrendű Møller–Plesset
MP2-F12	explicitly-correlated MP2	explicit-korrelált MP2
MRCI+Q	multi-reference configuration interaction + Davidson correction	multi-referencia konfigurációs kölcsönhatás + Davidson korrekció
PAS	principal axis system	főtehetetlenségi nyomaték rendszer
PES	potential energy surface	potenciális energia felület
PIMC	path-integral Monte Carlo	útintegrál Monte Carlo
PP	pseudo-potential	pszeudo-potenciál
QCT	quasi-classical trajectory	kvázi-klasszikus trajektória
QM	quantum mechanical	kvantummechanikai
RDF	radial distribution function	radiális eloszlásfüggvény
REMPI	resonance-enhanced multiphoton ionization	rezonanciával erősített multifoton ionizálás
RMS	root-mean-square	négyzetes közép
S _N 2	bimolecular nucleophilic substitution	bimolekuláris nukleofil szubsztitúció
SO	spin-orbit	spin-pálya
SRP	specific reaction parameter	specifikus reakció paraméter
ZPE	zero-point energy	zérusponti energia
ZPL	zero-point leak	zérusponti energiaszivárgás

Irodalomjegyzék

Tudományometriai adatok (2015. 11. 19.)



Évenkénti hivatkozások
(Web of Science, 2015. 11. 19.)

Cikkek száma: **64** (első szerzős: **28**, levelező szerzős (*): **32**)

Összes hivatkozás: **>1400**

H-index: **23**

Impakt faktor: **283** (*Science, PNAS, Acc. Chem. Res., Nature Chem., Nat. Commun., JACS, Chem. Sci.,...*)

Az értekezés alapjául szolgáló közlemények

- [1] **G. Czakó**,* B. J. Braams, and J. M. Bowman
Accurate *ab initio* structure, dissociation energy, and vibrational spectroscopy of the F^-CH_4 anion complex, *J. Phys. Chem. A* **112**, 7466 (2008)
- [2] **G. Czakó**,* B. C. Shepler, B. J. Braams, and J. M. Bowman
Accurate *ab initio* potential energy surface, dynamics, and thermochemistry of the $F + CH_4 \rightarrow HF + CH_3$ reaction, *J. Chem. Phys.* **130**, 084301 (2009)
JCP Editors' Choice for 2009
- [3] **G. Czakó*** and J. M. Bowman
CH stretching excitation steers the F atom to the CD bond in the $F + CHD_3$ reaction, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 17534 (2009)
Science, Editors' Choice: Fluorine diverted
- [4] **G. Czakó*** and J. M. Bowman
Quasiclassical trajectory calculations of correlated product distributions for the $F + CHD_3(v_1 = 0, 1)$ reactions using an *ab initio* potential energy surface, *J. Chem. Phys.* **131**, 244302 (2009)
- [5] **G. Czakó**,* A. L. Kaledin, and J. M. Bowman
A practical method to avoid zero-point leak in molecular dynamics calculations: Application to the water dimer, *J. Chem. Phys.* **132**, 164103 (2010)
- [6] J. M. Bowman, B. J. Braams, S. Carter, C. Chen, **G. Czakó**, B. Fu, X. Huang, E. Kamarchik, A. R. Sharma, B. C. Shepler, Y. Wang, and Z. Xie
Ab initio-based potential energy surfaces for complex molecules and molecular complexes, *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 1866 (2010)
- [7] **G. Czakó**,* Q. Shuai, K. Liu, and J. M. Bowman

- Communication: Experimental and theoretical investigations of the effects of the reactant bending excitations in the $F + \text{CHD}_3$ reaction, *J. Chem. Phys.* **133**, 131101 (2010)
„Top 20 Most Downloaded” JCP cikk 2010 októberében
- [8] **G. Czakó***, A. L. Kaledin, and J. M. Bowman
 Zero-point energy constrained quasiclassical, classical, and exact quantum simulations of isomerizations and radial distribution functions of the water trimer using an *ab initio* potential energy surface, *Chem. Phys. Lett.* **500**, 217 (2010)
- [9] **G. Czakó*** and J. M. Bowman
 An *ab initio* spin-orbit-corrected potential energy surface and dynamics for the $F + \text{CH}_4$ and $F + \text{CHD}_3$ reactions, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 8306 (2011)
- [10] J. M. Bowman, **G. Czakó**, and B. Fu
 High-dimensional *ab initio* potential energy surfaces for reaction dynamics calculations, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 8094 (2011)
- [11] M. Cheng, Y. Feng, Y. Du, Q. Zhu, W. Zheng, **G. Czakó***, and J. M. Bowman
 Communication: Probing the entrance channels of the $X + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HX} + \text{CH}_3$ ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) reactions via photodetachment of $X^- - \text{CH}_4$, *J. Chem. Phys.* **134**, 191102 (2011)
- [12] **G. Czakó***, Y. Wang, and J. M. Bowman
 Communication: Quasiclassical trajectory calculations of correlated product-state distributions for the dissociation of $(\text{H}_2\text{O})_2$ and $(\text{D}_2\text{O})_2$, *J. Chem. Phys.* **135**, 151102 (2011)
„Top 20 Most Downloaded” JCP cikk 2011 októberében
- [13] **G. Czakó*** and J. M. Bowman
Dynamics of the reaction of methane with chlorine atom on an accurate potential energy surface, *Science* 334, 343 (2011)
Kiemelte a ChemPhysChem: „Reaction Dynamics: Rules Change with Molecular Size”
- [14] **G. Czakó*** and J. M. Bowman
 Accurate *ab initio* potential energy surface, thermochemistry, and dynamics of the $\text{Cl}(^2\text{P}, ^2\text{P}_{3/2}) + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HCl} + \text{CH}_3$ and $\text{H} + \text{CH}_3\text{Cl}$ reactions, *J. Chem. Phys.* **136**, 044307 (2012)
Egyike a „Most Cited 2012 JCP” cikkeknek
- [15] B. Zhang, K. Liu, **G. Czakó**, and J. M. Bowman
 Translational energy dependence of the $\text{Cl} + \text{CH}_4(v_b=0, 1)$ reactions:
 A joint crossed-beam and quasiclassical trajectory study, *Mol. Phys.* **110**, 1617 (2012)
- [16] **G. Czakó*** and J. M. Bowman
Dynamics of the $\text{O}(^3\text{P}) + \text{CHD}_3(v_{\text{CH}}=0, 1)$ reactions on an accurate *ab initio* potential energy surface, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **109, 7997 (2012)**
- [17] **G. Czakó***
 Gaussian binning of the vibrational distributions for the $\text{Cl} + \text{CH}_4(v_{4/2}=0,1) \rightarrow \text{H} + \text{CH}_3\text{Cl}(n_1n_2n_3n_4n_5n_6)$ reactions, *J. Phys. Chem. A* **116**, 7467 (2012)

- [18] L. C. Ch'ng, A. K. Samanta, **G. Czako**, J. M. Bowman, and H. Reisler
Experimental and theoretical investigations of energy transfer and hydrogen-bond breaking in the water dimer, *J. Am. Chem. Soc.* **134, 15430 (2012)**
- [19] Z. Zhang, Y. Zhou, D. H. Zhang, **G. Czako**, and J. M. Bowman
 Theoretical study of the validity of the Polanyi rules for the late-barrier Cl + CHD₃ reaction, *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 3416 (2012)
Science, Editors' Choice: Stretching the Polanyi Rules
- [20] R. Liu, M. Yang, **G. Czako**,* J. M. Bowman, J. Li, and H. Guo
 Mode selectivity for a "central" barrier reaction: Eight-dimensional quantum studies of the O(³P) + CH₄ → OH + CH₃ reaction on an ab initio potential energy surface, *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 3776 (2012)
- [21] **G. Czako***
 Accurate *ab initio* potential energy surface, thermochemistry, and dynamics of the Br(²P, ²P_{3/2}) + CH₄ → HBr + CH₃ reaction, *J. Chem. Phys.* **138**, 134301 (2013)
- [22] D. Y. Wang and **G. Czako**
 Quantum dynamics study of the F + CH₄ → HF + CH₃ reaction on an ab initio potential energy surface, *J. Phys. Chem. A* **117**, 7124 (2013)
- [23] **G. Czako**,* R. Liu, M. Yang, J. M. Bowman, and H. Guo
 Quasiclassical trajectory studies of the O(³P) + CX₄(*v*_k=0,1) → OX(*v*) + CX₃(*n*₁*n*₂*n*₃*n*₄) [X = H and D] reactions on an ab initio potential energy surface, *J. Phys. Chem. A* **117**, 6409 (2013)
- [24] I. Szabó, A. G. Császár, and **G. Czako***
Dynamics of the F⁻ + CH₃Cl → Cl⁻ + CH₃F S_N2 reaction on a chemically accurate potential energy surface, *Chem. Sci.* **4, 4362 (2013)**
"HOT Chemical Science articles for October" és Chemical Science borító
- [25] **G. Czako**,* I. Szabó, and H. Telekes
 On the choice of the ab initio level of theory for potential energy surface developments, *J. Phys. Chem. A* **118**, 646 (2014)
- [26] **G. Czako*** and J. M. Bowman
 Reaction dynamics of methane with F, O, Cl, and Br on ab initio potential energy surfaces, *J. Phys. Chem. A* **118**, 2839 (2014) *Feature Article*
JPCA címlap
- [27] **G. Czako***
 Communication: Direct comparison between theory and experiment for correlated angular and product-state distributions of the ground-state and stretching-excited O(³P) + CH₄ reactions, *J. Chem. Phys.* **140**, 231102 (2014)
„Editors' Picks from The Journal of Chemical Physics”
- [28] A. K. Samanta, **G. Czako**, Y. Wang, J. S. Mancini, J. M. Bowman, and H. Reisler

- Experimental and theoretical investigations of energy transfer and hydrogen-bond breaking in small water and HCl clusters**, *Acc. Chem. Res.* **47**, 2700 (2014)
- [29] R. Liu, F. Wang, B. Jiang, **G. Czakó**,* M. Yang, K. Liu, and H. Guo
Rotational mode specificity in the $\text{Cl} + \text{CHD}_3 \rightarrow \text{HCl} + \text{CD}_3$ reaction,
J. Chem. Phys. **141**, 074310 (2014)
- [30] **G. Czakó***
Quasiclassical trajectory study of the rotational mode specificity in the
 $\text{O}(^3\text{P}) + \text{CHD}_3(v_1=0,1, JK) \rightarrow \text{OH} + \text{CD}_3$ reactions, *J. Phys. Chem. A* **118**, 11683 (2014)
- [31] I. Szabó and **G. Czakó***
Revealing a double-inversion mechanism for the $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{Cl}$ $\text{S}_{\text{N}}2$ reaction,
Nat. Commun. **6**, 5972 (2015)
Kiemelte a National Geographic Magyarország és az Index.hu
- [32] B. Zhang, K. Liu, and **G. Czakó***
Correlated dynamics of the $\text{O}(^3\text{P}) + \text{CHD}_3(v=0)$ reaction: A joint crossed-beam and
quasiclassical trajectory study, *J. Phys. Chem. A* **119**, 7190 (2015)
- [33] I. Szabó and **G. Czakó***
Double-inversion mechanisms of the $\text{X}^- + \text{CH}_3\text{Y}$ [X, Y = F, Cl, Br, I] $\text{S}_{\text{N}}2$ reactions,
J. Phys. Chem. A **119**, 3134 (2015)
- [34] I. Szabó, H. Telekes, and **G. Czakó***
Accurate *ab initio* potential energy surface, thermochemistry, and dynamics of the $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{F}$ $\text{S}_{\text{N}}2$
and proton-abstraction reactions, *J. Chem. Phys.* **142**, 244301 (2015)
- [35] I. Szabó and **G. Czakó***
Rotational mode specificity in the $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{Y}$ [Y = F and Cl] $\text{S}_{\text{N}}2$ reactions,
J. Phys. Chem. A DOI: 10.1021/acs.jpca.5b06212 (2015)
- [36] M. Stei, E. Carrascosa, M. A. Kainz, A. H. Kelkar, J. Meyer, I. Szabó, **G. Czakó**,* and R. Wester
Influence of the leaving group on the dynamics of a gas-phase $\text{S}_{\text{N}}2$ reaction,
Nature Chem. DOI: 10.1038/nchem.2400 (2015)

További közlemények

- [37] V. Szalay, **G. Czakó**, Á. Nagy, T. Furtenbacher, and A. G. Császár
On one-dimensional discrete variable representations with general basis functions,
J. Chem. Phys. **119**, 10512 (2003)
- [38] **G. Czakó**, T. Furtenbacher, A. G. Császár, and V. Szalay
Variational vibrational calculations using high-order anharmonic force fields,
Mol. Phys. **102**, 2411 (2004)
- [39] **G. Czakó**, V. Szalay, A. G. Császár, and T. Furtenbacher

- Treating singularities present in the Sutcliffe-Tennyson vibrational Hamiltonian in orthogonal internal coordinates, *J. Chem. Phys.* **122**, 024101 (2005)
- [40] A. G. Császár, **G. Czakó**, T. Furtenbacher, J. Tennyson, V. Szalay, S. V. Shirin, N. F. Zobov, and O. L. Polyansky
On equilibrium structures of the water molecule, *J. Chem. Phys.* **122**, 214305 (2005)
- [41] G. Tarczay, T. A. Miller, **G. Czakó**, and A. G. Császár
Accurate *ab initio* determination of spectroscopic and thermochemical properties of mono- and dichlorocarbenes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 2881 (2005)
- [42] T. Furtenbacher, **G. Czakó**, B. T. Sutcliffe, A. G. Császár, and V. Szalay
The methylene saga continues: stretching fundamentals and zero-point energy of X^3B_1 CH₂, *J. Mol. Struct.* **780-781**, 283 (2006)
- [43] **G. Czakó**, V. Szalay, and A. G. Császár
Finite basis representations with nondirect-product basis functions having structure similar to that of spherical harmonics, *J. Chem. Phys.* **124**, 014110 (2006)
- [44] A. G. Császár, T. Furtenbacher, and **G. Czakó**
The greenhouse effect on Earth and the complete spectroscopy of water, *Magy. Kém. Foly.* **112**, 123 (2006)
- [45] **G. Czakó**, A. G. Császár, V. Szalay, and B. T. Sutcliffe
Adiabatic Jacobi corrections for H₂⁺-like systems, *J. Chem. Phys.* **126**, 024102 (2007)
- [46] A. G. Császár, **G. Czakó**, T. Furtenbacher, and E. Mátyus
An active database approach to complete rotational-vibrational spectra of small molecules, *Ann. Rep. Comp. Chem.* **3**, 155 (2007)
- [47] **G. Czakó**, T. Furtenbacher, P. Barletta, A. G. Császár, V. Szalay, and B. T. Sutcliffe
Use of a nondirect-product basis for treating singularities in triatomic rotational-vibrational calculations, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 3407 (2007)
- [48] E. Mátyus, **G. Czakó**, B. T. Sutcliffe, and A. G. Császár
Vibrational energy levels with arbitrary potentials using the Eckart–Watson Hamiltonians and the discrete variable representation, *J. Chem. Phys.* **127**, 084102 (2007)
- [49] **G. Czakó**, E. Mátyus, A. C. Simmonett, A. G. Császár, H. F. Schaefer III, and W. D. Allen
Anchoring the absolute proton affinity scale, *J. Chem. Theory Comput.* **4**, 1220 (2008)
- [50] G. Tarczay, T. A. Miller, **G. Czakó**, and A. G. Császár
Additions and corrections to "Accurate *ab initio* determination of spectroscopic and thermochemical properties of mono- and dichlorocarbenes", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 7324 (2008)
- [51] T. Szidarovszky, **G. Czakó**, and A. G. Császár
Conformers of gaseous threonine, *Mol. Phys.* **107**, 761 (2009)
- [52] **G. Czakó**, B. Nagy, G. Tasi, Á. Somogyi, J. Simunek, J. Noga, B. J. Braams,

- J. M. Bowman, and A. G. Császár
Proton affinity and enthalpy of formation of formaldehyde,
Int. J. Quant. Chem. **109**, 2393 (2009)
- [53] E. Mátyus, **G. Czakó**, and A. G. Császár
Toward black-box-type full- and reduced-dimensional variational
(ro)vibrational computations, *J. Chem. Phys.* **130**, 134112 (2009)
- [54] C. Fábri, **G. Czakó**, G. Tasi, and A. G. Császár
Adiabatic Jacobi corrections on vibrational band origins of H_2^+ isotopologues,
J. Chem. Phys. **130**, 134314 (2009)
- [55] **G. Czakó**, E. Mátyus, and A. G. Császár
Bridging theory with experiment: a benchmark study of thermally averaged structural and
effective spectroscopic parameters of the water molecule, *J. Phys. Chem. A* **113**, 11665 (2009)
- [56] E. Mátyus, C. Fábri, T. Szidarovszky, **G. Czakó**, W. D. Allen, and A. G. Császár
Assigning quantum labels to variationally computed rotational-vibrational
eigenstates of polyatomic molecules, *J. Chem. Phys.* **133**, 034113 (2010)
- [57] T. Szidarovszky, A. G. Császár, and **G. Czakó***
On the efficiency of treating singularities in triatomic variational vibrational computations.
The vibrational states of H_3^+ up to dissociation, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 8373 (2010)
- [58] A. G. Császár, C. Fábri, T. Szidarovszky, E. Mátyus, T. Furtenbacher, and **G. Czakó**
The fourth age of quantum chemistry: molecules in motion,
Phys. Chem. Chem. Phys. **14**, 1085 (2012)
„Top 10 Most Downloaded” PCCP cikk 2011 decemberében és PCCP címlap
- [59] V. Szalay, T. Szidarovszky, **G. Czakó**, and A. G. Császár
A paradox of grid-based representation techniques: accurate eigenvalues from inaccurate matrix
elements, *J. Math. Chem.* **50**, 636 (2012)
- [60] I. Szabó, C. Fábri, **G. Czakó**, E. Mátyus, and A. G. Császár
Temperature-dependent, effective structures of the $^{14}\text{NH}_3$ and $^{14}\text{ND}_3$ molecules,
J. Phys. Chem. A **116**, 4356 (2012)
- [61] A. G. Császár, **G. Czakó**, T. Furtenbacher, E. Mátyus, C. Fábri,
T. Szidarovszky, I. Szabó, and J. Sarka
Molecular structure and dynamics, *Magy. Kém. Foly.* **118**, 181 (2012)
- [62] C. Fábri, A. G. Császár, and **G. Czakó***
Reduced-dimensional quantum computations for the rotational-vibrational dynamics of
 F^-CH_4 and $\text{F}^-\text{CH}_2\text{D}_2$, *J. Phys. Chem. A* **117**, 6975 (2013)
- [63] **G. Czakó**,* A. G. Császár, and H. F. Schaefer III
Surprising quenching of the spin-orbit interaction significantly diminishes $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{X}$ [X = F, Cl,
Br, I] dissociation energies, *J. Phys. Chem. A* **118**, 11956 (2014)

[64] H. Wang, Y. Qiu, **G. Czako**, and H. F. Schaefer III

Pathways for the $\text{OH} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HOCl} + \text{Cl}$ and $\text{HOCl} + \text{Cl} \rightarrow \text{HCl} + \text{ClO}$ reactions,

J. Phys. Chem. A **119**, 7802 (2015)

Referenciák

- ¹ M. Karplus, R. N. Porter, and R. D. Sharma, *J. Chem. Phys.* **40**, 2033 (1964).
- ² D. G. Truhlar and A. Kuppermann, *J. Chem. Phys.* **52**, 3841 (1970).
- ³ D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **53**, 2041 (1970).
- ⁴ G. C. Schatz and A. Kuppermann, *J. Chem. Phys.* **62**, 2502 (1975).
- ⁵ G. C. Schatz and A. Kuppermann, *J. Chem. Phys.* **65**, 4642 (1976).
- ⁶ G. C. Schatz, J. M. Bowman, and A. Kuppermann, *J. Chem. Phys.* **63**, 674 (1975).
- ⁷ A. Persky, *J. Chem. Phys.* **66**, 2932 (1977).
- ⁸ D. Skouteris, J. F. Castillo, and D. E. Manolopoulos, *Comput. Phys. Commun.* **133**, 128 (2000).
- ⁹ J. C. Polanyi, *Science* **236**, 680 (1987).
- ¹⁰ G. C. Schatz, M. C. Colton, and J. L. Grant, *J. Phys. Chem.* **88**, 2971 (1984).
- ¹¹ A. Sinha, M. C. Hsiao, and F. F. Crim, *J. Chem. Phys.* **92**, 6333 (1990).
- ¹² M. J. Bronikowski, W. R. Simpson, B. Girard, and R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* **95**, 8647 (1991).
- ¹³ R. B. Metz, J. D. Thoemke, J. M. Pfeiffer, and F. F. Crim, *J. Chem. Phys.* **99**, 1744 (1993).
- ¹⁴ D. H. Zhang and J. C. Light, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **93**, 691 (1997).
- ¹⁵ J. P. Camden, H. A. Bechtel, and R. N. Zare, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 5227 (2003).
- ¹⁶ Z. H. Kim, A. J. Alexander, H. A. Bechtel, and R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* **115**, 179 (2001).
- ¹⁷ S. Yoon, S. Henton, A. N. Zivkovic, and F. F. Crim, *J. Chem. Phys.* **116**, 10744 (2002).
- ¹⁸ J. J. Lin, J. Zhou, W. Shiu, and K. Liu, *Science* **300**, 966 (2003).
- ¹⁹ S. Yan, Y. T. Wu, B. Zhang, X.-F. Yue, and K. Liu, *Science* **316**, 1723 (2007).
- ²⁰ W. Zhang, H. Kawamata, and K. Liu, *Science* **325**, 303 (2009).
- ²¹ F. Wang and K. Liu, *Chem. Sci.* **1**, 126 (2010).
- ²² F. Wang, J.-S. Lin, and K. Liu, *Science* **331**, 900 (2011).
- ²³ M. N. Glukhovtsev, A. Pross, and L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 2024 (1995).
- ²⁴ M. L. Chabiny, S. L. Craig, C. K. Regan, and J. I. Brauman, *Science* **279**, 1882 (1998).
- ²⁵ J. I. Brauman, *Science* **319**, 168 (2008).
- ²⁶ J. M. Gonzales, R. Cox, S. T. Brown, W. D. Allen, and H. F. Schaefer, *J. Phys. Chem. A* **105**, 11327 (2001).
- ²⁷ J. M. Gonzales, C. Pak, R. S. Cox, W. D. Allen, H. F. Schaefer III, A. G. Császár, and G. Tarczay, *Chem. Eur. J.* **9**, 2173 (2003).
- ²⁸ P. Manikandan, J. Zhang, and W. L. Hase, *J. Phys. Chem. A* **116**, 3061 (2012).
- ²⁹ R. Wester, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 396 (2014).
- ³⁰ J. Xie, R. Otto, J. Mikosch, J. Zhang, R. Wester, and W. L. Hase, *Acc. Chem. Res.* **47**, 2960 (2014).
- ³¹ G. Fogarasi, *Chem. Phys.* **349**, 204 (2008).
- ³² W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer, and J. A. Pople, *Molecular Orbital Theory*, Wiley: New York, (1986).

-
- ³³ W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- ³⁴ T. Joseph, R. Steckler, and D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **87**, 7036 (1987).
- ³⁵ J. Espinosa-García, J. L. Bravo, and C. Rangel, *J. Phys. Chem. A* **111**, 2761 (2007).
- ³⁶ J. Espinosa-García and J. C. García-Bernáldez, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 2345 (2000).
- ³⁷ J. C. Corchado, D. G. Truhlar, and J. Espinosa-García, *J. Chem. Phys.* **112**, 9375 (2000).
- ³⁸ C. Rangel, M. Navarrete, J. C. Corchado, and J. Espinosa-García, *J. Chem. Phys.* **124**, 124306 (2006).
- ³⁹ J. Espinosa-García, *J. Chem. Phys.* **117**, 2076 (2002).
- ⁴⁰ M. A. Collins, *Theor. Chem. Acc.* **108**, 313 (2002).
- ⁴¹ R. Dawes, A. Passalacqua, A. F. Wagner, T. D. Sewell, M. Minkoff, and D. L. Thompson, *J. Chem. Phys.* **130**, 144107 (2009).
- ⁴² B. J. Braams and J. M. Bowman, *Int. Rev. Phys. Chem.* **28**, 577 (2009).
- ⁴³ J. Chen, X. Xu, X. Xu, and D. H. Zhang, *J. Chem. Phys.* **138**, 154301 (2013).
- ⁴⁴ M. Patrício, J. L. Santos, F. Patrício, and A. J. C. Varandas, *J. Math. Chem.* **51**, 1729 (2013).
- ⁴⁵ J. Li, B. Jiang, and H. Guo, *J. Chem. Phys.* **139**, 204103 (2013).
- ⁴⁶ C. Møller and M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934).
- ⁴⁷ H.-J. Werner, T. D. Adler, and F. R. Manby, *J. Chem. Phys.* **126**, 164102 (2007).
- ⁴⁸ K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, and M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **157**, 479 (1989).
- ⁴⁹ T. B. Adler, G. Knizia, and H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **127**, 221106 (2007).
- ⁵⁰ G. Knizia, T. B. Adler, and H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **130**, 054104 (2009).
- ⁵¹ M. Kállay and P. R. Surján, *J. Chem. Phys.* **115**, 2945 (2001).
- ⁵² Y. Bomble, M. Kállay, J. Gauss, and J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **123**, 054101 (2005).
- ⁵³ H.-J. Werner and P. J. Knowles, *J. Chem. Phys.* **89**, 5803 (1988).
- ⁵⁴ P. J. Knowles and H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* **145**, 514 (1988).
- ⁵⁵ D. Troya, *J. Chem. Phys.* **123**, 214305 (2005).
- ⁵⁶ D. Troya and P. J. E. Weiss, *J. Chem. Phys.* **124**, 074313 (2006).
- ⁵⁷ W. D. Allen, A. L. L. East, and A. G. Császár, in *Structures and Conformations of Non-Rigid Molecules*, edited by J. Laane, M. Dakkouri, B. van der Veken, and H. Oberhammer (Kluwer, Dordrecht, 1993), p. 343.
- ⁵⁸ A. G. Császár, W. D. Allen, and H. F. Schaefer, *J. Chem. Phys.* **108**, 9751 (1998).
- ⁵⁹ T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- ⁶⁰ D. E. Woon and T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **103**, 4572 (1995).
- ⁶¹ K. A. Peterson, T. B. Adler, and H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **128**, 084102 (2008).
- ⁶² J. G. Hill, S. Mazumder, and K. A. Peterson, *J. Chem. Phys.* **132**, 054108 (2010).

-
- ⁶³ A. Berning, M. Schweizer, H.-J. Werner, P. J. Knowles, and P. Palmieri, *Mol. Phys.* **98**, 1823 (2000).
- ⁶⁴ R. Welsch and U. Manthe, *J. Chem. Phys.* **141**, 051102 (2014).
- ⁶⁵ M. S. Child, *Mol. Phys.* **12**, 401 (1967).
- ⁶⁶ H. F. von Horsten and D. C. Clary, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 4340 (2011).
- ⁶⁷ H.-G. Yu and G. Nyman, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 1181 (1999).
- ⁶⁸ H.-G. Yu and G. Nyman, *J. Chem. Phys.* **112**, 238 (2000).
- ⁶⁹ J. Z. H. Zhang, *J. Chem. Phys.* **111**, 3929 (1999).
- ⁷⁰ M. L. Wang and J. Z. H. Zhang, *J. Chem. Phys.* **117**, 3081 (2002).
- ⁷¹ T. Chu, X. Zhang, L. Ju, L. Yao, K.-L. Han, M. Wang, and J. Z. H. Zhang, *Chem. Phys. Lett.* **424**, 243 (2006).
- ⁷² D. Y. Wang and J. M. Bowman, *J. Chem. Phys.* **115**, 2055 (2001).
- ⁷³ J. Palma and D. C. Clary, *J. Chem. Phys.* **112**, 1859 (2000).
- ⁷⁴ S. Liu, J. Chen, Z. Zhang, and D. H. Zhang, *J. Chem. Phys.* **138**, 011101 (2013).
- ⁷⁵ W. L. Hase, *Encyclopedia of Computational Chemistry*, Wiley: New York, pp 399–407 (1998).
- ⁷⁶ L. Verlet, *Phys. Rev.* **159**, 98 (1967).
- ⁷⁷ G. C. Schatz, *Molecular Collision Dynamics*, Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York, pp 25–60 (1983).
- ⁷⁸ G. C. Schatz, *Comput. Phys. Commun.* **51**, 135 (1988).
- ⁷⁹ F. H. Stillinger and T. A. Weber, *Science* **225**, 983 (1984).
- ⁸⁰ C. Eckart, *Phys. Rev.* **47**, 552 (1935).
- ⁸¹ A. Y. Dymarsky and K. N. Kudin, *J. Chem. Phys.* **122**, 124103 (2005).
- ⁸² L. Bonnet and J. C. Rayez, *Chem. Phys. Lett.* **277**, 183 (1997).
- ⁸³ L. Bañares, F. J. Aoiz, P. Honvault, and J.-M. Launay, *J. Phys. Chem. A* **108**, 1616 (2004).
- ⁸⁴ T. Xie, J. M. Bowman, J. W. Duff, M. Braunstein, and B. Ramachandran, *J. Chem. Phys.* **122**, 014301 (2005).
- ⁸⁵ S. Y. Lin, H. Guo, G. Lendvay, and D. Xie, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 4715 (2009).
- ⁸⁶ L. Bonnet and J. Espinosa-García, *J. Chem. Phys.* **133**, 164108 (2010).
- ⁸⁷ J. D. Sierra, L. Bonnet, and M. González, *J. Phys. Chem. A* **115**, 7413 (2011).
- ⁸⁸ L. Bonnet, J. Espinosa-García, J. C. Corchado, S. Liu, and D. H. Zhang, *Chem. Phys. Lett.* **516**, 137 (2011).
- ⁸⁹ E. García, J. C. Corchado, and J. Espinosa-García, *Comput. Theor. Chem.* **990**, 47 (2012).
- ⁹⁰ R. Conte, B. Fu, E. Kamarchik, and J. M. Bowman, *J. Chem. Phys.* **139**, 044104 (2013).
- ⁹¹ O. L. Polyansky, N. F. Zobov, I. I. Mizus, L. Lodi, S. N. Yurchenko, J. Tennyson, A. G. Császár, and O. V. Boyarkin, *Phil. Trans. R. Soc. A* **370**, 2728 (2012).

-
- ⁹² J. Tennyson, P. F. Bernath, L. R. Brown, A. Campargue, A. G. Császár, L. Daumont, R. R. Gamache, J. T. Hodges, O. V. Naumenko, O. L. Polyansky, L. S. Rothman, A. C. Vandaele, N. F. Zobov, A. R. Al Derzi, C. Fábri, A. Z. Fazliev, T. Furtenbacher, I. E. Gordon, L. Lodi, and I. I. Mizus, *J. Quant. Spectr. Rad. Transfer* **117**, 29 (2013).
- ⁹³ J. Tennyson, P. F. Bernath, L. R. Brown, A. Campargue, A. G. Császár, L. Daumont, R. R. Gamache, J. T. Hodges, O. V. Naumenko, O. L. Polyansky, L. S. Rothman, A. C. Vandaele, and N. F. Zobov, *Pure Appl. Chem.* **86**, 71 (2014).
- ⁹⁴ P. T. Kiss, P. Bertsyk, and A. Baranyai, *J. Chem. Phys.* **137**, 194102 (2012).
- ⁹⁵ P. T. Kiss and A. Baranyai, *J. Chem. Phys.* **138**, 204507 (2013).
- ⁹⁶ C. M. Maupin, B. Aradi, and G. A. Voth, *J. Phys. Chem. B* **114**, 6922 (2010).
- ⁹⁷ J. A. Poulsen, G. Nyman, and P. J. Rossky, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **102**, 6709 (2005).
- ⁹⁸ H. Liu, Y. Wang, and J. M. Bowman, *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 5888 (2014).
- ⁹⁹ J. D. Watson and F. H. C. Crick, *Nature* **171**, 964 (1953).
- ¹⁰⁰ B. E. Rocher-Casterline, L. C. Ch'ng, A. K. Mollner, and H. Reisler, *J. Chem. Phys.* **134**, 211101 (2011).
- ¹⁰¹ A. Shank, Y. Wang, A. Kaledin, B. J. Braams, and J. M. Bowman, *J. Chem. Phys.* **130**, 144314 (2009).
- ¹⁰² Y. Wang, B. C. Shepler, B. J. Braams, and J. M. Bowman, *J. Chem. Phys.* **131**, 054511 (2009).
- ¹⁰³ Y. Wang, X. Huang, B. C. Shepler, B. J. Braams, and J. M. Bowman, *J. Chem. Phys.* **134**, 094509 (2011).
- ¹⁰⁴ J. M. Bowman, B. Gazdy, and Q. Sun, *J. Chem. Phys.* **91**, 2859 (1989).
- ¹⁰⁵ W. H. Miller, W. L. Hase, and C. L. Darling, *J. Chem. Phys.* **91**, 2863 (1989).
- ¹⁰⁶ G. H. Peslherbe and W. L. Hase, *J. Chem. Phys.* **100**, 1179 (1994).
- ¹⁰⁷ S. Habershon and D. E. Manolopoulos, *J. Chem. Phys.* **131**, 244518 (2009).
- ¹⁰⁸ R. P. Feynman and A. R. Hibbs, *Quantum mechanics and Path Integrals* (McGraw-Hill, New York, 1965).
- ¹⁰⁹ N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller, *J. Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953).
- ¹¹⁰ T. Wu, H. J. Werner, and U. Manthe, *Science* **306**, 2227 (2004).
- ¹¹¹ T. Wu, H. J. Werner, and U. Manthe, *J. Chem. Phys.* **124**, 164307 (2006).
- ¹¹² M. Yang, S.-Y. Lee, and D. H. Zhang, *J. Chem. Phys.* **126**, 064303 (2007).
- ¹¹³ X. Zhang, B. J. Braams, and J. M. Bowman, *J. Chem. Phys.* **124**, 021104 (2006).
- ¹¹⁴ Z. Xie, J. M. Bowman, and X. Zhang, *J. Chem. Phys.* **125**, 133120 (2006).
- ¹¹⁵ J. P. Camden, H. A. Bechtel, D. J. A. Brown, and R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* **123**, 134301 (2005).
- ¹¹⁶ W. R. Simpson, T. P. Rakitzis, S. A. Kandel, A. J. Orr-Ewing, and R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* **103**, 7313 (1995).

-
- ¹¹⁷ W. R. Simpson, T. P. Rakitzis, S. A. Kandel, T. LevOn, and R. N. Zare, *J. Phys. Chem.* **100**, 7938 (1996).
- ¹¹⁸ Y. T. Lee, *Science* **236**, 793 (1987).
- ¹¹⁹ C. Murray, B. Retail, and A. J. Orr-Ewing, *Chem. Phys.* **301**, 239 (2004).
- ¹²⁰ J. Espinosa-García, *J. Chem. Phys.* **130**, 054305 (2009).
- ¹²¹ T. Chu, K. Han, and J. Espinosa-García, *J. Chem. Phys.* **131**, 244303 (2009).
- ¹²² J. Espinosa-García, *J. Phys. Chem. A* **111**, 9654 (2007).
- ¹²³ E. Gontález-Lavado, J. C. Corchado, and J. Espinosa-García, *J. Chem. Phys.* **140**, 064310 (2014).
- ¹²⁴ F. Meng, W. Yan, and D. Y. Wang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 13656 (2012).
- ¹²⁵ W. Yan, F. Meng, and D. Y. Wang, *J. Phys. Chem. A* **117**, 12236 (2013).
- ¹²⁶ K. A. Peterson, D. Figgen, E. Goll, H. Stoll, and M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **119**, 11113 (2003).
- ¹²⁷ The National Institute of Standards and Technology (NIST), *Handbook of Basic Atomic Spectroscopic Data*, <http://www.nist.gov/pml/data/handbook/>.
- ¹²⁸ T. Westermann, W. Eisfeld, and U. Manthe, *J. Chem. Phys.* **139**, 014309 (2013).
- ¹²⁹ G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 334 (1955).
- ¹³⁰ M. Born and J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **84**, 457 (1927).
- ¹³¹ M. H. Alexander, H.-J. Werner, and D. E. Manolopoulos, *J. Chem. Phys.* **109**, 5710 (1998).
- ¹³² L. Che, Z. Ren, X. Wang, W. Dong, D. Dai, X. Wang, D. H. Zhang, X. Yang, L. Sheng, H. Li, H.-J. Werner, F. Lique, and M. H. Alexander, *Science* **317**, 1061 (2007).
- ¹³³ Y.-T. Wu and K. Liu, *J. Chem. Phys.* **129**, 154302 (2008).
- ¹³⁴ S. M. Remmert, S. T. Banks, J. N. Harvey, A. J. Orr-Ewing, and D. C. Clary, *J. Chem. Phys.* **134**, 204311 (2011).
- ¹³⁵ D. M. Neumark, *J. Phys. Chem. A* **112**, 13287 (2008).
- ¹³⁶ H.-D. Meyer, U. Manthe, and L. S. Cederbaum, *Chem. Phys. Lett.* **165**, 73 (1990).
- ¹³⁷ M. H. Beck, A. Jäckle, G. A. Worth, and H.-D. Meyer, *Phys. Rep.* **324**, 1 (2000).
- ¹³⁸ M. Douglas and N. M. Kroll, *Ann. Phys.* **82**, 89 (1974).
- ¹³⁹ F. Wang, J.-S. Lin, Y. Cheng, and K. Liu, *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 323 (2013).
- ¹⁴⁰ D. Troya, R. Z. Pascual, and G. C. Schatz, *J. Phys. Chem. A* **107**, 10497 (2003).
- ¹⁴¹ M. González, J. Hernando, J. Millán, and R. Sayós, *J. Chem. Phys.* **110**, 7326 (1999).
- ¹⁴² R. Martinez, P. A. Enriquez, M. P. Puyuelo, and M. Gonzalez, *J. Phys. Chem. A* **116**, 5026 (2012).
- ¹⁴³ H. Pan and K. Liu, *J. Chem. Phys.* **140**, 191101 (2014).
- ¹⁴⁴ J. Zhang and K. Liu, *Chem. Asian J.* **6**, 3132 (2011).
- ¹⁴⁵ M. Monge-Palacios, E. González-Lavado, and J. Espinosa-García, *J. Chem. Phys.* **141**, 094307 (2014).
- ¹⁴⁶ W. W. Harper, S. A. Nizkorodov, and D. J. Nesbitt, *J. Chem. Phys.* **113**, 3670 (2000).
- ¹⁴⁷ D. F. Varley and P. J. Dagdigan, *J. Phys. Chem.* **99**, 9843 (1995).

-
- ¹⁴⁸ J. F. Castillo, F. J. Aoiz, and L. Bañares, *J. Chem. Phys.* **125**, 124316 (2006).
- ¹⁴⁹ S. J. Greaves, R. A. Rose, F. Abou-Chahine, D. R. Glowacki, D. Troya, and A. J. Orr-Ewing, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 11438 (2011).
- ¹⁵⁰ C. Murray and A. J. Orr-Ewing, *Int. Rev. Phys. Chem.* **23**, 435 (2004).
- ¹⁵¹ S. Rudić, C. Murray, J. N. Harvey, and A. J. Orr-Ewing, *J. Chem. Phys.* **120**, 186 (2004).
- ¹⁵² C. Murray, J. K. Pearce, S. Rudić, B. Retail, and A. J. Orr-Ewing, *J. Phys. Chem. A* **109**, 11093 (2005).
- ¹⁵³ J. K. Pearce, C. Murray, P. N. Stevens, and A. J. Orr-Ewing, *Mol. Phys.* **103**, 1785 (2005).
- ¹⁵⁴ J. K. Pearce, C. Murray, and A. J. Orr-Ewing, *Phys. Scr.* **73**, C14 (2006).
- ¹⁵⁵ T. Suzuki and E. Hirota, *J. Chem. Phys.* **98**, 2387 (1993).
- ¹⁵⁶ P. Walden, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **29**, 133 (1896).
- ¹⁵⁷ L. Sun, K. Song, and W. L. Hase, *Science* **296**, 875 (2002).
- ¹⁵⁸ J. Zhang and W. L. Hase, *J. Phys. Chem. A* **114**, 9635 (2010).
- ¹⁵⁹ J. Xie, J. Zhang, and W. L. Hase, *Int. J. Mass Spectrom.* **378**, 14 (2015).
- ¹⁶⁰ J. Mikosch, S. Trippel, C. Eichhorn, R. Otto, U. Lourderaj, J. X. Zhang, W. L. Hase, M. Weidemüller, and R. Wester, *Science* **319**, 183 (2008).
- ¹⁶¹ J. Zhang, J. Mikosch, S. Trippel, R. Otto, M. Weidemüller, R. Wester, and W. L. Hase, *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 2747 (2010).
- ¹⁶² J. Mikosch, J. Zhang, S. Trippel, C. Eichhorn, R. Otto, R. Sun, W. A. de Jong, M. Weidemüller, W. L. Hase, and R. Wester, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 4250 (2013).
- ¹⁶³ M. N. Glukhovtsev, A. Pross, H. B. Schlegel, R. D. Bach, and L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 11258 (1996).
- ¹⁶⁴ G. Li and W. L. Hase, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 7124 (1999).
- ¹⁶⁵ L. A. Angel and K. M. Ervin, *J. Phys. Chem. A* **105**, 4042 (2001).
- ¹⁶⁶ A. P. Bento and F. M. Bickelhaupt, *J. Org. Chem.* **73**, 7290 (2008).
- ¹⁶⁷ Z.-Z. Yang, Y.-L. Ding, and D.-X. Zhao, *J. Phys. Chem. A* **113**, 5432 (2009).
- ¹⁶⁸ G. Li and W. L. Hase, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 7124 (1999).
- ¹⁶⁹ H. Tachikawa and M. Igarashi, *Chem. Phys. Lett.* **303**, 81 (1999).
- ¹⁷⁰ H. Tachikawa, M. Igarashi, and T. Ishibashi, *J. Phys. Chem. A* **106**, 10977 (2002).